

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

SUBCAB 17(2) 1-148 (1972)

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. E. VARGHA (secretar de redacție)**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon: 1 34 50

SUMAR - СОДЕРЖАНИЕ - SOMMAIRE - CONTENTS - INHALT

- CONST. GH. MACAROVICI, GH. MORAR, Décomposition thermique de quelques oxalo- et tartrato-titanates de bismuth • Descompunerea termică a unor oxalo- și tartrato-titanați de bismut • Термическое разложение некоторых оксало- и тарtratoтитанатов висмута.
- CS. MUZSNAY, Temperature Variation of the Thermodynamic Functions of Water Ionization (II). The Enthalpy of Ionization • Variația funcțiilor termodinamice de bază ale ionizării apei în funcție de temperatură (II). Entalpia de ionizare • Изменение основных термодинамических функций ионизации воды в зависимости от температуры (II). Энтальпия ионизации 15
- A. SOÓ, CS. VÁRHELYI, M. M. BARTUNEK, Dünnschichtchromatographische Untersuchung einiger isomeren Kobalt(III)-Amin-Komplexe • Studiu cromatografic pe strat subțire asupra unor complecși izomeri cobalt(III)-aminici • Хроматографическое исследование на тонком слое некоторых кобальт(III)-аминных изомерных комплексов 23
- CONST. GH. MACAROVICI, I. STOICOVICIU, Studiul proceselor de clorurare a cenușilor piritose • Исследование процессов хлорирования пиритовых зол • Étude des processus de chloruration des cendres pyriteuses 29
- J. VODNÁR, L. CHIȘU, Hydroperoxidation of Organic Compounds at the Liquid/Gas Interface (VI). Hydroperoxidation of Phenylcyclohexane with Air-Oxygen • Hidroperoxidarea combinațiilor organice în peliculă de lichid (VI). Hidroperoxidarea fenilciclohexanului cu aer • Гидропероксидирование органических соединений в жидкой плёнке (VI). Гидропероксидирование фенилциклогексана воздухом 39
- C. LITEANU, I. C. POPESCU, Caracterizarea electrozilor-membrană ion selectivi ceramici (III). Studiul statistic al funcției de electrod, E-pAg, a electrodului membrană din Ag₂S • Характеристика керамических ион-селективных мембранных электродов (III). Статистическое исследование электродной функции, E-pAg, мембранного электрода из Ag₂S • Caractérisation des électrodes-membranes ion-selectifs céramiques (III). Étude statistique de la fonction d'électrode, E-pAg, de l'électrode-membrane de Ag₂S 45

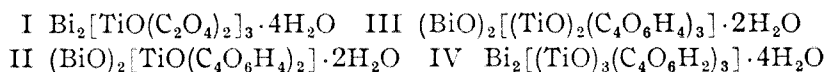
- I. HAIDUC, I. C. POPESCU, A. DEWALD, Impedance Measurements for Pretreated Palladium Electrode • Мă-surători de impedanță pentru electrodul de paladiu pretratat • Измеренные значения для предварительно обработанного палладиевого электрода 51
- R. RIPAN, GR. TĂUTU, Determinarea ascorbimetrică a mercurului din sărurile mercurice și a seleniului din seleniți • Аскорбиметрическое определение ртути из ртутных солей и селена из селенитов • Détermination ascorbimétrique du mercure des sels mercuriques et du sélénium des sélénites 59
- T. HODIȘAN, S. GOCAN, C. LITEANU, Thin-Layer Thermochromatography (III). Application of Temperature Gradient to the Separation of Ethylenediamine (EDA), Diethylenetriamine (DETA), Triethylenetetramine (TETA) and tetraethylenepentamine (TEPA) • Термохроматография pe strat subțire (III). Utilizarea gradientului de temperatură la separarea etilendiaminei (EDA), dietilentriaminei (DETA), trietilentetraminei (TETA) și tetraetilpentaminei (TEPA) • Термохроматография на тонком слое (III). Использование температурного градиента при отделении этилендиамина (ЭДА), диэтилентриаминна (ДЕТА), триэтилтетрамина (ТЭТА) и тетраэтилпентамина (ТЭПА) 63
- M. IONESCU, I. HOPĂRTEAN, Acridone (XLV). Condensarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu dimetil eterul-pirocatechinei • Акридоны (XLV) Конденсация 2,4-динитро-бензальдегида с диметилаэфиром пирокатехина • Acridones (XLV). Condensation du 2,4-dinitrobenzaldéhyde avec le diméthyléther de la pyrocatechine 69
- T. HODIȘAN, C. LITEANU, Termochromatografia pe strat subțire (IV). Utilizarea gradientului de temperatură la separarea unor aminoacizi • Термохроматография на тонком слое (IV). Использование температурного градиента при отделении некоторых аминокислот • Thermochromatographie sur couche mince (IV). Utilisation du gradient de température pour la séparation d'aminoacides 73
- I. AL. CRIȘAN, E. M. PICĂ PIRĂU, Titrarea aluminiului cu EDTA în prezență de crom (III) • Титрование алюминия ЭДТА в присутствии хрома(III) • Titration of Aluminium with EDTA in the Presence of Chromium(III) 77
- GH. MARCU, M. CURTUI, Influența acidului trichloroacetic la extracția uraniului din mediul apos cu n-butanol • Влияние трихлоруксусной кислоты при экстрагировании урана из водной среды с помощью n-бутанола • The Influence of Trichloroacetic Acid in the Extraction of Uranium from Aqueous Medium with n-Butanol 83
- GH. MARCU, R. VĂȚULESCU, T. BUDIU, Noi heteropolivolfrați cu Ti(IV), Zr(IV) și Hf(IV) • Новые гетерополивольфраматы с Ti(IV), Zr(IV) и Hf(IV) • New Heteropolytungstates Containing Ti(IV), Zr(IV) and Hf(IV) 87
- GH. MARCU, A. BOTAR, Studiul formării compușilor de uraniu și a unor elemente însoțitoare în mediu de CCl_3-COOH prin electroforeză pe hîrtie. I. Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} • Исследование образования соединений урана и некоторых сопровождающих элементов в среде CCl_3-COOH путем электрофореза на бумаге. I. Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} • The Formation on some Compounds of Uranium and Accompanying Elements in CCl_3COOH Medium by Paper Electrophoresis I. Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} 93
- E. HOPĂRTEAN, A. TÎRȘAR, C. LITEANU, Electrozi-membrane lichizi (I). Utilizarea electrodului de tricrezilfosfat în titrarea potențiometrică de precipitare • Жидкие мембранные электроды (I). Применение трикрезилфосфатного электрода при потенциометрическом осадочном титровании • Electrodes-membranes liquides (I). Emploi de l'électrode de tricrésylphosphate dans le titrage potentiométrique de précipitation 99
- M. IONESCU, I. HOPĂRTEAN, Acridone (XLVI). Sinteza unor alcoxi-6-nitroacridone • Акридоны (XLVI). Синтез оксигенных алкокси-6-нитроакридонов • Acridones (XLVI). Synthèses d'alcoxy-6-nitroacridones 105

- GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, I. BONDOR, Untersuchungen über neue Benzildioximin-Chelate des Kobalts vom Typ $[\text{Co}(\text{Diph.N})_2\text{Am}_2]\text{X}$ • Studii asupra unor noi chelați benzildioximinocobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{Diph.N})_2\text{Am}_2]\text{X}$ • Исследование некоторых новых бензильдноксимин-кобальтовых хелатов типа $[\text{Co}(\text{Diph.N})_2\text{Am}_2]\text{X}$ 111
- T. HODIȘAN, ȘT. BÂNDEANU, C. LITEANU, Termocromatografie pe strat subțire (VI). Creșterea rezoluției în cromatografia cu gradient de temperatură față de cromatografia unidimensională multiplă (CUM) pe strat subțire • Тонкослойная термочроматография (VI). Пывышение отделения в хроматографии с температурным градиентом по сравнению с кратной одномерной хроматографией на тонком слое • Thermochromatographie sur couche mince (VI). Accroissement de la résolution dans la chromatographie avec gradient de température par rapport à la chromatographie unidimensionnelle multiple (CUM) sur couche mince 119
- E. VARGHA, F. GÖNCZY, A. BALOG, Peptide (XIII). Stabilitatea optică a aminoacizilor la N-protejarea lor cu combinații β -dicarbonilice • Пептиды (XIII). Оптическая устойчивость аминокислот при их N-защите β -дикарбонильными соединениями • Peptides (XIII). La stabilité optique des aminoacides N-protégés par des combinaisons β -dicarboxyliques 125
- M. RUSE, I. OPREAN, M. PETRI, Condensarea acidului fenilpiruvic cu m-nitroanilina • Конденсация фенилпировиноградной кислоты с м-нитроанилином • Condensation of Phenylpyruvic Acid with m-Nitroaniline 137
- E. CHIFU, Sur un problème d'activité superficielle et équilibre chimique • Despre o problemă de activitate superficială și echilibru chimic • О вопросе поверхностной активности и химического равновесия 143
- Recenzii — Рецензии — Livres parus — Books — Bücherbesprechung
- Louis Silverman, The Determination of Impurities in Nuclear Grade Sodium Me al (and related sodium compounds) (M. MIOȘCU) 147
- T. R. Crompton, Chemical Analysis of Additives in Plas.tics (I. T. RODEANU) 147

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES OXALO- ET TARTRATO-TITANATES DE BISMUTH

CONST. GH. MACAROVICI et GH. MORAR

Dans un travail précédent [1], nous montrions comment on obtient, à partir de solutions aqueuses, quelques oxalo- et tartrato-titanates de bismuth de la forme suivante:



Ce type de combinaisons complexes avec de l'acide oxalique ou tartrique est le plus indiqué pour être converti en oxydes métalliques mixtes [2–6], grâce à la facilité avec laquelle on obtient ces complexes et surtout grâce à la température basse et au mécanisme relativement simple suivant lequel se déroule leur décomposition thermique.

Dans ce travail on a étudié le processus de thermolyse des combinaisons complexes I–IV et de formation des oxydes mixtes correspondants, par l'ATG, l'ATD, par des spectres en IR et par des rayons X.

Partie expérimentale. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) a été effectuée au moyen d'un dérivatographe Netzsch avec enregistrement par points. Les conditions opératoires ont été les suivantes: poids de l'échantillon, environ 300 mg; vitesse d'échauffement 10°/minute; vitesse d'enregistrement sur papier, 120 mm/h; et sensibilité, 0,05 mV. Pour l'ATD on a employé comme étalon de référence Al_2O_3 .

Les spectres d'absorption en IR ont été enregistrés avec un appareil UR 10—Karl Zeiss Jena, en utilisant comme mode opératoire la pastillation des substances incluses dans KBr.

Les spectres d'absorption en IR ont été enregistrés à différentes étapes du processus de décomposition thermique et de formation des oxydes mixtes correspondants. On a suivi le phénomène en fonction de la température. Les températures par étapes ont été choisies en raison des données de la thermolyse, ATG et ATD.

On a obtenu les échantillons étudiés par le maintien de la substance de départ (complexes I–IV), pendant deux heures à la température fixée (120, 230, 270, 570, 700 et 800°), délai suffisant pour que le processus parvienne à l'équilibre. En laissant refroidir brusquement l'échantillon à la température de la chambre, on a fait „geler” l'équilibre atteint. La durée de calcination double (4 heures) n'a amené aucun changement de l'aspect des spectres en IR.

La calcination des échantillons a été réalisée dans un fourneau creuset à réglage automatique de la température, avec une précision de $\pm 5^\circ$.

Les spectres de rayons X ont été effectués au moyen d'un appareil TUR-60 Dresde, par la méthode des poudres d'après Debye-Scherrer. Ils ont été enregistrés pour les mêmes échantillons obtenus aux températures indiquées pour les spectres en IR. L'évaluation de l'intensité des lignes de diffraction des rayons X a été réalisée par comparaison libre avec une échelle étalon graduée en sept unités d'intensité ($t_{ii} = 10$; $t_i = 9$; $i = 7$; $m = 6$; $f = 4$; $tf = 3$ et $t_{if} = 1$). A des fins de comparaison, on a enregistré les spectres en IR et les spectres de rayons X pour Bi_2O_3 et TiO_2 , quoiqu'ils soient connus de la littérature de spécialité [7,8].

Résultats et discussions. L'examen des courbes de thermolyse des combinaisons complexes I-IV permet de constater leur grande ressemblance; les seules différences, non significatives d'ailleurs, sont à signaler seulement pour les températures de début et terminales des mêmes effets thermiques (tableau I). A la fig. 1 sont représentées les courbes ATG et ATD seulement pour le complexe I.

Tableau 1

Températures des effets thermiques au cours de la thermolyse

Substance	Processus thermique	Déshydratation			Décomposition des groupes oxaliques et tartriques			Effet exothermique. Réaction de formation des oxydes mixtes correspondants.			Temp. de fusion des oxydes
		t_i	t_{\max}	t_f	t_i	t_{\max}	t_f	t_i	t_{\max}	t_f	t_{\max}
I	ATG	70	105	115	180	210	240	—	—	—	—
	ATD	65	105	180	180	210	230	230	305-550	555	1275
II	ATG	60	95	110	170	210	305	—	—	—	—
	ATD	60	100	170	170	215	270	270	215-560	570	—
III	ATG	70	100	110	180	210	300	—	—	—	—
	ATD	70	105	170	170	215	270	270	310-560	570	—
IV	ATG	70	105	115	180	210	295	—	—	—	—
	ATD	70	105	175	175	210	270	270	305-565	575	1270

t_i = temp. initiale; t_{\max} = temp. du pic (ATD) or du point d'inflexion (ATG); t_f = temp. finale.

Les données expérimentales nous permettent de conclure que la décomposition thermique des combinaisons complexes étudiées a lieu suivant un mécanisme très ressemblant, déterminé par les mêmes processus chimiques. Les courbes ATG montrent que la décomposition thermique des substances considérées ici a un caractère discontinu, en paliers. Sur les courbes ATD se signale l'existence de trois processus endothermiques et d'un seul processus exothermique dans l'évolution de la décomposition thermique des substances de départ (exemple: fig. 1).

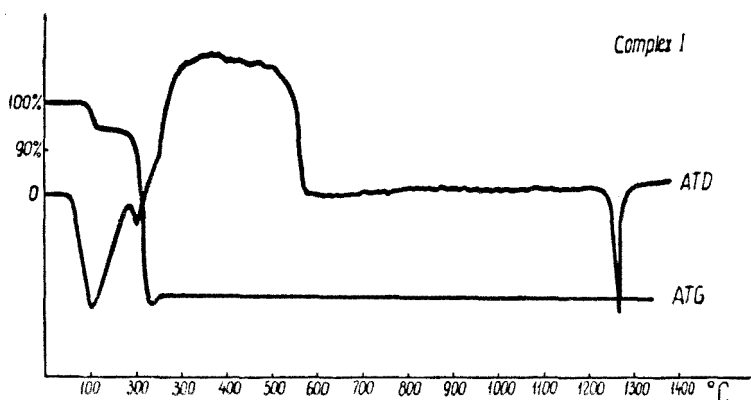


Fig. 1. Courbes d'A.T.G. et d'A.T.D. du $\text{Bi}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les premiers effets endothermiques commencent à 60–70°. Ils présentent un maximum à 100–105° et s'achèvent à 100–180°, ce qui est en corrélation, sur les courbes ATG, avec des pertes de poids correspondant à la teneur en eau de chaque substance. Par conséquent, le premier effet endothermique peut être attribué au phénomène de déshydratation des substances de départ. Entre 110–180°, les courbes ATG présentent des paliers horizontaux, ce qui révèle le fait que les substances anhydres sont relativement stables dans cet intervalle de température.

Le deuxième effet endothermique sur les courbes ATD se manifeste entre 170 et 270°, avec un maximum à 210–215°, correspondant à une perte de poids très brusque sur les courbes ATG. Cet effet endothermique caractérise la décomposition thermique proprement dite des complexes étudiés. Dans cet intervalle de température (170–270°) sont détruits les groupements oxaliques ou tartriques avec formation de CO_2 , CO , C et H_2O . Les gaz quittent le système et les ions métalliques (Bi^{3+} et Ti^{4+}) se transforment en oxydes correspondants. Le phénomène se déroule d'une manière explosive, à une vitesse très grande et dans un intervalle de temps et de température très limité. Ce comportement rend impossible l'étude cinétique du phénomène de décomposition thermique, visant à suivre la variation dans le temps du poids de l'échantillon à une température donnée (courbes de transformation). Il est probable que la cinétique du phénomène pourrait être suivie par la technique manométrique.

Pendant la décomposition thermique ont lieu aussi des phénomènes secondaires, telle que la réduction partielle de Bi_2O_3 à BiO , voire même à Bi métallique sous l'action de Co et C présents [9], puis la réoxydation rapide à Bi_2O_3 aux dépens de l'oxygène atmosphérique. Ces phénomènes sont enregistrés sur la courbe ATG, marquant, entre 220 et 270°, une perte de poids plus importante que la perte correspondant à la formation du Bi_2O_3 et ensuite un retour à cette valeur. Le virage de la couleur du blanc (substance de départ) au gris-noir (BiO et Bi), puis au jaune (Bi_2O_3) atteste ces phénomènes.

Le troisième effet est exothermique, se maintenant à une valeur élevée dans un intervalle plus grand de température (300–580°). Le phénomène exothermique fait suite immédiatement au phénomène de décomposition thermique; le commencement du phénomène exothermique se superpose à la fin du deuxième effet endothermique et se déroule sans variation de poids. Dans cette région de température les courbes ATG présentent des paliers horizontaux qui se poursuivent jusqu'à 1000° et au-delà.

Cet effet exothermique (fig. 1) est certainement dû à la formation des oxydes mixtes de titane et de bismuth correspondants à la suite de la réaction entre Bi_2O_3 et TiO_2 , résultant lors de la décomposition thermique des combinaisons complexes I–IV.

Au delà de la température de 580° les systèmes sont stables, et aucun changement n'intervient plus sur les courbes ATG et ATD. On peut donc affirmer que la décomposition thermique et la formation des oxydes mixtes correspondant aux combinaisons complexes étudiées s'achève autour de 580°. Le dernier effet endothermique est enregistré sur les courbes ATD entre 1200° et 1300° (tableau 1, fig. 1) et il est causé par la fusion des oxydes mixtes formés.

L'étude des spectres IR confirme les résultats de l'analyse thermique et apporte des preuves supplémentaires en ce qui concerne la formation des oxydes mixtes de titane et de bismuth. Les spectres en IR des substances de départ sont publiés dans le travail précédent¹, et les spectres de ceux-ci et des produits de décomposition (indiqués dans le travail présent) ne diffèrent pas essentiellement d'un complexe à l'autre.

Dans ce travail on donne seulement, à titre d'exemple, les spectres en IR du complexe du titanyloxalate de bismuth (fig. 2, courbe 1) et des produits résultant de son réchauffement à 120, 230, 580 et 700° (fig. 2, courbes 2, 3, 4, 5). Ainsi, on constate que la substance chauffée au-dessus de 200° ne présente plus les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations des groupes COO^- et $\text{C}=\text{O}$. Pour l'échantillon chauffé à 500° (fig. 2, courbe 4) il commence à s'esquisser des vibrations nouvelles, arrondies, qui deviennent pointues à 700°. En réalité, pour les combinaisons I et IV, les échantillons chauffés au-dessus de 600° présentent des spectres d'absorption en IR où apparaissent trois bandes d'absorption nouvelles autour de 940, 750 et 600–550 cm^{-1} , qui ne se manifestent ni dans les spectres des substances de départ ni dans les spectres IR des Bi_2O_3 et TiO_2 .

La fig. 3 présente les spectres IR dans le domaine 1200–400 cm^{-1} de toutes les substances synthétisées et des oxydes de Bi_2O_3 et TiO_2 pris séparément; tous les échantillons ont été calcinés pendant deux heures à 700° et refroidis brusquement à la température de la chambre. Ainsi qu'il ressort de la fig. 3, les spectres IR dans la région donnée sont très ressemblants pour les produits résultant de la calcination des substances complexes I et IV synthétisées par nous, et différentes de ceux des produits résultant de la calcination des substances II et III.

Le spectre IR de la substance II, calcinée à 700°, se distingue de celui des trois autres combinaisons en ce qu'il comporte une bande d'absorption aiguë autour de 820 cm^{-1} , une bande large autour de 600 cm^{-1} et qu'il

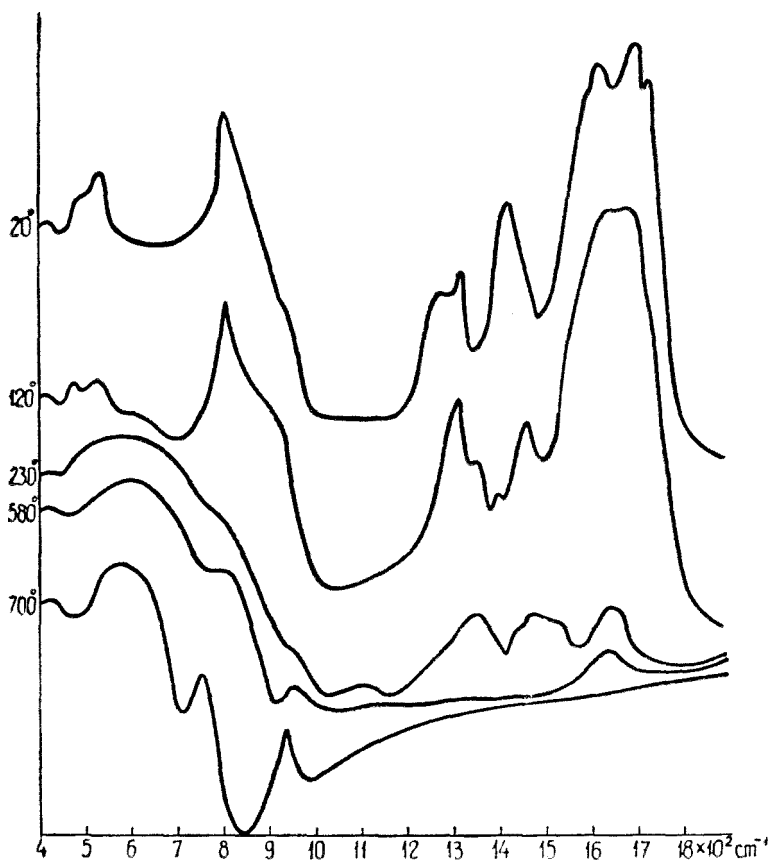


Fig. 2. Evolution des spectres infrarouges à la thermolyse du $\text{Bi}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

manque la bande d'absorption à 940 cm^{-1} . Il s'ensuit que cet oxyde résulte de la calcination de la substance II, c'est un nouveau type d'oxyde bien défini.

Pour la substance III, dans le domaine donné, on enregistre un spectre IR à trois bandes d'absorption à 940 , 820 et 600 cm^{-1} , qui différencie cette substance des trois autres. Il ressort du spectre IR que, fort probablement, la substance III, calcinée à 700° , même à un mélange d'oxydes doubles, à savoir: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, parce qu'on enregistre l'absorption à 820 cm^{-1} correspondant à la substance II et l'absorption à 940 cm^{-1} correspondant aux substances I et IV (qui ont des oxydes identiques).

Nous estimons que les bandes d'absorption nouvelles aux fréquences de 940 , 820 , 750 et 600 cm^{-1} (fig.3) correspondent très probablement aux vibrations des nouveaux types de liaison (Bi-O-Ti), formés à la suite des réactions entre TiO_2 et Bi_2O_3 . Par conséquent, le changement de l'allure du

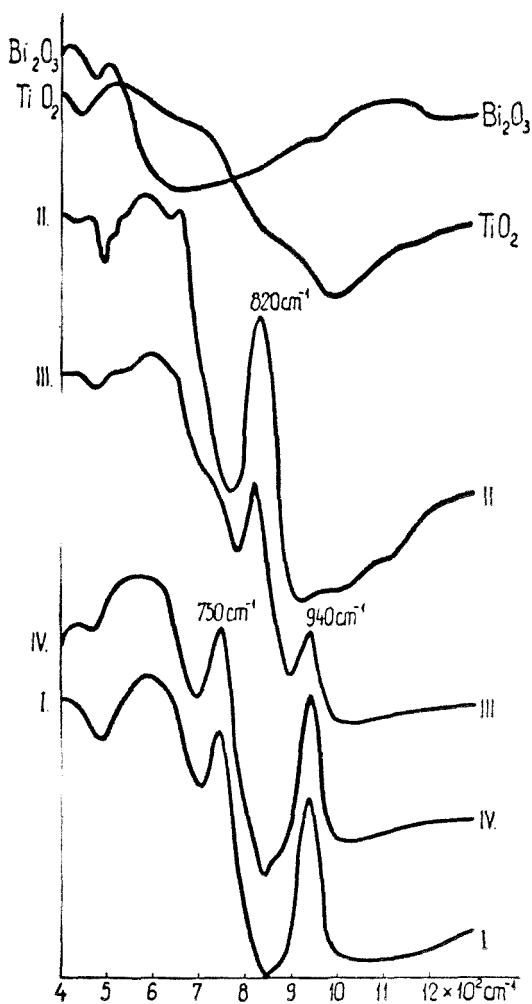


Fig. 3. Spectres infrarouges de Bi_2O_3 , TiO_2 et des combinaisons complexes I - IV, après chauffage à 700° .

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ est un type nouveau bien défini et que l'oxyde mixte résultant de la calcination du complexe III est lui aussi différent des autres.

Ces résultats confirment les conclusions découlant de la thermolyse et de l'analyse des spectres en IR, comme il a été montré ci-dessus.

Dans le système oxydique $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sont connus plusieurs représentants à divers rapports de combinaisons, à savoir :

spectre IR dans la région $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons chauffés au-dessus de 600° est dû à la formation des oxydes mixtes de titane et de bismuth : Bi_2TiO_5 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ et $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Les données de la diffraction des rayons X sont en concordance avec celles de l'analyse thermique et des spectres d'absorption en IR.

Dans la fig. 4 sont donnés les spectres de rayons X du complexe I et des produits de calcination à 270 , 570 et 700° . On y remarque comment le spectre de la substance initiale se modifie progressivement jusqu'à celui de la même substance calcinée à 700° , lequel reste constant même à des températures plus élevées.

La fig. 5 représente, à des fins de comparaison, les spectres de rayon X des substances synthétisées et des oxydes Bi_2O_3 et TiO_2 , tous calcinés à 700° . On constate que les spectres de rayons X sont presque identiques pour les produits résultant de la décomposition thermique des complexes I et IV, mais qu'ils sont différents des spectres X des oxydes Bi_2O_3 et TiO_2 pris séparément. Le spectre de rayons X du produit résultant de la calcination du complexe II se distingue des trois autres spectres, ce qui indique que l'oxyde mixte

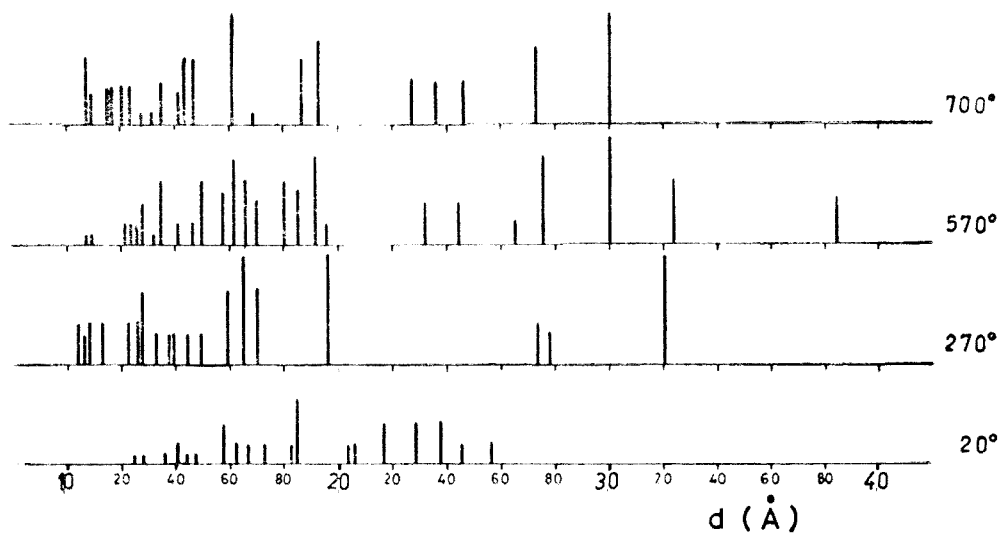


Fig. 4. Evolution des spectres de diffraction X à la thermolyse du $\text{Bi}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

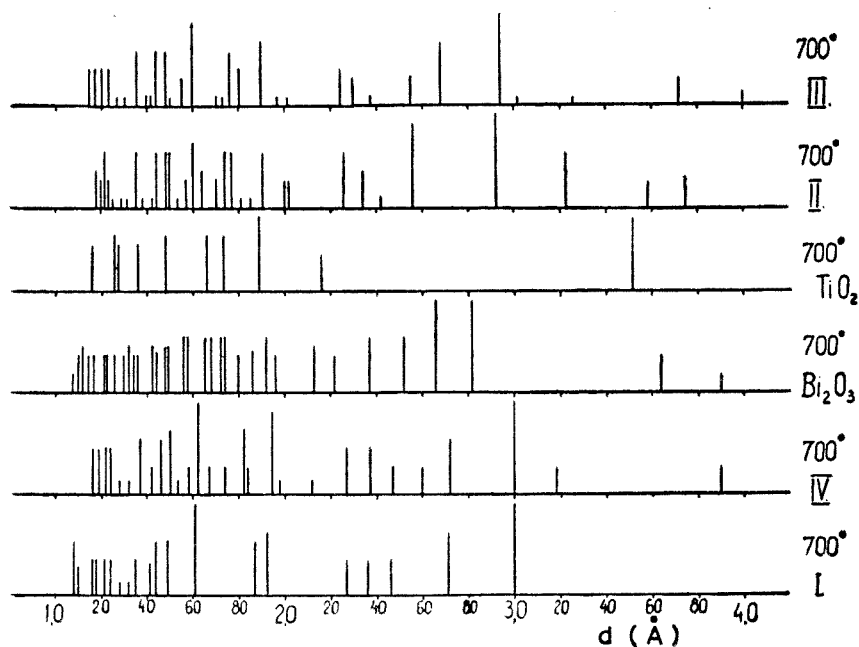


Fig. 5. Spectres de diffraction X de Bi_2O_3 , TiO_2 et des combinaisons complexes I-IV, après chauffage à 700°.

1. $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ou $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ¹¹ c'est-à-dire 2Bi : 3Ti
2. $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ou $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ ¹² c'est-à-dire 2Bi : 4Ti
3. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ^{10 11 12} c'est-à-dire 4Bi : 3Ti
4. $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ ou $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ¹² c'est-à-dire 8 Bi : 1Ti
5. $\text{Bi}_{24}\text{TiO}_{38}$ ou $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ¹¹ c'est-à-dire 24Bi : 1Ti

Au moyen du procédé que nous avons appliqué nous avons aussi obtenu, à côté d'un des oxydes mixtes identiques à ceux synthétisés par une autre voie par d'autres auteurs ($\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), les oxydes mixtes $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (Bi_2TiO_5) et $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), donc des oxydes aux rapports de combinaison 2Bi : 1Ti et 2Bi : 2Ti, lesquels complètent de la sorte la série des oxydes mixtes connus dans le système Bi_2O_3 - TiO_2 .

L'oxyde $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, donné sous forme de $\text{BiTiO}_{3,5}$, est mentionné dans la littérature, mais comme composant d'un mélange ternaire d'oxydes (avec BaO, CaO, etc.) et non comme une espèce à part. A en juger d'après les spectres IR, nous supposons toutefois que cet oxyde est probablement un mélange.

Par rapport aux autres procédés devenus classiques, le procédé utilisé par nous a l'avantage que les oxydes respectifs sont obtenus à une température plus basse (environ 500°) avec une durée de chauffage plus courte (environ 1 heure) et qu'il en résulte des composés très purs et avec des rendements pratiquement quantitatifs.

Pour les oxydes mixtes obtenus par cette voie, il reste à étudier leurs propriétés physiques et physico-chimiques et, éventuellement, leur utilisation pratique.

(Manuscrit reçu le 16 décembre 1971)

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Gh. Macarovici et Gh. Morar, Rev. Roumaine Chim., (in press).
2. J. Paris et R. Paris, Bull. Soc. chim. France, **4**, 1138 (1965).
3. C. Gh. Macarovici et M. Străjescu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1477, 1601 (1968).
4. C. Gh. Macarovici et M. Zaharescu, Rev. Roumaine Chim., **16**, 577, (1971).
5. C. Gh. Macarovici et M. Benea, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **1970**, 83.
6. C. Gh. Macarovici et Gh. Morar, Proc. XIII Internati. Conf. Coordination Chemistry, Krakow, Poland, Septembr. 1970, vol. I, p. 372.
7. I. G. Berry et R. M. Thompson, X-ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas'', New York, 1962.
8. „Minerali spravocinik'', Izdatelstvo Akademii Nauk S.S.S.R. Moskva, 1960.
9. P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, vol. 9, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 241.
10. B. Aurivillius, Arkiv. Kem., **1**, 463 (1949).
11. G. I. Skanavi et A. I. Demeshina, Zhur. eksp. i teor. Fiz., **31**, 565 (1967).
12. E. I. Speranskaya, I. S. Rez, I. V. Kozlova, V. M. Skoricov et V. I. Slavov, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materialy, **1**, 232 (1965).

DESCOMPUNEREA TERMICĂ A UNOR OXALO- ȘI TARTRATO-
TITANAȚI DE BISMUT

(R e z u m a t)

S-a studiat termoliza complexilor I—IV¹ prin mijloacele analizei termogravimetrice, termodiferențiale, absorbției în I.R. și difracției razelor X. În jurul temperaturii de 210°C are loc distrugerea părților organice din moleculă, iar în continuare pînă la 570°C are loc formarea oxizilor micști corespunzători. Spectrele de absorbție în I.R. și cele röntgen atestă formarea următorilor compuși: Bi₂Ti₃O₉ (din I și IV), Bi₂TiO₆ (din II) și Bi₄Ti₃O₉ + Bi₄Ti₃O₁₂ (din III).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКСАЛО- И ТАРТРАТОТИТАНАТОВ
ВИСМУТА

(Р е з ю м е)

Изучен термолит комплексов I—IV¹ с помощью термогравиметрического и термодифференциального анализов, поглощения в ИК области и дифракции рентгеновских лучей. Около температуры 210°C имеет место разрушение органических частей молекулы, и в дальнейшем, до 570°C, образуются соответствующие смешанные окисы. Спектры поглощения в ИК области, а также рентгеновские спектры, свидетельствуют об образовании следующих соединений: Bi₂Ti₃O₉ (из I и IV), Bi₂TiO₆ (из II) и Bi₄Ti₃O₉ + Bi₄Ti₃O₁₂ (из III).

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

The enthalpy of ionization*

CSABA MUZSNAY

The enthalpy of ionization of water, in particular the standard enthalpy has been determined by many authors both by direct — calorimetric [1–3] — and by indirect — electrometric [4–5] — methods. Recently, calorimetric studies have been carried out concerning the variation of water ionization in larger temperature ranges, namely in the intervals 0°–70°C [3] and 5°–50°C [2]. The most real and the most exact value of the standard enthalpy of ionization can be considered the value $\Delta H_{298}^{\circ} = 13340 \text{ cal.mol}^{-1}$, determined calorimetrically by Grenthe and co-workers [2]. At 18°C the most probable value of the calorimetric enthalpy change of ionization is $13709 \text{ cal.mol}^{-1}$ [3,6]. The experimental data indicate a significant discrepancy (181 cal.mol^{-1}) between the electrometric and thermal standard enthalpy values of water ionization [1–4, 6, 7].

In addition to the presented methods, the function $\Delta H^{\circ} = f(T)$ can be obtained also on the basis of the following relation:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p^{\circ} dT \quad (1)$$

Ackermann [8] derived for the $\Delta H^{\circ} = f(T)$ relation, in the 10°–130°C temperature range, a cubic equation assuming a quadratic dependence of ΔC_p° with temperature. For ΔH_{298}° he used the value obtained by Harned and Robinson electrometrically [4]. Considering the inexactness of Ackermann's heat capacity relation, as well as the discrepancies between electrometric standard enthalpies of ionization and the calorimetric ones, we have deduced new, exact relations for the function $\Delta H^{\circ} = f(T)$ using

* Paper presented on 10th of April 1971, at the Scientific Session organized on the occasion of the Semicentenary of the Romanian Communist Party.

the expressions for $\Delta C_p^\circ = f(T)$ published earlier [9] (equations 4C–9C). It is to be noted that the integration of hyperbolic equations (4C) and (6C) is difficult, because there appear expressions which are not

integrable directly, namely the exponential integrals: $Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt =$

$$= \gamma + \ln x + \sum_{n=1}^{\infty} x^n / n n!; \text{ respectively } E_1(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-t}}{t} dt = -\gamma - \ln x -$$

$-\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot x^n / n n!;$ where $\gamma = 0.57721566490$ represents the Euler's constant. The numerical values of these exponential integrals were computed with the aid of mathematical tables [10]. For the integration of the equations (8C) and (9C) no adequate methods have been found.

The equations 4H, 5H, 6H and 7H concerning the $\Delta H^\circ = f(T)$ relation of ionization process were obtained from equations (4C–7C). Thus the relations (4H) and (6H) refer to 10° – 60° C temperature range, the relation (5H) is valid in the 10° – 90° C temperature range, and the (7H) in the 90° – 130° temperature range.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 2691.5 - 40.6 T \cosh \left(\frac{2039.64}{T} - 6.0691 \right) + \\ + 95.78 Ei \left(\frac{2039.64}{T} \right) + 17898894 E_1 \left(\frac{2039.64}{T} \right) \end{aligned} \quad (4H)$$

$$\begin{aligned} s_{Hmin} = \pm 2 \text{ cal.mol}^{-1}; \quad s_{Hmax} = \pm 12.4 \text{ cal.mol}^{-1} \\ \Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + 152871.8 - 1311.9306 T + 3.822939 T^2 - \\ - 3.831706 \cdot 10^{-3} T^3 \end{aligned} \quad (5H)$$

$$\begin{aligned} s_{Hmin} = \pm 2; \quad s_{H60} = \pm 17.3; \quad s_{Hmax} = \pm 31.9 \text{ cal.mol}^{-1}. \\ \Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + 51755.67 - 26.39 T \cosh \left(\frac{2039.64}{T} - 6.0691 \right) + \\ + 62.2567 Ei (2039.64/T) - 459.1757 T + 1.338019 T^2 - \\ - 1.341097 \cdot 10^{-3} T^3 + 11634281 E_1 \left(\frac{2039.64}{T} \right) \end{aligned} \quad (6H)$$

$$\begin{aligned} s_{Hmin} = \pm 2 \text{ cal.mol}^{-1}; \quad s_{Hmax} = \pm 7.6 \text{ cal.mol}^{-1}. \\ \Delta H^\circ = \Delta H_{363}^\circ - 3045.9 + 68.03477 T - 0.16425 T^2 \quad (7H) \\ s_{Hmin} = \pm 26.1 \text{ cal.mol}^{-1}; \quad s_{Hmax} = \pm 42.5 \text{ cal.mol}^{-1}. \end{aligned}$$

The first two terms of these equations represent the constant of integration, in which ΔH_{298}° appears as an unknown. Since these terms

are independent of temperature, sometimes [11] they are considered a single unknown f . The value of ΔH_{363}° from the relation (7H) may be expressed through the standard enthalpy of ionization, using the relation:

$$\Delta H_{363}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 2900.5 = 10439.5 \text{ cal.mol}^{-1} \quad (2)$$

The study of the exactness of the calculated values for the enthalpy of ionization is important. From this study we can conclude whether the calorimetric measurements provide ion product constant values for water ionization comparables with those determined from electrometric measurements. The overall standard deviation of the enthalpy of ionization value may be defined as follows:

$$s_H = \pm (s_{H_0}^2 + s_2^2/T - T_0)^{1/2} \quad (3)$$

where $-s_2$ is the average deviation of the calculated heat capacity of ionization. These values are indicated by each relation $\Delta C_p^{\circ} = f(T)$ [9].

$-T_0$ represents the inferior limit of integration.

$-s_{H_0}$ is the average deviation of the enthalpy of ionization at T_0 , equal with $\pm 2 \text{ cal.mol}^{-1}$.

It has been ascertained that s is dependent on the temperature difference $T-T_0$. If this temperature difference is zero, s will have the minimal value equal to s_{H_0} . By proper choosing the conditions of integration one can obtain minimal average deviations. This supposes the exact knowledge of enthalpy changes during independent measurements even at temperatures distinct from 25°C .

The enthalpies of ionization from the relation (4H–7H) are expressed in cal.mol^{-1} . The minimal average deviations – for 25°C and 90°C respectively – and the maximal ones are indicated by each relation $\Delta H = f(T)$.

Some numerical values for the enthalpy of water ionization are presented in Table I. In order to compare the calculated data using equations (4H–7H) with those obtained by different authors, the majority of these were recalculated, chiefly because of the intervened modifications in the units of measure, as well as in the value of the standard enthalpy of ionization. The differences between the enthalpies of ionization calculated from eq. (5H) and eq. (6H) are not essential, they do not exceed 6 cal.mol^{-1} (See the Table). The somewhat greater difference at 0°C indicates that we are already out of the range of validity of the deduced equations.

Comparing Ackermann's enthalpy values (Ref. 8) with those calculated by the means of relations (6H) and (7H), as well as with the values resulted from the relation (5H) in the 60° – 90°C temperature range, one could ascertain that below 25°C the agreement is good, except for the data referring to 0°C , where the difference is great. Above 25°C the differences increase till 80°C . Above this temperature they decrease, but in the whole temperature range the Ackermann's enthalpies of ionization

have smaller values than those calculated using relations (4H—7H). The same remarks are valid for the data of Grenthe and co-workers (Ref. 2). The coincidence below 25°C is good enough especially with the experimental data of Grenthe and co-workers (See the underlined data). Above 25°C the discordance increases with temperature. This fact results in some degree also by comparing Ackermann's calculated data above 25°C — with those of Grenthe and co-workers. It is somewhat surprising the fact that the data of Grenthe and co-workers (Ref. 2) differ to a smaller extent from Ackermann's data (Ref. 8) than those obtained on the basis of the relation (6H).

In connection with the work of Grenthe and co-workers two aspects can be emphasized:

Table 1

Comparison of different data concerning the enthalpies of water ionization in the 0°—130°C temperature range, in cal·mol⁻¹. 1 cal = 4,1855 joule; R = 8.3143 J. K⁻¹·mol⁻¹; 0°C = 273.15°K.

T °K	ΔH rel. (5H)	ΔH rel. (6H) rel. (7H)	ΔH Ref. 8	ΔH Ref. 2	ΔH Ref. 6	ΔH Ref. 3	ΔH Ref. 3	ΔH Ref. 4.7
273.15	(15001)	(15019)	(14960)	(14985)			<u>14620</u>	14637
278.15	(14612)	(14616)	(14594)	14615				14422
283.15	14254	14252	14256	<u>14268</u>				14203
288.15	13925	13921	13931	13939				13979
291.15	13740	13740	13747	13752	13715	<u>13695</u>	<u>13780</u>	13843
293.15	13621	13619	13630	13626	13612			13752
298.15	13340	13340	13340	<u>13341</u>	13358	<u>13349</u>	<u>13480</u>	13521
303.15	<u>13079</u>	<u>13081</u>	<u>13066</u>	<u>13062</u>				13286
308.15	12834	12839	12862	12801			<u>12810</u>	13047
313.15	12604	12610	12553	<u>12555</u>				12804
318.15	12385	12391	12309	12324				12558
323.15	12174	12179	12077	<u>12099</u>			<u>12240</u>	12307
328.15	11968	11973	11846					12052
333.15	11765	11769	11625				<u>11600</u>	11794
343.15	11355	(7H)	11183					(11265)
353.15	10521		10740					
363.15	10440	10440	10281					
373.15		9911	9794					
383.15		9349	9263					
393.15		8754	8683					
403.15		8126	8033					

The calorimetric experimental data are underlined in view of their being differentiated from those obtained by empirical relations. The values calculated out of the range of validity of the relations considered are in parentheses. The most probable standard enthalphy of ionization used for calculations is underlined with broken lines.

1) Their enthalpies of ionization, except the value of the standard enthalpy of ionization, are not independent from Ackermann's heat capacity changes of water ionization. The discordances between these enthal-

pies and those obtained on the basis of relation (6H) would be easier to interpret if Grenthe and co-workers had used Ackermann's calculated heat capacity values, instead of his experimental data. It has been ascertained that the heat capacity changes deduced by Grenthe and co-workers do not coincide satisfactorily with Ackermann's calculated heat capacity values neither with his experimental data. Nevertheless the agreement is better to some extent with the calculated values.

2) The calculation of heat of dilution for different temperatures — except the temperature 25°C — was effectuated in a rather complicated manner, susceptible to errors.

The results obtained by Pitzer [6] in the 18°–25°C temperature range agree the best with the data calculated from the relation (6H). Approximately the same appreciation is valid also for the enthalpies of neutralization (ΔH_{neut}) deduced by Vasilev and Lobanov (Ref. 3). Further the table contains the enthalpies of ionization (ΔH_{ion}) deduced by the same authors, using an extrapolation method different from that generally used. Between these values and those obtained on the basis of relation (5H) or (6H) there exists a great discrepancy. The smallest difference is at 15°C. These differences proceed from the unjustified linear extrapolation to infinite dilution. It is significant that, using the general accepted extrapolation method, the data (ΔH_{neut}) obtained by these authors differ to a great extent from the enthalpies of ionization (ΔH_{ion}) presented.

At last the Table I contains the enthalpies of ionization obtained by electrometric measurements. Between 0°–12°C the electrometric values are less than the calorimetric ones with approximately 300 cal.mol⁻¹. In the 12°–55°C temperature range the electrometric data become greater. The differences are maximal between 30°–40°C (reaching even 200 cal.mol⁻¹). On the other hand there is a good coincidence of electrometric data with the ΔH_{ion} values of Vasilev and Lobanov (Ref. 3) in the 0°–45°C temperature range. This suggests the possibility that the electrometric data are affected also by systematic errors because of the mode of extrapolation to infinite dilution. Above 45°C the electrometric data approach to the thermal ones, calculated from the relation (6H). But at the same time an increase of discrepancy between the electrometric measurements (Ref. 4, 7) and Vasilev and Lobanov's data occurs (Ref. 3).

From these comparisons it results that in the temperature ranges 0°–60°C and 90°–130°C the enthalpies of ionization given by relations (6H) and (7H) can be considered the most real and accurate ones, while in the 60°–90°C temperature range those calculated from the equation (5H).

It can be concluded that:

— In the 0°–60°C temperature range a significant discrepancy exists between the enthalpies calculated from thermal and electrometric measurements. The extent and the sense of these differences vary with temperature.

— The most exact relations deduced from the calorimetric measurements concerning the function $\Delta H^\circ = f(T)$ are the following:

a) In the $0^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$ temperature range the relation (6H) is valid, which represents a sum of hyperbolic and logarithmic terms and polynomial series.

b) Between $60^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ the cubic equation (5H) holds. This relation is valid also in the $0^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$ temperature range, but with a reduced precision in comparison with the relation (6H).

c) In the temperature range: $90^\circ\text{--}130^\circ\text{C}$ a quadratic relation (7H) is valid.

(Received December 4, 1971)

REFERENCES

1. a) R. N. Goldberg and L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4654 (1968);
b) Vanderzee and Swanson, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1285 (1963).
2. I. Grenthe, H. Ots and O. Ginstrup, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1067 (1970).
3. V. P. Vasilev and G. A. Lobanov, *Zhurn. Fiz. Khim.*, **41**, 838 (1967).
4. H. S. Harned and R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
5. D. H. Everett and W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1380 (1939).
6. K. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2365 (1937).
7. A. K. Covington, R. A. Robinson and R. G. Bates, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3820 (1966).
8. T. Ackermann, *Z. Elektrochem.*, **62**, 411 (1958).
9. Cs. Muzsnay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, 1972 (I) 49.
10. a) *Handbook of Mathematical Functions*, Edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun, Dover Publications, New York, 1965; b) *Tablyitsy Integral'noi Pokazatel'noi Funktsii*, Izdat. Akad. Nauk SSSR., Moscow, 1954. c) *Tables of Circular and Hyperbolic Sines and Cosines*, United States Government Printing Office, 1949 (Russian edition, 1969).
11. Cs. Muzsnay, in press (Part III of this paper).

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

Entalpia de ionizare

(Rezumat)

Prin integrarea adecvată a relațiilor $\Delta C_p^\circ = f(T)$, formulate anterior [9], s-au dedus funcțiile entalpice referitoare la procesul de ionizare a apei, prezentându-le prin patru ecuații diferite. Două dintre ele sînt valabile în intervalul de temperaturi $0\text{--}60^\circ\text{C}$ conținînd termeni hiperbolici, logaritmici și polinomiali. În intervalul de temperatură $0\text{--}90^\circ\text{C}$ este valabilă o ecuație cubică. A patra este o ecuație cvadratică avînd valabilitate în intervalul de temperatură $90\text{--}130^\circ\text{C}$. Precizia entalpiilor obținute din aceste ecuații diferă în funcție de relația utilizată și de temperatura pentru care se calculează entalpia respectivă. Utilizînd valoarea calorimetrică a entalpiei de ionizare standard ($13340 \text{ cal. mol}^{-1}$) s-au tabelat valorile numerice cele mai probabile ale entalpiilor de ionizare în intervalul de temperatură $0\text{--}130^\circ\text{C}$. Se compară aceste date cu cele existente în literatură și se interpretează cauza diferențelor privitoare la datele termice. În intervalul de temperatură $0\text{--}60^\circ\text{C}$, entalpiile de ionizare deduse din măsurile termice diferă semnificativ de cele deduse din datele electrometrice.

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

Энтальпия ионизации

(Резюме)

Путём соответствующего интегрирования соотношений $\Delta C_p = f(T)$, сформулированных раньше [9] автор вывел энтальпические функции, касающиеся процесса ионизации воды, представляя их посредством четырёх различных уравнений. Два из них действительны в температурном интервале 0–60°C и содержат гиперболические, логарифмические и полиномиальные термины. Третье является кубическим уравнением, действительным в температурном интервале 0–90°C. Четвёртое уравнение является квадратичным уравнением, действительным в температурном интервале 90–130°C. Точность энтальпий, полученная из этих уравнений, различается в зависимости от использованного соотношения и от температуры, для которой вычисляется соответствующая энтальпия. Используя калориметрическое значение стандартной энтальпии ионизации (13340 кал. моль⁻¹), автор внёс в таблицу наиболее вероятные числовые значения энтальпий ионизации в температурном интервале 0–130°C, сравнивая их с существующими в специальной литературе. Объясняется причина различий, возникших между термическими данными, полученными отдельными авторами. В температурном интервале 0–60°C энтальпии ионизации значительно различаются от выведенных из электрометрических данных.

DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER ISOMEREN KOBALT(III)-AMIN-KOMPLEXE

ATTILA SOÓ, CSABA VÁRHELYI und MARIA MAGDALENA BARTUNEK

Neben der vielseitigen Anwendbarkeit in der organischen Chemie und Biochemie, wurde die dünn-schichtchromatographische Methode auch zur Untersuchung von anorganischen und koordinationschemischen Forschungsfragen angewendet.

Die wichtigsten Übergangsmetalle konnten dünn-schichtchromatographisch als Chelate mit α -Nitroso- β -naphthol [1–3], Dithizon [4–5], o-Oxy-chinolein, Komplexonen, Acetylaceton [6], bzw. Diäthyl-dithiocarbamat [7–8] getrennt werden.

Die chromatographischen Schichten wurden aus Silikagel, Tonerde und aus Silikagel-Ionenaustauscherharz-Mischungen (z.B. Dowex-1, Dowex-50, Amberlit CG-400, usw) [9–11] hergestellt.

Ultramikro Uran- und Plutonium-Mengen können leicht von den Begleitelementen und Fissionsprodukten auf Silikagel und Cellulose-adsorbenten mit Hilfe von Triisooctylamin, bzw. Tributylphosphat getrennt und bestimmt werden [12–13].

Diese chromatographische Methode kann auch zur Lösung einiger koordinationschemischen Isomeriefragen angewandt werden.

So wurden einige isomere koplanare Platin(II) und Palladium (II)-Komplexe [14] und geometrisch isomere Kobalt(III)-Komplexe [15, 16] getrennt.

Aus den Untersuchungen von Seiler und Mitarbeiter [15] bzw. Druding und Mitarbeiter [14, 16] geht hervor, dass die Dünn-schichtchromatographie, im Vergleich zur Papierchromatographie, wegen den kürzeren Entwicklungszeiten, zur Trennung der geometrisch isomeren Komplexverbindungen mit hoher Isomerisierungsgeschwindigkeit geeignet ist. Die angeführten Autoren haben die R_F -Werte einer Reihe von Kobalt(III)-amin-Kationen und Anionen an Silikagel-Schichten bestimmt.

In einer früheren Arbeit [18] haben wir die relativen Mobilitäten (R_F -Werte) einer Reihe von $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{Amin})_2]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2 (\text{Amin})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2 (\text{Amin})_2]\text{Br}$ im Vergleiche mit klassischen ammoniakalischen und äthylendiaminhaltigen Kobalt(III)-Komplexverbindun-

gen, unter Anwendung von Methanol-n-Butanol-Mischungen als Laufmittel, auf papier- und dünnschichtchromatographischem Wege untersucht. („Amin“ = stellungsisomere aromatische Amine).

In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir in vorliegender Arbeit eine Reihe von geometrisch isomeren (cis-trans), ligandisomeren und koordinationsisomeren Komplexverbindungen des Kobalt(III), an Silikagel-Schichten untersucht um einerseits die relative Mobilität der Komplexe zu bestimmen andererseits die obenerwähnten Isomerieerscheinungen nachzuweisen.

Experimenteller Teil. Herstellung der Silikagel-Schichten: aus einer homogenen Suspension von gereinigtem Kieselgel, Gips und Wasser, nach der von Balogh [19] angegebenen Methode.

Ausführung der Versuche: Die zu untersuchenden Lösungen wurden auf die Startlinie des Chromatogramms mit einer Mikropipette aufgetragen. Die besten reproduzierbaren R_F -Werte erhielten wir, wenn die Startlinie sich ungefähr 3 cm entfernt vom Plattenrand befand. Die zu untersuchenden Komplexverbindungen wurden in Methanol gelöst. Volumen der verwendeten Lösung: 0,01 ml. Laufmittel: Methanol-n-Butanol-0,1-n-Salzsäure, bzw. Aceton-n-Butanol-0,1 n Salzsäure-Mischung in verschiedenen Verhältnissen. Nachdem die Substanz auf die Startlinie aufgebracht und angetrocknet war, wurden die Platten in die Trennkammer nach dem aufsteigenden Verfahren mit einer Neigung von 30° eingesetzt. Versuchstemperatur: 20°C. Versuchsdauer: 30–40 Min. Entwicklung der chromatographischen Flecke mit verd. Ammoniumsulfid-Lösung.

Da die R_F -Werte auch von der Konzentration der Komplexe beeinflusst werden haben wir Lösungen mit einer Konzentration von: $4-5 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml ($6-8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Lit) verwendet.

Darstellung der untersuchten Verbindungen. Die geometrischen isomeren $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2] \cdot \text{X}$ -Komplexsalze wurden nach den klassischen Methoden von Werner [22] aus trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$, als Ausgangssubstanz dargestellt. cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ und cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2] \text{Br}$ entstehen durch mehrmaligem Eindampfen der säurefreien Lösungen des trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ und des trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2] \text{Br}$.

cis- und trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2](\text{NO}_3)$ erhielten wir durch fraktionierte Kristallisation eines Reaktionsgemisches von trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{NO}_3)$ und KCN.

Die cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Amin})]\text{X}_2$ - und cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{Amin})]\text{X}_2$ -Verbindungen wurden aus trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$, bzw. trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2] \text{Br}$ durch Behandeln mit Aminen in Suspension dargestellt. Die cis-geometrische Konfiguration dieser Monoacido-pentamminsalze wurde durch UR-spektrophotometrische Untersuchungen (Aufspaltung der σCH_2 -Deformationsschwingungsbande des Co-en-Ringsystems um $870-900 \text{ cm}^{-1}$) bestätigt [23, 24].

Koordinationsisomere $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$:

10 mMol $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ in 25 ml Wasser werden mit 20 mMol Dimethylglyoxim (DH_2), bzw. mit 20 mMol 1,2-Cyclohexandiondioxim (Niox.H_2) in 100 ml Äthanol auf dem Wasserbade 30–40 Min. erwärmt und die entstehende braune Lösung:

$\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, bzw. $\text{Na}[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$ mit je 10 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ -acetat, bzw. $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Amin})_2]$ -acetat in 100 ml 70 prozigem Äthanol versetzt. Die binären Komplexsalze des obigen Typs scheiden sich als charakteristische, kristalline Fällungen ab.

Folgende Komplexsalze wurden in der Fachliteratur noch nicht beschrieben:

$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(p\text{-Cl-Anilin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, (Mol. Gew. ber. 977,5), Co ber. 12,06, gef. 12,23, N ber. 17,20, gef. 17,35. Rotbraune Nadeln. Ausb. 70%.

$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(o\text{-Fenetidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, (Mol. Gew. ber. 996,7), Co ber. 11,82, gef. 11,65, N ber. 16,87, gef. 16,75. Hexagereale, rotbraune Platten. Ausb. 75% $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(o\text{-Anisidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, (Mol. Gew. ber. 968,7), Co ber. 12,17, gef. 12,23, N ber. 17,35, gef. 17,16. Rotbraune, dünne Prismen. Ausb. 65%.

Die chromatographischen, experimentellen Daten sind in den Tabellen 1–4 ersichtlich.

Tabelle 1

Dünnschichtchromatographische R_F -Werte einiger geometrisch isomeren
Kobalt (III)-amin-Komplexe

No.	Verbindung	„A“ R_F	„A“ Konz. $g \cdot 10^{-2}$ /100 ml	„B“ R_F	„B“ Konz. $gr.10^{-2}$ /100 ml
1	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,288	4,56	0,352	4,56
2	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,294	4,24	0,415	4,24
3	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	0,255	4,28	0,329	4,28
4	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	0,268	4,08	0,388	4,08
5	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$	0,325	4,08	0,325	4,08
6	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$	0,444	4,48	0,444	4,24
7	trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	0,280	4,16	—	—
8	cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	0,303	4,16	—	—

Laufmittel: „A“: Methanol-Butanol — 0,1 n HCl (7:1:2)
„B“: Methanol-Butanol — 0,1 n HCl (6:1:3)

Tabelle 2

Dünnschichtchromatographische R_F -Werte einiger geometrisch isomeren
Kobalt (III)-amin-Komplexe

No.	Verbindung	„C“ R_F	„C“ Konz. $g \cdot 10^{-2}$ /100 ml	„D“ R_F	„D“ Konz. $g \cdot 10^{-2}$ /100 ml
1	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,280	4,08	0,215	0,40
2	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	0,314	4,20	0,237	4,08
3	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	0,282	4,24	0,222	4,16
4	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$	0,305	4,16	0,295	4,20
5	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$	0,362	4,04	0,261	4,08
6	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NO}_3$	0,421	4,16	0,348	4,16
7	trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	0,224	4,16	—	—
8	cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$	0,340	4,16	—	—

Laufmittel: „C“: Aceton-n-Butanol — 0,1 n HCl (7:1:2)
„D“: Methanol-n-Butanol — 0,1 n HCl (5,5:0,5:4)

Schlussfolgerungen. 1. Es wurden die relativen Beweglichkeiten (R_F -Werte) einer Reihe von isomeren Kobalt(III)-amin-Komplexen unter Anwendung von Methanol-n-Butanol-0,1 n HCl, — bzw. von Aceton-n-Butanol-0,1 n HCl — Mischungen als Laufmittel auf dünn-schicht-chromatographischem Wege untersucht.

2. Es wurde bestätigt, dass bei gleichen Versuchsbedingungen die relativen Beweglichkeiten der cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$ und cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{Y}$ höhere Werte haben, als die isomeren trans- Modifikationen. Die ΔR_F -Werte erreichen die Werte 0,05—0,12. Diese Unterschiede sind aber kleiner, als die auf papierchromatographischem Wege erhaltenen ΔR_F -Werte. Die Zusammensetzung des Laufmittels übt einen erheblichen Einfluss auf die R_F -Werte aus. Die ΔR_F -Werte sind grösser in Aceton-n-Butanol-HCl-Mischung, als in Methanol-n-Butanol-HCl-Mischungen.

Tabelle 3

Dünnschichtchromatographische R_F -Werte einiger Kobalt (III)-amin-Komplexe
des Typs $[\text{Co}(\text{en})_2 \text{X}(\text{amin})] \text{Y}_2$

No.	Verbindung	R_F	Konz. $\text{gr} \cdot 10^{-2}/100 \text{ ml}$
1	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl Pyridin}] (\text{NO}_3)_2$	0,307	4,04
2	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Br (Pyridin)}] (\text{NO}_3)_2$	0,224	4,00
3	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl (NH}_3)] \text{Cl}_2$	0,310	4,28
4	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl (Anilin)}] \text{Cl}_2$	0,312	4,16
5	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl (Cyclohexylamin)}] \text{Cl}_2$	0,241	4,00
6	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl } (\beta\text{-Picolin})] (\text{NO}_3)_2$	0,374	4,16
7	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Br } (\gamma\text{-Picolin})] (\text{NO}_3)_2$	0,244	4,08
8	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Br } (\beta\text{-Picolin})] (\text{NO}_3)_2$	0,198	4,08
9	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl (Benzylamin)}] (\text{NO}_3)_2$	0,242	4,16
10	$[\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl (m-Toluidin)}] (\text{NO}_3)_2$	0,229	4,16

Laufmittel: Methanol-n-Butanol – 0,1 n HCl (7:1:2)

Tabelle 4

Dünnschichtchromatographische R_F -Werte einiger Koordinations-Isomere
des Typs $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin.})] [\text{Co}(\text{D*tox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$

No.	Verbindung	Literatur	R_F	Konz. $\text{g} \cdot 10^{-2}$ /100 ml
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$	[19]	0,736	4,10
2	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{p-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	[21]	0,736	4,10
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Cl-Anilin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$	[19]	0,744	4,10
4	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{p-Cl-Anilin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	—	0,760	4,10
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Phenetidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$	[19]	0,750	4,10
6	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{o-Phenetidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	—	0,715	4,10
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$	[19]	0,766	4,10
8	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	—	0,777	4,10
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Anisidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$	[19]	0,600	4,10
10	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{o-Anisidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	—	0,609	4,10

Laufmittel: Methanol-n-Butanol – 0,1 n HCl (7:1:2)

3. Die Laufgeschwindigkeit der Komplexsalze des Typs $\text{cis-} [\text{Co}(\text{en})_2 \text{X}(\text{Amin})] \text{Y}_2$ mit identischen Aminliganden wächst mit dem Abnehmen des Atomgewichtes von X. Die R_F -Werte der Komplexsalze des Typs $\text{cis-} [\text{Co}(\text{en})_2 \text{Cl}(\text{Amin})] \text{Y}_2$ mit isomeren Aminliganden (z.B. Benzylamin und m-Toluidin, bzw. Picolin und Anilin) unterscheiden sich voneinander ($\Delta R_F = 0,02-0,04$).

4. Die Koordinationsisomere des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Amin})_2] [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ haben annähernd gleiche R_F -Werte. In einigen Fällen konnten auch sehr kleine Unterschiede: $\Delta R_F = 0,01-0,02$ beobachtet werden.

(Eingegangen am 16 November 1971)

L I T E R A T U R

1. H. J. Senf, J. Chromatog., **27**, 331 (1967).
2. J. Peikovic-Tadic, M. Hranicovlievic-Jakovic, Mikrochim. Acta, **1965**, 940.
3. V. D. Canic, M. N. Turcic und N. U. Pericic, Z. analyt. Chem., **229**, 258 (1967).
4. M. Hranicovlievic-Jakovic, J. Peikovic-Tadic und J. Melikovic-Stoianovic, Mikrochim. Acta, **1965**, 141.
5. M. Hranicovlievic-Jakovic, J. Peikovic-Tadic, Mikrochim. Acta, **1965**, 936.
6. Tsunoda Yoshikazu und Takeuki Toshio, Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, **14**, 55, 63 (1964).
7. A. Muchova und V. Johl, Chem. Zvesti, **22**, 62 (1968).
8. H. J. Senf, J. Chromatog., **21**, 363 (1966).
9. C. Drăgulescu, S. Fruckter und M. Zaharia, Rev. Roumaine Chim., **12**, 139 (1967).
10. J. Sherna, J. Chromatog., **19**, 458 (1965).
11. J. A. Berger, G. Meyniel und J. Petit, Compt. rend., **255**, 116 (1962).
12. P. Markl und F. Hecht, Mikrochim. Acta, **1963**, 889, 970.
13. M. Lesigang-Buchtela und K. Buchtela, Mikrochim. Acta, **1967**, 570.
14. L. F. Druding und S. I. Shupack, J. Chromatog., **24**, 491 (1966).
15. H. Seiler, Chr. Biebricher und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta, **46**, 2636 (1963).
16. L. F. Druding und R. B. Hagel, Analyt. Chem., **38**, 478 (1966).
17. G. B. Kauffmann und B. W. Benson, Inorg. Chem., **6**, 411 (1967).
18. A. Sóó, Cs. Várhelyi und A. Sipos, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **13** (1), 57 (1968).
19. R. Ripan, Cs. Várhelyi und J. Edler, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11** (1), 41 (1966).
20. A. Balogh, Dissertation, Babeş-Bolyai Univ. Cluj, **1966**, S.101.
21. Cs. Várhelyi, J. Zsakó und Z. Finta, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15**, (2), 27 (1970).
22. A. Werner, Liebigs Ann. Chem., **386**, 1 (1912).
23. M. E. Baldwin, J. Chem. Soc., **1960**, 4369.
24. Cs. Várhelyi und J. Zsakó, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1185 (1971).

STUDIUL CROMATOGRIFIC PE STRAT SUBȚIRE ASUPRA UNOR
COMPLECȘI IZOMERI COBALT(III)-AMINICI

(R e z u m a t)

S-a studiat comportarea unor serii de complecși cobalt (III)-aminici izomeri geometrici de tipul cis- și trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$, cis- și trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{Y}$, izomeri de liganzi de tipul monoacido-pentaminic: cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{amină})]\text{Y}_2$, precum și izomeri de coordinație din seria $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2]$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)_2]$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{amină})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ în condițiile cromatografiei pe strat subțire. S-au folosit cromatoplăci de silicagel G (silicagel + gips). Pentru dezvoltare s-au folosit amestecuri de metanol-n-butanol- HCl 0,1 n, și acetonă-n-butanol- HCl 0,1 n în diferite raporturi. S-a lucrat cu metoda ascendentă. Concentrația complecșilor studiați: $7-8 \cdot 10^{-5}$ mol/lit.

S-a constatat că mobilitatea relativă a complecșilor cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$ și cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{Y}$ este mai mare decât cea a izomerilor trans-. Se ating diferențe ΔR_F între 0,05-0,12, care sînt inferioare celor obținute prin cromatografie pe hirtie.

Viteza de migrare a complexilor de tipul $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{amină})]\text{X}_2$ este mai mare decât cea a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{amină})]\text{X}_2$. Izomeria liganzilor aminici în acești complexi monoacido-pentaminiци prezintă o abatere în valorile R_F .

Izomerii de coordinare de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox}\cdot\text{H})_2(\text{NO}_2)_2]$ și $[\text{Co}(\text{Niox}\cdot\text{H})_2(\text{amină})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ au în general valori R_F aproximativ identice.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НА ТОНКОМ СЛОЕ НЕКОТОРЫХ КОБАЛЬТ(III)-АМИННЫХ ИЗОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

(Резюме)

Изучено поведение некоторых серий кобальт(III)-аминных комплексов, а именно: геометрических изомеров типа цис- и транс- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$, цис- и транс- $[\text{Co}\cdot\text{NH}_3^+\text{X}_2]\text{Y}$, лигандных изомеров моноацидо-пентаминного типа: цис- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{амин})]\text{Y}_2$, а также координационных изомеров серии $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2] \cdot [\text{Co}\cdot\text{Niox}\cdot\text{H})_2\text{NO}_2^+]$ и $\text{Co}\cdot\text{Niox}\cdot\text{H})_2(\text{амин})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ в условиях хроматографии на тонком слое. Использовались хроматопластинки из силикагеля G (силикагель + гипс). Для проявления использовались смеси метанол-н-бутанол-НCl 0,1 и ацетон-н-бутанол-НCl 0,1 в различных отношениях. Применялся восходящий метод. Концентрация изученных комплексов: $7-8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Установлено, что относительная подвижность комплексов цис- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Y}$ и цис- $[\text{Co}\cdot\text{NH}_3^+\text{X}_2]\text{Y}$, больше, чем у изомеров транс-. Достигаются разности ΔR_F в промежутке 0,05—0,12, которые стоят ниже разностей, полученных путём хроматографии на бумаге.

Скорость миграции комплексов типа $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{амин})]\text{X}_2$ больше, чем у $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{амин})]\text{X}_2$. Изомерия аминных лигандов этих моноацидо-пентаминных комплексов имеет отклонение в R_F значениях.

Координационные изомеры типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox}\cdot\text{H})_2(\text{NO}_2)_2]$ и $[\text{Co}(\text{Niox}\cdot\text{H})_2(\text{амин})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ имеют вообще приблизительно идентичные R_F значения.

STUDIUL PROCESELOR DE CLORURARE A CENUȘILOR PIRITOASE

CONST. GH. MACAROVICI și I. STOICOVICIU

Toate procedeele cunoscute azi și aplicate mai ales la cenușile bogate în cupru, cobalt, zinc etc. se pot grupa în două linii tehnologice:

1. Clorurarea volatilizantă a plumbului, cuprului, cobaltului, zincului, argintului și aurului urmată de solubilizarea prafurilor volatile și separarea elementelor;

2. Prăjirea sulfatizantă urmată de solubilizarea sulfatilor rezultați și reducerea metalelor în soluție.

Clorurarea volatilizantă se realizează prin prăjirea amestecului cenușii piritoase cu clorură de sodiu la temperatura de 600° [1, 2, 3], cu clorură de calciu la temperatura de cca. 1100° [4, 5, 6, 7, 8], cu carnalită sau cu clor elementar în amestec cu aer la cca. $450-600^{\circ}$ [9, 10]. În afară de acești agenți cloruranți au mai fost studiați și COCl_2 , S_2Cl_2 etc. [11], a căror aplicare este limitată datorită prețului ridicat al reactivilor.

Prăjirea sulfatizantă a piritelor la o temperatură situată puțin sub 800° [12] condiționează formarea sulfatilor care pot fi solubili în soluție sulfurică [13] de diferite concentrații la o temperatură aproape de 100° .

Valorile potențialelor termodinamice izotere indică direcția în care decurg reacțiile în procesele de clorurare la diferite temperaturi la care sînt supuse cenușile piritoase. Calcularea acestor valori se poate efectua cu ajutorul relației:

$$\Delta G_T = \Delta G_{T_f} - \Delta G_{T_i} \quad (1)$$

Întrucît în reacții intervin un număr de moli dat de ecuația chimică, valorile lui ΔG_T (variația potențialului termodinamic izobar al reacției) sînt date de diferențele dintre variația potențialului termodinamic izobar al produșilor finali ΔG_{T_f} și variația potențialului termodinamic izobar al reactanților ΔG_{T_i} , relația (1) căpătînd forma:

$$\Delta G_T = \sum n' m' \Delta G_{T_f} - \sum n \cdot m \Delta G_{T_i} \quad (2)$$

aici n și n' fiind numărul reactanților și al produșilor rezultați, iar m și m' numărul de moli al reactanților, respectiv al produșilor.

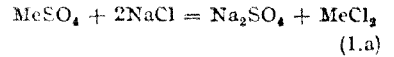
Valorile lui ΔG_{T_f} și respectiv ΔG_{T_i} au fost calculate pentru intervalul de temperatură 289–1473°K din 100 în 100°, după ecuația de forma:

$$\Delta G_T = A + BT \log T + CT \quad (3)$$

A , B și C sînt constante caracteristice pentru fiecare substanță, respectiv pentru fiecare produs și reactant în parte calculate după literatură [11]: datele acestea fiind introduse în ecuația (2) pentru stabilirea posibilităților de reacție utilizînd ca reactant clorura de sodiu și clorura de calciu.

1. Clorurarea cu clorură de sodiu. Clorura de sodiu poate reacționa cu metalele din cenuși pirotoase fiind în considerare compuşii chimici acceptați în procesele metalurgice.

a) Cînd metalul se găsește sub formă de sulfat poate avea loc reacția de dublu schimb cu clorura de sodiu, după ecuația:



Valorile variației potențialilor termodinamice izobare date de această ecuație pentru elementele cupru, plumb, zinc, fier și argint, în intervalul de temperatură amintit, sînt prezentate în fig. 1 în care s-au trasat curbele variației ΔG_T .

Curbele din graficul 1 ne indică evident posibilitatea desfășurării procesului de clorurare, respectînd ecuația chimică (1.a), numai pentru sulfatul de cupru și de argint, la cea. 1000°, în timp ce la această temperatură ceilalți sulfatul (de plumb, zinc și fier) se descompun.

Sulfatul de plumb, zinc și fier sînt stabili numai sub această temperatură; or, în aceste condiții procesul de clorurare nu are loc.

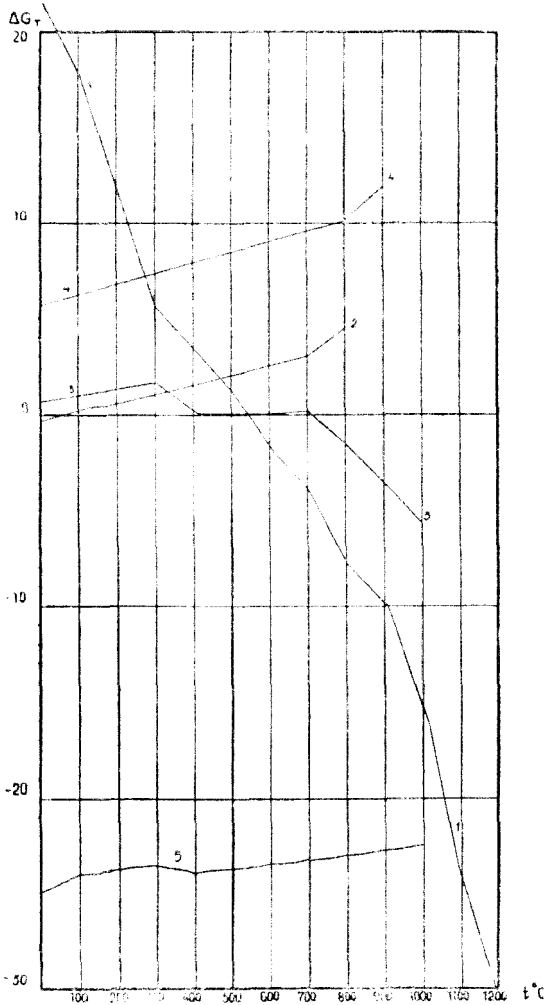


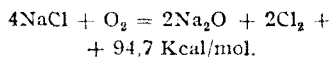
Fig. 1. Curbele variației potențialului termodinamic izobar cu temperatura pentru reacția:

- 1: $\text{MeSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2: $2\text{CuSO}_4 + 4\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$
- 3: $\text{PbSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4: $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5: $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 6: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

b) Cînd metalul se găsește sub formă de oxid, ecuația chimică este :

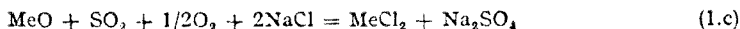


Valorile mari pozitive ale variațiilor potențialelor termodinamice izobare arată că această reacție nu poate avea loc în nici un caz în domeniile de temperatură analizate, intrucît stabilitatea reactanților este mult mai ridicată decît a produșilor rezultați. Mai ales în cazul oxidilor de arsen și de stibiu care prezintă o stabilitate foarte ridicată, stabilitate care reiese din valoarea negativă foarte mare a potențialului termodinamic izobar. De altfel pentru ca această reacție (1.b) să aibă loc ar trebui ca, în prezența oxigenului, clorura de sodiu să sufere o descompunere după ecuația [13] :



Studiindu-se viteza de descompunere a clorurii de sodiu după această ecuație, s-a observat că de abia la 1 000° clorul începe să fie pus în libertate. După două ore este îndepărtat numai 0,7% din clorul total. Or, reacția (1.b) poate să se desfășoare numai pe baza clorului dislocuit din clorura de sodiu de către oxigenul aflat în atmosfera de lucru; oxizii metalelor neferoase fiind foarte stabili, ei nu prezintă tensiune de oxigen.

c) Admițînd faptul că la 600° sulful reținut în cervșe trece în bicxid de sulf și că acesta, în prezența oxidilor de fier și arsen care joacă rol de catalizator, trece în tricxid de sulf, se poate presupune următoarea ecuație chimică :



În tabelul 1 sînt date valorile lui ΔG_S pentru acest tip de reacție, privind elementele : cupru, plumb, zinc, argint, fier, arsen, iar în fig. 2 au fost trasate curbele corespunzătoare.

Se poate observa că toate potențialele termodinamice izobare au valori negative mari pînă la 600°, ceea ce indică existența certă a acestor reacții în direcția formării sulfatului de sodiu și a clorurilor respective.

După Z a z u l i n și L e b e d e v aceste reacții sînt condiționate de ecuația intermediară de forma :



deoarece adăugînd la clorura de sodiu 10% sulf, la temperatura de 800°, 6,1% din totalul clorului din NaCl se oxidează la clor elementar. Clorul liber activ astfel rezultat va reacționa în continuare cu oxidul metalului printr-o reacție exotermă. Se observă totodată că în prezența bioxidului de sulf clorura de sodiu devine un bun agent de clorurare și pentru aurul

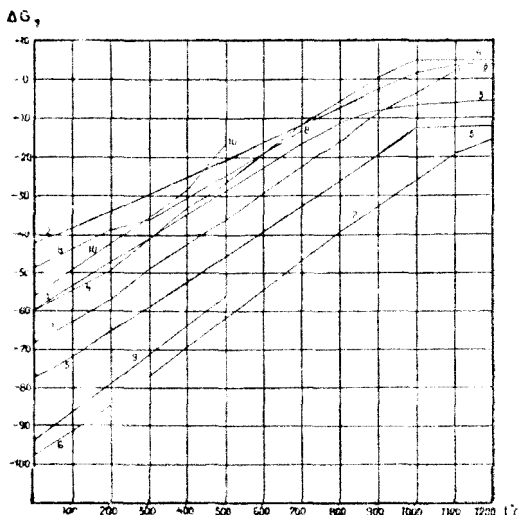
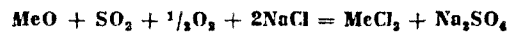


Fig. 2. Curbele variației cu temperatura a potențialului termodinamic izobar pentru reacția :

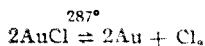
- $\text{MeO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{MeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 1 : $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2 : $2\text{CuO} + \text{SO}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 3 : $\text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4 : $\text{FeO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5 : $\text{PbO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 6 : $\text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 7 : $2\text{Ag} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 8 : $1/3\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = 2/3\text{AsCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 9 : $1/3\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 10 : $2\text{Au} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NaCl} = 2\text{AuCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabel 1



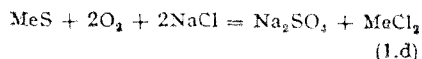
T°K	Cu ₂ O G _T Kcal/ mol	CuO G _T Kcal/ mol	ZnO G _T Kcal/ mol	FeO G _T Kcal/mol	PbO G _T Kcal/mol	Ag ₂ O G _T Kcal/mol	Ag G _T Kcal/mol	As ₂ O ₃ · 1/3 G _T Kcal/mol	Fe ₃ O ₄ · 1/3 G _T Kcal/mol	Au G _T Kcal/mol
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
298	-67,850	-41,730	-59,253	-60,278	-76,978	-97,070	-	-48,390	-92,407	-56,180
373	-63,050	-38,139	-53,960	-54,895	-71,665	-91,752	-	-43,614	-86,396	-49,820
473	-57,189	-33,992	-47,190	-48,099	-65,005	-84,821	-	-39,290	-78,778	-43,010
573	-49,248	-29,274	-40,220	-40,825	-59,463	-	-76,523	-36,257	-70,573	-35,715
673	-43,379	-25,785	-35,659	-34,892	-52,234	-	-69,540	-31,088	-	-28,447
773	-36,353	-21,102	-29,325	-27,570	-45,005	-	-61,492	-25,320	-63,983	-16,540
873	-29,606	-16,648	-23,828	-19,885	-38,558	-	-54,074	-18,961	-56,256	-
973	-22,698	-11,976	-17,024	-12,480	-32,117	-	-46,353	-12,232	-	-
1073	-16,865	-7,486	-12,879	-6,332	-26,063	-	-39,222	-	-	-
1173	-8,686	-2,372	-8,740	+0,779	-19,126	-	-31,004	-	-	-
1273	-4,049	+1,143	-7,417	+7,096	-15,341	-	-25,027	-	-	-
1373	+1,123	+3,004	-6,351	+6,449	-13,711	-	-19,478	-	-	-
1473	-	+4,900	-6,500	+7,669	-13,024	-	-15,008	-	-	-

și argintul metallic. Pentru aur însă, trebuie reținut faptul că deja la 287° se descompune după reacția:



și că din această cauză e preferabil să se lucreze la o temperatură de 300°. Acest lucru însă nu poate fi realizat din motivele arătate mai sus, cit și din cauză că la această temperatură tensiunea de vapori a clorurilor este foarte scăzută. Chiar dacă în urma reacției chimice ar rezulta clor, acesta nu se separă din amestec. De aceea trebuie să se opereze la temperaturi cit mai ridicate la care valorile lui ΔG_T nu cresc peste -10 Kcal/mol, respectiv între 600-650°.

d) Considerind că metalele se găsesc în cenușe parțial încă sub formă de sulfuri, acestea pot reacționa cu clorura de sodiu după ecuația chimică:



În fig. 3 sînt prezentate curbele valorilor lui ΔG_T pentru Cu_2S , ZnS , PbS , FeS , Ag_2S , CuS , Sb_2S_3 și FeS_2 . Se desprinde de aici cu certitudine posibilitatea desfășurării reacției în direcția formării clorurilor metalelor respective, mai ales datorită stabilității mult mai mari a sulfatului de sodiu (potențialul termodinamic izobar a Na_2SO_4 este mai negativ în comparație cu cel al sulfurilor).

Raportind însă conținutul de sulf în cenuși (cca. 3%) la ceilalți compuși ai metalelor, ponderea acestui tip de reacție față de reacția (1.c) rămîne scăzută.

Deși clorura de sodiu ca agent de clorurare prezintă un preț de cost scăzut, utilizarea ei este limitată datorită perturbațiilor pe care le creează în procesele de prelucrare a cenușilor piritose, în procesele siderurgice, datorită prezenței sulfatului de sodiu care rămîne în cenușe. De aceea, astăzi atenția se îndreaptă tot mai mult spre utilizarea clorurii de calciu.

2. *Clorurarea cu clorură de calciu.* Utilizarea clorului din clorura de calciu pentru obținerea clorurilor metalelor neferoase din cenuși este înlesnită mai ales de faptul că acest produs constituie un deșeu în industria clorosodică și prezintă un preț de cost relativ scăzut; în același timp, sulfatul de calciu rămas în cenuși nu influențează negativ procesele de prelucrare ulterioară a acestora [14, 15, 16, 17].

Deși valoarea negativă a lui ΔG_T a clorurii de calciu în tot intervalul de temperatură studiat este foarte mare, totuși utilizarea ei este posibilă deoarece în timpul procesului se produce clor gazos (activ) pe seama reacțiilor secundare care pot avea loc.

Analizind și cu acest reactiv reacțiile posibile vom deduce că:

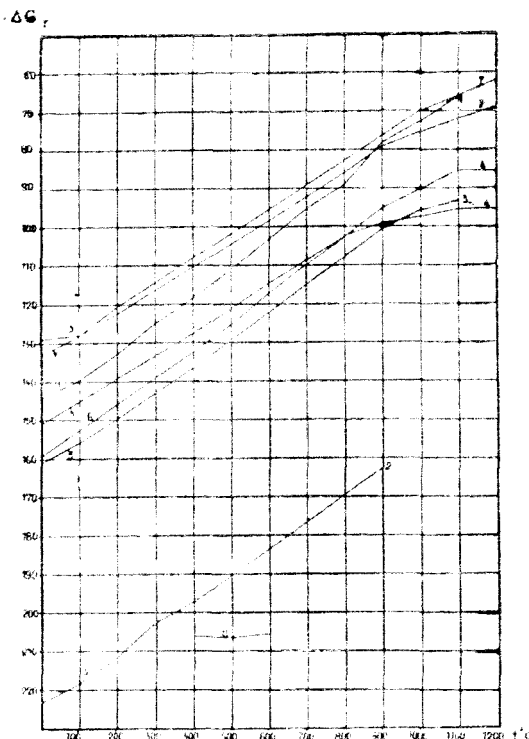
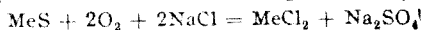


Fig. 3. Curbele variației cu temperatura a potențialului termodinamic izobar pentru reacția:

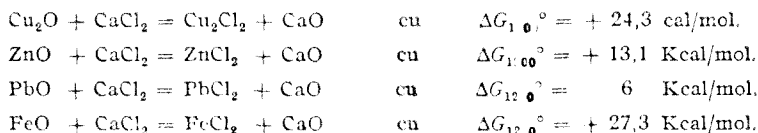


- 1: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2: $2\text{CuS} + 4\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$
- 3: $\text{PbS} + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 4: $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5: $\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 6: $\text{FeS} + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 7: $\frac{1}{3}\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \frac{2}{3}\text{SbCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 8: $\text{FeS}_2 + 4\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$

a) Reacția de dublu schimb între clorura de calciu și oxidul metalului se petrece după ecuația generală:



Această reacție este absolut imposibilă, intrucit atât variația potențialului termodinamic izobar al clorurii de calciu, cât și cea a oxidului metalului din cenuși prezintă valori negative mult mai ridicate decât ale produșilor de reacție. Astfel valorile lui ΔG_T ale celorva reacții după ecuația arătată mai sus sint edificatoare:

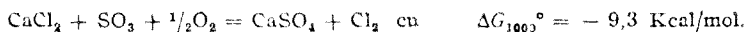


În aceeași măsură trebuie reținut și faptul că reactantul se găsește în faza solidă pînă la 782° cînd clorura de calciu se topește și abia la 1600° prezintă punctul de transformare în fază de vapori; or, în acest interval de temperatură tensiunea de vapori a $CaCl_2$ rămîne foarte scăzută.

b) Oxizii metalelor din cenuși pot reacționa cu clorura de calciu mai ales pe seama reacțiilor secundare, în urma cărora rezultă clor, acesta fiind generat de prezența sulfului [14, 15] rămas în cenuși care va trece în bioxidul de sulf și va reacționa după ecuația

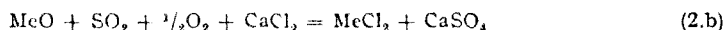


sau



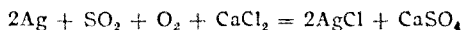
Prezența trioxidului de sulf este posibilă (așa cum s-a mai arătat) datorită acțiunii parțial catalitice a oxizilor de fier sau arsen din cenuși.

Reacția generală după care are loc procesul este:



Calculînd valorile variației potențialului termodinamic izobar al reacției (2.b) pentru oxizii din cenuși, în intervalul de temperatură 25°—1200° (fig. 4), se observă că echilibrul acestei reacții este mult deplasat spre dreapta, pentru toți oxizii. Într-o excepție, oxidul feros reacționează într-o măsură redusă datorită stabilității ridicate a acestuia. La temperatura de cca. 1200° valoarea lui ΔG_T pentru oxidul feros este de numai - 3,1 Kcal/mol, ceea ce prezintă de altfel un avantaj, deoarece cantitatea de fier antrenat prin volatilizare sub formă de clorură feroasă va fi minimă.

Din grafic (fig. 4), se desprinde ordinea descreșterii afinităților de formare a clorurilor începînd cu clorura de arsen care se descompune la 727°, a cărei curbă se intrerupe la această temperatură. Urmează apoi curba clorurării argintului care se intrerupe la 200° (curba 7), datorită descompunerii oxidului de argint. În continuare argintul reacționează cu clorura de calciu după ecuația:

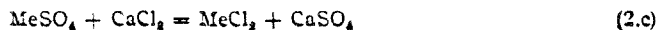


și se înscrie în curba 8 (fig. 4) de la 300 la 1200°.

În ordine descrescătoare reacționează apoi oxidul de plumb, oxidul cupros, cel de zinc și oxidul cupric și apoi oxidul feros.

Lucrîndu-se în apropierea temperaturii de 1200° (cca. 1150°) clorurile metalelor neferoase vor fi separate cu randamente bune, tensiunea vaporilor acestora fiind foarte ridicată în aceste condiții, iar cantitățile de fier volatilizat vor fi minime.

c) Reacția de clorurare dintre sulfați și clorura de calciu va avea loc conform ecuației generale:



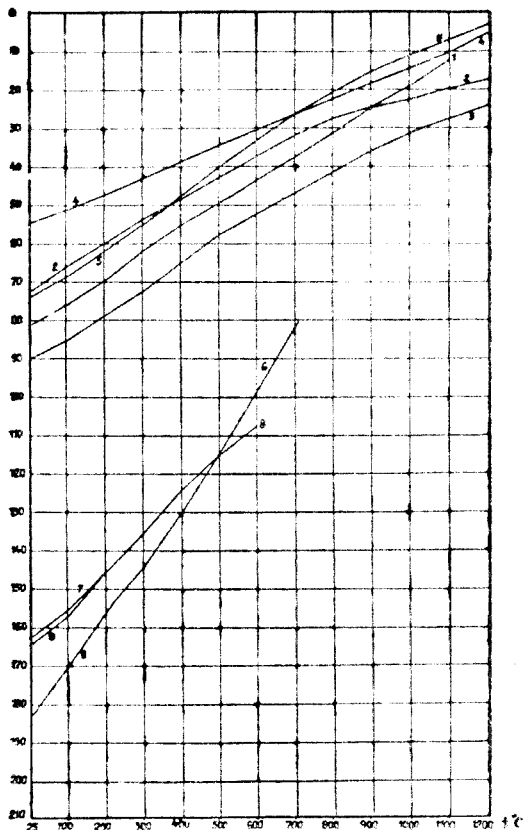
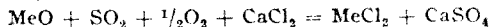


Fig. 4. Curbele variației cu temperatura a potențialului termodinamic izobar pentru reacția :



- 1: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 2: $\text{ZnO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 3: $\text{PbO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 4: $2\text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 5: $\text{FeO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 6: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{CaSO}_4$
- 7: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CaSO}_4$
- 8: $2\text{Ag} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CaSO}_4$
- 9: $2\text{Au} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{AuCl} + \text{CaSO}_4$

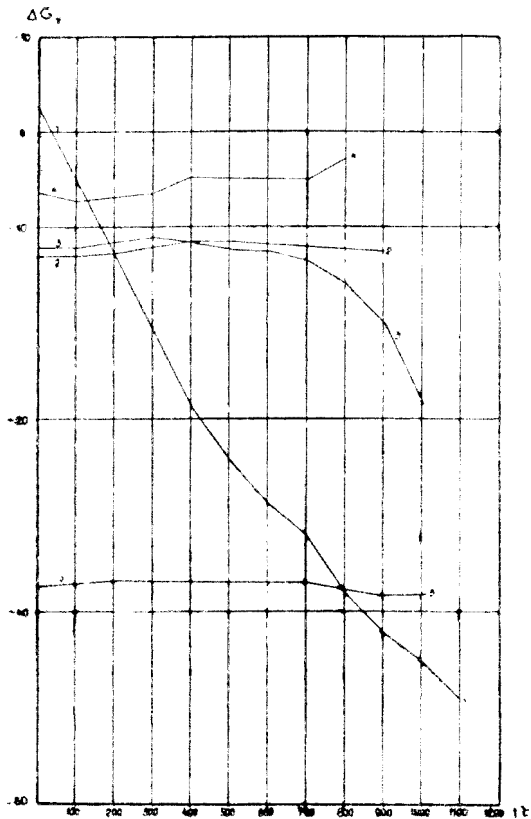
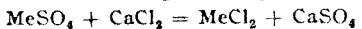


Fig. 5. Curbele variației potențialului termodinamic izobar cu temperatura pentru reacția:



- 1: $2\text{CuSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$
- 2: $\text{PbSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 3: $\text{ZnSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 4: $\text{FeSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 5: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CaSO}_4$

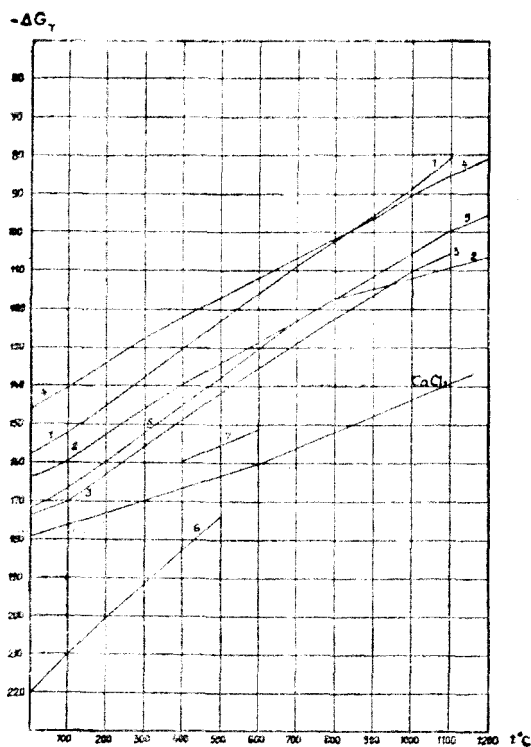
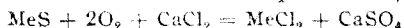


Fig. 6. Curbele variației cu temperatura a potențialului termodinamic izobar pentru reacția:

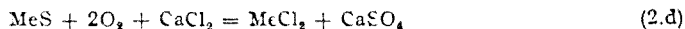


- 1: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 2: $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 3: $\text{PbS} + 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{PbCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 4: $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CaSO}_4$
- 5: $\text{FeS} + 2\text{O}_2 + \text{CaCl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{CaSO}_4$
- 6: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{CaSO}_4$
- 7: $\text{FeS}_2 + 4\text{O}_2 + 2\text{CaCl}_2 = \text{FeCl}_2 + 2\text{CaSO}_4$

Sulfatul de plumb se disociază la peste 1000° .

Se desprinde de aici concluzia că la temperatura de cca 1150° reacția propriu-zisă are loc între oxizii metalici și clorura de calciu conform ecuației (2.b), ca urmare a disocierii termice aproape totale a sulfatilor.

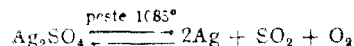
d) Reacția de formare a clorurilor dintre sulfuri și clorura de calciu poate fi luată în considerare intrucit analiza chimică a cenușilor pirotoase indică faptul că cea mai mare parte din sulful rămas se găsește sub formă de sulfuri. Reacția va putea lua icama:



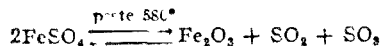
În graficul 6 sînt redade valorile și curbele lui ΔG_T ale reacției dintre sulfuri și clorura de calciu, pe intervalul de temperatură 25° – 1200° . Din acest grafic se desprinde concluzia că acestea decurg energetic și că deci echilibrul reacției este deplasat spre dreapta. În grafic

Echilibrul reacției se va deplasa spre dreapta datorită faptului că stabilitatea sulfatului de calciu este mult mai ridicată decît a sulfatilor metalelor din cenușile pirotoase. Dacă la o temperatură scăzută (cca. 200°) valorile lui ΔG_T se situează în domeniul în care nu au loc reacțiile (peste -10 Kcal/mol), spre temperaturi mai ridicate ΔG_T devine mai negativ. În ordinea descreșterii formării clorurilor (în jurul temperaturii de 1100°) se situează mai întii sulfatul de cupru apoi cel de argint, de zinc și la urmă de plumb. Curba sulfatului de fier se menține în zona în care reacția nu este posibilă sau este puțin probabilă. Și în acest caz fierul se elimină într-o proporție relativ mică. Din grafic (fig. 5) se poate observa că sulfatul de argint reacționează cu clorura de calciu urmînd o curbă aproape paralelă cu axa temperaturilor, ceea ce denotă posibilitatea separării relativ bune a acestui metal (dar prezența sulfatului de argint în cenuși este puțin probabilă sau în orice caz într-o pondere foarte scăzută).

Curbele sulfatilor se intrerup la anumite temperaturi intrucit aceștia suferă un proces de descompunere. Astfel, începînd cu temperatura de 1085° sulfatul de argint se descompune după ecuația:



sulfatul de zinc începe să disocieze termic în oxid de zinc, bioxid de sulf și oxigen la temperatura de 770° , pentru ea la 590° disocieria să fie totală. Sulfatul de fier începe același proces la 580° după ecuația:



s-a trasat curba valorilor lui ΔG_T ale reacției dintre pirită (FeS_2) și clorură de calciu (curba nr. 7) numai între 400° când începe procesul de distrugere a rețelei de cristalizare și 600° când acest proces se consideră încheiat. În continuare reacția are loc după curba 4, adică între sulfura feroasă și clorura de calciu. Curba 5 prezintă valorile lui ΔG_T ale sulfurii de stibiu ce se intrerupe la 1100° datorită descompunerii acesteia.

Concluzii. Analiza termodinamică a reacțiilor de formare a clorurilor metalelor din cenușile piritose utilizând ca agenți de clorurare clorura de sodiu sau clorura de calciu (neluând în discuții alți reactivi de clorurare) ne indică în prima aproximație necesitatea operării în jurul temperaturii de 600° pentru primul agent și 1150° pentru al doilea agent de clorurare.

Sînt posibile reacțiile chimice: de dublu schimb între sulfati și clorura de sodiu sau calciu; între sulfurile metalelor și CaCl_2 (NaCl) în prezența oxigenului (mediu oxidant) sau între oxizi și CaCl_2 (NaCl) în prezența bioxidului de sulf și a oxigenului. În tot intervalul de temperatură studiat nu au loc reacțiile de dublu schimb numai între oxizi și cei doi agenți de clorurare.

(Intrat în redacție la 18 ianuarie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Harst, M. Miksits, E. Krone, P. Germ., **1**, 284, 508 (1966).
2. Kh. A. Kuzmuchin, G. G. Guschina, Tsvet. Metall., **30** (10), 32 (1965).
3. Y. Gerlach, D. Papenfuss, F. Pawlek, R. Reichten, Z. Erzbergbau Metallhüttenw., **21** (1), 9 (1968).
4. A. Moscovici, A. Cornea, Rev. de chimie, **11-12**, 661 (1963).
5. I. D. Reznik, I. I. Zaberezhnyi, V. I. Smola, E. A. Kondakov, P. I. Cherkun, D. I. Mandik, V. S. Sorokina, O. V. Martynov, Tsvetn. Metall., **42** (4), 45 (1969).
6. Akin Yazawa, Mitsuo Kaweda, Nippon Kagyo Kaishi, **81**, 35 (1965).
7. Yasutake Okubo, J. Metals, **20** (3), 63 (1968).
8. A. I. Zyryanov, A. P. Nivin, N. P. Rodaev, Nauch Irkustk Nauch. Issled. Inst. Redk. Metalov, Nr. **13**, 407 (1965).
9. A. C. Orlov, I. N. Piskunov, Zap. Leningrad Gorn. Inst., **42** (3), 102 (1963).
10. J. L. Limpo, J. M. Sisiago, Rev. Met., **1** (1), 5 (1965).
11. W. Stronezak, R. Hierzyk, Rudy Metal Niezelaz, **14** (3), 170 (1969).
12. Oprea Florea, *Troia proceselor metalurgice*, Ed. didactică și pedagogică, 1966, 445.
13. M. H. Tikkanan, E. Vonoristo, Met. Soc. Conf., **24**, 250 (1965).
14. A. J. Zazulin, B. N. Lebedev, Izvest. Akad. Nauk. Kazakh S.S.R., **9**, 80 (1956).
15. Akira Yazawa, Mitsuo Kaweda, Can. Met. Quart., **6** (3), 263 (1967).
16. O. Drigo, C. Dufour-Berte, E. Marino, Met. Italiana, **59** (10), (1967).
17. K. Lippert, H. Kudelka, H. Guenter, A. Roeder, P. Germ., **1**, 809, 153 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПИРИТОВЫХ ЗОЛ

(Резюме)

Авторы провели термодинамический анализ реакций образования хлоридов металлов из пиритовых зол, используя в качестве агентов хлорирования хлористый натрий или хлористый кальций. Вычислены значения изменения изобарного термодинамического потенциала, исходя из химических уравнений хлорирования для соединений элементов Cu, Pb,

Zn, Fe, As, Au, Ag в температурном интервале 22—1200°. На графиках представлены кривые изменения изобарного термодинамического потенциала в зависимости от температуры.

Сделан вывод, что могут иметь место химические реакции двойного обмена между сульфатами и хлористым натрием или хлористым кальцием, между сульфидами металлов и $\text{CaCl}_2(\text{NaCl})$ в присутствии кислорода, или между окисями и $\text{CaCl}_2(\text{NaCl})$ в присутствии сернистого ангидрида и кислорода. Во всем температурном интервале невозможны реакции двойного обмена между окисями и хлоридами кальция или натрия.

ÉTUDE DES PROCESSUS DE CHLORURATION DES CENDRES PYRITEUSES

(Résumé)

Les auteurs de ce travail présentent l'analyse thermodynamique des réactions de formation des chlorures de métaux à partir des cendres pyriteuses, en utilisant comme agents de chloruration le chlorure de sodium ou le chlorure de calcium. On a calculé les valeurs de la variation du potentiel thermodynamique isobare en partant des équations chimiques de chloruration pour les composés des éléments Cu, Pb, Zn, Fe, As, Au, Ag, dans l'intervalle de température 22—1200°. Les graphiques présentent les courbes de la variation du potentiel thermodynamique isobare en fonction de la température.

De cette étude se dégage la conclusion que sont possibles les réactions chimiques de double échange entre sulfates et chlorure de sodium ou chlorure de calcium, entre les sulfures des métaux et $\text{CaCl}_2(\text{NaCl})$ en présence de l'oxygène ou entre des oxydes, et $\text{CaCl}_2(\text{NaCl})$ en présence du bioxyde de soufre et de l'oxygène. Dans tout l'intervalle de température les réactions de double échange, seulement entre des oxydes et les chlorures de calcium ou de sodium, ne sont pas possibles.

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

Hydroperoxidation of phenylcyclohexane with air-oxygen

J. VODNÁR and L. CHIŞU

The experimental results obtained by the hydroperoxidation of phenylcyclohexane at the "liquid/gas interface" [1], using oxygen as hydroperoxidizing agent, were presented in a previous paper of this series [2]. From a comparison of the reactivity of phenylcyclohexane using oxygen as hydroperoxidizing agent, applying the liquid/gas interface method is about 75% higher than that in the classical types of systems.

Phenylcyclohexane hydroperoxide could have technological importance not only as a polymerizing initiator, but also in producing the *Relon* types of synthetic fibres.

Because at present in industry hydrocarbons are usually hydroperoxidized with air-oxygen, the author considered it important to study the hydroperoxidation of phenylcyclohexane with this agent, applying the method of "liquid/gas interface".

On the basis of the experimental data, the kinetics of the process was designed, the maximum reaction rates, the activation energy, enthalpy, entropy and the free activation enthalpy were calculated; the best hydroperoxidizing conditions have also been described.

Apparatus and Procedure. Hydroperoxidation of phenylcyclohexane was made in the laboratory chemical reactor, which was described in the patent of R.S. Romania Nr. 51.928 (1969). The apparatus made the kinetic study of the process possible. Purified air-oxygen has been used as hydroperoxidizing agent.

The phenylcyclohexane used as raw material, was synthesized from benzol and cyclohexene by Friedel-Crafts method [3]. It was purified with concentrated sulphuric acid and a water solution of sodium hydroxide [4]. The quantities of phenylcyclohexane samples subjected to hydroperoxidation, was 25 ml.

Hydroperoxidation is achieved by the procedure described in the third paper of this series [2].

Results and Discussion. The experimental results obtained are illustrated in figures 1-6. In the first series of experiments was compared the efficiency of the "liquid/gas interface" method¹ and that of the classical one (see figure 1). The flow of the air was 7,5 l/h. As initiator of the process, 0,3 moles/l cumene hydroperoxide was used.

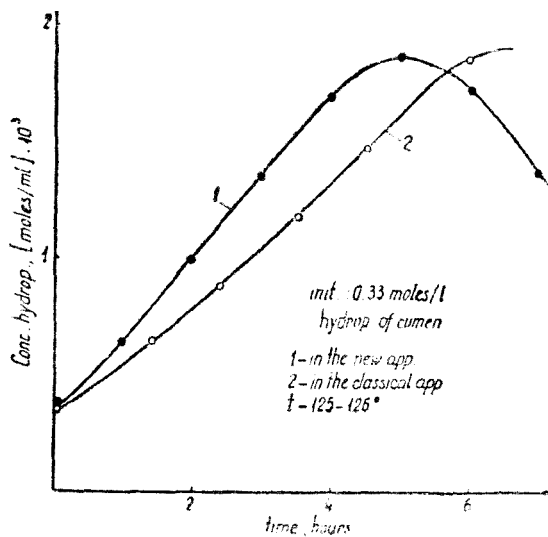


Fig. 1. Hydroperoxidation of phenylcyclohexane by different methods: 1, The method of "liquid/gas interface"; 2, Classical method.

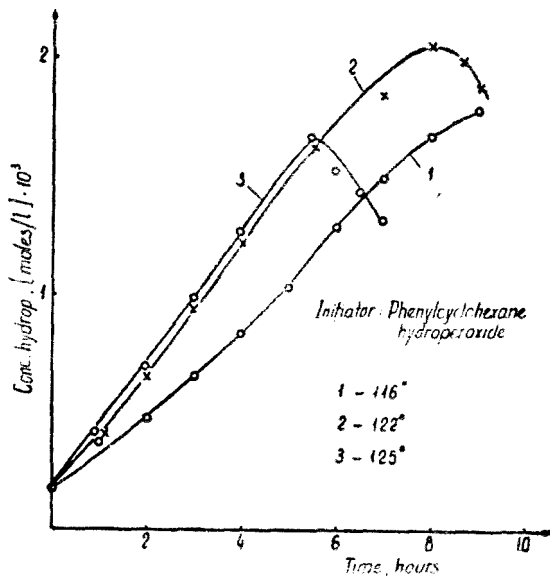


Fig. 2. Dependence between the hydroperoxide content of the sample, on the reaction time, at different temperatures: 1, 116°; 2, 122°; 3, 125°.

It can be observed, that by applying the method of liquid/gas interface, the reaction rate at 125–126° is by 27% higher ($0,342 \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), as compared to the classical one ($0,27 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). These experimental data demonstrate the advantages of the new method not only by using oxygen as hydroperoxidizing agent, but in the case of using air-oxygen, also.

In another series of experiments the parameter studied was the temperature of hydroperoxidation. The flow of air was 7,5 l/h and as initiator phenylcyclohexane hydroperoxide was used in amount of 0,18 moles/l. Figure 2 illustrates the kinetic curves on three temperature values.

We can state that when the temperature is higher than 122°, the reaction rate does not increase suddenly as in the case of using oxygen as hydroperoxidizing agent, alone (without nitrogen). Thus, the value of the reaction rate at 122° is $0,275 \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, and at 125° is nearly the same ($0,262 \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

The influence of cumene hydroperoxide and of phenylcyclohexane hydroperoxide as initiators was observed in the next two experiments (see figure 3); the initiator content of the samples was 0,33 moles/l and the temperature 125–126° in both cases. When using cumene hydroperoxide as initiator (●) the reaction rate is $0,360 \text{ moles} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, while in the presence of phenylcyclohexane hydroperoxide (○), the rate is no higher than $0,285 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

In the last series of experiments, cumene hydroperoxide as initiator was used, working at five temperatures. The initiator content of the samples was $0,33 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. The results are illustrated in figure 4.

It is noticeable that by using cumene hydroperoxide as initiator, the rate of the hydroperoxidation process increases linearly with temperature, between 113 and 125°.

These data show that cumene hydroperoxide is a better initiator of the process than phenylcyclohexane hydroperoxide.

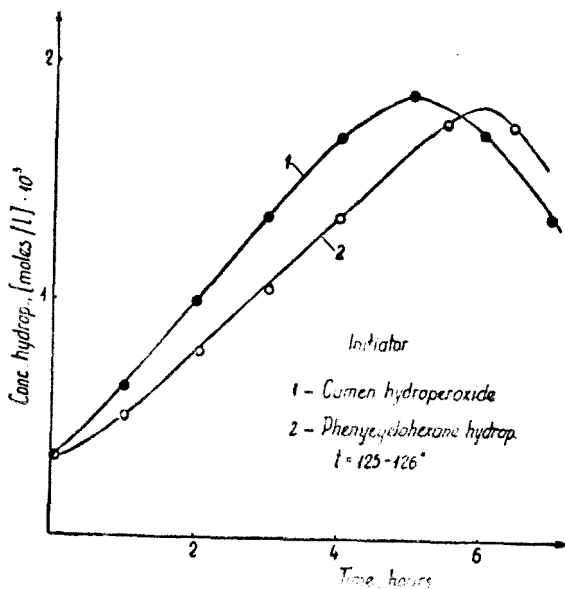


Fig. 3. Dependence between the hydroperoxide content of the sample, on the reaction time, using different initiators, temperature, 125–126°: 1, With cumene hydroperoxide as initiator; 2, With phenylcyclohexane hydroperoxide as initiator.

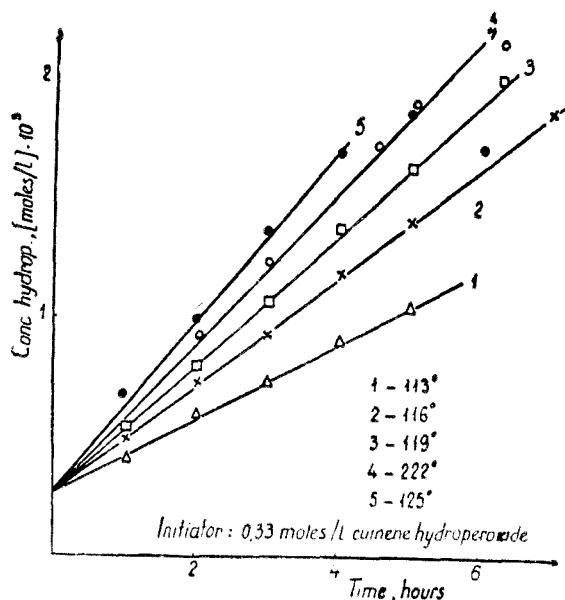


Fig. 4. The kinetic curves obtained by hydroperoxidation of phenylcyclohexane at five temperatures, using cumene hydroperoxide as initiator: 1, 113°; 2, 116°; 3, 119°; 4, 122°; 5, 125°.

On the basis of the experimental results illustrated in figure 4, the kinetics of the process is designed, using the kinetic relation characteristic to zero order reactions.

The "k" values were obtained applying the relations of the idealized lines, which are the following:

$$y_{113^{\circ}} = 0,170 \cdot x + 0,290$$

$$y_{116^{\circ}} = 0,210 \cdot x + 0,330$$

$$y_{119^{\circ}} = 0,270 \cdot x + 0,300$$

$$y_{122^{\circ}} = 0,310 \cdot x + 0,300$$

$$y_{125^{\circ}} = 0,346 \cdot x + 0,340$$

The values of k and $\lg k$ on different temperatures are presented in table I.

Table 1

t°	$1/T \cdot 10^3$	$\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 10^3$	$-\lg k$
113	2,59	0,17	0,7695
116	2,57	0,21	0,6777
119	2,55	0,26	0,5850
122	2,53	0,30	0,5228
125	2,51	0,34	0,4685

The activation energy of the hydroperoxidation process calculated from pairs of $\lg k$ and $1/T$ values (figure 5), corresponding to the two temperature regions (113–119° and 119–125°), is equal to 21,1 and 13,3 kcal/mol.

Some other kinetic constants calculated by means of the graph from figure 6, are presented in the table II.

Table II

The range of the temperature	ΔH^\ddagger , kcal/mole	ΔS^\ddagger , cal/K	ΔG^\ddagger , kcal/mole
113–119°	20,34	–9,89	24,15
119–125°	12,58	–29,69	24,22

Conclusions. Employing the experimental results obtained by hydroperoxidation of phenylcyclohexane with air-oxygen, at the liquid/gas interface, the following conclusions should be drawn:

— the rate of the process is by 27% higher, as compared to the normal types of systems that are used for such reactions;

— the best initiator of the process is cumene hydroperoxide;

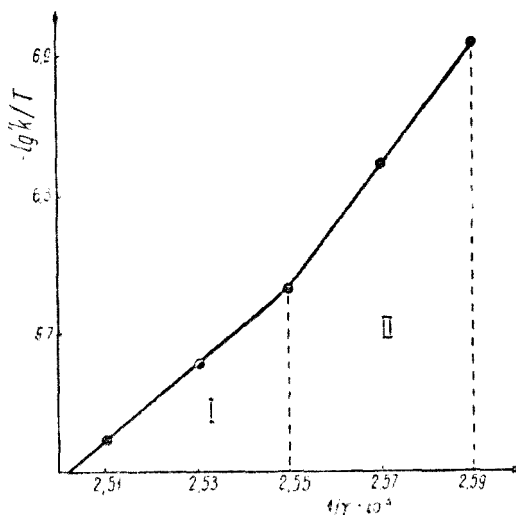
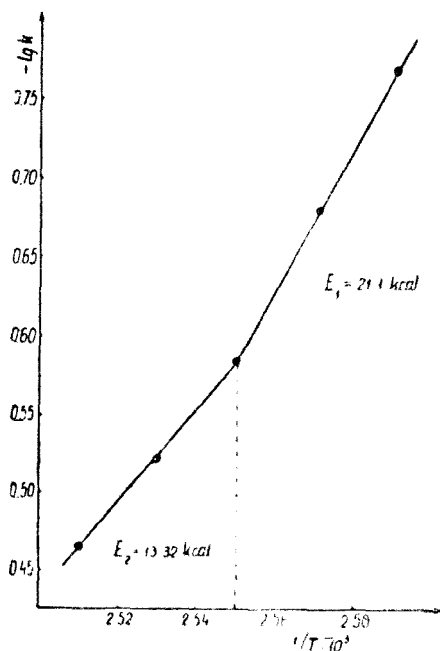


Fig. 5. Dependence between $\lg k$ and $1/T$ values.

Fig. 6. Dependence between the $\lg k/T$ and $1/T$ values.

- the activation energy is 21,1 kcal/mol between 113—119° and 13,3 kcal/mol between 119—125°;
- the temperature of 125° is the best.

(Received February 22, 1972)

REFERENCES

1. I. Vodnăr, Patent of R.S. Romania, Nr. 51.928 (1969).
2. I. Vodnăr, „Lucrările celui de-al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială”, vol. 2, pag. 13/17, București, 1970.
3. D. Bodroux, Annales de Chimie, **11**, 561 (1929).
4. B. A. Redoshkin, V. A. Shushunov and N. I. Kurochkin, Trudy po khim. i khim. tekhnol., **1**, 3 (1960), Gorkij.

HIDROPEROXIDAREA COMBINAȚIILOR ORGANICE ÎN PELICULĂ DE LICHID (VI)

Hidroperoxidarea fenilciclohexanului cu aer

(Rezumat)

În lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute la hidroperoxidarea fenilciclohexanului prin metoda cu interfață gaz/lichid [1, 2], utilizând ca agent de hidroperoxidare aerul, iar drept inițiatori de reacție, hidroperoxizii de cumen și de fenilciclohexan. S-a determinat viteza de hidroperoxidare atât prin metoda clasică cit și prin cea cu interfață gaz/lichid. De asemenea, au fost calculate energia, entalpia și entropia de activare, precum și entalpia liberă de activare.

ГИДРОПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ПЛЁНКЕ (VI)

Гидропероксидирование фенилциклогексана воздухом

(Резюме)

Авторы приводят экспериментальные результаты, полученные при гидропероксидировании фенилциклогексана методом жидкой плёнки [1, 2], используя воздух как агент гидропероксидирования, а в качестве инициаторов реакции — гидроперекиси кумола и фенилциклогексана. Скорость гидропероксидирования была определена как классическим методом, так и методом жидкой плёнки. Вычислены одновременно энергия, энтальпия и энтропия активации, а также свободная энтальпия активации.

CARACTERIZAREA ELECTROZILOR-MEMBRANĂ ION SELECTIVI CERAMICI (III)

Studiul statistic al funcției de electrod, $E-pAg$, a electrodului membrană din Ag_2S

C. LITEANU și I. C. POPESCU

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate câteva caracteristici mai importante ale unui nou electrod-membrană Ag^+ -selectiv [2]. Un loc important între acestea îl ocupă funcția de electrod, $E-pAg$. Referitor la aceasta, se stabilise că potențialul electrodului este afectat de variațiile activității ionilor de Ag^+ , conform ecuației Nernst:

$$E = E_0 + (RT/F) \ln a_{Ag^+} \quad (1)$$

panta dreptei $E-pAg$ atingând valoarea teoretică în proporție de 98% (la 25°C).

Bazați pe aceste rezultate preliminare s-a efectuat un studiu sistematic statistic asupra dependenței $E-pAg$, folosindu-se analiza de regresie și analiza de dispersie, cu scopul de a se aprecia cantitativ natura și gradul corelării $E-pAg$. Cu această ocazie s-a evidențiat posibilitatea definirii și determinării statistice a limitei superioare a domeniului liniar $E-p$ [Ion], valoare considerată uneori echivalentă limitei de detecție a unui electrod-membrană ion-selectiv.

Parte experimentală. Rezultate

Electrodul membrană utilizat este identic cu cel descris anterior [3].

Reactivii folosiți au fost $AgNO_3$ p.a., $FNaCl$ p.a. și agar-agar comercial. Soluțiile de azetat de argint

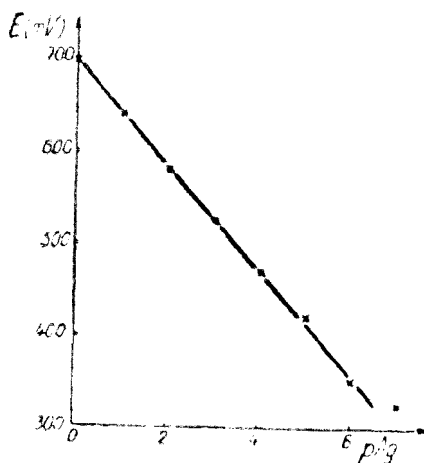
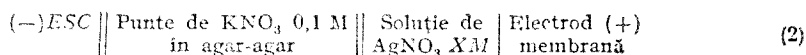


Fig. 1. Funcția de electrod $E(y) - pAg(x)$.

de diverse concentrații cunoscute au fost preparate prin diluare dintr-o soluție standard de AgNO_3 0,1 M obținută prin cântărire.

Concentrația soluțiilor cu $p\text{Ag}$ cuprins între 0–4 a fost verificată prin titrare cu KI (standard primar). Punctul de echivalență a fost localizat folosindu-se doi electrozi de Ag/AgCl aranjați într-un montaj potențiomtric diferențial. Rezultatele acestor determinări au confirmat excelent valorile scutate prin calcul în urma diluării.

Montajul de lucru a fost unul potențiomtric, obișnuit. F.e.m. a celei de lucru :



a fost determinată cu un potențiomtru electronic (RADELKIS OH-102) la valori ale lui $X \in (1-10^{-7} \text{ M})$. Soluția de măsură a fost agitată magnetic. Temperatura de lucru a fost de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Rezultatele a câte 10 măsurători de f.e.m. pentru fiecare valoare $p\text{Ag}$ dată sînt expuse în tabelul 1. Deși precizia citirilor de f.e.m. nu a depășit $\pm 1 \text{ mV}$, totuși în tabel rezultatele măsurătorilor de potențial sînt rediate cu încă o cifră semnificativă după virgulă. Aceasta a fost folosită numai în calcule, fiind obținută din convertirea indicațiilor instrumentului de măsură în valori de potențial.

Tabel 1

$x = p\text{Ag}$	$y = E(\text{mV})$									
1	2									
0	699,6	698,4	698,4	697,2	698,4	698,4	699,6	700,8	696,0	697,2
1	642,0	642,0	640,8	642,0	639,6	640,8	642,0	640,8	640,8	640,8
2	583,2	586,8	580,8	578,4	577,2	585,6	580,8	583,2	582,0	582,0
3	524,4	519,6	522,0	526,8	520,8	523,2	525,6	523,2	524,4	522,0
4	466,8	468,0	469,2	469,2	468,0	469,2	469,2	468,0	469,2	469,2
5	411,6	412,8	408,0	410,4	411,6	411,6	412,8	415,2	411,6	410,4
6	354,0	354,0	357,6	354,0	354,0	354,0	352,8	354,0	355,2	354,0
7	319,2	316,8	314,4	316,8	315,6	318,0	316,8	316,8	316,8	316,8

Reprezentînd grafic media citirilor de f.e.m., pentru o valoare $p\text{Ag}$ dată (y), în funcție de concentrația ionilor de Ag^+ (x) (fig. 1), s-a considerat că punctul corespunzător $p\text{Ag} = 7$ se abate de la dreaptă, fiind astfel eliminat din calcule.

Luînd drept bază de calcul perechile de valori (x , \bar{y}) rămase și utilizînd o schemă de calcul [4] de forma prezentată în tabelul 2, s-a calculat coeficientul de regresie $r_{x\bar{y}}$ cu ajutorul expresiei :

$$r_{x\bar{y}} = \frac{\sum_i^7 x_i \bar{y}_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\left[\sum_i^7 x_i^2 - n \bar{x}^2 \right] \left[\sum_i^7 \bar{y}_i^2 - n \bar{y}^2 \right]}} \quad (3)$$

unde :

– n , reprezintă numărul perechilor de valori $(x\bar{y})$ luate în calcul ;

$$- \bar{x} = (1/n) \sum_i^7 x_i ;$$

$$- \bar{y} = (1/n) \sum_i^7 y_i ;$$

– restul valorilor au semnificația din tabelul 1, respectiv 2. După efectuarea calculelor se obține: $r_{x\bar{y}} = -0,99995$.

Tabel 2

x	\bar{y}	x^2	$x\bar{y}$	\bar{y}^2
0	697,12	0	0	485.976,2944
1	641,16	1	641,16	411.086,1456
2	582,00	4	1.164,00	338.724,0000
3	523,00	9	1.569,00	273.738,2400
4	468,00	16	1.874,40	219.585,9600
5	411,60	25	2.058,00	116.414,5600
6	354,00	36	2.124,00	125.316,0000
Σ 21	3.677,68	91	9.431,16	2.023.841,2000

Cu ajutorul relațiilor :

$$b = r_{x\bar{y}} \cdot (s_{\bar{y}}/s_x) \quad (4)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (5)$$

cunoscînd :

$$s_x^2 = [1/(n-1)] \left[\sum_i^7 x_i^2 - n\bar{x}^2 \right] = 4,667$$

$$s_{\bar{y}}^2 = [1/(n-1)] \left[\sum_i^7 \bar{y}_i^2 - n\bar{y}^2 \right] = 15.275,2$$

s-a calculat ecuația dreptei de regresie ($\bar{y} = a + bx$) găsindu-se :

$$E = 696,4 - 57,0 \cdot pAg \text{ la } 20^\circ C.$$

Gradul de corelare a fost apreciat [5] comparîndu-se dispersia cauzată de o regresie sistematică :

$$s_{\bar{y},s}^2 = (1/f_{r,s}) \cdot r_{x\bar{y}}^2 \cdot s_{\bar{y}}^2 = 15.273,5$$

cu dispersia cauzată de o regresie accidentală:

$$s_{i.a.}^2 = (1/f_{r.a.}) \cdot \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^{10} (y_{ij} - y_{dr.ă})^2 = 5,26$$

relații în care: $f_{r.s.} = f_{r.s.} - f_{r.a.} = (7.10 - 1) - (7.10 - 2) = 1$; $f_{r.s.}$, $f_{r.a.}$ și $f_{r.a.}$ fiind gradele de libertate ale dispersiei de regresie totale, respectiv ale dispersiei de regresie sistematică și accidentală. Deoarece:

$$F = (s_{r.s.}^2 / s_{i.a.}^2) = 2.903,7 \gg F_{\alpha=0,02(1,63)} = 7,00$$

rezultă că regresia (x, \bar{y}) este o regresie înalt semnificativă.

Discuții

Analiza de regresie aplicată dependenței dintre potențialul electrodului membrană Ag^+ -selectiv și concentrația ionilor de Ag^+ din soluția adiacentă electrodului indică existența unei relații liniare $E - p\text{Ag}$. Panta dreptei de regresie atinge valoarea teoretică (în proporție de peste 98%) pentru domeniul de concentrații $1-10^{-6}$ M.

Analiza de dispersie a pus în evidență faptul că gradul de corelare este deosebit de semnificativ. Deci, în domeniul de concentrații explorat ecuația lui Nernst se verifică foarte bine.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că analiza statistică a funcției de electrod oferă rezolvarea sigură a unei importante probleme legate de utilizarea electrozilor-membrană ion-selectivi: determinarea valorii p [Ion], limită superioară a domeniului liniar al funcției electrodice, valoare considerată de unii autori ca identică cu limita de detecție a electrodului.

Într-adevăr, a evalua această valoare revine la a stabili care este ultimul punct (p [Ion], E) care încă nu se abate semnificativ de la dreapta de regresie. Stabilirea sigură a acestuia implică metode statistice diverse [6]. Principiul tuturor constă în a deosebi o valoare dubioasă dintr-un șir de valori date [7]. În prezent se află în curs de elaborare un studiu dedicat aplicării acestei metode.

(Intras în redacție la 20 februarie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. C. Popescu și V. Ciovirnache, *Talanta*, **19**, 985 (1972).
2. C. Liteanu, I. C. Popescu și S. B. Domșa, în curs de brevetare.
3. I. C. Popescu și C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 1635 (1972).
4. B. B. Nalimov, *Primenenie statistiki pri analize vescestva*, Moskva, 1960, cap. 7, §3.
5. G. Mascellani și A. Guzzini, *Chron. Chim.*, **31**, 17 (1971).
6. C. Liteanu și S. Gocan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **14**, 103 (1969).
7. C. Liteanu și S. Gocan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **14**, 29 (1969).

ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМИЧЕСКИХ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (III)

Статистическое исследование электродной функции, $E-pAg$, мембранного электрода из Ag_2S

(Резюме)

На основе результатов строгого эталонирования ранее предложенного и изученного Ag^+ -селективного мембранного электрода, авторы провели статистическое исследование зависимости $E-pAg$. Используя анализ регрессии и дисперсии, авторы установили, что потенциал электрода высокий, будучи соотнесён с концентрацией ионов Ag^+ из раствора, смежного с электродом. Предлагается также статистический метод оценки значения $p[Ион]$ являющегося верхним пределом линейной области электродной функции.

CARACTÉRISATION DES ÉLECTRODES-MEMBRANE ION-SÉLECTIFS CÉRAMIQUES (III)

Etude statistique de la fonction d'électrode, $E-pAg$, de l'électrode-membrane de Ag_2S

(Résumé)

S'appuyant sur les résultats d'un étalonnage rigoureux de l'électrode-membrane Ag^+ -sélectif, envisagé et étudié antérieurement, les auteurs ont effectué une étude statistique de la dépendance $E-pAg$. En recourant à l'analyse de régression et de dispersion, on a constaté que le potentiel de l'électrode est en étroite corrélation avec la concentration des ions de Ag^+ de la solution adjacente à l'électrode. On propose en outre une méthode statistique d'évaluation de la valeur $p[Ион]$ limite supérieure du domaine linéaire de la fonction d'électrode.

IMPEDANCE MEASUREMENTS FOR PRETREATED PALLADIUM ELECTRODE

IOVANCA HAIDUC, I. C. POPESCU and A. DEWALD*

Introduction. The investigation of the behavior of an electrode subjected to sinusoidal variation of potential of small amplitude can furnish useful data about the processes taking place on its surface. Usually such measurements are made by varying only one parameter. The most common variable used is the frequency of the sinusoidal signal [1], but measurements can also be made at constant frequency, by varying the composition of the solution [2, 3] or the mean potential of the electrode.

The measured parameter can be the impedance of the galvanic cell (Z) comprising the electrode investigated, or the admittance of this cell (Y). The selection of one or another of these two variables depends on the way how the equivalent scheme of the circuit corresponding to the electrode is conceived. When it is assumed that the elements of the circuit are connected in series, it is convenient to measure the impedance of galvanic cell [4], whereas for an assumed parallel circuit admittance measurements are used [5, 6].

When the frequency is a variable in the measurements, and the composition of the solution is maintained constant, the electrode impedance can be represented as a vector in so-called complex impedance plane [7]. Thus, if the total impedance Z , and phase displacement angle are known, the impedance components can be determined, namely:

$$\text{— the resistive component} \quad Z_R = R_j Z \sin \varphi \quad (1)$$

$$\text{— the capacitive component} \quad Z_C = R_j Z \cos \varphi \quad (2)$$

By plotting these components in the complex impedance plane, the equivalent scheme corresponding to the electrode investigated can be deduced.

In the present communication we present an attempt to deduce the equivalent scheme for a palladium electrode, pretreated under various conditions.

* Univ. of Timișoara, Department of Chemistry.

Experimental. The impedance of the electrochemical cell containing the pretreated palladium electrode was investigated by using the ellipse method. The Lissajoux figures, corresponding to different experimental conditions, were recorded on a XY recorder, after a previous visualisation on the oscillographe screen.

The total impedance of the cell was determined by measuring the exit tension (U_2) given by the relation:

$$U_2 = K_y \cdot y \quad (3)$$

[where K_y (V/cm) = vertical sensitivity of the XY recorder,
 y (cm) = maximal extension of Lissajoux figures on the verticale]

corresponding to the constant tension supplied E , by the relation:

$$Z_z = \frac{E}{U_2} \quad (4)$$

The phase displacement angle was determined according to the relation

$$\varphi = \arcsin \frac{e'}{e_0} \quad (5)$$

where e' is an ordinate segment limited by the ellipse, and e_0 is the maximal extension of the ellipse on the verticale.

The palladium electrode (a plate of 0,5 cm² surface area) has been polarised with a continuous current source at various potentials: 0.84 V, 1.0 V and 1.47 V (vs. NHE). The source of continuous polarisation current (E_0)

was connected in series with the tone generator (G) (Hawlett-Packard type 2C3 A) which furnished a sinusoidal signal of amplitude E . The exit signal was amplified and visualised on the screen of a Hawlett-Packard oscillograph type 1201 A and then recorded with the aid of an XY 7C04 A recorder. The scheme of the assembly is given in Fig. 1.

The angle was determined by using a tone generator with two outputs; one of

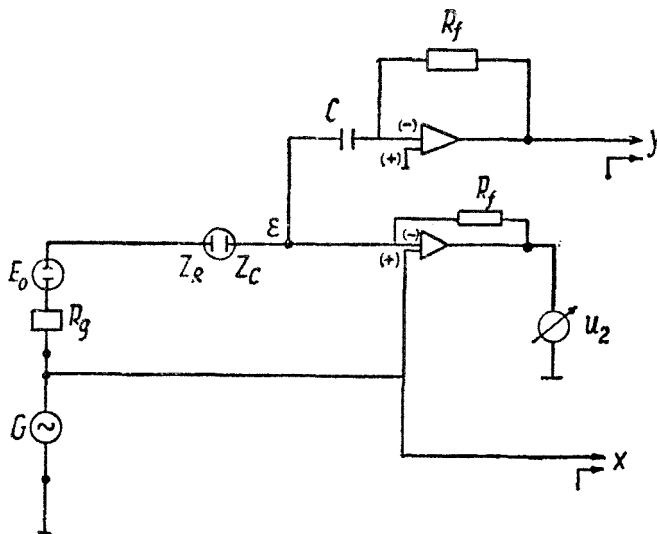


Fig. 1. Block diagram of the working device.

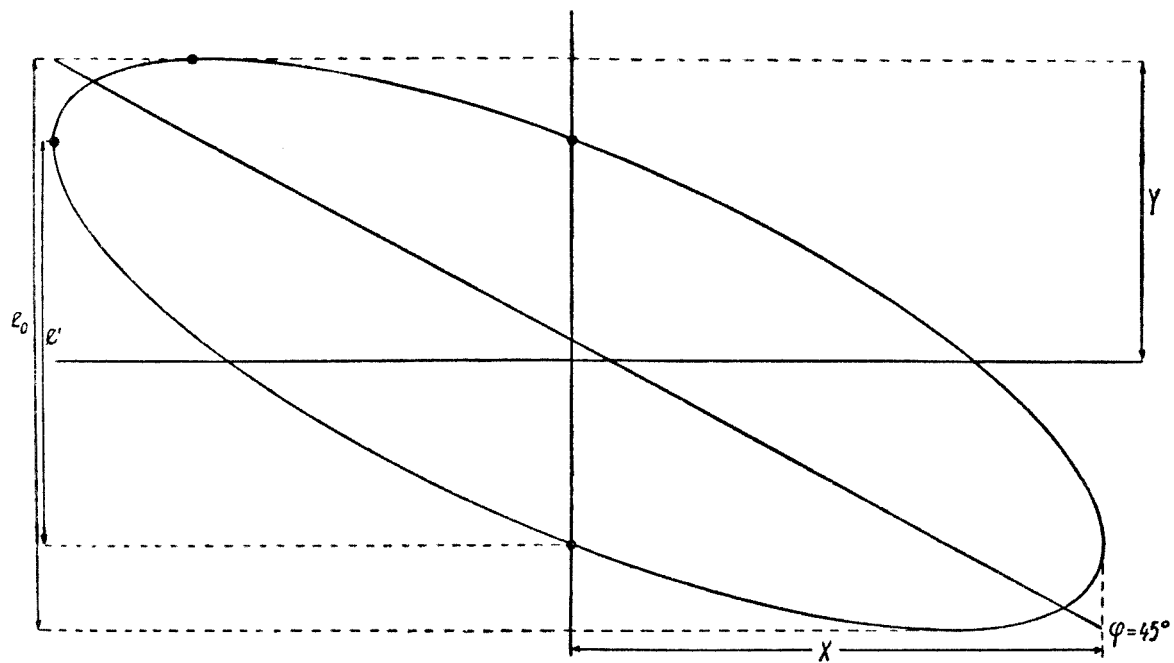


Fig. 2. Pd-anodized electrode at 1.47 V(vs. NHE) in $K_2Cr_2O_7$, 0.1 N Recording Lissajoux figure at $f = 0.3$ Hz.

these furnishes an alternating tension of controlled variable phase. This permits to reduce the Lissajoux figures to a line, which affords the determination of the phase displacement angle (φ). The results are verified by estimating the angle with the aid of relation (5).

Results and discussion. After recording the Lissajoux figures (one of them is given in Fig. 2) for the palladium electrode anodised at various potentials, in different media ($K_2Cr_2O_7$ and $FeSO_4$ solutions) and at different frequencies, the following variables were determined: U_2 -exit tension, φ -phase displacement angle and Z_R and Z_C components of the impedance.

The variation of the total impedance of the electrode (Z) vs. the logarithm of the frequency of the applied sinusoidal signal, is given in Fig. 3; the variation of the phase displacement angle is given in Fig. 4, for an electrode polarised at +1,47 V (NHE) in a 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ solution. By plotting Z_C vs. Z_R in the complex plane of the impedance obtained, for an anodised palladium electrode, figures (hodograph) of the type shown in Fig. 5 result.

The deformation of the circle towards a straight line at low frequencies (50 Hz) shows that the electrode process at these frequencies is diffusion controlled. This plot affords the determination of the activation polarization resistance for the electrode reaction (1) given by the relation

$$\theta = \frac{RT}{n^2 F^2 K_{sh} C_{ox}^\alpha C_{red}^{1-\alpha}} \quad (6)$$

where: K_{sh} is the rate constant of the redox reaction on the electrode surface,

C_{ox} , C_{red} = the concentrations of the oxidizing and reducing agents on the electrode surface

α = transfer coefficient

n , R , T , F = known thermodynamical constants.

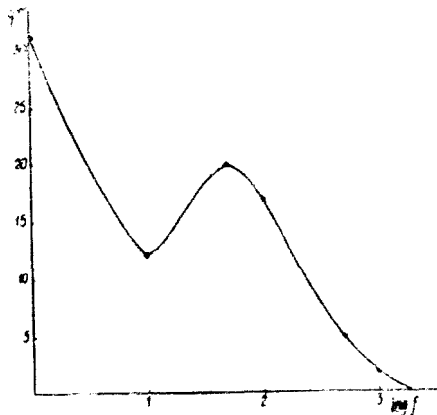


Fig. 3. Fe-anodized electrode at 1.47 V (vs. NHE) in $K_2Cr_2O_7$, 0.1 N, Phase displacement angle variation in dependence of $\log f$.

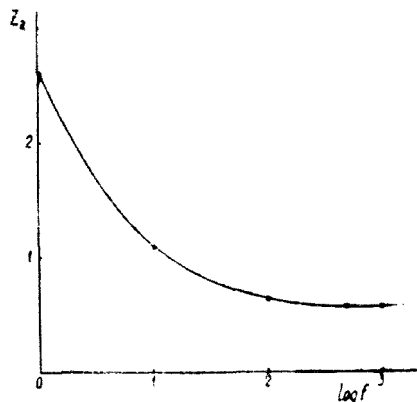


Fig. 4. Pd-anodized electrode at 1.47 V (vs. NHE) in $K_2Cr_2O_7$, 0.1 N, Variation of electrode impedance in dependence of $\log f$.

In order to determine more accurately the value of θ another graphical representation was used, namely Z_R vs. ωZ_C , which gives a straight line, as shown in Fig. 6.

The slope of the straight line, equal to $\theta \cdot c$, gives the frequency according to: $\omega = 1/c\theta$ (c is capacitance of the double layer on the investigated electrode). The point on the line Z_R vs. ωZ_C corresponding to this frequency is placed at equidistant position from $\omega \rightarrow 0$ and $\omega \rightarrow \infty$. Thus localized, the point corresponding to $\omega \rightarrow \infty$ has the ordinate equal to R_Ω (the ohmic resistance of the solution plus the reference electrode), and absciss = $1/c$. The ordinate corresponding to $\omega \rightarrow 0$ gives $R_\Omega + \theta$, which affords the determination of θ since the value of R_Ω is already known.

The table I contains the value of R_Ω and θ for the palladium electrode anodised at different potentials, in a solution in which the dichromate concentration varied between 0.1 and 0.001 N, at constant H_2SO_4 concentration (1 N).

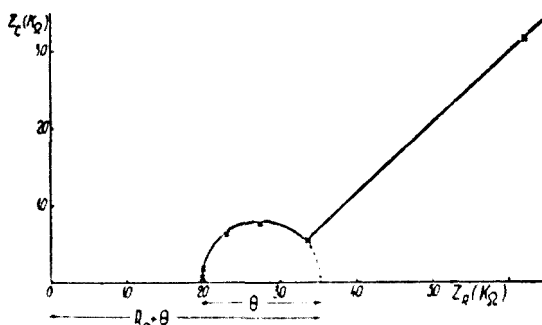


Fig. 5. Pd-anodized electrode at 1.47 V (vs. NHE) in $K_2Cr_2O_7$, 0.1 N. Variation of Z in dependence of Z_R .

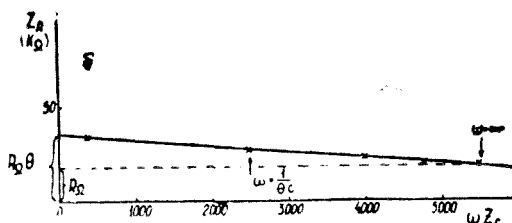


Fig. 6. Pd-anodized electrode at 1.47 V (vs. NHE) in $K_2Cr_2O_7$, 0.1 N. Variation of Z_c in dependence of Z_c .

Table 1

θ and R_Ω values obtained from impedance measurements of palladium anodized electrode

Electrode pretreatment	Solution for pretreatment	Concentration	f_{max} (Hz)	R_Ω (KΩ)	θ (KΩ)	c (nF)
anodic at 0.84 V	K ₂ Cr ₂ O ₇ in H ₂ SO ₄ 1N	10 ⁻³ N	52.5	19.0	16.0	200
		10 ⁻² N	78.6	19.5	17.0	164
		10 ⁻¹ N	69.0	21.0	21.0	150
anodic at 1.0 V	K ₂ Cr ₂ O ₇ in H ₂ SO ₄ 1N	10 ⁻³ N	74.5	20.0	11.0	200
		10 ⁻² N	107.0	19.7	10.3	147
		10 ⁻¹ N	90.0	19.0	13.5	121
anodic at 1.47 V	K ₂ Cr ₂ O ₇ in H ₂ SO ₄ 1N	10 ⁻³ N	44.1	20.0	19.5	185
		10 ⁻² N	53.4	19.5	18.0	164
		10 ⁻¹ N	90.0	26.0	17.0	95

It can be readily observed that the values of θ are smaller for the anodisation at + 1.0 V than for anodisation at + 0.87 or 1.47 V, independently of the concentration of dichromate. The lower value of θ at the anodisation potential of 1.0 V is connected with the corrosion of palladium in acidic medium, according to the equilibrium:



According to the Pourbaix diagram [8], at this potential the electrode is not covered with either palladium oxide or dioxide. When the anodisation is performed at + 0.87 V and + 1.47 V, the electrode surface is covered with palladium oxide and dioxide, respectively. Therefore, the resistance corresponding to the charge transfer reaction increases, and becomes larger than the value obtained for a pretreatment potential of 1.0 V.

The data presented in Table 2 give the results obtained when palladium electrodes was pretreated at various potentials in $FeSO_4$ solutions, of concentrations between 0.1 N and 0.001 N (in the presence of H_2SO_4).

Table 2

θ and R_{Ω} values obtained from impedance measurements of palladium anodized electrode

Electrode pretreatment	Solution for pretreatment	Concentration	f_{max} (Hz)	R_{Ω} ($K\Omega$)	θ ($K\Omega$)	c (nF)
anodic at 0.84 V	$K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 1N	10^{-3} N	66.6	20.0	15.5	158
		10^{-2} N	66.6	15.0	16.0	145
		10^{-1} N	58.8	14.0	17.5	161
anodic at 1.0 V	$K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 1N	10^{-3} N	59.0	17.0	18.5	147
		10^{-2} N	62.5	17.0	15.0	164
		10^{-1} N	69.0	14.5	16.0	149
anodic at 1.47 V	$K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 1N	10^{-3} N	55.5	17.5	20.0	145
		10^{-2} N	51.3	19.5	16.5	177
		10^{-1} N	55.5	14.0	18.5	159

It was found that the value of θ is not influenced by the anodization potential. This is the result of two competitive reactions, involving the formation (by anodization at + 0.87 V and + 1.47 V respectively) and reduction of the oxides on the electrode surfaces. Therefore, the anodized electrode, in $FeSO_4$ solution, does not suffer a significant change of the state of its surface. This explains why in the titration of Fe^{2+} with $Cr_2O_7^{2-}$ or Ce^{4+} the use of pretreated indicating palladium electrodes is not advantageous [9, 10].

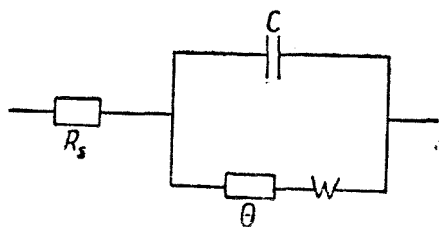


Fig. 7. Equivalent scheme for the pretreated palladium electrode.

The Table 3 contains the values of R_{Ω} and θ for cathodized palladium

Table 3

 θ and R_{Ω} values obtained from impedance measurements of palladium cathodized electrode

Electrode pretreatment	Solution for pretreatment	Concentration	f_{\max} (Hz)	R_{Ω} ($K\Omega$)	θ ($K\Omega$)	c (nF)
cathodic at - 0.6 V	$K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 1N	10^{-2} N	60	19	16	162
cathodic at - 1.2 V	$K_2Cr_2O_7$ in H_2SO_4 1N	10^{-2} N	50	20.5	18	183
cathodic at - 0.6 V	$FeSO_4$ in H_2SO_4 1N	10^{-2} N	74	17	12.5	168
	H_2SO_4 1N	10^{-1} N	80	16	11	181

electrode. The lower values of θ , obtained by cathodization of the palladium electrode in $FeSO_4$ solution, are probably determined by the formation of the Pd-H system. In potassium dichromate medium, somewhat larger values are obtained for θ , probably due to the interaction between hydrogen and dichromate.

The data obtained in the present investigation suggest an equivalent scheme for pretreated palladium electrode as shown in Fig. 7.

(Received February 29, 1972)

REFERENCES

1. J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
2. M. Rehbach, J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 301 (1962).
3. M. Rehbach, J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 535 (1963).
4. J. H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 1092 (1960).
5. R. de Levie, *Electrochim. Acta*, **10**, 395 (1965).
6. R. de Levie, *J. Electroanalyt. Chem.*, **9**, 117 (1965).
7. K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
8. M. J. N. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Ltd. London, 1966, p. 80.
9. C. Liteanu, I. Haiduc, *Talanta*, **19**, 1909 (1972).
10. I. Haiduc, Teză de doctorat, Universitatea Cluj, 1971.

MĂSURĂTORI DE IMPEDANȚĂ PENTRU ELECTRODUL DE PALADIU PRETRATAT

(R e z u m a t)

În lucrare se prezintă o încercare de deducere a schemei echivalente pentru electrodul de paladiu pretratată în diferite condiții.

După înregistrarea figurilor Lissajoux pentru electrodul anodizat și catodizat la diferite potențiale (+ 0,87 V, + 1,0 V și + 1,47 V) în diferite medii ($K_2Cr_2O_7$ și $FeSO_4$), s-a studiat variația impedanței electrocului.

S-a găsit că valorile lui θ (rezistența de polarizare de activare) sunt influențate de potențialul de anodizare, deci depind de starea suprafeței electrocului de paladiu.

ИМПЕДАНСНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОГО
ПАЛЛАДИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

(Резюме)

В работе приведена попытка выведения эквивалентной схемы для палладиевого электрода, предварительно обработанного в различных условиях.

После зарегистрирования фигур Лиссажу для электрода, анодизированного и катодизированного при различных потенциалах (+0,87 в, +1,0 в и +1,77 в) в различных средах ($K_2Cr_2O_7$ и $FeSO_4$) авторы исследовали изменение импеданса электрода.

Установлено, что значения θ (поляризационное сопротивление активации) испытывают влияние потенциала анодизации, следовательно, зависят от состояния поверхности палладиевого электрода.

DETERMINAREA ASCORBIMETRICĂ A MERCURULUI DIN SĂRURILE MERCURICE ȘI A SELENIULUI DIN SELENIȚI

Acad. RALUCA RIPAN și GRIGORE TĂUTU

Metoda ascorbimetrică de determinare a aurului, argintului și bioxidului de plumb, tratată într-o lucrare anterioară [1], a fost extinsă și pentru determinarea mercurului din sărurile mercurice solubile și disociate și a seleniului din seleniți.

Această metodă se bazează pe reducerea de către acidul ascorbic adăugat în exces la sărurile mercurice și seleniți, a Hg (II) la mercur elementar și a Se (IV) la seleniu elementar. Excesul de acid ascorbic este titrat cu bromat, în prezența 2–6 diclorfenol-indofenolului drept indicator redox [2].

Reducerea seleniților cu acid ascorbic a fost studiată de mai mulți autori, studii care au permis elaborarea unor metode gravimetrice [3, 4] și polarografice [5] de determinare a seleniului.

Sărurile mercurice se reduc în mod diferit cu acidul ascorbic în funcție de natura anionului. Cele puțin disociate, cum ar fi clorura mercurică, se reduce la clorură mercurioasă, proprietate utilizată pentru dozarea gravimetrică [6] și volumetrică [7], prin adăug de exces de acid ascorbic care este retitrat cu iodat. De asemenea sărurile mercurice au fost titrate cu acid ascorbic cu indicarea biamprometrică [8], oscilografică [9], și cu wariamin blue [10], a punctului de echivalență.

Pentru accelerarea reacției acidului ascorbic cu seleniții a fost utilizat fosfomolibdatul drept catalizator; în aceste condiții reacția este totală după 20–25 minute.

Determinarea ascorbimetrică a seleniului din seleniți și a mercurului din sărurile mercurice disociate (azotații) este deranjată de anionii și cationii oxidanți, iar în cazul mercurului și de anionii cu care formează săruri puțin disociate, cum ar fi: Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- , CN^- . Nu deranjează determinarea Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} .

Mersul analizelor. *Reactivii utilizați:* Soluție de azetat mercuric 0,05 n, preparată din mercur metalic dizolvat în acid azotic, cu titrul stabilit prin cântărire; soluție de selenit de sodiu 0,05 n, titrul stabilit cu permanganat de potasiu care se adaugă în exces și se titrează cu sare Mohr [11]. Acid clorhidric 6 n (1 : 1), acid azotic conc. p.a., soluție bromat, bromură

de potasiu 0,1 n, soluție acid ascorbic 0,1 n, soluție 1% fosfomolibdat de sodiu, soluție 0,1% de 2-6 diclorfenol-indofenol în apă sau amestec 1:500 cu clorură de sodiu.

Determinarea mercurului. La soluțiile de săruri mercurice disociate și solubile, slab acidulate cu acid azotic, ce conțin 20-70 mg mercur, aduse într-un balon cotat de 100 cm³ se adaugă 25 cm³ soluție 0,1 n acid ascorbic, se aduce la cotă cu apă distilată și se lasă să stea 20-30 minute, timp în care Hg (II) se reduce la mercur elementar ce se depune. Se filtrează apoi pe o hirtie de filtru de porozitate medie o cotă parte de 50 cm³. La această cotă se adaugă 25 cm³ acid clorhidric 6 n și 2-3 picături indicator, 2-6 diclorfenol-indofenol. Se titrează cu bromat de potasiu 0,1 n pînă la virarea indicatorului de la incolor la roșu violet. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabel 1

Nr. crt.	Hg ²⁺ luat	Hg găsit		Eroare față de \bar{X}	Rezultatele calculului statistic
		g	%		
1	0,0306	0,0309	100,98	+0,82	$\bar{X} = 100,16$ $S_{\bar{x}} = 0,17$ $S^2 = 0,29$ $\alpha = 0,95$ $k = 9$ $t_{\alpha} = 2,26$ $A = 100,16 \pm 0,37$
2	0,0306	0,0304	99,35	-0,81	
3	0,0306	0,0306	100,00	0,00	
4	0,0306	0,0309	100,98	+0,82	
5	0,0306	0,0306	100,00	0,00	
6	0,0612	0,0610	99,65	-0,51	
7	0,0612	0,0612	100,00	0,00	
8	0,0612	0,0615	100,50	+0,54	
9	0,0612	0,0615	100,50	+0,54	
10	0,0612	0,0610	99,65	-0,51	

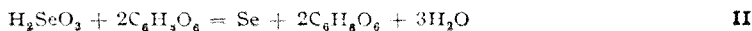
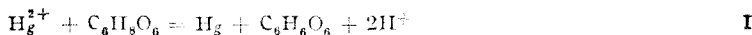
Determinarea seleniului din seleniti. Soluția de selenit ce conține 10-40 mg seleniu se trece într-un balon cotat de 100 cm³. Se adaugă 3-5 picături catalizator fosfomolibdenic, 35 cm³ acid clorhidric 6 n și 25 cm³ acid ascorbic 0,1 n. Se lasă să stea 20-25 minute, timp în care se agit soluția pentru a se aglomera precipitatul. Se aduce la semn cu apă distilată și se filtrează o cotă parte de 50 cm³ pe o hirtie de filtru deasă.

La cota parte filtrată se adaugă 2-3 picături indicator 2-6 diclorfenol-indofenol și se titrează excesul de acid ascorbic cu bromat de potasiu 0,1 n pînă la virarea indicatorului de la incolor la violet persistent. Rezultatele determinărilor sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabel 2

Nr. crt.	Selen luat	Selen găsit		Eroare față de \bar{X}	Rezultatele calculului statistic
		g	%		
1	0,01625	0,01630	100,31	+0,36	$\bar{X} = 99,95$ $S_{\bar{x}} = 0,16$ $S^2 = 0,24$ $\alpha = 0,95$ $k = 9$ $t_{\alpha} = 2,26$ $A = 99,95 \pm 0,36$
2	0,01625	0,01630	100,31	+0,36	
3	0,01625	0,01630	100,31	+0,36	
4	0,01625	0,01610	99,08	-0,87	
5	0,01625	0,01610	99,08	-0,87	
6	0,04063	0,04056	99,83	-0,12	
7	0,04063	0,04081	100,45	+0,50	
8	0,04063	0,04081	100,45	+0,50	
9	0,04063	0,04056	99,83	-0,12	
10	0,04063	0,04056	99,83	-0,12	

Calculul rezultatelor se face după stoichiometria celor două reacții:



Concluzii: Determinarea seleniului din seleniți și a mercurului din sărurile mercurice (azotații) cu exces de acid ascorbic care este retitrat cu bromat în prezența 2-6 diclorfenol-indofenolului se poate face cu o precizie de $\pm 0,37\%$ pentru mercur și $\pm 0,36$ pentru seleniu. Determinarea poate fi făcută în prezența unor cationi stabili din punct de vedere redox cum ar fi; Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pc^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} . Nu poate fi făcută determinarea în prezența cationilor și anionilor oxidanți sau reducători, iar în cazul mercurului împiedică determinarea și anionii ce formează combinații puțin disociate cum sînt Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- , CN^- .

(Intrat în redacție la 15 martie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și G. Tăutu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13** (1), 23 (1968).
2. R. Ripan și G. Tăutu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (1), 17 (1971).
3. A. C. Bataliu, Zhur. Analit. Khim., **15**, 507 (1960).
4. A. Emmerie, Acta brev. neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol., **4**, 141 (1934).
5. V. Simon și V. Grim, Chem. listy, **48**, 1774 (1954).
6. G. Gopala Rao și U. Veereswara Rao, Z. analyt. Chem., **47**, 338 (1955).
7. Suryanarayana Rao, U. Veereswara Rao și G. Gopala Rao, Z. analyt. Chem., **50**, 29 (1956).
8. D. Sing și U. Bhatnagar, Indian J. Chem., **5** (4), 164 (1967).
9. M. Tesy-Vandorffy și L. Erdey, Acta Chim. **60** (1-2), 48 (1969).
10. L. Erdey și K. Buzas, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **8**, 263 (1956).
11. S. Barabas și W. C. Cooper, Anal. Chem., **28**, 129 (1956).

АСКОРБИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ ИЗ РТУТНЫХ СОЛЕЙ И СЕЛЕНА ИЗ СЕЛЕНИТОВ

(Резюме)

Определение ртути из ртутных солей (нитратов) и селена из селенитов с избытком аскорбиновой кислоты, который титруется затем броматом в присутствии 2-6-дихлорфенл-индифенола в качестве редоксного индикатора, можно произвести с точностью $+0,37$ для ртути и $+0,36$ для селена. При восстановлении селенитов используется в качестве катализатора фосфсмолибдат, который приводит к тому, что реакция становится общей через 20 минут. Не мешают определению катионы, устойчивые с редоксной точки зрения: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pc^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} . Нельзя произвести определение селена в присутствии окислительных или восстановительных катионов и анионов. Определению ртути мешает присутствие анионов, образующих мало диссоциированные комплексы с Hg (II).

DÉTERMINATION ASCORBIMÉTRIQUE DU MERCURE DES SELS MERCURIQUES ET DU SÉLÉNIUM DES SÉLÉNITES

(Résumé)

La détermination du mercure des sels mercuriques (azotés) et du sélénium des sélénites avec excès d'acide ascorbique que l'on titre ensuite par le bromate en présence de 2-6 dichlorphénolindophénol comme indicateur redox, peut s'effectuer avec une précision de

$\pm 0,37\%$ pour le mercure et de $\pm 0,36\%$ pour le sélénium. Pour la réduction des sélénites on emploie comme catalyseur le phosphomolybdate qui fait que la réaction est totale après 20 minutes. La détermination des cations stables au point de vue redox Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , ne cause aucune gêne. On ne peut pas déterminer le sélénium en présence des cations et des anions oxydants ou réducteurs. Le dosage du mercure est gêné par la présence des anions qui forment des complexes peu dissociés avec $Hg(II)$.

THIN-LAYER THERMOCHROMATOGRAPHY (III)

Application of temperature gradient to the separation of ethylenediamine (EDA), diethylenetriamine (DETA), triethylenetetramine (TETA) and tetraethylenepentamine (TEPA)

T. HODIŞAN, S. GOCAN and C. LITEANU

Ethylenediamine is a product with multiple industrial utilizations both as final product and as starting material for a whole range of products.

In the synthesis of ethylenediamine starting from dichlorethan and ammonia, one can get in variable proportions, depending on the synthesis conditions, superior amines as: DETA, TETA, TEPA and polyethylenepolyamines.

Due to the numerous practical uses they have, these compounds have been the subject of research in numerous papers, aiming both at the analysis of the products and at the control of their manufacturing process.

On the other hand, due to their structure and their very similar properties, one cannot discuss the problem of a chemical analysis of these amine-mixtures without a previous separation.

Thus in a series of papers [1-7] the possibility of quantitative determination of the individual ethylenediamines is checked through titration with HNO_3 [1], HCl [3, 4], potentiometrically [5-6] and polarographically [7].

Other groups of methods use the capacity of ethylenediamine, ammonia and diethylenetriamine to form coloured complexes with metal ions [8, 9, 11] or organic reagents [10, 12] which allow their colorimetric determination.

A semiquantitative determination of EDA, DETA and TETA mixtures has been performed [13] by distillation of the mixture and measuring the refractive index of the distillation fractions.

The best results — as far as quantitative separation and determination of the polyethylenepolyamines are concerned — were obtained using chromatography in gaseous phase [14-20]. Since the amines are rather polar compounds, for their successful separation the usage of stationary phases of reduced polarity is preferable.

Electrophoresis [21], paper chromatography [22-23] and thin-layer

chromatography [20—24] have been succesful in partial separation of the polyethylenepolyamines. EDA is practically quantitatively separated due to the symmetrical shape of its zone; but DETA and TETA exhibit tails, therefore their quantitative separation is not entirely accomplished yet.

Resuming the literature data, one can realise that the quantitative separation of these amines is very difficult and it was not completely solved yet, through any of the chromatographic techniques in liquid phase on open column (paper or thin-layer).

These conclusions have also been confirmed in our studies using conventional thin-layer chromatographic techniques. The difficulty arising in the separation of this mixture consists actually not in the separation of the ethylenediamine from DETA, TETA and TEPA, but in the separation of the latter ones. Having very similar properties, these amines show the greatest difficulties in separation. However their separation has become possible by using a temperature gradient applied to the thin-layer chromatographic technique.

By means of isothermal paper chromatography one cannot obtain conclusive results especially due to the expansion tendency of the components of the mixture to be separated. The expanding of the zone generated a tail and because of this, the quantitative separation was not possible. By thin-layer chromatography DETA, TETA and TEPA also form tails, but their expansion is smaller, so that the quantitative separation becomes possible.

Experimental part. *Equipment and working technique.* Microcrystalline cellulose (Merck) has been used as carrier and the mixture: n-butanol-acetic acid-water (4:1:1 v/v) as mobile phase. The cellulose paste was obtained by mixing 20 g cellulose with 50 ccm ethylalcohol, added in small portions under continuous stirring (with a magnetic stirrer). Ethyl alcohol has been preferred to water for two reasons:

- it is well-known that layers formed from cellulose suspensions in water don't have the desired thickness which affects very much the reproductibility of R_f values.
- the migration time on cellulose layer with water is much larger than on a layer with alcohol, due to the larger compactity of the latter.

Microcrystalline cellulose layers of 0,3 mm thickness have been expanded with a specially constructed apparatus. Dimension of the plate was 18 × 12 cm. Chromatography was done both in isothermal conditions at 20, 30, 40 and 50°C and also under temperature gradient conditions. Both individual compounds and their mixtures were applied.

A chromatographic chamber was used, having the dimensions of 23 × 20 × 30 cm. On the upper part it has been provided with an electrical resistance system. The temperature was regulated with the help of a contact thermometer and it was controlled with a common one. The lower part of the chamber has been introduced in a metal tank, through which water circulates from a thermostat at 20°C. The distance from the eluent level to the control thermometer was of 18 cm and the distance from the eluent level to the level of the electrical resistances was of 20 cm. The distance from the starting point to the eluent front at the end of the development was of 12 cm. The temperature variation on this portion of the chromatographic chamber can be considered to be linear [25].

The zones have been indentified after developing by using a 0,2% solution of ninhydrin in etyl alcohol and exposed for 5 minutes to the radiation of an infra-red lamp.

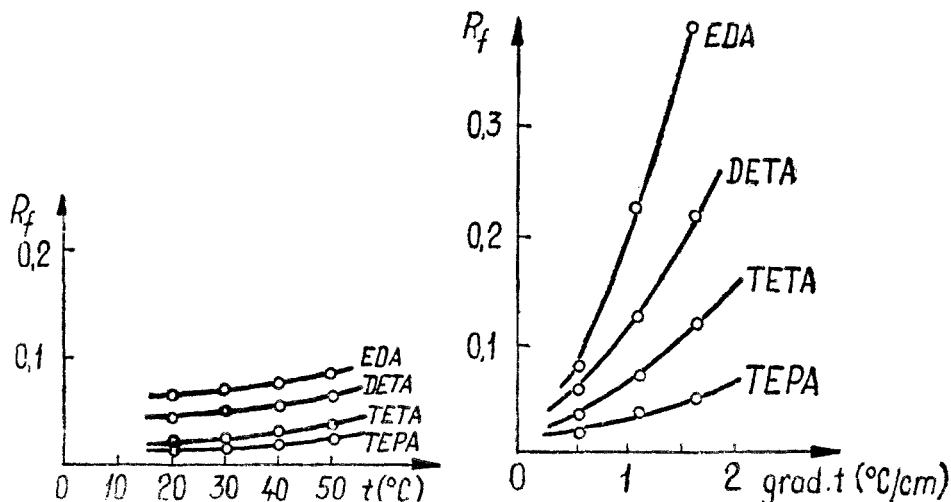


Fig. 1. Temperature dependence of R_f values of the individual components.

Fig. 2. Variation of the R_f values of the amine mixture as function of the temperature gradient.

Results and discussions. Experimental data obtained in isothermal conditions are given in fig. 1. Inspecting this figure one can observe an insignificant variation of R_f values with increasing temperature.

Results obtained with temperature gradient chromatography, are given in fig. 2.

One can observe in fig. 2 that for a temperature gradient of $1.66^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, the following R_f values are obtained: (EDA = 0.39, DETA = 0.22, TETA = 0.12 and TEPA = 0.05) for which the separation of these amines is performed quantitatively. At the same time the difference between the R_f values is observed to increase with increasing temperature gradient.

As shown [26] in paper chromatography and in thin-layer chromatography with temperature gradient the resolution of two components is given by the following equation.

$$(R_s)_{\text{grad. } t} = \frac{L}{4V(H)_{\text{grad. } t}} \cdot \left(\frac{\Delta R_f}{\sqrt{R_f}} \right)_{\text{iso}} \sqrt{\frac{V + \Delta V}{V}}$$

where L stands for the distance between the starting line and the eluent front, H for the equivalent height of the theoretical plate, V for the volume of the eluent which imbibes the column of length L , ΔV for the additional volume of eluent which passes through the column in temperature gradient conditions.

The action of temperature gradient affects all the parameters of the above given equation except of the length of the column. As far as the shape of the chromatographic zones is concerned, this is more compact in temperature gradient, presenting less extended tails than in isothermal conditions. This can be explained [26] by the action of the temperature gradient upon the local non-equilibrium which leads to smaller values of the height of the theoretical plate.

Due to the smaller moving rate of the eluent, the equilibrium of the compound between the two phases is established more rapidly in temperature gradient.

Evidently, in the chromatography with temperature gradient the development time increases, which is equivalent with an "increase" of the actual length of the column [27-28]. The low R_f values of these amines in isothermal conditions allow the migration of the components through the column for a sufficiently long time necessary for the separation without the arrival of the mixture in the front.

In conclusion by using the technique of chromatography with temperature gradient applied on thin-layer, we succeeded in separating a complex mixture of amines.

A further paper will deal with the problem of the quantitative determination of these amines after their previous separation.

(Received March 16, 1972)

REFERENCES

1. R. A. Resnik and J. M. Klotz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5015 (1955).
2. Natalia Bellen and Z. Bellen, *Chem. Analit.*, **5**, 461 (1966); *Chem. Abstr.*, **55**, 13162 d (1966).
3. Natalia Bellen, Z. Bellen and Z. Lada, *Chem. Analit.*, **10**, 1265 (1965); *Chem. Abstr.*, **61**, 14963 a (1966).
4. Z. Bellen, *Chem. Analit.*, **11**, 57 (1966); *Chem. Abstr.*, **61**, 19390 b (1966).
5. Natalia Bellen, Z. Bellen and Z. Lada, *Chem. Analit.*, **10**, 995 (1965); *Chem. Abstr.*, **61**, 14937 c (1966).
6. Z. Bellen, *Chem. Analit.*, **11**, 1011 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 61631 r (1967).
7. Z. Bellen and Irena Kochei, *Chem. Analit.*, **11**, 63 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 19390 c (1966).
8. P. Kuba and T. Banic, *Chem. Zvesti*, **17**, 445 (1963).
9. E. I. Kas'yomenko and I. V. Saborskiĭ, *Tekhn. i Teor. Ispyt. Ispyt. Otmena*, Acad. Nauk Kaz. SSR, *Tr. Rep. Sov. Khim.*, **1962**, 100; *Chem. Abstr.*, **57**, 1242 a (1965).
10. Aleksandra Krynska, *Tr. Cent. Inst. Cdr. Tr.*, **14**, 51 (1969); *Chem. Abstr.*, **71**, 6350 b (1969).
11. H. Gorczyński and Irena Keszy-Dabrowska, *Med. Pracy*, **19**, 374 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 70350 j (1968).
12. J. Zaleski and Barbara Chojnicka, *Reczniki Państwowego Zakładu Hig.*, **16**, 171 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 12257 a (1965).
13. Natalia Bellen, Z. Bellen and Z. Lada, *Chem. Analit.*, **11**, 273 (1966); *Chem. Abstr.*, **65**, 4007 f (1966).
14. A. Andersons and M. V. Shimonskaya, *Akad. Vestis, Kim. Ser.*, **1967**, 685; *Chem. Abstr.*, **68**, 92767 k (1968).
15. A. Andersons, S. Jurels and M. V. Shimonskaya, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, **1969**, 545; *Chem. Abstr.*, **72**, 96437 k (1970).
16. A. Andersons and M. V. Shimonskaya, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, **1969**, 537; *Chem. Abstr.*, **72**, 48250 v (1970).
17. A. Andersons, S. Jurels and M. V. Shimonskaya, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, **1969**, 532; *Chem. Abstr.*, **72**, 31410 v (1970).
18. J. J. Cincotta and R. Feinland, *Arch. Chem.*, **24**, 774 (1962).
19. Al. Ionescu and A. Angheliescu, *Rev. Chem. (Lucr. Sti.)*, **15**, 365 (1964).
20. J. R. Parrish, *J. Chromatog.*, **18**, 535 (1965).

21. E. Herbst, D. L. Keister and R. H. Weaver, Arch. Biochem. Biophys., **75**, 178 (1958); Chem. Abstr., **52**, 12978 d (1958).
22. K. Obruba, J. Gasparic and J. Borecky, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 1493 (1962).
23. J. Borecky, Mikrochim. Acta, **1966**, 279.
24. R. Gnehm, H. U. Reich and P. Guyer, Chimia, **19**, 585 (1965).
25. C. Liteanu and S. Gocan, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 1416.
26. S. Gocan and C. Liteanu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 661 (1972).
27. C. Liteanu and S. Gocan, Talanta, **17**, 1115 (1970).
28. S. Gocan, Cecilia Ciupală-Costeia, T. Hodișan and C. Liteanu, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1069 (1971).

TERMOCROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE (III)

Utilizarea gradientului de temperatură la separarea etilendiaminei (EDA), dietilentriaminei (DETA), trietilentetraminei (TETA) și tetraetilenpentaminei (TEPA)

(Rezumat)

Prin utilizarea cromatografiilor cu gradient de temperatură pe strat subțire s-a separat amestecul EDA, DETA, TETA și TEPA. Ca suport s-a folosit celuloza microcristalină, iar ca eluent amestecul: n-butanol-acid acetic-apă (4:1:1). Separarea acestor amine a fost cantitativă.

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА ТОНКОМ СЛОЕ (III)

Использование температурного градиента при отделении этилендиамина (ЭДА), диэтилен-триамина (ДЭТА), триэтилентетрамина (ТЭТА) и тетраэтиленпентамина (ТЭПА)

(Резюме)

Используя хроматографию с температурным градиентом на тонком слое, авторы отделили смесь: ЭДА, ДЭТА, ТЭТА и ТЭПА. В качестве носителя была использована микрокристаллическая целлюлоза, а в качестве элюента — смесь н-бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:1). Эти амины были отделены количественно.

ACRIDONE (XLV)

Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetil eterul-pirocatechinei

MARIA IONESCU și IONEL HOPĂRTEAN

Prin încercările făcute anterior [1, 2, 3] de sinteză a acridonelor, plecând de la *o*-nitrobenzaldehyde și benzeni substituiți, am arătat că se pot obține polimetoxiacridone asimetric substituie.

Am extins metoda Tănăsescu [4] și asupra reacției dintre 2,4-dinitrobenzaldehydă (2,4-D.N.B.) cu dimetil eterul pirocatechinei (D.M.E.P.). Aplicând tehnica de lucru [1] cu cantități stoichiometrice de acid sulfuric concentrat în mediu de acid acetic glacial, am stabilit că reacția are loc și decurge cu un randament mai bun, la un raport molar 1 : 2 2,4-D.N.B. : D.M.E.P., lăsând amestecul de reacție timp de 6–7 zile la temperatura camerei, la întuneric.

Ca produs principal al reacției de condensare, s-a obținut 6-nitro-2', 3'-dimetoxi-C-fenil antranilul (I). Variația randamentului de reacție în funcție de timp este redată în fig. 1.

Dublarea cantității de acid sulfuric concentrat este defavorabilă formării antranilului (I), randamentul scăzând de la 28,5% la 18% la timpul de reacție de 144 ore.

În continuare am studiat modul de acțiune al altor agenți de condensare, ca acidul fosforic și acidul polifosforic, asupra reacției respective.

În urma unui studiu sistematic, referitor la influența diferiților factori ca: temperatură, timp de reacție, cantitatea de reactanți asupra randamentului în antranilul (I), s-a stabilit

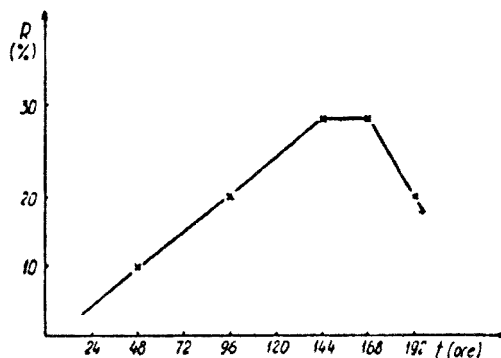


Fig. 1. Variația randamentului de reacție în funcție de timp; 0,5 g 2,4-D.N.B. : 0,64 ml D.M.E.P. + 0,3 ml H_2SO_4 ($d = 1,84$).

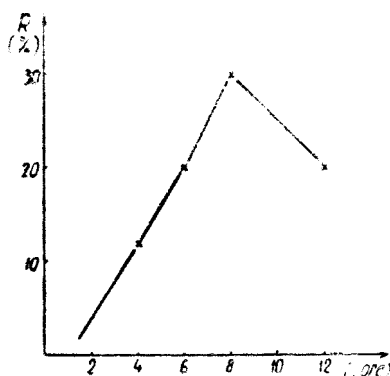


Fig. 2. Variația randamentului de reacție în funcție de timp; 0,5 g 2,4-D.N.B.: D.M.E.P.: 0,64 ml D.M.E.P. + 4 ml H_3PO_4 ($d = 1,70$), la 80° .

(fig. 2) că reacția decurge cu randamente mai bune în prezența acidului fosforic ($d = 1,70$), lucrînd cu un raport molar 1:2 între 2,4-D.N.B.: D.M.E.P., încălzind amestecul de reacție în etuvă, la temperatura de 80° timp de 8 ore.

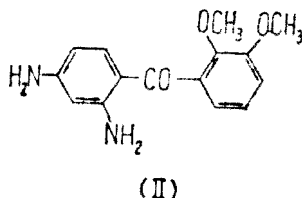
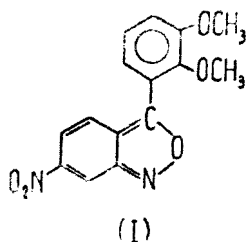
Tabel 1

Agent de condensare ml	Timp de reacție ore	Randament %
H_2SO_4 ($d = 1,84$)	144	28,5
H_3PO_4 ($d = 1,70$)	8	29-30
A.P.F.*	8	25

* A.P.F. = acid polifosforic.

În prezența acidului polifosforic ca agent de condensare reacția decurge în același sens cu formarea antranilului (I). Rezultatele obținute în urma folosirii ca agenți de condensare a acidului sulfuric concentrat, acidului fosforic și acidului polifosforic sînt prezentate în tabloul 1 și se poate afirma că utilizarea acidului fosforic este avantajoasă, deoarece duce la scurtarea timpului de reacție și la o oarecare îmbunătățire a randamentului în antranilul (I).

Ciclul izoxazolic al antranilului (I) se poate deschide pe cale reductivă [3] cu formarea 2,4-diamino-2',3'-dimetoxibenzofenonei (II),



care prin tratare cu clorură de benzoil duce la obținerea unui dibenzoil derivat (III).

Partea experimentală. a) *Condensarea 2,4-dinitro-benzaldehidei cu dimetileterul pirocatochinei în prezența acidului sulfuric.* Într-un balon cu dop rodat se introduce 0,5 g 2,4-D.N.B., 0,64 ml D.M.E.P., 3 ml acid acetic glacial, 0,3 ml acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$), sub agitare continuă. Amestecul de reacție se menține la temperatura camerei și la întuneric 6-7 zile, agitînd cit mai des posibil. Se observă închiderea culorii amestecului de reacție. Apoi peste amestecul de reacție se adaugă 50-60 ml apă sub agitare continuă. Precipitatul se filtrează și se usucă obținîndu-se 1,2-1,4 g produs brut. Produsul brut se tratează la rece sub agitare mecanică de 3 ori cu cite 30 ml benzen, apoi cu eter. Substanța solidă rămasă

se reia cu cloroform, se filtrează și se adaugă eter, când precipită o substanță de culoare închisă, care se filtrează. Soluția se aduce la sec, când se obține o substanță de culoare roșie, care se recrystalizează sub formă aciculară din acid acetic glacial p.t. 206–7° (I).

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)	calculat	C 59,99	H 4,02	N 9,33
	găsit	C 60,15	H 4,20	N 9,46

b) *Condensarea 2,4-dinitrobenzalhidei cu dimetileterul pirocatechinei în prezența acidului fosforic.* Se introduce într-un vas conic cu dop rotat 0,5 g 2,4-D.N.B., 0,64 ml D.M.E.P., 5 ml acid acetic glacial, 4 ml acid fosforic ($d = 1,70$). Amestecul de reacție se încălzește la temperatura de 80° timp de 8 ore în etuvă. Se observă închiderea culorii amestecului de reacție. După terminarea reacției peste amestecul răcit se adaugă sub agitare continuă 100 ml apă, când se separă un strat uleios. Soluția apoasă se decantează și se spală de mai multe ori cu apă pentru a îndepărta excesul de acid fosforic. Substanța obținută se separă și se prelucerează în continuare ca la punctul a). Final se obține o substanță aciculară de culoare roșie din acid acetic glacial, p.t. 206–7° identică cu antranilul (I) (proba amestecului i.t. dă depresiune).

c) *Condensarea 2,4-dinitrobenzalhidei cu dimetileterul pirocatechinei în prezența acidului polifosforic.* Se păstrează raportul molar 1:2 între 2,4-D.N.B. și D.M.E.P.

În sinteză se iau aceleași cantități de 2,4-D.N.B. și D.M.E.P. ca și la punctul b), la care se adaugă 4 g acid polifosforic [5] (care conține 85% P_2O_5). Amestecul de reacție se încălzește la 80° în etuvă, menținându-l la această temperatură 8 ore. După terminarea reacției, peste amestecul de reacție răcit se introduce 150–200 ml apă sub agitare continuă, când precipită o substanță de culoare închisă.

Precipitatul se filtrează, usucă, mojarază și se spală cu multă apă, pentru a îndepărta excesul de A.P.F. Substanța separată se prelucerează în continuare ca la punctele a) și b).

Produsul de reacție se poate prelucra și în felul următor:

Substanța separată după îndepărtarea A.P.F. se antrenează cu vapori de apă pentru a îndepărta D.M.E.P. nereacționat, apoi se refluxează cu 2×50 ml benzină (p.f. 76–100°) pentru îndepărtarea 2,4-D.N.B. nereacționate. Substanța care rămâne se macerează cu eter, cluția eterică se filtrează, rezidual se reia cu cloroform la care se adaugă eter, se filtrează, se aduce la sec, iar substanța obținută se recrystalizează de mai multe ori din acid acetic glacial, de unde depun cristale aciculare de culoare roșie, p.t. 206–7° (I).

$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)	calculat	C 59,99	H 4,02	N 9,33
	găsit	C 60,20	H 4,25	N 9,48

2,4-Diamino-2',3'-dimetoxibenzofenona (II). 0,2 g Antranil (I) se solvă la cald în 10 ml etanol 93%, se adaugă 0,2 g clorură de calciu cristalizată, 15 ml apă distilată fierbinte, se refluxează 5 minute și se adaugă 2,5 g pulbere de zinc. Amestecul de reacție se refluxează 4 ore sub agitare mecanică. Soluția caldă se filtrează, iar la răcire depune o substanță incoloră, care se recrystalizează din etanol apos, p.t. 185–6°.

În balonul de reacție rezidual se refluxează încă de 2 ori cu câte 5 ml de etanol 96%, când se mai obține o cantitate mică de substanță.

$C_{15}H_{16}N_2O_3$ (272,3)	calculat	C 66,16	H 5,92	N 10,28
	găsit	C 66,25	H 6,20	N 10,49

2,4-Dibenzilamino-2, 3-dimetoxibenzofenona (III). Se suspendă 0,1 g benzofenonă (II) în 20 ml hidroxid de sodiu 19%, se adaugă 0,3 ml clorură de benzoil sub agitare continuă. Se continuă agitarea încă 3 ore. Se obține un produs solid: după decantarea soluției, se refluxează de 2 ori cu 30 ml apă. Substanța obținută după filtrare și uscare se recrystalizează din etanol apos, p.t. 113–114°.

$C_{29}H_{24}N_2O_5$ (480,5)	calculat	C 72,49	H 5,03	N 5,82
	găsit	C 72,18	H 5,25	N 6,01

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 77 (1970).
2. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (2), 67 (1970).
3. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (1), 117 (1971).
4. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, (4) **39**, 1443 (1926).
5. I. Tănăsescu, M. Ionescu, I. Goia, H. Mantsch, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 698.

АКРИДОНЫ (XLV)

Конденсация 2,4-динитро-бензальдегида с диметилэфиром пирокатехина

(Резюме)

Приводится реакция конденсации между 2,4-динитро-бензальдегидом и диметилэфиром пирокатехина.

Обсуждается влияние реакционной среды: серная, фосфорная и полифосфорная кислоты. В качестве основного продукта реакции конденсации между 2,4-динитро-бензальдегидом и диметилэфиром пирокатехина получен 6-нитро-2',3'-диметокси-С-фенилантракил (I).

Изоксазолное кольцо антракила (I) было открыто восстановительно с получением бензофенона (II), который путём обработки бензоилсвям хлоридом привёл к сращиванию дибензоилпроизводного (III).

ACRIDONES (XLV)

Condensation du 2,4-dinitro-benzaldéhyde avec le diméthyléther de la pyrocatechine

(Résumé)

Les auteurs discutent de l'influence du milieu de réaction — acide sulfurique, acide phosphorique et acide polyphosphorique — sur la condensation en question. Comme produit principal de la réaction de condensation entre 2,4-dinitro-benzaldéhyde et le diméthyléther de la pyrocatechine, on a obtenu le 6-nitro-2',3'-dimétoxy-C-phénylanthranyle (I).

Le cycle isoxazolique de l'antranyle (I) a été ouvert par réduction avec obtention de la benzophénone (II) qui, par traitement au chlorure de benzoyle, a abouti à la formation du dibenzoyle-dérivé (III).

TERMOCROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE (IV)

Utilizarea gradientului de temperatură la separarea unor aminoacizi

T. HODIȘAN și C. LITEANU

Separarea unor amino-acizi prin tehnica cromatografică pe strat subțire prezintă unele dificultăți. În literatura de specialitate sînt descrise cîteva tehnici care facilitează separarea aminoacizilor greu de realizat prin cromatografia convențională. Astfel, B r e n n e r și N i e d e r w i e s e r [1] propun un sistem de cromatografiere orizontală continuă, care constă în aceea că una dintre extremitățile plăcii este alimentată cu dizolvantul de dezvoltare, în timp ce partea diametral opusă este astfel aranjată încît eluentul să se poată evapora, pe măsură ce ajunge în zona respectivă. Autorii arată că în felul acesta este posibilă separarea unor compuși cu valori R_f apropiate.

De L a L l o s a și c o l a b. [2] propun o tehnică asemănătoare care constă în aplicarea, la partea superioară a plăcii cromatografice, a unei benzi de hîrtie cromatografică al cărei capăt este scos cîteva centimetri înafara camerei. Migrarea eluentului pe placa cromatografică are loc ascendent.

Prin aceste tehnici se realizează trecerea unui volum suplimentar de eluent, ceea ce echivalează cu o lungime suplimentară a coloanei.

Acțiunea gradientului de temperatură este mai complexă, deoarece, pe lîngă realizarea unui volum suplimentar de eluent, simultan apare și un proces de dezomogenizare a eluentului, precum și efectul temperaturii. Acest lucru va duce la modificarea coeficienților de repartiție ai componenților amestecului de separat și respectiv a selectivității acestora [3].

Partea experimentală. Plăcile cromatografice au fost preparate prin amestecarea a 20 g celuloză microcristalină (Merck) cu 50 cm³ alcool etilic p.a. timp de 20 minute. Această pastă a fost apoi întinsă cu un aparat de construcție proprie pe plăci de sticlă, iar grosimea straturilor a fost de 0,3 mm. Pentru a compara efectul gradientului de temperatură cu simpla creștere a temperaturii, s-au efectuat dezvoltări și în condiții izoterme.

Dezvoltările în condiții izoterme s-au efectuat pe plăci înguste de 3,5 × 15 cm, în eprubete prevăzute cu pereți dubli, prin care circulă apă de la un termostat. Distanța între start și front a fost în toate cazurile de 10 cm. Ca eluent s-a folosit faza organică a amestecului: n-butanol-acid acetic-apă (40 : 10 : 50 v/v). Pentru a se evita formarea spoturilor duble,

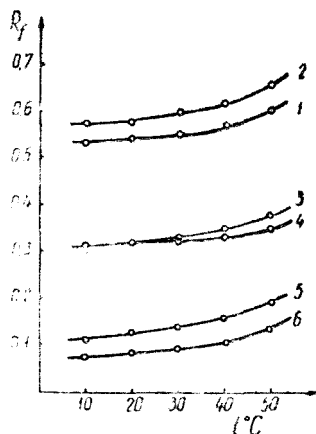


Fig. 1. Variația valorilor R_f cu temperatura, pentru compozentii individuali: 1. fenilalanină; 2. leucină; 3. alanină; 4. acid glutamic; 5. arginină; 6. cistină.

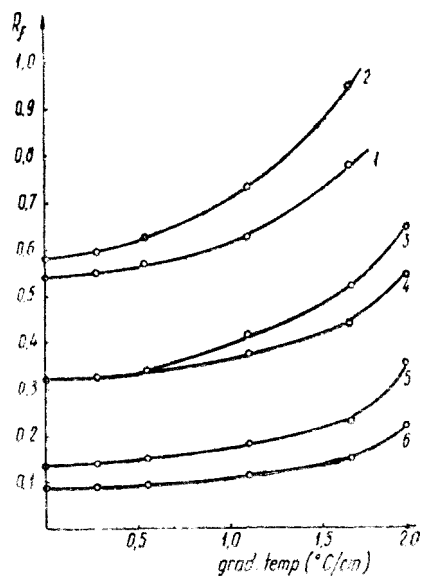


Fig. 2. Variația valorilor R_f a amestecului de amino-acizi cu gradientul de temperatură.

pe care unii aminoacizi au tendința să le formeze, este necesar tratamentul prealabil al plăcilor, fie cu sistemul de dezvoltare, fie cu o soluție de acid acetic 20% în metanol.

Un mijloc mai eficient pentru evitarea formării spoturilor duble și care s-a folosit și în prezenta lucrare este echilibrarea plăcii, pe care au fost aplicați compozenții amestecului timp de 1-2 ore în camera cromatografică cu vaporii sistemului de dezvoltare.

S-a studiat în condiții izoterme amestecul de aminoacizi: leucină, fenilalanină, alanină, acid glutamic, arginină și cistină în soluții 0,95 m. Toate soluțiile au fost făcute în apă, cu excepția soluției de cistină, care, nefiind solubilă în apă, s-a preparat prin dizolvare în alcool izo-propilic 10%. Pentru identificarea zonelor s-a folosit o soluție 0,2% ninhidrină în alcool etilic p.a.

Rezultatele obținute în condiții izoterme sînt redată în fig. 1.

Din fig. 1 se constată că diferențele între valorile R_f pentru perechile de amino-acizi studiate sînt insuficiente pentru ca separarea lor să fie posibilă. Se menționează că sistemul arginină-cistină prezintă ozi și în consecință separarea lor devine cantitativă la diferențe mult mai mari între valorile R_f .

După efectuarea dezvoltărilor izoterme (10-50°C) s-a făcut o nouă dezvoltare la 20°C în același eluent. Diferențele valorilor R_f obținute sînt în cadrul erorilor experimentale ($\pm 0,02$).

Dezvoltările în gradient de temperatură s-au efectuat în condiții de lucru identice cu cele izoterme, iar rezultatele obținute sînt redată în fig. 2.

Din fig. 2, precum și din analiza plăcilor cromatografice, se constată că la gradientul de temperatură de 1,66°C/cm se obține o separare rotă; pentru perechile: leucină + fenilalanină și alanină + cistină a fost necesară utilizarea unui gradient mai ridicat (1,85°C/cm).

Pentru a dovedi acțiunea complexă a gradientului de temperatură în procesul de separare, s-a efectuat o dezvoltare în condiții izoterme (2)°C, avînd aceeași durată de dezvoltare (7 ore) ca la separarea în gradient de temperatură (1,63°C/cm). În acest timp, la gradientul de

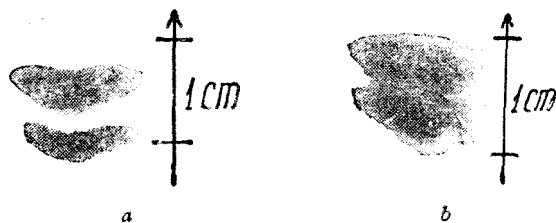


Fig. 3. a) Amestecul de alanină-acid glutamic supus separării în condiții izoterme, timp de 7 ore. b) Același amestec de amino-acizi în gradient de temperatură ($\text{grad.t} = 1,95^\circ\text{C/cm}$), avînd aceeași durată de dezvoltare (7 ore).

$1,66^\circ\text{C/cm}$ eluentul a migrat pe o distanță de 10 cm (măsurată de la start la front), iar în condiții izoterme, pe o distanță de 18 cm. Cu toate că în condiții izoterme coloana a fost cu $\Delta h = 8$ cm mai lungă decît în gradient, separarea amestecului de alanină + acid glutamic n-a avut loc, sesizîndu-se doar un început de separare. Acest lucru este ilustrat în fig. 3.

Acest fapt dovedește că, pe lîngă efectul volumului suplimentar de eluent ΔV , care trece prin coloană, la procesul de separare contribuie și dezomogenizarea eluentului, precum și temperatura.

(Intrat în redacție la 29 martie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Brenner și A. Niederwieser, *Experientia*, **16**, 378 (1960).
2. P. De La Llosa, C. Tertrin și M. Jutisz, *J. Chromatog.*, **14**, 136 (1964).
3. S. Gocan și C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 661 (1972).

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ НА ТОНКОМ СЛОЕ (IV)

Использование температурного градиента при отделении некоторых аминокислот

(Резюме)

Используя хроматографию с температурным градиентом на тонком слое, авторы отделили следующие смеси аминокислот: а) фенилаланин-лейцин; б) аланин-глутаминовая кислота и в) аргинин-цистин. В качестве носителя использовалась микрокристаллическая целлюлоза, а в качестве элюента — смесь: *n*-бутанол-уксусная кислота-вода (4 : 1 : 5 мл/мл). Эти аминокислоты были отделены количественно.

THEMOCROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (IV)

Utilisation du gradient de température pour la séparation d'acides-amino

(Résumé)

En utilisant la chromatographie à gradient de température sur couche mince, on a séparé les mélanges d'acides-amino suivants: а) phénylalanine-leucine; б) alanine-acide glutamique; в) arginine-cistine. Pour support, on a employé la cellulose microcristalline et, pour éluent, le mélange: *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5 v/v). La séparation de ces acides-amino a été quantitative.

TITRAREA ALUMINIULUI CU EDTA ÎN PREZENȚĂ DE CROM(III)

IOAN AL. CRIȘAN și ELENA MARIA PICĂ PIRĂU

Determinarea aluminiului în prezența altor cationi este influențată de multe ori fie datorită interferenței ionilor străini în reacția de titrare, fie datorită modului de lucru și ordinii de adăugare a reactivilor. Din această cauză este util a verifica statistic diferitele condiții de lucru și a vedea în ce măsură deranjează ionii străini determinarea componentului urmărit.

Întrucît în studiile anterioare s-a constatat că în anumite condiții se pot determina Al^{3+} și Cr^{3+} prin titrare succesivă cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic, notată prescurtat $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ sau EDTA, de masă molară 372,25) [1-4], iar ulterior s-a constatat că determinarea Cr^{3+} prin retitrarea excesului de complexon III este mult influențată de ordinea de adăugare a reactivilor [5], în timp ce determinarea aluminiului nu este influențată de această ordine [6], s-a reluat și studiul determinării Al^{3+} în prezență de Cr^{3+} . În cele de mai jos se prezintă rezultatele obținute.

Mod de lucru. La soluția care conține cantități crescînde de Al^{3+} , cuprinse între 1,5-8,7 mg Al^{3+} /probă se adăugă o anumită cantitate de Cr^{3+} , caracterizată pentru o serie de titrări. În continuare se adăugă un exces de 20,00 cm³ soluție de EDTA de titru $T = 7,2243$ mg $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O/cm^3$ și 20 cm³ soluție de acetat de sodiu 2% (adusă la pH = 4-5 cu acid acetic glacial). Se titreză apoi excesul de EDTA cu o soluție de $FeCl_3$ aproximativ 0,2 M, în prezență de 1 cm³ soluție 5% de acid sulfosalicilic, pînă la virajul culorii de la galben-verzui la roșu-portocaliu. Pentru determinarea Cr^{3+} se mai adăugă un exces de 20,00 cm³ soluție de EDTA, se fierbe și se retitreză excesul cu aceeași soluție de $FeCl_3$ pînă la virajul culorii de la violet la roșu. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Cu ajutorul valorilor date mai sus pentru masa molară a EDTA și a titrului soluției de EDTA, precum și al masei atomice a aluminiului 26,97, s-a calculat funcția teoretică de titrare [7-9]:

$$C_i = 0,52362 \cdot V_i \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (1)$$

iar din datele tabelului 1 s-au calculat funcțiile practice de titrare și abaterea medii pătratice de selecție:

— pentru 3,1974 mg Cr^{3+} prezent în fiecare probă:

$$\bar{C}_i = -0,0024390 + 0,52891 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (2)$$

$$s = 0,0043227 \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (3)$$

Tabel 1

\bar{C}_i mg Al ³⁺ /pro- bă	\bar{V}_i cm ³ soluție de EDTA folosiți pentru titrarea Al ³⁺ în prezență de								
	0,0000	3,1974	5,3289	7,4605	9,5921	11,7237	13,8553	15,9869	18,1384
	mg Cr ³⁺ /probă								
1,5351	3,196	2,900	2,909	2,898	2,896	2,900	2,903	2,898	2,900
2,5585	4,495	4,790	4,792	4,797	4,794	4,794	4,792	4,790	4,796
3,5818	6,935	6,807	6,831	6,823	6,827	6,827	6,824	6,833	6,829
4,6061	8,935	8,714	8,624	8,628	8,618	8,623	8,627	8,627	8,623
5,6286	10,643	10,663	10,653	10,636	10,645	10,655	10,649	10,651	10,651
6,6510	12,688	12,510	12,538	12,534	12,536	12,543	12,536	12,540	12,534
7,6754	14,493	14,536	14,543	14,545	14,539	14,541	14,541	14,541	14,545
8,6987	16,168	16,440	16,366	16,371	16,369	16,365	16,362	16,369	16,365

Fiecare volum de soluție de EDTA reprezintă media a cîte patru titrări efectuate în aceleași condiții.

Tabel 2

\bar{C}_i mg Cr ³⁺ /pro- bă	\bar{V}_i cm ³ sol. de EDTA folosiți pentru titrarea Cr ³⁺ după titrarea a cîte								V_i cm ³ EDTA (mediu)
	1,5351	2,5585	3,5818	4,6061	5,6286	6,6510	7,6754	8,6987	
	mg Al ³⁺ /probă								
3,1974	2,928	2,934	2,932	2,937	2,928	2,926	2,930	2,934	2,931
5,3289	4,728	4,724	4,721	4,725	4,728	4,730	4,725	4,728	4,726
7,4605	6,806	6,801	6,810	6,799	6,803	6,807	6,801	6,806	6,804
9,5921	8,601	8,603	8,599	8,597	8,601	8,594	8,597	8,601	8,599
11,7237	10,418	10,415	10,420	10,422	10,418	10,415	10,420	10,418	10,419
13,8553	12,137	12,141	12,138	12,134	12,137	12,141	12,143	12,141	12,139
15,9869	14,096	14,095	14,100	14,086	14,103	14,095	14,096	14,099	14,096
18,1384	16,159	16,157	16,161	16,164	16,155	16,159	16,157	16,159	16,158

Fiecare volum de soluție de EDTA reprezintă media a cîte patru titrări efectuate în aceleași condiții.

— pentru 5,3289 mg Cr³⁺ prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = -0,001472 + 0,530087 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (4)$$

$$s = 0,0037379 \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (5)$$

— pentru 7,4605 mg Cr³⁺ prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = 0,00033205 + 0,53005 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (6)$$

$$s = 0,00388103 \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (7)$$

— pentru 9,5921 mg Cr³⁺ prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = 0,00090852 + 0,52915 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (8)$$

$$s = 0,0039364 \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (9)$$

— pentru 11,7237 mg Cr³⁺ prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = -0,0013310 + 0,53046 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (10)$$

$$s = 0,0036854 \text{ mg Al}^{3+}/\text{probă} \quad (11)$$

- pentru 13,8555 mg Cr^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,0021093 + 0,53021 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (12)$$

$$s = 0,0034800 \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (13)$$

- pentru 15,9869 mg Cr^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,00046851 + 0,52997 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (14)$$

$$s = 0,0036229 \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (15)$$

- pentru 18,1384 mg Cr^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,0017922 + 0,53015 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (16)$$

$$s = 0,0034705 \text{ mg } Al^{3+}/\text{probă} \quad (17)$$

Intrucit pentru fiecare nivel de concentrație s-au luat patru probe, se poate admite că numărul gradelor de libertate pentru aceste funcții este $k = 3$, iar dacă se reprezintă grafic benzile de dispersie ale funcțiilor practice de titrare de mai sus, se poate constata că de exemplu pentru probabilitatea de 0,999 funcția teoretică de titrare (1) este cuprinsă pe întreg domeniul biuretei în toate benzile de dispersie, deci toate funcțiile practice de titrare de mai sus estimează această funcție teoretică și ca atare titrările nu sînt afectate de erori sistematice. Deci titrarea aluminiului nu este afectată de prezența acestor cantități de crom. Din datele tabelelor 2 și 3 se vede și faptul că aluminiul complexat nu influențează determinarea cromului, chiar dacă se află în cantități crescînde față de aceeași cantitate de crom.

S-au făcut apoi titrări ale Al^{3+} și Cr^{3+} din amestecuri, după modul de lucru descris mai sus, dar cu cantități constante de aluminiu și cu cantități crescînde de crom. Pentru fiecare serie crescîndă de Cr^{3+} , cantitățile de Al^{3+} au fost constante. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

Cunoscînd titrul soluției de complexen III și masa molară a acestuia, precum și masa atomică a cromului 52,01, s-a calculat funcția teoretică de titrare :

$$C_i = 1,00905 \cdot V_i \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (18)$$

Din datele tabelului 4 s-au calculat funcțiile practice de titrare :

- pentru 1,5351 mg Al^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,13356 + 1,12509 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (19)$$

$$s = 0,0077808 \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (20)$$

- pentru 2,5585 mg Al^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,12654 + 1,13474 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (21)$$

$$s = 0,0083711 \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (22)$$

- pentru 3,5818 mg Al^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,13678 + 1,13571 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (23)$$

$$s = 0,0081491 \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (24)$$

- pentru 4,6061 mg Al^{3+} prezent în fiecare probă :

$$\bar{C}_i = - 0,13751 + 1,13567 \cdot \bar{V}_i \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (25)$$

$$s = 0,0073008 \text{ mg } Cr^{3+}/\text{probă} \quad (26)$$

Tabel 3

\bar{C}_i mg Al ³⁺ /probă	\bar{V}_i , cm ³ sol. de EDTA folosiți pentru titrarea Al ³⁺ în prezența de								V_i cm ³ EDTA (mediu)
	3,1974	5,3289	7,4605	9,5921	11,7237	13,8553	15,9869	18,1384	
				mg Cr ³⁺ /probă					
1,5351	2,898	2,896	2,903	2,900	2,894	2,898	2,900	2,904	2,896
2,5585	4,796	4,798	4,792	4,801	4,792	4,798	4,794	4,796	4,796
3,5818	6,807	6,806	6,887	6,803	6,807	6,806	6,807	6,801	6,816
4,6061	8,708	8,714	8,717	8,712	8,714	8,712	8,714	8,717	8,713
5,6286	10,696	10,694	10,743	10,740	10,753	10,663	10,749	10,749	10,732
6,6510	12,698	12,697	12,701	12,698	12,601	12,697	12,701	12,701	12,699
7,6754	14,652	14,661	14,659	14,655	14,659	14,655	14,656	14,661	14,657
8,6987	16,595	16,593	16,600	16,593	16,601	16,600	16,593	16,595	16,596

Fiecare volum de soluție de EDTA reprezintă media a cîte patru titrări efectuate în aceleași condiții.

Tabel 4

\bar{C}_i mg Cr ³⁺ /probă	\bar{V}_i , cm ³ sol. de EDTA folosiți pentru titrarea Cr ³⁺ după titrarea a cîte							
	1,5351	2,5585	3,5818	4,6061	5,6286	6,6510	7,6754	8,6987
				mg Al ³⁺ /probă				
3,1974	2,926	2,911	2,924	2,921	2,920	2,924	2,921	2,928
5,3289	4,738	4,745	4,743	4,737	4,741	4,737	4,741	4,728
7,4605	6,816	6,806	6,814	6,823	6,814	6,820	6,823	6,806
9,5921	8,603	8,607	8,601	8,605	8,605	8,601	8,605	8,601
11,7237	10,424	10,422	10,420	10,427	10,422	10,427	10,426	10,418
13,8553	12,283	12,282	12,286	12,286	12,234	12,137	12,279	12,137
15,9869	14,101	14,099	14,095	14,096	14,103	14,096	14,091	14,096
18,1384	16,161	16,159	16,155	16,151	16,164	16,155	16,157	16,159

Fiecare volum de soluție de EDTA reprezintă media a cîte patru titrări efectuate în aceleași condiții.

— pentru 5,6286 mg Al³⁺ prezent în fiecare probă:

$$\bar{C}_i = -0,12975 + 1,12631 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (27)$$

$$s = 0,0089136 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (28)$$

— pentru 6,6510 mg Al³⁺ prezent în fiecare probă:

$$\bar{C}_i = -0,14355 + 1,13833 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (29)$$

$$s = 0,0059390 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (30)$$

— pentru 7,6754 mg Al³⁺ prezent în fiecare probă:

$$\bar{C}_i = -0,16457 + 1,13985 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (31)$$

$$s = 0,0071336 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (32)$$

— pentru 8,6987 mg Al³⁺ prezent în fiecare probă:

$$\bar{C}_i = -0,13670 + 1,13814 \cdot \bar{V}_i \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (33)$$

$$s = 0,0072084 \text{ mg Cr}^{3+}/\text{probă} \quad (34)$$

Deoarece și în aceste titrări s-au luat tot câte patru probe pentru fiecare nivel de concentrație, se poate admite iarăși că numărul gradelor de libertate este $k = 3$ și dacă se calculează benzile de dispersie, admițând aceeași probabilitate 0,999, din reprezentările grafice ale benzilor de dispersie și a funcției teoretice de titrare (18) se vede că dreapta (18) intersectează toate benzile de dispersie, deci nici una din funcțiile practice de titrare ale cromului nu estimează funcția teoretică (18); așadar titrarea cromului este afectată de erori sistematice și de această dată [5]. Ca atare, se pot face titrări consecutive ale aluminiului și cromului după modul descris mai sus, dar probele de analizat pot să conțină numai cantități de crom corespunzătoare domeniului îngust de concentrații cuprinse între 1—5 mg Cr^{3+} /probă, domeniu pentru care funcția teoretică (18) este cuprinsă parțial în benzile de dispersie ale funcțiilor practice de determinare ale cromului. Este evident că limitele acestui domeniu de concentrații trebuie să fie calculate în fiecare caz concret și pentru fiecare caz aceste limite depind în primul rând de probabilitatea admisă pentru estimarea funcției teoretice. Aceste rezultate justifică datele obținute anterior [2], întrucât compoziția probelor corespundea aproximativ cu cea indicată mai sus.

Deoarece principalul reactiv care produce sursa de erori sistematice este soluția tampon folosită și anume amestecul de acid acetic și acetat de sodiu [5], este necesar să se facă în continuare studii statistice pentru aflarea cantității optime de soluție tampon și a compoziției sale optime, astfel încât erorile să fie cât mai mici și să se poată lărgi domeniul de concentrații de Cr^{3+} ce pot fi luate în probă la determinarea consecutivă a aluminiului și a cromului.

(Intrat în redacție la 27 aprilie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Al. Crișan, C. Calu, Rev. Chim. (București), **10**, 351 (1959).
2. C. Liteanu, I. Al. Crișan, C. Calu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, **4** (2), 105 (1959).
3. C. Liteanu, I. Al. Crișan, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **12**, 261 (1961).
4. C. Liteanu, I. Al. Crișan, G. Rencz, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, **8** (2), 85 (1963).
5. I. Al. Crișan, M. Gocan, V. Rus, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, **17** (1), 139 (1972).
6. I. Al. Crișan, E. M. Pică, *Lucrările celei de a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică, Baia Mare—România, 22—25 septembrie 1971*, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1971, vol. 2, p. 247.
7. I. Al. Crișan, L. Georgescu, A. V. Nechita, Buletinul Institutului Pedagogic de 3 ani, Baia Mare, Seria B, 1969, p. 227.
8. I. Al. Crișan, *Statistica analizelor chimice*, în *Metode fizice de analiză în chimia analitică*, Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1970, vol. 6, pp. 110—200.
9. 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, vol. 2, pp. 113—119.

ТИТРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ЭДТА В ПРИСУТСТВИИ ХРОМА(III)

(Резюме)

Проведено статистическое исследование последовательного определения алюминия и хрома путём титрования избытка ЭДТА FeCl_3 в присутствии сульфосалициловой кислоты в растворах, буферованных смесью уксусной кислоты и ацетата натрия. Установлено, что присутствие хрома не влияет на определение алюминия; комплексованный алюминий также не влияет на определение хрома, однако буферование раствора ацетатом до образования комплексоната хрома путём кипячения является источником систематических ошибок, суживающих область концентраций хрома, которые могут быть в определяемых пробах. Для вероятности 0,999 установлено, что можно произвести определения если берутся пробы, содержащие 1–5 мг Cr^{3+} .

TITRATION OF ALUMINIUM WITH EDTA IN THE PRESENCE OF CHROMIUM(III)

(Summary)

The paper describes a statistical study of the consecutive determination of aluminium and chromium by the titration of the excess EDTA with FeCl_3 in the presence of sulphosalicylic acid in $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer solutions. It was found that the determination of aluminium is not influenced by the presence of chromium, and the complexed aluminium does not influence the determination of chromium. However the use of acetate buffer before the formation of chromium complexonate under boiling, results in systematic errors.

These narrow the chromium concentration ranges acceptable in the analysed samples. For a probability of 0,999 chromium (III) can be determined in 1–5 mg samples.

INFLUENȚA ACIDULUI TRICLORACETIC LA EXTRAȚIA URANIULUI DIN MEDIUL APOS CU n-BUTANOL

GHEORGHE MARCU și MARIA CURTUI

În cadrul preocupărilor noastre de extracție a unor elemente ca uraniu și thoriu din soluție apoasă s-a observat eficiența acidului tricloracetic (TCA) la repartiția acestora între apă și n-butanol. Menționăm că într-o lucrare anterioară [1] s-a lămurit influența acidului tricloracetic la extracția thoriului din soluție apoasă, stabilind formula cea mai probabilă a speciei care se extrage.

În vederea stabilirii influenței acidului tricloracetic la extracția uraniului și a elucidării mecanismului de extracție în aceste condiții, s-a întreprins un studiu sistematic. În acest scop s-a urmărit repartiția uraniului în funcție de următorii parametri: concentrația acidului tricloracetic, concentrația ionului metalic și pH-ul soluțiilor.

Partea experimentală. Experiențele s-au efectuat cu soluții de azotat de uranil $10^{-3}M$, acid tricloracetic (TCA) 1 M și n-butanol.

Pentru extracție s-au folosit pîlîii de separare de 100 ml și s-a lucrat cu volume egale de fază organică și apoasă (25 ml). Pentru a evita variațiile de volum în timpul extracției cauzate de aciditatea mare a fazei apoase, în prealabil, fazele s-au agitat între ele. Numai după atingerea echilibrului de saturare fazele au fost folosite pentru extracție.

Repartiția uraniului între cele două faze s-a urmărit prin determinare în faza apoasă spectrofotometric cu arsenazo III [2] cu ajutorul unui spectrofotometru „Spekol” — Karl Zeiss Jena.

Rezultate și discuții. După cum s-a mai arătat [1], coeficientul de repartiție al acidului tricloracetic, D_{TCA} , crește odată cu creșterea concentrației lui în fază apoasă.

Din studiul influenței concentrației acidului tricloracetic asupra extracției rezultă că extracția uraniului din soluții apoase cu n-butanol are loc numai în prezența unor cantități mari de acid tricloracetic. Valoarea coeficientului de repartiție D_U crește odată cu creșterea concentrației ionilor tricloracetici (tabel 1).

Tabel 1

Variația coeficientului de repartiție al uraniului $C_U = 2 \cdot 10^{-4}$

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{TCA} \cdot 10^3 M$	0	16	33,3	66,6	133,3	200	266	500	733
D_U	0	0	0,07	0,47	0,57	0,83	1,13	2,0	3,2

Echilibrul extracției unui cation în prezența unui ligand (HA), dacă finem seama de valoarea pH-ului la echilibru, poate fi exprimat cu ajutorul relației [3]:

$$\log D = \log K + n\text{pH} + m \log (\text{HA})_o \quad (1)$$

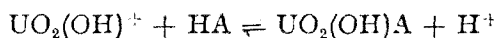
în care K este constanta echilibrului de extracție. Indicele „ n ” indică prezența componentului în faza organică. Prin diferențierea ecuației (1) se obține ecuația:

$$\left[\frac{\partial \log D}{\partial \text{pH}} \right]_{(\text{HA})_o} = n$$

din care rezultă că, reprezentînd grafic $\log D$ în funcție de pH, la concentrație constantă de acid tricloracetic în faza organică, obținem numărul de molecule de acid care participă la reacția de schimb. Se poate stabili astfel sarcina speciei inițiale care participă la extracție. Un asemenea grafic este prezentat în fig. 1, în care s-au folosit trei concentrații de acid tricloracetic, trăsîndu-se astfel trei drepte.

Variația pH-ului s-a realizat prin adăugarea unor cantități corespunzătoare de hidroxid de sodiu. S-au folosit valorile coeficientului de repartiție (L) în funcție de pH situate în deceniul care se înregistrează pe drepte, apoi acestea au fost corectate statistic cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate. Se obțin astfel trei drepte paralele (fig. 1) a căror pantă este apropiată de valoarea 1, indicînd că la reacția de schimb participă o moleculă de acid ($n = 1$).

Întrucît uraniul (VI) în soluție se află sub forma ionului uranil, UO_2^{2+} , iar existența unor specii cu grupe hidroxil este posibilă la acest element chiar la pH-uri coborîte, se poate considera că reacția de schimb are loc pe baza relației:



Variația lui $\log D$ în funcție de concentrația acidului tricloracetic ne poate da numărul total (m) de molecule de acid care participă la formarea speciilor în faza organică. La pH-ul la care 50% din uraniu este extras în faza organică notat cu $\text{pH}_{50\%}$, $\log D = 0$. Din ecuația (1) se obține deci:

$$\text{pH}_{50\%} = -\frac{1}{n} \log K - \frac{m}{n} \log (\text{HA})_o$$

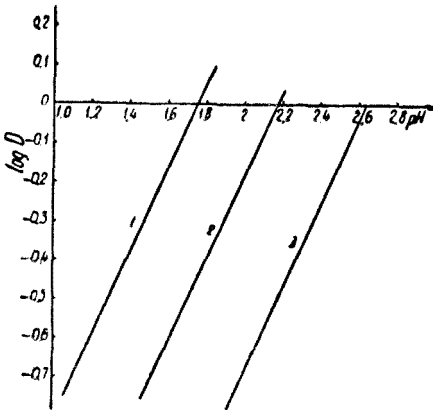


Fig. 1. Variația $\log. D$ în funcție de pH la trei concentrații de acid TCA: 1 - $C = 2,5 \cdot 10^{-1} M$; 2 - $C = 1,1 \cdot 10^{-1} M$; 3 - $C = 0,45 \cdot 10^{-1} M$.

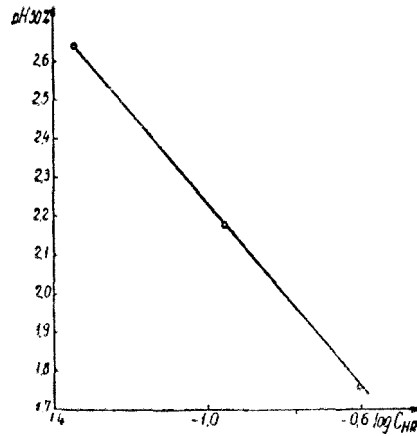


Fig. 2. Variația $pH_{50\%}$ în funcție de $\log (HA)_0$.

Reprezentînd grafic $pH_{50\%}$ în funcție de $\log (HA)_0$ (fig. 2) se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu $\frac{m}{n}$.

Deoarece panta are valoarea aproximativ 1, rezultă că $m = 1$ și deci la procesul de extracție participă numai molecula de acid care ia parte la procesul de schimb. Rezultă că specia care se extrage este $UO_2(OH)A$.

Așadar, echilibrul poate fi reprezentat conform ecuației:



Variația logaritmului coeficientului de repartiție al uraniului în funcție de pH la concentrație constantă de acid trichloracetic ne poate da indicații despre existența speciilor polimere în sistem. Fig. 3 reprezintă graficul obținut din variația lui $\log. D$ în funcție de pH la trei concentrații diferite de uraniu și concentrație constantă de acid. După corecția efectuată cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate se obține o dreaptă care arată că în condițiile date nu se formează specii polimere, nici în faza apoasă nici în faza organică.

Deoarece extracția uraniului este influențată mult de prezența unor cantități mari de acid trichloracetic, se poate lua în considerare și efectul de safiere al ionului tri-

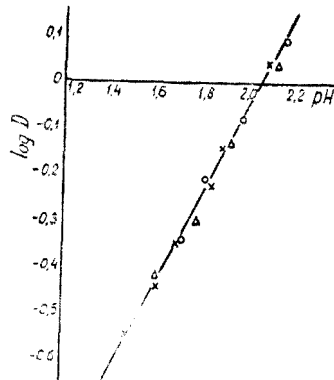
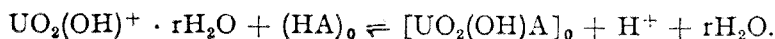


Fig. 3. Variația $\log. D$ în funcție de pH la trei concentrații de uraniu: 1 - $0,95 \cdot 10^{-4} M$; 2 - $1,8 \cdot 10^{-4} M$; 3 - $2,8 \cdot 10^{-4} M$.

cloracetic care, îndepărtînd moleculele de apă de hidratare a cationului, ușurează extracția.

Toate considerațiile de mai sus ne conduc la concluzia că cel mai probabil mecanism pentru extracție poate fi reprezentat cu ajutorul relației:



(Intrat în redacție la 9 mai 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Fișel, Gizella Nemeș, Maria Totan și T. Simonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1043 (1970).
2. S. B. Savvin, *Talanta*, **8**, 673 (1961).
3. R. M. Diamond și D. G. Tuck, *Progress in Inorganic Chemistry*, II. Ed. Interscience, New York, 1960, 122.

ВЛИЯНИЕ ТРИХЛОРОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ УРАНА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ С ПОМОЩЬЮ n-БУТАНОЛА

(Резюме)

Авторы выяснили влияние трихлоруксусной кислоты (ТХУ) при экстрагировании урана из водных растворов с помощью n-бутанола. Из изменения логарифма коэффициента распределения урана в зависимости от концентрации трихлоруксусной кислоты, от концентрации металлического иона и pH растворов, авторы установили, что наиболее вероятной формулой экстрагируемого вида является $[\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}]_0$. Так как реакции благоприятствует присутствие больших количеств трихлоруксусной кислоты, следует, что трихлоруксусный ион играет и роль высаливающего агента.

THE INFLUENCE OF TRICHLOROACETIC ACID IN THE EXTRACTION OF URANIUM FROM AQUEOUS MEDIUM WITH n-BUTANOL

(Summary)

The influence of trichloroacetic acid (TCA) in the extraction of uranium from aqueous solution with n-butanol has been investigated. The relation between the repartition coefficient of uranium, the concentration of trichloroacetic acid, of uranium and the pH of the solutions suggests that the most likely formula of the extracted species is $[\text{UO}_2(\text{OH})\text{A}]_0$. Since the extraction is favoured by the presence of large quantities of trichloroacetic acid, it follows that the trichloroacetic acid plays also a role of outsalting agent.

NOI HETEROPOLIWOLFRAMAȚI CU Ti(IV), Zr(IV) ȘI Hf(IV)

GH. MARCU, RODICA VĂȚULESCU și T. BUDIU

În clasa poliwolframaților sînt cunoscute și studiate pînă în prezent aproape toate seriile de heteropoliwolframați, începînd cu cele de raport 1:1 și pînă la 1:12.

Mai puțin studiată a fost seria 1 Me:8 W. Primele lucrări care apar în legătură cu această serie sînt de dată destul de recentă și se referă la heteropoliwolframații avînd ca ioni centrali Ce(III), Ce(IV) [1, 2, 3] și Th(IV), U(VI) [4-7].

În lucrarea de față s-au extins studiile în vederea conturării acestei serii, în primul rînd, prin obținerea de noi reprezentanți ai heteropoliwolframaților de tip 1 Me:8 W și prin stabilirea bazicității lor.

Sinteza heteropoliwolframaților cu ioni centrali Ti(IV), Zr(IV) și Hf(IV). În vederea sintetizării heteropoliwolframaților amintiți s-a procedat în felul următor:

a) Se iau 21 g wolframat de amoniu la care se adaugă aproximativ 1 600 ml apă, încălzindu-se pînă se dizolvă tot wolframatul. Pe baza lucrărilor anterioare [1-7] și în urma observațiilor noastre, s-a stabilit că pH-ul optim de formare al acestor complecși este cuprins între 5,5-6,5. Deoarece soluțiile cationilor care urmează să se adauge soluției de wolframat [(Ti(IV), Zr(IV) și Hf(IV))] sînt acide, în soluția de wolframat se adaugă acetat de amoniu, ca soluție tampon, pentru ca pH-ul să se păstreze tot timpul în jur de 5,5-6,5. Prin urmare, la soluția caldă (5-6°C) de wolframat de amoniu se adaugă sub agitare continuă și în picături soluția cationului ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ M) al cărei complex s-a urmărit să se obțină. Tot timpul cit durează sinteza (2-3 ore) se menține temperatura la 50-60°C, pH-ul la valoarea 5,5-6,5 și se continuă agitarea. Deoarece cationii folosiți de noi hidrolizează ușor la pH-ul la care se face sinteza, pentru îmbunătățirea randamentului de obținere a complexilor (deci pentru legarea unei cit mai mari cantități de wolfram), cationii respectivi se adaugă în exces. Apoi se filtrează și soluția clară a complexului format se separă de produșii de hidroliză.

Rezultate bune s-au obținut și în cazul sintezei directe a sărurilor de sodiu ale complexilor amintiți, care sînt mai solubile decît cele de amoniu.

b) În cazul cercetărilor efectuate s-a observat, mai ales în cazul Zr(IV), că sinteza se poate realiza mult mai simplu și mai rapid în felul următor:

Se face o soluție aproape saturată la rece de wolframat de amoniu, se adaugă cîteva grame de acetat de amoniu (pH = 5,5-6,5) și deodată întreaga cantitate (ceva mai mică decît cea stoichiometrică) de soluție cu conținut de Ti(IV), Zr(IV) și Hf(IV). La început cationul precipită, dar prin încălzire precipitatul de $Me(OH)_4$ se dizolvă și se obține în soluție heteropoliwolframatul studiat.

Principalul dezavantaj al acestei variante este legat de faptul că randamentul de obținere al heteropoliconbinației respective este mult mai mic decât atunci când se lucrează la cald, deoarece în soluție rămâne o cantitate mai mare de wolfram nelegat.

De altfel, în ambele variante în soluție rămâne wolfram nereacționat, probabil din cauza unor forme de condensare ce pot coexista în echilibru în condițiile de lucru și care, probabil, sînt mai puțin favorabile obținerii heteropoliconbinațiilor în discuție.

Etapa următoare este separarea din soluția filtrată după sinteză a wolframului de complexii obținuți. Acest lucru este posibil datorită diferenței mari de solubilitate a heteropoliconbinațiilor obținuți față de formele de izopoliconbinații, existenți în soluție în condițiile sintezei. În acest scop soluțiile filtrate se concentrează la un volum de aproximativ trei ori mai mic decât cel obținut după sinteză (adică de la 1600 ml la 500–600 ml). Se lasă să se răcească pentru a favoriza depunerea wolframului nelegat și în soluție au rămas heteropoliconbinații metalelor studiate, care apoi se analizează.

Prin concentrarea acestor soluții la cald și lăsare în repaus la rece se obțin sărurile respective de amoniu, în cazul sintezei care a pornit de la wolfram de amoniu, care se recristalizează de 2–3 ori din puțină apă caldă.

În vederea analizei, aceste combinații au fost tratate cu hidroxid de amoniu sau de sodiu la cald. În cazul heteropoliconbinației de titan distrugerea complexului cu hidroxid de amoniu nu reușește în întregime nici chiar la fierbere, dar descompunerea totală are loc în exces de hidroxid de sodiu la cald. După distrugerea heteropoliconbinațiilor respectivi se formează ca precipitat $Me(OH)_4$, iar în soluție trece wolframul. Se filtrează, se spală cu apă cu puțin azotat de amoniu și apoi hidroxidul respectiv se calcinează. Lucrînd astfel, s-a observat că pe hidroxidul metalic se absoarbe trioxid de wolfram galben, iar raportul de combinare $Me(IV):W$ este mai mic decât 1:8, iar analizele nu sînt reproductibile. Din aceste motive a fost nevoie să se recurgă la două-trei reprecipitări a $Me(OH)_4$ pentru îndepărtarea urmelor de wolfram. Rezultate bune s-au obținut și cu o singură precipitare, dacă oxidul metalic se tratează cu soluție concentrată de hidroxid de sodiu la cald, cînd se dizolvă trioxidul de wolfram absorbit. Se filtrează soluția ce conține wolframul, precipitatul rămas se spală cu apă pînă la neutru și se calcinează din nou. După cîntărire se fac corecțiile necesare. Din soluție se determină wolframul în mediu acid ($pH \leq 1$) și cu cinconină, sub formă de trioxid de wolfram.

În aceste condiții se obține raportul de combinare 1 Me : 8 W.

Un alt mod de analiză a acestor heteropoliconbinații, folosit de noi, este următorul:

La soluția complexului de analizat se adaugă acid clorhidric concentrat pînă la $pH < 1$. În aceste condiții complexul se descompune, wolframul trece sub formă de acid wolframic care precipită, iar pentru aglomerarea și precipitarea completă a trioxidului de wolfram se adaugă și cîtiva ml soluție clorhidrică de cinconină. În soluția acidă rămîne ionul $Me(IV)$, care se poate apoi determina prin diferite metode. Pentru precizia metodei s-a folosit metoda gravimetrică de analiză. Din rezultatele obținute (tabelul 1) rezultă că raportul de combinare este $Me : W = 1 : 8$.

Tabel 1

Nr. crt.	Metoda de analiză folosită	Element analizat	Cantitatea g	Raport elemente
1	Descompunere prin alcalinizare cu reprecipitarea $Me(OH)_4$	Ti W	0,07865 2,3603	1Ti : 7,87W 1Ti : 8W
2	..	Zr W	0,0800 0,7654	1Zr : 7,84W 1Zr : 8W
3	Descompunere cu alcalinizare și solvirea WO_3 absorbit	Zr W	0,0225 0,3590	1Zr : 7,9W 1Zr : 8W

Fiînd cunoscută proprietatea heteropoliconbinațiilor de a forma precipitate cu unele metale monovalente, printre care și cu ionii de Tl^+ [8, 9], s-au sintetizat sărurile respective de talii în vederea verificării raportului de combinare $Me(IV) : W$ și de stabilirea bazicității acestor heteropoliconbinații.

În acest scop se prepară o soluție de azotat de talii sau acetat de talii astfel încît să conțină Ti^{4+} în exces, aproximativ de trei ori mai mult decît cantitatea calculată față de anionul complex [10]. Volumul acestei soluții se dublează cu alcool, iar precipitarea se face la cald adîugînd soluția de complex la soluția de talii, pentru ca ionii de talii să fie tot timpul în exces pentru a nu permite formarea sărurilor acide. Se obține un precipitat alb ce se depune repede. Se lasă să se răcească, se filtrează și se spală cu apă și alcool pînă la îndepărtarea ionilor de Ti^{4+} . Sarea obținută se analizează în modul următor: se face o suspensie în apă a sării de talii, se încălzește și se adaugă 5–10 ml hidroxid de sodiu 15%, fierbind cîteva minute. În aceste condiții $Me(IV)$ precipită ca $Me(OH)_4$, iar taliul și wolframul trec în soluția alcalină ca hidroxid de talii și wolfram, solubile. După reprecipitare, filtrare și spălare, se calcinează $Me(OH)_4$ la oxizii respectivi din care se calculează cantitatea de metal. În soluție a rămas taliul și wolframul, care se determină pe probe potrivite după aducerea soluțiilor la balon cotat. (La fel se procedează și la analizele anterioare datorită cantității mari de wolfram în complecși față de metalul considerat.) Se corectează pH-ul soluției la 7–8 cu acid acetic și apoi, după o prealabilă concentrare, se precipită taliul ca iodură de talii. Se filtrează prin creuzet filtrant G3, se spală cu apă și alcool și se usucă la 120°C. Soluțiile obținute după filtrare se concentrează și se determină wolframul cu acid clorhidric și cinconină ca trioxid de wolfram.

Rezultatele analizelor sărurilor de talii a heteropoliwolframaților studiați sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

Nr. crt.	Metoda de analiză folosită	Element analizat	Cantitatea g	Raport elemente	Bazicitate
1	Descompunere prin alcalinizare cu reprecipitarea $Me(OH)_4$	Ti	1,6857	1Ti : 7,8W	4
		Ti	0,66595	1Ti : 2,62W	
		W	1,9720		
2	"	Ti	0,5399	1Zr : 7,84W	4
		Zr	0,05978	1Ti : 1,94W	
		W	0,9485		

Tot în scopul stabilirii bazicității heteropoliwolframaților obținuți s-au făcut titrările conductometrice pe săruri sau acizii corespunzători, cu acetat de talii monovalent, respectiv cu hidroxid de sodiu.

În cazul complexului cu ion central zirconiu se iau pentru titrare 5 ml soluție complex cu $T = 0,006455$ g W/ml ce se titrează cu soluție de acetat de talii cu $T = 0,0153$ g Ti/ml. Ca aparat s-a utilizat un conductometru OK-162. După cum reiese din curba de titrare (fig. 1), punctul de echivalență $E = 1,1$ ml corespunde la un raport $Ti : W = 1 : 2,1$, deci unei bazicități a cărei valoare este 4.

Pentru complexul cu titan, deoarece datele de pînă acum au dovedit că este mult mai stabil față de ionii H^+ și OH^- , s-a preferat obținerea acidului respectiv prin metoda schimbului ionic [11–12], care s-a titrat conductometric cu hidroxid de sodiu. Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 2. Pentru obținerea soluției heteropoliacidului cu titan s-au luat 20 ml soluție complex cu $T = 0,601776$ g W/ml și s-au trecut repede peste schimbătorii de ioni IR-120 forma H, cînd se obține acidul. Acesta din urmă s-a titrat cu o soluție de hidroxid de sodiu ($T = 0,0171$ g NaOH/ml), obținîndu-se pentru punctul de echivalență valoarea $E = 0,24$ ml. În urma calculelor făcute se obține raportul $Na : W = 1 : 1,9$, ceea ce corespunde bazicității 4.

Menționăm că la sfîrșitul titrării, deși valoarea pH-ului este aproximativ 12, nu se observă formarea unui precipitat de $Ti(OH)_4$. De abia la încălzirea acestei soluții se obține o turburență ușoară, iar precipitatul de $Ti(OH)_4$ apare numai la adăugare de hidroxid de sodiu și fierbere.

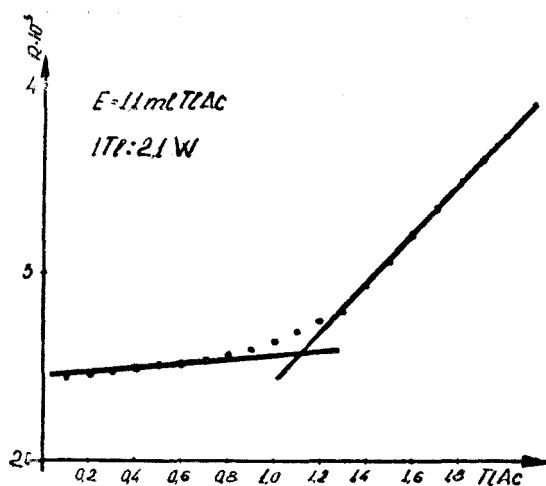


Fig. 1. Curba de titrare conductometrică a heteropoliwolframului din seria 1 Ti(IV) : 8W(IV) cu acetat de taliiu.

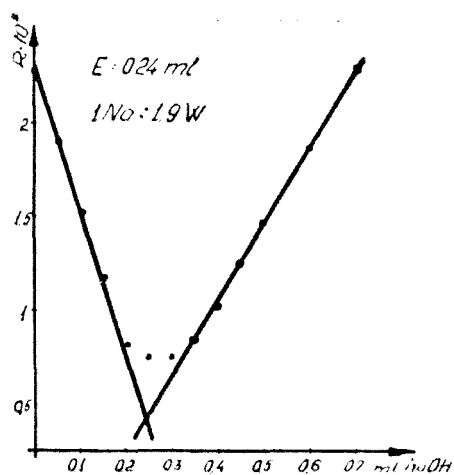


Fig. 2. Curba de titrare conductometrică a heteropoliwolframului din seria 1Ti(IV) : 8W(IV) cu NaOH.

Concluzii. S-au sintetizat și analizat trei noi heteropoliwolframați din seria 1 Me : 8 W [unde Me = Ti(IV), Zr(IV) și Hf(IV)]. Analizele elementare și titrările conductometrice dovedesc că raportul de combinare Me : W este 1 : 8, iar bazicitatea acestor heteropoliwolframați este patru, ceea ce ne îndreptățește să le atribuim următoarea formulare generală: $M_4^{+}(Me^{4+}W_8O_{18})$.

(Intrat în redacție la 9 mai 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan și I. Todoruț, *Raczniki Chemii, Ann. Soc. Chim. Polanarum*, **38**, 1587 (1964).
2. R. Ripan și I. Todoruț, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 691 (1966).
3. R. Ripan și I. Todoruț, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1279 (1966).
4. R. Ripan și A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1537 (1970).
5. R. Ripan și A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1537 (1970).
6. Gh. Marcu și A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1341 (1971).
7. Gh. Marcu, I. Todoruț și A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1355 (1971).
8. T. V. Healy, *Radiochimica Acta*, **2**, 146 (1964).
9. W. P. Thistlthwaite și W. T. Watson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1559 (1962).
10. L. C. W. Baker, G. A. Gallagher și T. P. Mc. Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2493 (1953).
11. Z. F. S. Shahova și S. A. Gavrilova, *Zh. Neorg. Khim.*, **3**, 1370 (1958).
12. L. C. W. Baker și T. P. Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2374 (1950).

НОВЫЕ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТЫ С Ti(IV), Zr(IV) и Hf(IV)

(Резюме)

Проведён синтез новых гетерополивольфраматов ряда 1 : 8 с Ti(IV), Zr(IV) Hf(IV). Описаны условия получения некоторых солей этих гетерополивольфраматов, как, напр., соли аммония, таллия и натрия.

Элементарные анализы вышеупомянутых комплексов дают описание комбинации 1 Me : 8 W (Me = Ti(IV), Zr(IV) или Hf(IV)).

В результате кондуктометрических титрований некоторых солей этих гетерополивольфраматов с помощью Ti^{+} или их кислот с помощью гидроокиси натрия получается основность 4.

Полученные результаты позволяют включить изучаемых гетерополивольфраматов в общую формулировку ряда 1 Me : 8W, а именно $Me_{(8-n)}^{1}[Me^{n}W_8O_{28}]^{8-n}$.

NEW HETEROPOLYUNGSTATES CONTAINING Ti(IV), Zr(IV) AND Hf(IV)

(Summary)

In this work some new heteropolytungstates of the 1 : 8 series, containing Ti(IV), Zr(IV) and Hf(IV) have been synthesised.

The conditions for obtaining ammonium, thallium and sodium salts of these heteropolytungstates are presented. The elemental analyses of the complexes suggest the combination ratio: 1 Me : 8W Me = Ti(IV), Zr(IV) or Hf(IV).

Conductometric titrations of some salts of these heteropolytungstates with Ti^{+} or of the free acids with sodium hydroxide suggest basicity four.

The results of this work suggest the following general formula $Me_{(8-n)}^{1}[Me^{n}W_8O_{28}]^{8-n}$ for the 1 Me : 8W acids.

STUDIUL FORMĂRII COMPUȘILOR DE URANIU ȘI A UNOR ELEMENTE ÎNSOȚITOARE ÎN MEDIU DE $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE

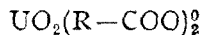
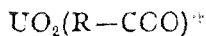
1. Separarea UO_2^{2+} de Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}

GH. MARCU și A. BOTAR

În continuarea cercetărilor noastre referitor la separarea uraniului de unele elemente însoțitoare [1—4], s-a studiat comportarea acestor elemente în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ în funcție de pH, prin electroforeză pe hîrtie.

Ionul de uraniu hexavalent, U^{6+} , este nestabil. Se întâlnește ca ion de uranil, UO_2^{2+} , în soluții apoase și în stare solidă. Ionul de uranil este stabil într-un domeniu mare de pH atunci cînd în soluție se găsesc agenți de complexare. În lipsa acestora, în medii alcaline, are loc hidroliza ionului uranil.

Ionul de uranil formează complecși foarte stabili cu numeroși liganzi ce au în molecula lor oxigen. Studiile conductometrice și spectrofotometrice [5—12] în soluție apoasă în sistemul $\text{UO}_2^{2+}\text{-R-COOH}$ (unde $\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2Cl , CH_2I , C_6H_5) au arătat prezența următoarelor specii ionice:



Studiile prin electroforeză pe hîrtie [2, 4] pentru sistemul $\text{UO}_2^{2+}\text{-R-COOH}$ (unde $\text{R} = \text{CH}_3$ și CH_2Cl) au pus în evidență existența speciilor ionice menționate mai sus, determinînd totodată și valoarea constantei de formare a speciei ionice $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-COO})_3^-$. În cazul sistemului $\text{UO}_2^{2+}\text{-CCl}_3\text{-COOH}$, studiile prin electroforeză pe hîrtie au pus în evidență doar prezența speciilor ionice $\text{UO}_2(\text{CCl}_3\text{-COO})_2^0$ și $\text{UO}_2(\text{CCl}_3\text{-COO})_3^-$.

Partea experimentală. S-a lucrat cu o instalație de electroforeză pe hirtie descrisă într-o lucrare anterioară [1]. Experimentele s-au efectuat în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 0,2 M în domeniul de pH = 1,48–6,60. Elementele de studiat s-au depus cu o micropipetă la centrul benzii de hirtie cromatografică (hirtie Whatman nr. 1, de dimensiuni 32,5/1,5 cm), la capetele căreia s-a aplicat o diferență de potențial de cea. 1100 V și 10 mA. Timpul de electromigrare a fost de 20 min., iar temperatura de lucru 16 ± 1 C. Deplasarea compuşilor după electromigrare s-a urmărit pe baza culorii proprii și prin dezvoltare cu o soluție de ferocianură de potasiu pentru UO_2^{2+} , Fe^{3+} și Ca^{2+} , cu o soluție de H_2O_2 + NH_4OH pentru Ce^{3+} și Ce^{4+} și cu o soluție alcoolică de acid ruberinic pentru Ca^{2+} și Ni^{2+} . Menționăm faptul că deplasarea tuturor compuşilor s-a corectat față de poziția glucozei depusă simultan cu elementul de studiat pe banda de hirtie cromatografică.

Mobilitatea speciilor ionice existente s-a calculat după relația lui H. G. Kuukel și A. Tiselius [13], ținându-se cont și de absorbția ionilor pe hirtia cromatografică Whatman nr. 1 ($R = 0,81; 0,32; 0,93; 0,74; 0,91; 0,91$ și $0,95$ pentru UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} și respectiv Ca^{2+}).

Rezultate experimentale. 1. *Sistemul* $\text{UO}_2^{2+}\text{-Ce}^{3+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{3+} în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{3+} în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 0,2 M în funcție de pH

pH	d UO_2^{2+} cm	d Ce^{3+} cm	T volți	u · 10 ⁻⁴	
				UO_2^{2+}	Ce^{3+}
1,48	-5,6	-8,5	1210	-4,42	-6,33
2,01	-5,1	-8,6	1180	-4,12	-6,88
2,55	-4,6	-8,2	1140	-3,85	-6,79
2,96	-2,4	-7,9	1140	-2,01	-6,54
3,55	-1,9	-8,0	1230	-1,47	-6,13
4,06	-2,0	-7,9	1150	-1,67	-6,50
4,62	-1,6	-7,9	1150	-1,33	-6,50
4,93	-1,3	-7,0	1210	-1,62	-5,46
5,52	-1,2	-7,2	1190	-0,96	-5,71
6,10	-1,2	-7,8	1200	-0,95	-6,13
6,60	-0,8	-7,0	1180	-0,64	-5,60

Tabel 2

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{4+} în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 0,2 M în funcție de pH

pH	d UO_2^{2+} cm	d Ce^{4+} cm	T Volți	u · 10 ⁻⁴	
				UO_2^{2+}	Ce^{4+}
1,48	-5,6	0,0	1180	-4,53	-5,72
		-8,2			
		0,0			
2,01	-5,8	-8,3	1180	-4,69	-5,79
		0,0			
2,55	-4,5	-7,1	1180	-3,64	-4,96
		0,0			
2,96	-2,3	-7,2	1170	-1,88	-5,06
		0,0			
3,55	-2,3	-7,0	1160	-1,89	-4,97
		0,0			
4,06	-1,9	-7,4	1200	-1,51	-5,07
		0,0			
4,62	-2,1	-7,6	1190	-1,68	-5,25
		0,0			
4,93	-2,3	-7,2	1190	-1,84	-4,98
		0,0			
5,52	-2,3	-7,4	1220	-1,80	-4,99
		0,0			
6,10	-2,0	-7,2	1180	-1,62	-5,02
		0,0			
6,60	-1,3	-6,1	1230	-1,01	-4,08

2. *Sistemul* $\text{UO}_2^{2+}\text{-Ce}^{4+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ce^{4+} în mediu de $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 3

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Fe^{3+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH

pH	dUC_2^{2+} cm	dFe^{3+} cm	T Volți	$u \cdot 10^{-4}$	
				UC_2^{2+}	Fe^{3+}
1,48	-6,1	-7,3 -8,1	1140	-5,11	-6,70 -7,43
2,01	-6,0	-6,5 -8,7	1290	-4,44	-5,27 -7,05
2,55	-4,0	-0,5 -6,7	1130	-3,38	-0,46 -6,20
2,96	-2,7	-0,4 -6,3	1120	-2,29	-0,38 -5,88
3,55	-3,0	-0,4 -7,7	1150	-2,49	-0,36 -7,00
4,06	-0,3	-0,5 -8,0	1180	-2,34	-0,45 -7,09
4,62	-2,7	-0,3 -7,0	1100	-2,31	-0,28 -6,64
4,92	-2,8	-0,5 -6,5	1160	-2,06	-0,44 -5,86
5,52	-2,5	-0,4 -6,7	1160	-2,46	-0,36 -6,04
6,10	-3,0	-0,5 -6,9	1160	-2,43	-0,44 -6,22
6,60	-3,0	-0,5 -6,9	1170	-2,43	-0,44 -6,16

Tabel 5

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Ni^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH

pH	dUC_2^{2+} cm	dNi^{2+} cm	T Volți	$u \cdot 10^{-4}$	
				UC_2^{2+}	Co^{2+}
1,48	-4,8	-8,1	1200	-3,83	-5,55
2,01	-3,8	-8,1	1220	-2,97	-5,47
2,55	-1,8	-7,2	1210	-1,42	-4,89
2,96	-1,5	-7,1	1190	-1,20	-4,91
3,55	-1,4	-7,2	1200	-1,11	-4,93
4,06	-1,4	-7,6	1270	-1,05	-4,92
4,62	-1,4	-7,7	1190	-1,12	-5,33
4,92	-1,1	-7,2	1200	-0,88	-4,93
5,52	-0,8	-7,3	1220	-0,63	-4,92
6,10	-0,5	-7,3	1200	-0,39	-5,61
6,60	-0,6	-7,2	1250	-0,46	-4,89

5. Sistemul $UO_2^{2+}-Ni^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UO_2^{2+} și Ni^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 5.

6. Sistemul $UO_2^{2+}-Cu^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Ni^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 6.

Tabel 4

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Co^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH

pH	dUC_2^{2+} cm	dCo^{2+} cm	T Volți	$u \cdot 10^{-4}$	
				UC_2^{2+}	Co^{2+}
1,48	-5,5	-8,0	1170	-4,49	-5,81
2,01	-5,3	-7,7	1200	-4,22	-5,53
2,55	-4,3	-7,4	1220	-3,37	-5,15
2,96	-2,2	-7,9	1220	-1,72	-5,51
3,55	-1,9	-7,2	1200	-1,51	-5,10
4,06	-1,9	-7,4	1300	-1,39	-4,85
4,62	-2,0	-7,3	1210	-1,58	-5,13
4,92	-1,8	-7,2	1200	-1,43	-5,10
5,52	-1,8	-6,7	1240	-1,38	-4,59
6,10	-1,8	-6,6	1200	-1,43	-4,68
6,60	-1,7	-6,5	1250	-1,29	-4,42

3. Sistemul $UC_2^{2+}-Fe^{3+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Fe^{3+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 3.

4. Sistemul $UC_2^{2+}-Co^{2+}$. Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Co^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 4.

Tabel 6

Migrarea (d) și valorile sumei mobilităților electroforetice (u) ale UC_2^{2+} și Cu^{2+} în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH

pH	dUC_2^{2+} cm	dCu^{2+} cm	T Volți	$u \cdot 10^{-4}$	
				UC_2^{2+}	Cu^{2+}
1,48	-5,4	-8,0	1170	-4,41	-5,57
2,01	-5,2	-8,2	1220	-4,07	-5,47
2,55	-5,0	-8,0	1200	-3,97	-5,43
2,96	-3,2	-7,2	1160	-2,63	-5,05
3,55	-2,2	-7,2	1210	-1,74	-4,84
4,06	-1,8	-7,5	1260	-1,37	-4,85
4,62	-1,1	-7,2	1180	-0,89	-4,97
4,92	-1,2	-7,0	1210	-0,95	-4,71
5,52	-1,5	-6,8	1240	-1,16	-4,46
6,10	-1,4	-6,8	1180	-1,11	-4,74
6,60	-1,2	-6,9	1260	-0,91	-4,46

Analiza rezultatelor experimentale obținute arată faptul că se poate separa UC_2^{3+} de Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} cu rezultate foarte bune în intervalul de pH = 3,50–6,00, când diferența dintre migrările lor pe hirtia cromatografică este de aproximativ 6 cm. Separarea UC_2^{3+} de Fe^{3+} se realizează în condiții bune doar în intervalul de pH = 2,50–3,00; în afara acestui interval de pH separarea se realizează defectuos. Separarea UC_2^{3+} de Ce^{4+} se face în condiții multumitoare în domeniul de pH = 1,50–3,00.

Concluzii. 1. S-a studiat formarea prin electroforeză pe hirtie a compușilor de UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} cu acidul triclor-acetic. În condițiile experimentale date ionii studiați formează specii ionice de tipul $[Me(CCl_3-COO)_2]^0$ și $[Me^m(CCl_3-COO)_n]^{(m-n)+}$.

2. În mediu de CCl_3-COOH ionul de uraniu se separă bine de Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+} în intervalul de pH = 3,50–6,00. Separarea uraniului de ceriu și fier se face în condiții multumitoare în domeniul de pH = 1,50–3,00, respectiv pH = 2,50–3,50.

3. Separarea uraniului de elementele însoțitoare studiate în mediu de CCl_3-COOH 0,2 M în funcție de pH prin electroforeză pe hirtie a condus la rezultate apropiate de cele obținute pentru cazul când electrolitul a fost acidul monoclor acetic.

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

(Intrai în redacție la 15 mai 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **12**, 645 (1967)
2. Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12**, 11 (1967).
3. Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **13**, 111 (1968).
4. Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16**, 109 (1971).
5. P. Spacu și F. Popea, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **11**, 354 (1963).
6. P. Spacu și F. Popea, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **11**, 261 (1963).
7. P. Spacu, F. Popea și C-ța Tohăneanu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **14**, 47 (1965).
8. P. Spacu, F. Popea și C-ța Tohăneanu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **14**, 59 (1965).
9. S. Ahrland, Acta Chem. Scand., **5**, 199 (1951).
10. V. I. Paramanova, V. V. Kolicev și A. V. Vihleanțev, Radiokhimiia, **3**, 582 (1961).
11. V. I. Paramanova, V. V. Kolicev și A. V. Vihleanțev, Radiokhimiia, **3**, 589 (1961).
12. B. P. Nikolski, V. B. Kolicev, A. I. Grekovici și V. I. Paramanova, Radiokhimiia, **2**, 330 (1960).
13. H. G. Kunkel și A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И НЕКОТОРЫХ СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СРЕДЕ CCl_3-COOH ПУТЁМ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА НА БУМАГЕ

1. Отделение UO_2^{2+} от Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

(Резюме)

Изучено образование соединений UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с CCl_3-COOH и путём электрофореза на бумаге при высоком напряжении. Установлено, что ионы образуют ионные виды типа $[Me(CCl_3-COO)_2]^0$ и $[Me^m(CCl_3-COO)_n]^{(m-n)+}$. Присутствие отрицательно заряженных ионных видов не было отмечено.

Вычислены электрофоретические подвижности этих ионных видов на бумаге ватман № 1. Установлено, что в среде CCl_3-COOH 0,2 М уран отделяется очень хорошо от Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в области $pH = 3,50-6,00$. Отделение урана от Fe^{3+} и Ce^{4+} проходит ошибочно; удовлетворительные результаты получены лишь в области $pH = 1,50-3,00$.

THE FORMATION ON SOME COMPOUNDS OF URANIUM AND ACCOMPANYING ELEMENTS IN CCl_3COOH MEDIUM BY PAPER ELECTROPHORESIS

1. Separation of UO_2^{2+} from Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+}

(Summary)

The formation of the UO_2^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} complexes with CCl_3COOH by paper electrophoresis at high tension was investigated. It was found that these ions form ionic species of the type $[Me(CCl_3-COO)_2]$ and $[Me^m(CCl_3COO)_n]^{(m-n)+}$. No negative species were identified.

The electrophoretic mobilities of these ionic species on Whatman Paper No. 1 were determined. It was found that in 0.2 M CCl_3COOH medium uranium separates very well from Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} in the range $pH = 3,50-6,00$. The separation of uranium from Fe^{3+} and Ce^{4+} is not good; satisfactory results were obtained in the range $pH = 1,50-3,00$.

ELECTROZI-MEMBRANE LICHIZI (I)

Utilizarea electrodului de tricrezilfosfat în titrarea potențiometrică de precipitare

ELENA HOPÎRTEAN, ANA TÎRȘAR și C. LITEANU

Printre electrozii-membrane descriși în literatură se numără și electrozii membrane lichizi. Primul electrod-membrană lichid a fost cel Ca^{2+} -selectiv descoperit de Ross [1] în 1967. Faza organică electrodic activă a acestuia este formată din dodecil fosfonat de calciu dizolvat în di-n-octilfenilfosfonat.

Au fost descoperiți apoi o serie de electrozi-membrane lichizi selectivi pentru ionii: ClO_4^- [2], NO_3^- [3], $[\text{BF}_4]^-$ [4], Cl^- [5], Cu^{2+} [6], K^+ [7] etc. Coetzee și Freiser [8] au constatat că sărurile de metilcaprilamoniu dizolvate în l-decanol funcționează ca și component activ al membranelor lichide care pot servi la determinarea unei întregi serii de anioni anorganici (ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^-) și organici (p-toluen-sulfonat, acetat, oxalat, propionat, benzoat). Fără a fi înalt selectivi, acești electrozi-membrane pot servi la măsurarea concentrației anionilor amintiți în intervalul 10^{-1} — 10^{-4} M. Electrozii cu membrane lichide din acid dinonil-naftalinsulfonic [9] sensibili la cationi polivalenți (Th^{4+} , La^{3+} , Cr^{3+}), deși nu posedă nici aceștia înaltă selectivitate, pot servi la determinarea concentrației lantanidelor și thoriului, pentru care nu există electrozi comercializați.

Liteanu și Hopîrtean [10] au obținut electrodul membrană de PVC + tricrezilfosfat, pe care l-au utilizat atât în titrări potențiometrice acido-bazice [11, 12] cât și de precipitare [13, 14]. Din studiile făcute [15] a reușit că membrana se încadrează în clasa electrozilor lichizi, componentul activ al acesteia fiind tricrezilfosfatul. În acest caz este de așteptat ca și membrana obținută prin îmbibarea unei frite cu tricrezilfosfat să prezinte proprietăți electrodice. În lucrarea de față s-a urmărit obținerea unei astfel de membrane lichide și utilizarea acesteia ca electrod în titrarea potențiometrică de precipitare.

Partea experimentală

1. *Obținerea electrodului-membrană.* Electrodul-membrană s-a obținut prin imbibiarea unei frite de sticlă G_4 uscată, cu tricrezilfosfat, iar schița acestuia este prezentată în fig. 1.

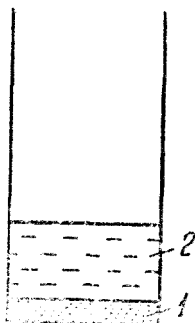


Fig. 1. Electrocul
membrană.
1 — frită de sticlă;
2 — soluția internă

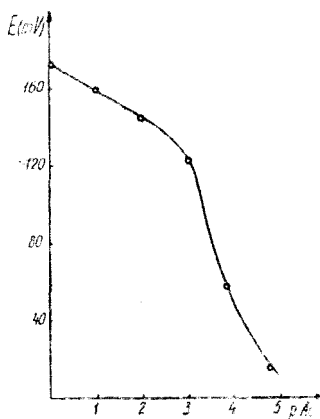
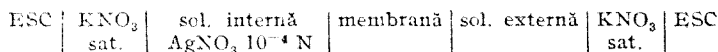


Fig. 2. Funcția electrodică de pAg

Pentru preluarea potențialului din soluția internă și externă s-au utilizat doi electrozi saturați de calomel, încât s-a măsurat cu ajutorul unui pH-metru MV 11 forța electromotrice a următorului lanț electrolic:



S-au utilizat punți de sare pentru a evita contactul electrozilor saturați de calomel cu soluțiile conținând ioni de argint. Determinările s-au efectuat la temperatura camerei în condiții de agitare.

2. *Funcția electrodică de pAg.* Pentru a stabili funcția electrodică pentru Ag^+ s-a măsurat potențialul membranei în soluții de concentrații cunoscute de AgNO_3 și s-au reprezentat grafic valorile de potențial obținute în funcție de $-\lg [\text{Ag}^+] = \text{pAg}$. Funcția electrodică de pAg obținută este prezentată în fig. 2. Se constată că membrana este Ag^+ -sensibilă, dar răspunsul electrodului nu este nernstian.

3. *Determinări bazate pe reacții de precipitare.* S-au efectuat atit titrări potențimetrice ale halogenurilor (I^- , Br^- și Cl^-) cu Ag^+ , cit și titrări ale Ag^+ cu halogenuri. S-a urmărit influența concentrației asupra preciziei și exactității titrărilor. Exactitatea titrărilor s-a redat prin eroarea calculată față de rezultatele obținute în titrările respective efectuate cu electrodul de Ag/AgCl . Volumele de echivalență s-au calculat prin metoda Hahn-Weiler [16]. Precizia titrărilor s-a exprimat prin variația de potențial în jurul punctului de echivalență înregistrată pentru eroarea de $\pm 1\%$.

Curbele de titrare ale halogenurilor în concentrație de $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ cu $\text{AgNO}_3 \sim 10^{-3} \text{ N}$ sînt prezentate în fig. 3.

Mărimea saltului de potențial în jurul punctului de echivalență crește de la clorură la bromură, la iodură (vezi tabelul 1). S-au efectuat de asemenea titrări ale halogenurilor de concentrație tot mai mică, ajungînd la concluzia că se pot obține rezultate bune chiar la titrarea iodurii de concentrație $2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ cu $\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-4} \text{ N}$. Curbelz de titrare prezentate în fig. 4 relevă influența concentrației asupra preciziei titrării iodurii cu AgNO_3 . Datele referitoare la precizia și exactitatea titrărilor halogenurilor de diferite concentrații cu AgNO_3 sînt trecute în tabelul 1. Datele tabelului scot în evidență buna exactitate a titrărilor, eroarea maximă înregistrată în cazul titrării conđu e la diluția cea mai mare fiind de + 0,82%. În toate celelalte titrări erorile înregistrate sînt mai mici de 0,4%. Se constată, așa cum era de așteptat, că precizia titrărilor, respectiv mărimea (ΔE) $\pm 1\%$, scade o dată cu scăderea

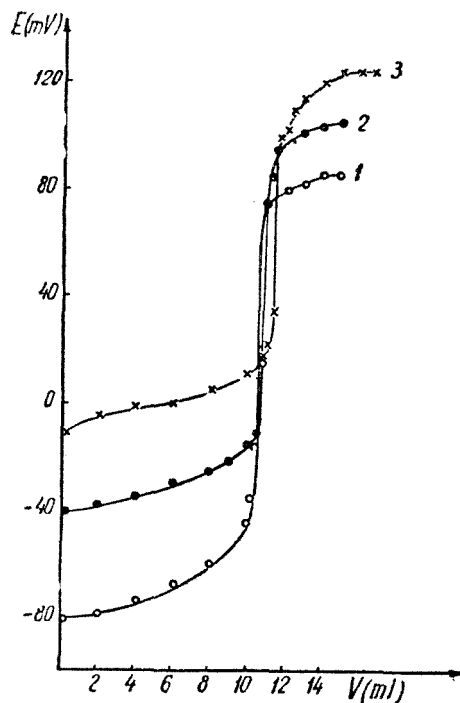


Fig. 3. Curbele de titrare ale halogenurilor de concentrație $\sim 2 \cdot 10^{-1} N$ cu $AgNO_3$, $10^{-1} N$.
1. $-o-I^-$; 2. $-o-Br^-$; 3. $-x-Cl^-$.

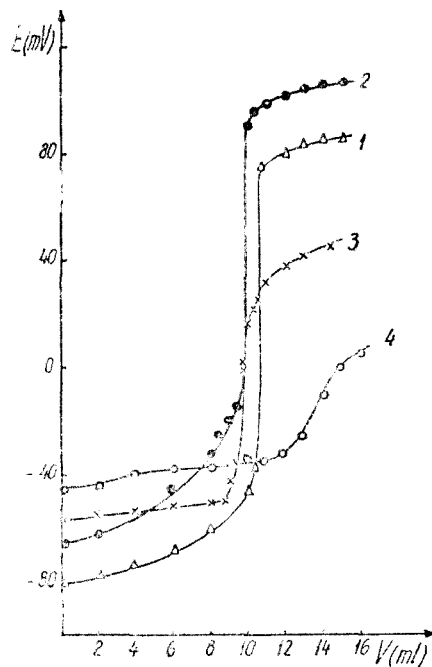


Fig. 4. Influența concentrației asupra titrării iodurii cu $AgNO_3$.
1. $-\Delta-I^- 2 \cdot 10^{-2} N + Ag^+ 10^{-1} N$
2. $-o-I^- 2 \cdot 10^{-3} N + Ag^+ 10^{-2} N$
3. $-x-I^- 2 \cdot 10^{-4} N + Ag^+ 10^{-3} N$
4. $-o-I^- 2 \cdot 10^{-5} N + Ag^+ 10^{-4} N$

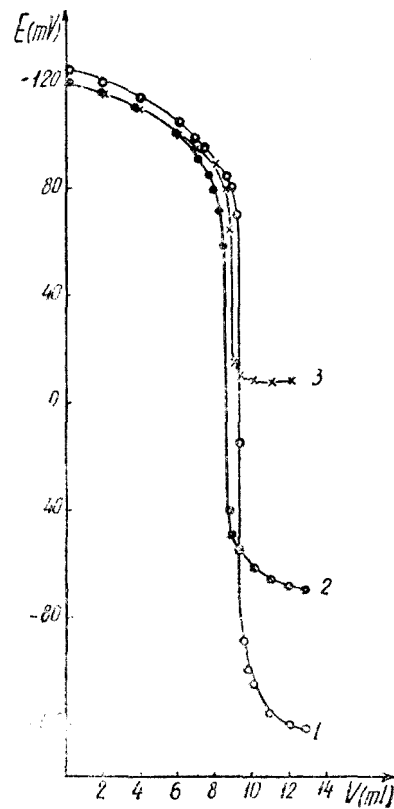


Fig. 5. Curbele de titrare ale Ag^+ de concentrație $\sim 2 \cdot 10^{-1} N$ cu halogenuri de concentrație $10^{-1} N$.
1. $-o-I^-$; 2. $-o-Br^-$; 3. $-x-Cl^-$.

Tabel 1

Precizia și exactitatea titrărilor halogenurilor cu AgNO_3

Nr. crt.	Concentrația halogenurii	Concentrația AgNO_3	Ve (ml)		Eroarea (%)	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$ (mV)
			Electrod Ag/AgCl	Electrod membrană		
1	$\text{I}^- 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	10^{-1} N	10,59	10,60	+0,09	90
2	$\text{Br}^- 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	10^{-1} N	11,09	11,11	+0,18	80
3	$\text{Cl}^- 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	10^{-1} N	11,58	11,61	+0,25	65
4	$\text{I}^- 2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	10^{-2} N	9,83	9,84	+0,10	60
5	$\text{Br}^- 2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	10^{-2} N	10,25	10,27	+0,19	45
6	$\text{Cl}^- 2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	10^{-2} N	10,64	10,67	+0,28	22
7	$\text{I}^- 2 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	10^{-3} N	9,62	9,65	+0,31	35
8	$\text{Br}^- 2 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	10^{-3} N	9,96	10,12	+0,40	11
9	$\text{I}^- 2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$	10^{-4} N	13,17	13,28	+0,83	7

Tabel 2

Precizia și exactitatea titrărilor Ag^+ cu halogenuri

Nr. crt.	Concentrația Ag^+	Concentrația halogenurii	Ve (ml)		Eroarea (%)	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$ (mV)
			Electrod Ag/AgCl	Electrod membrană		
1	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	$\text{I}^- 10^{-1} \text{ N}$	9,12	9,11	-0,11	105
2	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	$\text{Br}^- 10^{-1} \text{ N}$	9,14	9,12	-0,21	95
3	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$	$\text{Cl}^- 10^{-1} \text{ N}$	8,90	8,87	-0,33	55
4	$2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	$\text{I}^- 10^{-2} \text{ N}$	10,35	10,32	-0,28	65
5	$2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	$\text{Br}^- 10^{-2} \text{ N}$	9,91	9,87	-0,40	50
6	$2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$	$\text{Cl}^- 10^{-2} \text{ N}$	9,43	9,36	-0,74	20
7	$2 \cdot 10^{-4} \text{ N}$	$\text{I}^- 10^{-3} \text{ N}$	10,65	10,55	-0,84	20

concentrației. S-au efectuat apoi determinări ale Ag^+ de diferite concentrații prin titrare cu soluții ale halogenurilor respective, obținând curbe de titrare de forma celor prezentate în fig. 5. Datele referitoare la exactitatea și precizia titrărilor Ag^+ cu halogenuri la diferite concentrații sînt prezentate în tabelul 2. Datele tabelului relevă faptul că precizia cea mai bună se atinge utilizînd ca titrant iodura. Exactitatea determinărilor este de asemenea bună, eroarea maximă calculată față de rezultatul obținut cu electrodul de Ag/AgCl fiind -0,84%.

In concluzie, electrodul membrană-lichid de tricrezilfosfat imbibat în frittă de sticlă G_4 a dat rezultate bune în titrarea potențiometrică de precipitare a Ag^+ cu halogenuri cu Ag^+ cit și a Ag^+ cu halogenuri.

(Intrat în redacție la 30 mai 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. J. W. Ross, *Science*, **156**, 1378 (1967).
2. T. M. Hseu și Z. F. Lin, *Anal. Lett.*, **1**, 23 (1967).
3. S. S. Potterton și W. D. Shults, *Anal. Lett.*, **1**, 11 (1967).
4. R. M. Carlson și J. L. Paul, *Anal. Chem.*, **40**, 1292 (1968).
5. T. G. Lee, *Anal. Chem.*, **41**, 391 (1969).
6. G. A. Rechnitz și Z. F. Lin, *Anal. Lett.*, **1**, 23 (1967).
7. A. P. Pioda Lavinia, V. Stankova și W. Simon, *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1939).
8. C. J. Coetzee și H. Freiser, *Anal. Chem.*, **40**, 2071 (1968); **41**, 1128 (1969).
9. F. Conti și G. Eisenman, *Biophys. J.*, **6**, 227 (1966).
10. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 749 (1970).
11. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Talanta*, **17**, 1067 (1970).
12. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1331 (1970).
13. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 559 (1971).
14. C. Liteanu și E. Hopirtean, *A III-a Conferință Națională de Chimie Analitică*, vol. I, p. 235, Brașov, 1971.
15. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Chemija Analityczna*, in curs de publicare.
16. F. L. Hahn și G. Weiler, *Z. Anal. Chem.*, **69**, 417 (1926).

ЖИДКИЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (I)

Применение трикрезилфосфатного электрода при потенциометрическом осадочном титровании

(Резюме)

В статье приведены результаты, полученные при осадочном потенциометрическом титровании Ag^+ галондами или галондов Ag^+ , используя в качестве индикаторного электрода трикрезилфосфатную мембрану, пропитанную в стекольной фritte G₄. Авторы прослеживали точность титрований в зависимости от концентрации растворов. Ошибки, зарегистрированные в изучаемой области концентраций, вычисленные по сравнению с результатами, полученными с электродом Ag/AgCl , не превышают 0,84%.

ELECTRODES-MEMBRANES LIQUIDES (I)

Emploi de l'électrode de tricrésylphosphate dans le titrage potentiométrique de précipitation

(Résumé)

On a exposé dans le présent travail les résultats obtenus par le titrage potentiométrique de précipitation de Ag^+ avec des halogènes ou des halogènes avec Ag^+ , en utilisant comme électrode indicatrice la membrane de tricrésylphosphate imbibée dans une fritte de verre G₄. On a recherché l'exactitude et la précision des titrages en fonction de la concentration des solutions. Les erreurs enregistrées dans le domaine de concentrations étudié et calculés par rapport aux résultats obtenus avec l'électrode de Ag/AgCl ne dépassent pas 0,84%.

ACRIDONE (XLVI)*

Sinteza unor alcoxi-6-nitroacridone

MARIA IONESCU și IONEL POPĂRTEAN

În continuarea preocupărilor asupra alcoxiacridonelor [1,2] am recurs la sinteza care are la bază ciclizarea acizilor difenilamin-2-carboxilici [3].

S-a considerat utilă sinteza unor alcoxi-6-nitroacridone în scopul studierii influenței poziției și naturii substituenților asupra proprietăților fizice, chimice și eventual biologice ale nucleului acridonic.

Acizii difenilamin-2-carboxilici II a—d și IV c au fost obținuți prin metoda generală Jourdan Ullmann, pornind de la acidul o-clor-6-nitrobenzoic [4] condensat cu dimetoxianilinele corespunzătoare I a—c, respectiv trietoxianilina I d, și de la acidul 2-amino-3,4-dimetoxibenzoic [5] (acidul o-aminoveratric) cu m-nitrobrombenzen.

Acizii difenilamin-2-carboxilici au fost obținuți în alcool n-amilic în prezența pulberii de cupru, în mediu bazic (carbonat de potasiu anhidru), iar ciclizarea lor la acridonele corespunzătoare s-a realizat pe două căi: cu ajutorul acidului polifosforic (A.P.F.), metoda A, și cu oxiclorigură de fosfor, metoda B.

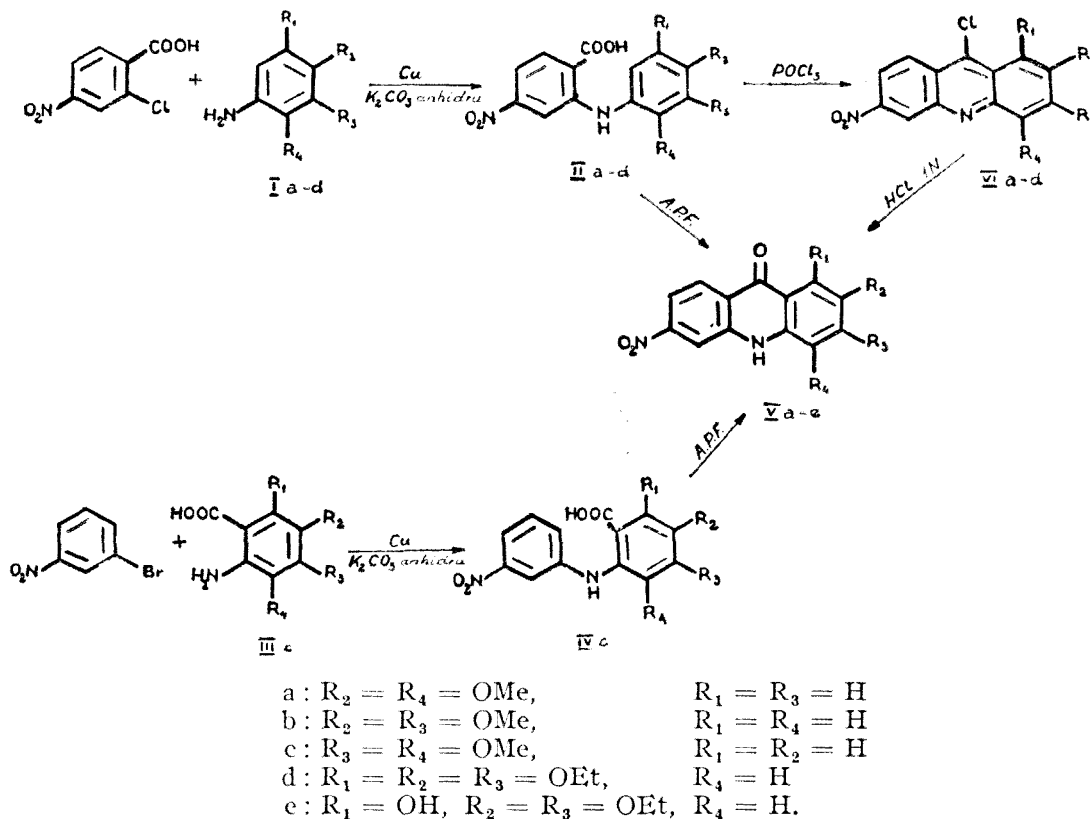
În literatură se întâlnesc puține exemple de obținere a alcoxiacridonelor prin ciclizarea acizilor difenilamin-2-carboxilici corespunzători, în care să se utilizeze ca agent de ciclizare acidul sulfuric concentrat, deoarece dă cu ușurință o serie de reacții secundare, ca sulfonarea produșilor de reacție [6].

Pentru a înlătura aceste dificultăți Brockmann și colab. au folosit cu succes ca agent de ciclizare a acizilor difenilamin-2-carboxilici acidul polifosforic [7, 8]. Acridonele V a—d obținute prin metoda A sînt date în tabelul 3.

A doua cale de ciclizare a acizilor difenilamin-2-carboxilici, metoda B, constă în folosirea oxiclorigurii de fosfor, cînd compușii II a—d se ciclizează la 9-cloracridinele corespunzătoare VI a—d (tabelul 2).

* Acridone (XLV), în acest număr.

Din 9-cloracridinele VI a și VI c prin refluxare cu acid clorhidric 1 N timp de 1 oră se obține acridona V a respectiv V c, în timp ce cloracridina VI b rămâne neschimbată, chiar după refluxare timp de 3–4 ore.



Efectuînd hidroliza în condiții mai energice se produc în primul rînd demetilări în concordanță și cu unele observații din literatură [3]. Compusul VI d prin refluxare cu HCl 1 N timp de 1–2 ore duce la formarea 1-hidroxi-2,3-dietoxi-6-nitroacridonei, cu randament de peste 95%, analog formării noralcaloizilor [9, 10].

Din compararea rezultatelor experimentale reiese că prin folosirea metodei B se obțin randamente aproape cantitative pentru acridonele V a și V c.

Partea experimentală. I. Metoxianilinele au fost preparate prin metodele descrise în literatură I a [11], I b [12], I c [13], I d [14], cu unele îmbunătățiri aduse de noi și anume efectuarea reducerilor nitroderivaților corespunzător cu hidrat de hidrazină în prezența catalizatorilor metalici, ceea ce ne-a permis obținerea de randamente de peste 90% în alcoxianiline.

2. Acidul 2-amino-3,4-dimetoxibenzoic (acidul 2-aminoveratric) III c, a fost preparat de la vanilină, care în acest scop a fost acetilată [15], nitrată la 2-nitroacetvanilină [5], urmată

de metilarea OH-lui la aldehida 2-nitroveratrică [16], de oxidarea grupei alchidice la acidul 2-nitroveratric [17] și în final de reducerea grupei nitro [5] la acidul III c.

3. *Acizii difenilamin-2-carboxilici (II a-d)*. Un amestec de 0,5 moli acid o-clor-nitrobenzoic, 0,05 moli de alcioxianiline (cu un exces de 10%), 0,07 moli carbonat de potasiu anhidru fin mojarat, 0,2 g cupru bronz în 35-40 ml alcool n-amilic se refluxează timp de 4-6 ore pe baia de ulci la temperatura de 130-140°. Se distilă prin antrenare cu vapori de apă excesul de alcool n-amilic. Soluția fierbinte se tratează cu cărbune animal, se filtrează, se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Precipitatul obținut se filtrează, se usucă și se fierbe de 3-4 ori cu cite 100-150 ml apă, pentru a îndepărta acidul o-clor-4-nitrobenzoic nereacționat. Produsul obținut se recristalizează din etanol apos.

Acidul dimetoxiantranilic (IV c) se obține în condiții similare plecând de la acidul 2-amino-3,4-dimetoxibenzoic și m-brom-nitrobenzen. Acidul (IV c) se recristalizează din etanol apos. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 1.

Tabel 1

Acizi difenilamin-2-carboxilici (II a-d și IV c)

Compusul	P.t. °C	T. de r.* ore	Rand. %	Calculat %			Găsit %		
				C	H	N	C	H	N
$C_{18}H_{11}N_2O_8(318,3)$				56,59	4,43	8,80			
II a	259-60	5	58,8				56,40	4,40	8,70
II b	226-7	4	64,7				56,64	4,50	8,97
	221-3,5[18]	5	45						
	227-8[19]	4	50						
II c	231-2	4	70,5				56,75	4,55	9,00
IV c	160-2	6	50				56,35	4,60	8,98
$C_{19}H_{22}N_2O_7(390,4)$				58,45	5,67	7,17			
II d	199-200	5	30				58,60	5,60	7,30

T.de r. = timp de reacție.

4. *Alcoxi-6-nitro-9-cloraclidine (VI a-d)*. Acești compuși se obțin în modul următor: Un amestec de acid (II) sau (IV) cu 12 ml oxiclurură de fosfor proaspăt distilată se refluxează timp de 3 ore [20]. Amestecul de reacție se toarnă în picături sub agitare continuă într-un amestec de amoniac și gheață (140 ml amoniac conc. + 300 g gheață). După filtrare și uscare substanța obținută se recristalizează din etanol sau dioxan apos amoniacal. Rezultatele obținute sînt date în tabelul 2.

Tabel 2

Alcoxi-6-nitro-9-cloraclidine (VI a-d)

Compusul	P.t. °C	Rand. %	Culoare	Calculat %			Găsit %		
				C	H	N	C	H	N
$C_{18}H_{11}ClN_2O_4(318,7)$				56,52	3,47	8,78			
VI a	225-7	84	galben				56,40	3,60	8,90
VI b	257-8	88	galben				56,51	3,35	9,00
	246-8	72	galben						
	[18] desc.								
	252 [19]	70	galben						
	desc.								
VI c	170,5-171,5	86	roșu				56,71	3,70	8,92
$C_{19}H_{19}ClN_2O_3(390,8)$				58,39	4,90	7,16			
VI d	164-5	80	brun				58,50	5,10	7,35

9-cloracridinele (VI) au mai fost obținute și din acridonele (V a—d) obținute prin metoda A, prin tratare cu oxiclorigură de fosfor și anume: 0,12 g acridonă (V) se refluxează cu 7 ml oxiclorigură de fosfor timp de 3 ore, după care amestecul de reacție se introduce într-un amestec de amoniac și gheață (75 ml amoniac conc. + 122 g gheață). Precipitatul obținut se filtrează, se usucă și se recrystalizează din dioxan apos anoniacal. Substanțele obținute sînt identice cu 9-cloracridinele (VI) obținute prin ciclizarea acizilor (II) și (IV) cu oxiclorigură de fosfor.

5. *Alcoxi-6-nitroacridone (V a—e). Metoda A.* Amestecul de reacție format din 0,2 g acid (II) sau (IV) și 2 g A.P.F. proaspăt preparat [21] se încălzește în etuvă la temperatura de 100—110°C, timp de 3 ore. După răcire se adaugă 250 ml apă și se spală precipitatul cu o soluție concentrată de hidroxid de amoniu. După filtrare și uscare precipitatul se purifică prin cristalizare din dimetilformamidă apoasă. Acridonele (V a—d) sînt greu solubile în majoritatea solvenților organici uzuali.

Metoda B. Se refluxează 9-cloracridinele (VI) cu acid clorhidric 1N (în raport de 1 : 10), timp de 1 oră. Reacția are loc în suspensie sub agitare mecanică continuă. După terminarea reacției se separă substanța obținută, se spală cu o soluție de amoniac conc., se usucă și se recrystalizează din dimetilformamidă apoasă.

Acidurile (V a) și (V c) obținute prin această metodă sînt identice cu cele obținute prin metoda A, în timp ce 9-cloracridina (VI b) în aceste condiții rămîne neschimbată, iar compusul (VI d) suferă și o dietilare parțială cu formarea 1-hidroxi-2,3-dietoxi-6-nitroacridonei (VI e). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabel 3

Alcoxi-6-nitroacridone (V a—e)

Compusul	Metoda	P.t. °C	Culoare	Ran- da- ment %	Calculat %			Găsit %		
					C	H	N	C	H	N
$C_{15}H_{12}N_2O_5$ (300,3)					59,99	4,02	9,33			
V a	A	290—1	roșu	65				59,99	4,25	9,50
V a	B	290—1	roșu	93				59,85	4,30	9,53
V b	A	peste 350	brun	70				59,70	4,20	9,45
V c	A	248—9	galben	70				59,63	4,26	9,43
V c	B	248—9	galben	97				60,10	3,90	9,20
$C_{16}H_{10}N_2O_6$ (372,3)					61,29	5,41	7,52			
V d	A	peste 350	brun	53				61,40	5,60	7,70
$C_{17}H_{16}N_2O_6$ (344,3)					59,29	4,63	8,13			
V e	B	243—4	brun	96				59,06	4,50	7,90

Punctele de topire au fost determinate la blocul de cupru și aparatul Boetius și sînt necorectate. Microanalizele au fost efectuate în Laboratorul de microanaliză al Institutului de chimie din Cluj și în Laboratorul de microanaliză al Facultății de chimie.

(Intrat în redacție la 30 mai 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France, (4) **39**, 1443 (1926).
2. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 77 (1970).
3. A. Albert, *The Acridines*, ed. 2, Edward Arnold (Publishers), Ltd., London, 1966 p. 29, 32.
4. F. Ullmann și C. Wagner, Liebigs Ann. chem., **355**, 360 (1907).
5. R. Pschorr și C. Sumuleanu, Ber. dtsh. chem. Ges., **32**, 34(7), 3410 (1899).
6. K. Matsumura, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1533 (1935); Chem. Zentr., **1936** (I), 73.
7. H. Brockmann și H. Muxfeldt, Chem. Ber., **89**, 1379, 1397 (1956).
8. H. Brockmann, H. Muxfeldt și G. Haese, Chem. Ber., **89**, 2174 (1956).
9. J. R. Price, Austral. J. Sci. Res., **A2**, 249 (1949).
10. W. Crow și J. R. Price, Austral. J. Sci. Res., 255 (1949).
11. H. H. Hodgson și F. W. Handley, J. Chem. Soc., **1923**, 163.
12. J. Nishino, A. Nishiura, N. Kuroki și K. Konishi, Yuki Gosei Kagaku Kyo-Kaishi, **17**, 166 (1959); Chem. Abstr., **53**, 11280 a (1959).
13. C. H. S. Gibson, J. L. Simonsen și M. G. Rau, J. Chem. Soc., **111**, 69 (1917).
14. H. Schiffer, Ber. dtsh. chem. Ges., **25**, 722 (1892).
15. F. Tiemann și N. Nagai, Ber. dtsh. chem. Ges., **11**, 647 (1878).
16. R. Pschorr, Ber. dtsh. chem. Ges., **39**, 3108 (1906).
17. A. Butenandt și H. G. Schossberger, Chem. Ber., **85**, 570 (1952).
18. E. A. Steck, J. S. Buck și L. T. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4414 (1957).
19. A. K. Sukhomlinov, V. A. Ruzhnicov și V. P. Maksimets, Izvest. V.U.Z.M.V.O., S.S.S.R., Khim. i khim. Tekhnol., **9**, 246-9 (1966).
20. M. Ionescu, H. Mantsch și I. Goia, Stud. și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **1**, 135 (1961).
21. F. Uhlig, Angew. Chem., **66**, 435 (1954).

АКРИДОНЫ (XLVI)

Синтез некоторых алкокси-6-нитроакридонов

(Резюме)

Получены новые алкокси-6-нитроакридоны: 2,4-диметокси-6-нитроакридон (Va), 3,4-диметокси-6-нитроакридон (Vc) и 1,2,3-триэтокси-6-нитроакридон (Vd).

Метод получения этих акридонов основан на циклизации соответственно замещенных дифениламин-2-карбоксильных кислот.

ACRIDONES (XLVI)

Syntheses d'alcoxy-6-nitroacridones

(Résumé)

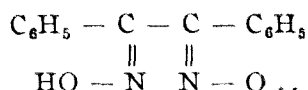
L'article présente le moyen d'obtenir de nouvelles alcoxy-6-nitroacridones, comme: 2,4-diméthoxy-6-nitroacridone (Va), 3,4-diméthoxy-6-nitroacridone (Vc) et 1,2,3-triéthoxy-6-nitroacridone (Vd).

La méthode d'obtention de ces acridones se fonde sur la cyclisation des acides diphenylamine-2-carboxyliques substitués de façon correspondante.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER NEUE BENZYLDIOXIMIN-CHELATE DES KOBALTS VOM TYP $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI und ISTVÁN BONDOR

Die ersten α -Benzyl-dioximin-Chelate der Übergangsmetalle (Ni, Pd und Pt) wurden von Čugaev [1], bzw. von Dwyer und Mellor [2] beschrieben. Cambi und Malatesta [3] haben eine monobasische Komplexsäure des dreiwertigen Kobalts mit Benzyl-dioxim: $\text{H}[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Br}_2]$ erhalten, wo „Diph.H“ das deprotonierte α -Benzyl-dioxim (Diphenylglyoxim) bezeichnet:



Die Koordinationschemie des α -Benzyl-dioxims wurde später von Ablov und Syrzova [4, 5], Ripan und Mitarbeiter [6, 7] weiter entwickelt. Es wurden einige monobasische Komplexsäuren: $\text{H}[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{X}_2]$, Aquo-nichtelektrolyte: $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$, bzw. Komplexbasen des Typs: $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ mit $\text{Am} = \text{NH}_3$, oder aromatische primäre Amine erhalten und charakterisiert.

Im Vergleich mit den analogen Komplexen des Dimethylglyoxims (DH_2) sind die Benzyl-dioximin-Chelate des Kobalts(III) in Wasser oder in Äthanol viel schwerer löslich. Die Kobalt(III)-Chelate des Diph.H_2 und DH_2 unterscheiden sich voneinander in ihrem thermischen Stabilität und in UV- und IR-Spektraldaten.

In Fortsetzung dieser präparativen Untersuchungen haben wir in der vorliegenden Arbeit neue Vertreter der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ -Klasse mit ein- und zweizähligen Aminliganden, wie γ -Picolin, p-Äthylanilin, Thiokarbamid, Äthylendiamin, Propylendiamin (1,2), beschrieben.

Die $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Am})_2]\text{X}$ -Verbindungen mit zwei einzähligen Aminliganden, wie die aromatischen und heterocyclischen Monoamine und das Thiokarbamid haben eine trans geometrische Anordnung. Die zweizähligen Diamine, wie das Äthylendiamin, Propylendiamin, o-Phenanthroin, können nur vicinale Koordinationsstellen besetzen. Diese Chelate von

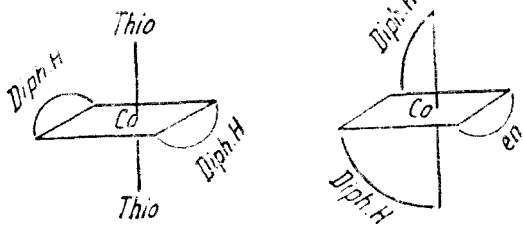


Abb. 1. Geometrische Konfiguration der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{en})]^+$ -Chelate.

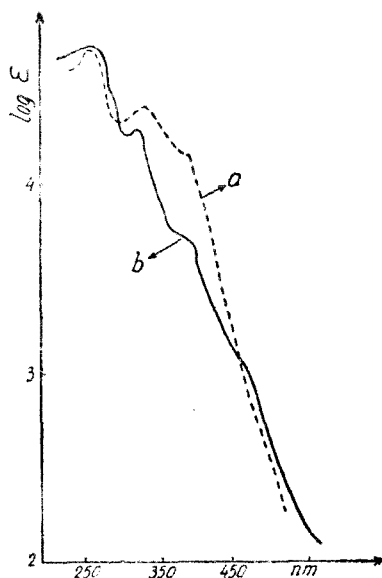


Abb. 2. Absorptionsspektren der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{Br}$ „a“ und der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{Br}$ „b“.

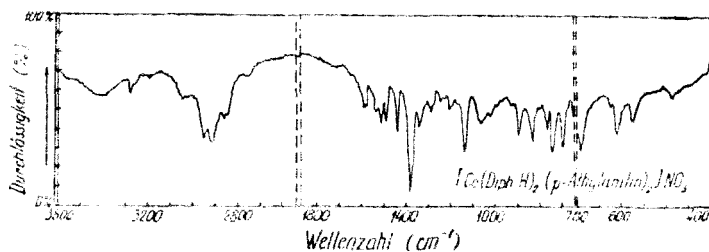
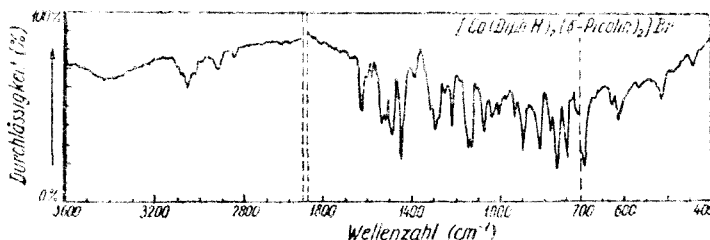
zweiter Ordnung haben eine asymmetrische Struktur, wie $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{DH})_3]$ und die zwei Benzylglyoximin-Reste sind nicht in dem Äquatorialplan des Oktaedermodells durch zwei intramolekulare, kurzen O—H...O—Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Struktur der obenerwähnten zwei Chelatformen mit trans- und cis-Anordnung ist in der Abb. 1. schematisch wiedergegeben.

Die UV-Spektren der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{Br}$ wurden in Methanol aufgenommen.

Die dargestellten Kurven folgen in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Die Spektren zeigen Maxima bei 410 (385), 340 und 265 nm. Die bei 265 nm sichtbare Bande, welche in den Spektrogrammen aller $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ -Verbindungen unverändert auftritt, steht wahrscheinlich mit der Atomgruppe $\text{Co}(\text{Diph.H})_2 \dots$ in Beziehung. Eine entsprechende Absorptionsbande bei 250 nm wurde bei den $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]\text{X}$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ Komplexen der $\text{Co}(\text{DH})_2 \dots$ -Atomgruppe zugeschrieben [8].

Die IR-Spektren der $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{Br}$ sind in den Abb. 3 und 4. wiedergegeben.

Es ist bemerkenswert, daß die in den IR-Spektrogrammen der Dimethylglyoximin-... und Cyclohexandiondioximin-kobalt(III)-Komplexe, bei 1238—1240, bzw. um 1080—1090 cm^{-1} auftretende $\nu \text{N—O} \dots$ und $\nu \text{N—OH}$ — Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten Dioxime, bei

A b b. 3. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{Br}$.A b b. 4. Ultrarotspektrum von $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{Br}$.

den $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Am})_2]\text{X}$ nach höheren Wellenlängen, d.h. bei $1\,290\text{--}1\,310\text{ cm}^{-1}$, bzw. bei $1\,135\text{--}1\,140\text{ cm}^{-1}$ verschoben sind.

Diese Verschiebung ist auf die Anwesenheit der mit der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung konjugierten Phenylgruppe zurückzuführen. Die Delokalisierung des π -Systems gibt der $\text{N}-\text{O}$ -Bindung einen Doppelbindungscharakter [9].

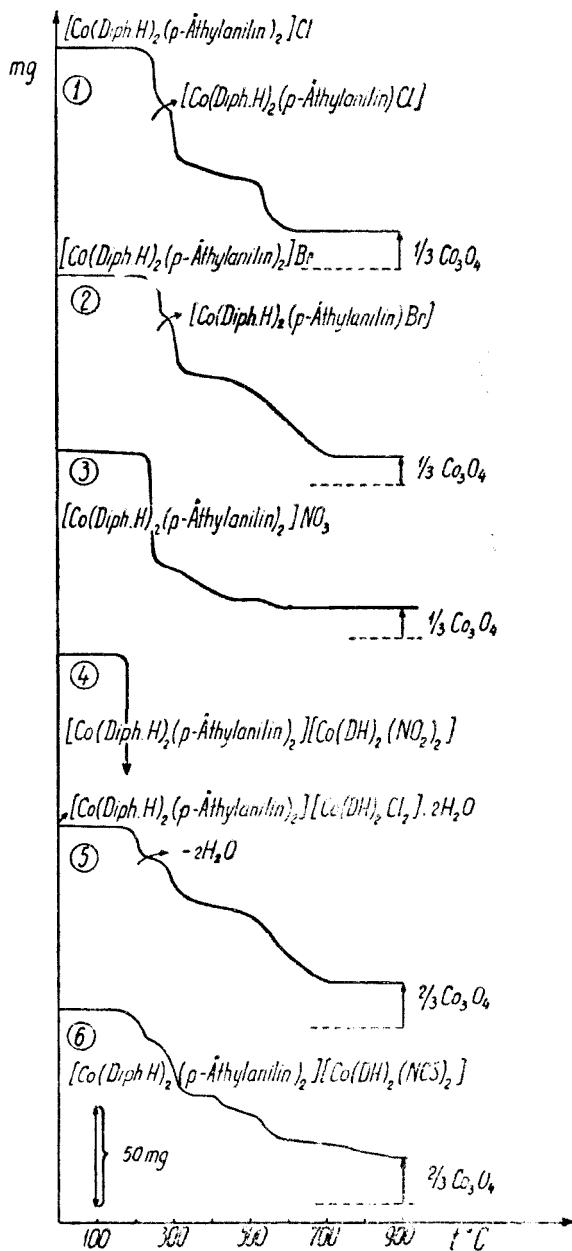
Der thermische Abbau in dynamischen Bedingungen wurde im Falle einer Reihe von $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{X}$ -Verbindungen mit einfachen- und Komplexanionen in der äusseren Koordinationssphäre, untersucht.

Aus den thermogravimetrischen Messungen geht hervor, daß sich das $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{Cl}$ und --Br mit Aminabgabe in die Nichtelektrolyte: $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})\text{Cl}]$ und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})\text{Br}]$ umwandeln. Diese Zwischenprodukte zerfallen dann nach einem komplizierten Mechanismus unter Bildung von CO_2 , N_2 , Äthylanilin, O_2 und Dioxim in nicht stöchiometrischen Verhältnissen. Das Nitrat und das Salz der Dinitro-...säure zersetzen sich rasch, explosionsartig.

Die Derivate der $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ zersetzen sich langsam ohne Bildung von wohldefinierten Abbauzwischenprodukten.

Experimenteller Teil

Herstellung von $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2](\text{SO}_4)$ („A“) und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2](\text{SO}_4)$ („B“) -- Stammlösungen: 100 mMol α -Benzyl-dioxim (24 g) und 15 mMol p-Äthylanilin (bzw. γ -Picolin) werden in 700–800 ml Methanol mit 50 mMol CoSO_4 in einem mit Rückfußkühler versehenen Erlenmeyerkolben bis zur Lösung erwärmt, dann mit 25–30 ml 30 proz.igem H_2O_2 tropfenweise oxydiert und noch 1–2 Stunden im Sieden behalten.



A b b. 5. Thermogravimetrische Kurven einiger Komplexe vom Typ $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{X}$.

Tabelle 1

Neue Komplexsalze vom Typ: $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]\text{X} (.,\text{A}')$
 und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]\text{X} (.,\text{B}')$

No.	Verbindung	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakterisierung	Analyse	
					ber.	gef.
1	A. Cl	815,3	50	Rotbraune Prismen	Co 7,22 N 10,29	7,20 10,25
2	A. Br	859,8	30	Braune, schimmernde Nadeln	Co 6,85 N 9,77	6,83 9,93
3	A. NO ₂	841,9	65	Rotbraune Prismen	Co 7,05 N 11,55	7,15 11,64
4	A. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	1179	45	Gelbbraune Prismen	Co 10,15 N 14,57	10,35 14,66
5	A. $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1175,9	30	Braune Platten	Co 10,10 N 11,91 H ₂ O 3,06	9,92 12,12 3,03
6	B. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	1104,7	20	Gelbbraune krist. Masse	Co 10,67 N 12,67	10,86 12,78
7	B. $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$	1172,5	40	Brauner Krist. pulver	Co 10,06 N 11,95	9,95 12,15
8	B. Br	803,6	44	Kurze, hexagonale Prismen	Co 7,33 N 10,45	7,15 10,21

Tabelle 2

Bis- benzyl-dioximin-kobalt(III)-Chelate mit verschiedenen Aminliganden

No.	Verbindung	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakterisierung	Analyse	
					ber.	gef.
9	$[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{NO}_3$	755,4	70	Goldgelbe, lange Nadeln	Co 7,62 N 16,60	7,40 16,66
10	$[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{en}]\text{Acetat}$	656,6	40	Kurze, unregelmässige Prismen	Co 8,97 N 12,80	8,96 12,00
11	$[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{pn}]\text{Acetat}$	671,6	50	Unregelmässige, braune Krist.	N 12,50	12,20
12	$[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{o-Phen}]\text{Acetat}$	780,4	40	Grosse, unregelmässige Prismen	Co 7,55	7,30

Nach Erkalten wird die braune Lösung abfiltriert und zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Je 70 ml Stammlösung enthalten annähernd 5 mMol $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-Äthylanilin})_2]^+$, bzw. $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]^+$.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen wurden 10% HCl, HBr, HNO₃, bzw. 2% -- 2H $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ in Methanol (X = Cl, Br, NCS, NO₂) verwendet.

Die $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Am})_2]\text{X}$ -Salze mit X = Acetat, Cl, Br, NO₃ entstehen auch unmittelbar durch Oxydation von CoCl₂, CoBr₂, Co(NO₃)₂ und Co(acetat)₂ in Anwesenheit von Benzyl-dioxim und „Am“ in den entsprechenden Molarverhältnissen.

Die Charakterisierung der dargestellten neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Die kristalline Niederschläge wurden abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Thermogravimetrische Messungen wurden mit einer Heizungsgeschwindigkeit von 10°/Min ausgeführt. Die eingewogene Probemenge: 100 ± 1 mg.

IR-spektroskopische Messungen wurden mit einem UR 20 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) in KBr ausgeführt.

(Eingegangen am 7. Juni 1972)

L I T E R A T U R

1. A. Čugaev, Ber. dtsh. chem. Ges., **41**, 1678 (1908).
2. F. P. Dwyer und D. P. Mellor, J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales, **68**, 107 (1935).
3. L. Cambi und L. Malatesta, Gazz. chim. ital, **69**, 547 (1939).
4. A. V. Ablov und G. P. Syrzova, Zhur. neorg. Khim., **7**, 2066 (1962).
5. G. P. Syrzova und V. Z. Filipp, Ucionnye Zapiski Khysiuenskogo Univ., **63**, 24 (1964).
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **10**, (1), 33 (1965).
7. R. Ripan, I. Soos und Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11**, (2), 47 (1966).
8. A. V. Ablov und M. P. Filippov, Zhur. neorg. Khim., **4**, 2204 (1959).
9. J. Zsakó, Cs. Várhelyi und E. Kékedy, J. inorg. nuclear Chem., **32**, 2999 (1970).

STUDII ASUPRA UNOR NOI CHELAȚI BENZILDIOXIMINO-COBALTICI DE TIPUL $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$

(R e z u m a t)

S-au obținut o serie de chelați noi cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$, unde Diph.H- α -benzildioxima (difenilgloxima) deprotonată prin coordinare, Am = p-etil-anilină, γ -pi o înă, tiourea, etilendiamina, propilendiamina, iar X = anioni simpli și complecși: acetat, Cl^- , Br^- sau $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]^-$, etc.

S-au determinat stabilitățile termice ale complecșilor $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-etil-anilină})_2] \cdot \text{X}$ prin metoda termogravimetrică.

În cazul derivaților $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-etil-anilină})_2]\text{Cl}$ și $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-etil-anilină})_2]\text{Br}$ se formează $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-etil-anilină})\text{Cl}]$, respectiv $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-etil-anilină})\text{Br}]$ ca produși intermediari de descompunere.

Pentru clarificarea unor probleme structurale s-au efectuat și măsurători spectrofotometrice în UV și IR.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ БЕНЗИЛДИОКСИМИН-КОБАЛЬТОВЫХ
ХЕЛАТОВ ТИПА $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$

(Резюме)

Получен ряд новых кобальтовых хелатов типа $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$, где $\text{Diph.H} = \alpha$ -бензилдиоксим (дифенилглиоксим), депротонированный путём координации, $\text{Am} =$ п-этиланилин, γ -пикколин, тисмочевина, этилендиамин, пропилендиамин, а $\text{X} =$ простые и комплексные анионы: ацетат, Cl^- , Br^- или $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]^-$ и т.п.

Термические устойчивости комплексов $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{п-этиланилин})_2]\text{X}$ были определены термогравиметрическим методом.

В случае производных $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{п-этиланилин})_2]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{п-этиланилин})_2]\text{Br}$ образуется $[\text{Co}(\text{Diph.H})(\text{п-этиланилин})\text{Cl}]$, соответственно $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{п-этиланилин})\text{Br}]$ в качестве промежуточных продуктов разложения.

Для выяснения некоторых структурных вопросов были проведены также спектрофотометрические измерения в УФ и ИК областях.

TERMOCROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE (VI)*

Creșterea rezoluției în cromatografia cu gradient de temperatură față de cromatografia unidimensională multiplă (CUM) pe strat subțire

T. HODIȘAN, ȘT. BÂNDEANU și C. LITEANU

Într-o lucrare anterioară [1] s-a efectuat un studiu comparativ între cromatografia cu gradient de temperatură și CUM, pe hîrtie. S-a arătat că unul dintre cele mai mari dezavantaje ale cromatografiei multiple aplicată pe hîrtie este timpul excesiv de lung necesar multiplexelor dezvoltări. De altfel, acesta a constituit motivul principal al abandonării aproape totale a acestei tehnici, cu toate că ea prezintă o capacitate de separare mai mare decît tehnica cromatografiei convenționale.

În încercarea de a înlătura acest dezavantaj s-a utilizat tehnica CUM pe strat subțire. Se știe [2] că, cromatografia pe strat subțire beneficiază de avantajul unui timp mai scurt de dezvoltare și a unei eficacități mai ridicate față de cromatografia pe hîrtie.

S-a arătat [3] că în CUM valorile ΔR_f (diferența dintre valorile R_f ale celor doi componenți supuși separării, $\Delta R_f = R_{f2} - R_{f1}$) în funcție de numărul dezvoltărilor efectuate (n), trec printr-o valoare maximă, pentru $n = \frac{1}{R_f} - 1$, după care se micșorează din nou.

În practică este necesar să se aibă în vedere faptul că timpul de analiză trebuie să fie cît mai scurt, iar rezoluția componenților să aibă o valoare optimă. În consecință numărul dezvoltărilor trebuie ales în funcție de această cerință.

Pentru a arăta că stratul subțire are o eficacitate mai ridicată față de hîrtie, s-a reluat studiul separării amestecului de $Ni^{2+} + Co^{2+} + Mn^{2+}$ prin cromatografie pe strat subțire în condiții izoterme, la diferite temperaturi.

Rezultate experimentale. Dezvoltările multiple s-au efectuat într-o serie de eprubete cu pereți dubli, termostatate. Ca suport s-a folosit pasta de celuloză microcristalină (Merck) în alcool etilic, întinsă pe plăci de sticlă, grosimea stratului fiind de 0,3 mm, iar ca eluent n-butanol saturat cu HCl 4 N. Pentru suportul și eluentul ales, amestecul $Ni^{2+} + Co^{2+} + Mn^{2+}$ prezintă dificultăți la separare.

* Nota V, vezi [5].

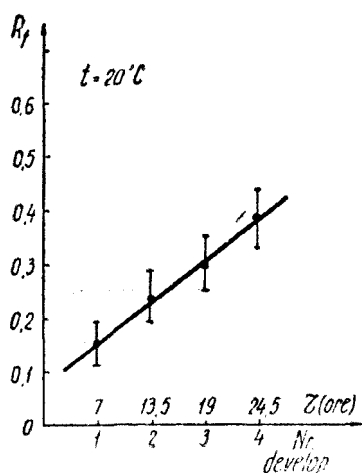


Fig. 1. Variația valorilor R_f a amestecului: $Ni^{2+} + Co^{2+} + Mn^{2+}$ cu numărul developărilor, respectiv cu timpul corespunzător acestora, la 20°C.

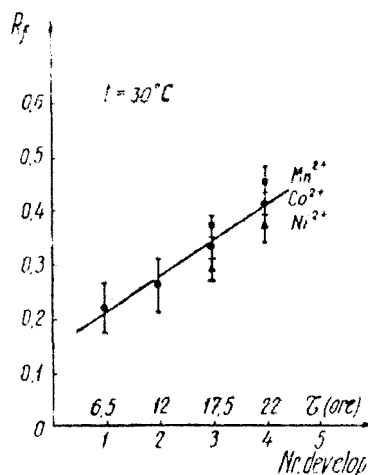


Fig. 2. Variația valorilor R_f a amestecului: $Ni^{2+} + Co^{2+} + Mn^{2+}$ cu numărul developărilor, respectiv cu timpul corespunzător acestora, la 30°C.

Rezultatele obținute la diferite temperaturi sînt redată în fig. 1–3, unde prin Hriile verticale s-a notat mărimea zonei (spotului) în unități de valori R_f . Totodată pe figură s-a notat și timpul efectiv cumulat, τ , necesar developărilor. Distanța strat-front a fost în toate cazurile de 12 cm.

Din examinarea fig. 1–3 se constată că la 20°C nu se obține separarea componentilor nici după $n = 4$ developări; la 30°C se constată un început de separare pentru $n = 3$, care se îmbunătățește pentru $n = 4$; la 40°C se constată existența a trei zone, după $n = 2$, iar separarea va deveni posibilă numai pentru $n > 4$.

Separarea acestui amestec a fost reluată utilizînd tehnica gradientului de temperatură. Developările, în acest caz, s-au efectuat într-o cameră cromatografică [4] cu dimensiunile $30 \times 12 \times 17,5$ cm. Regimul termic din interiorul camerei cromatografice este redată în fig. 4.

Distanța dintre nivelul eluentului din baie (cu temperatura t_1) și elementele de încălzire a fost de 25 cm; la acest nivel s-a aflat termometrul de contact pentru termoreglare, iar la distanța de 14 cm a fost plasat termometrul de control t_2 , care măsoară temperatura superioară de la virful coloanei. S-a lucrat la trei gradienti, utilizînd același suport și același eluent. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 1.

Tabel 1

Grad. t (°C/cm)	R_f			timp (ore)
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	
$\frac{40-20}{14} = 1,43$	0,30	0,37	0,41	19
$\frac{60-30}{14} = 2,14$	0,50	0,60	0,66	12
$\frac{60-40}{14} = 1,43$	0,48	0,55	0,60	10

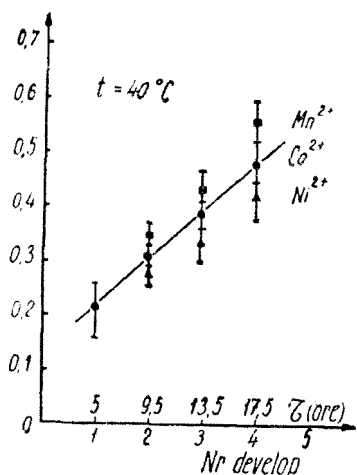


Fig. 3. Variația valorilor R_f a amestecului: $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ cu numărul dezvoltărilor, respectiv cu timpul corespunzător acestora, la 40°C .

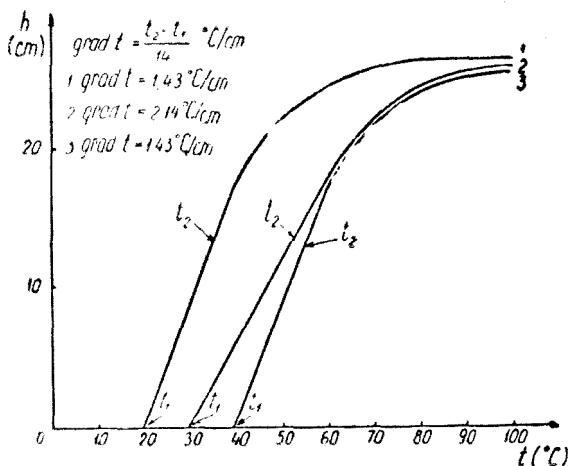


Fig. 4.

Din compararea fig. 1–3 cu tabelul 1 se constată că, în condițiile gradientului de temperatură, separarea amestecului considerat are loc după un interval de timp pentru care prin tehnica CUM se sesiza doar un început de separare. Totodată din tabelul 1 se constată că rezoluția amestecului considerat crește odată cu creșterea temperaturii din baie (t_1) și cu creșterea gradientului de temperatură.

Pentru a reda mai sugestiv acțiunea complexă a gradientului de temperatură asupra separării, s-a corelat acțiunea acestuia cu una dintre mărimile care redă cantitativ separabilitatea componentilor, rezoluția.

În acest sens, amestecul de Ni^{2+} și Mn^{2+} s-a supus dezvoltării în condițiile experimentale arătate mai sus, atât prin tehnica CUM cit și prin tehnica gradientului de temperatură. Se menționează că pentru o comparație cit mai reală, cantitățile din amestec au fost întotdeauna aceleași: 2,5 μl , dintr-o soluție 10^{-2} M de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. În același scop s-a menținut constant timpul necesar dezvoltării prin cele două tehnici. După dezvoltare zonele au fost localizate cu o soluție alcoolică de acid rubeanic 0,5%, în atmosferă de amoniac și fotografiate pe același film și în aceleași condiții. Cu ajutorul unui microfotometru de tip Schnellphotometer II s-au făcut citirile de pe film, prin transmisie, din 0,1 în 0,1 mm, trăsându-se apoi densitogramele respective.

Pentru comparație, în fig. 5 s-au trecut fotografiile zonelor respective, atât pentru CUM cit și pentru gradient de temperatură. Din curbele obținute s-a calculat apoi rezoluția [5]. În fig. 6 se redă variația rezoluției în funcție de numărul de dezvoltări efectuate prin CUM, respectiv timpul de dezvoltare în gradient de temperatură corespunzător numărului de dezvoltări din CUM.

Din fig. 6 se constată că eficiența gradientului de temperatură este incomparabil mai mare față de multiplele dezvoltări din CUM. Se poate spune, din analiza fig. 6, că utilizând gradientul de temperatură timpul de analiză se scurtează de trei ori, cu alte cuvinte rezoluția realizată după trei dezvoltări prin CUM este comparabilă cu aceea obținută în gradient de temperatură într-un timp corespunzător unei singure dezvoltări (1,10 în gradient, față de 0,90 în CUM).

Curba care redă variația rezoluției cu timpul corespunzător în gradient de temperatură nu are alura normală pentru ultimul punct, deoarece componentul cu R_f mai ridicat (Mn^{2+}) ajunge foarte aproape de front, Ni^{2+} se apropie și prin urmare rezoluția scade.

Discuții și concluzii. Din studiul întreprins se poate constata că separarea amestecului analizat s-a realizat prin tehnica cromatografiei pe strat subțire cu gradient de temperatură într-un timp de 10 ore, față de 30 ore necesare pe hîrtie [1]. Trebuie însă menționat faptul că, chiar și timpul de 10 ore poate fi redus mult în următoarele condiții: dacă pasta de celuloză este pregătită în alcool etilic și nu în apă viteza de migrare a eluentului prin suport va fi mai mare datorită faptului că tortuozitățile din structura stratului vor fi mai puțin întortocheate și prin urmare numărul echilibrelor

sorbție-desorbție vor crește, ceea ce implică mărirea eficacității coloanei. Straturile de celuloză în alcool nu rezistă însă dezvoltărilor multiple, de aceea s-a recurs la straturi de celuloză cu apă, care au o mare aderență pe placa de sticlă.

H a i s și M a c e k [6] au arătat că eficacitatea separării prin CUM crește datorită acțiunii a doi factori:

a) lungimea suplimentară a coloanei,

b) modificarea formei zonelor, și anume lungimea petelor se micșorează în direcția dezvoltării. Cu alte cuvinte, forma zonei trece de la una circulară la una eliptică, orientată cu axa mică în direcția migrării. Consecința practică a acestui

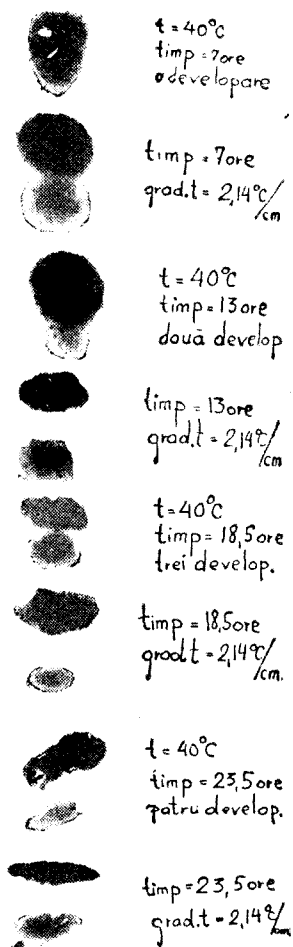


Fig. 5. Aspectul zonelor de Ni^{2+} și Mn^{2+} supuse separării prin tehnica CUM și prin gradient de temperatură.

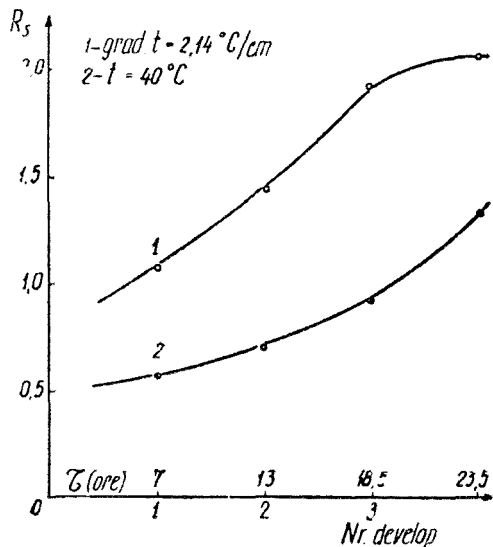


Fig. 6. Modificarea formei curbelor de eluție cu numărul dezvoltărilor efectuate prin CUM (curba 2) și la gradient de temperatură (curba 1).

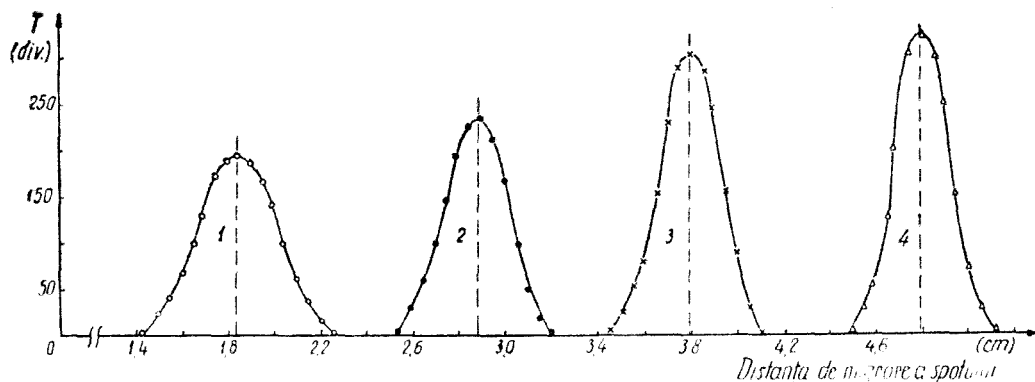


Fig. 7. Modificarea formei curbelor de eluție în gradient de temperatură, pentru diferiți timpi de dezvoltare:

- 1 — timp de dezvoltare corespunzător unei eluări în CUM;
- 2 — timp de dezvoltare corespunzător pentru două eluări în CUM;
- 3 — timp de dezvoltare corespunzător pentru trei eluări în CUM;
- 4 — timp de dezvoltare corespunzător pentru patru eluări în CUM.

factor este mărirea eficacității coloanei, prin scăderea înălțimii talerului teoretic, H . Acest lucru este ilustrat în fig. 7.

Se constată că pe măsură ce numărul dezvoltărilor crește, forma picului se schimbă, îngustându-se, și cum aria sa trebuie să rămână constantă pentru aceeași cantitate de substanță, picul își mărește înălțimea.

Și gradientul de temperatură acționează prin acești factori, însă ponderea acestora la mărirea rezoluției este mult mai mare. Astfel, lungimea coloanei în acest caz poate fi infinită [4], iar micșorarea înălțimii talerului teoretic este mai pronunțată. Acest lucru este ilustrat în fig. 8.

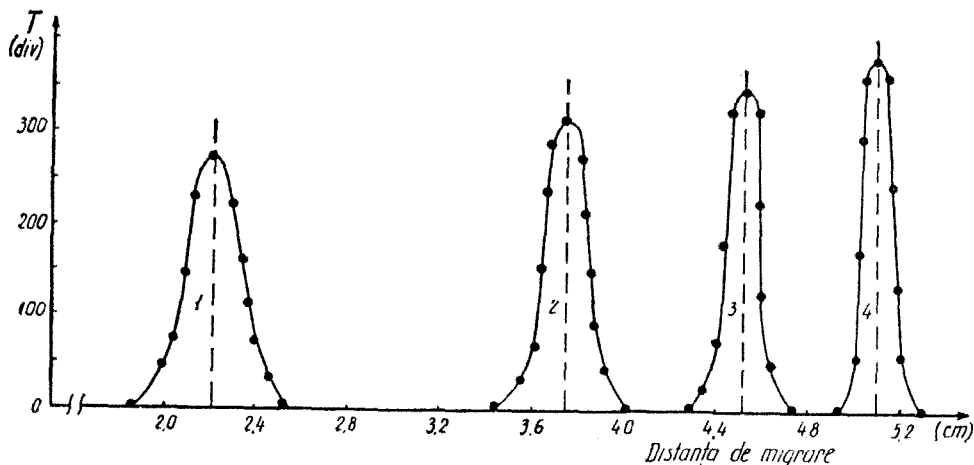


Fig. 8.

În afara acestor factori însă, în cromatografia cu gradient de temperatură, din cauza dezomogenizării continue a eluentului, ia naștere un gradient de eluție [4] și deci o accentuare a modificării compoziției fazei mobile, care contribuie la creșterea rezoluției.

Un alt aspect care avantajează tehnica cu gradient de temperatură față de CUM este continuitatea procesului în prima și discontinuitatea în aceasta din urmă. Introducerea, scoaterea și uscarea plăcilor după fiecare dezvoltare efectuată, mărește timpul de analiză.

(Intrat în redacție la 19 iunie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Gocan, C. Liteanu, T. Hodișan, H. Nașcu și Șt. Bândeau, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 633 (1972).
2. R. J. Block, E. L. Durrum și G. Zweig, *A Manual of Paper Chromatography and Electrophoresis*, 2a ed., Ed. Academic Press, New-York, 1953, p. 110.
3. A. Jeanes, C. S. Wise și R. J. Dimler, *Analyt. Chem.*, **23**, 415 (1951).
4. C. Liteanu și S. Gocan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 4527.
5. C. Liteanu și T. Hodișan, *Rev. Roumaine Chim.* (sub tipar).
6. I. M. Hais și K. Macek, *Cromatografia pe hîrtie*, Ed. tehnică, București, 1960, p. 132.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ (VI)

Повышение отделения в хроматографии с температурным градиентом по сравнению с кратной одномерной хроматографией на тонком слое

(Резюме)

Проведено сравнительное исследование кратной одномерной хроматографии и хроматографии с температурным градиентом на тонком слое. Показано, что эффективность тонкого слоя более повышена в сравнении с хроматографической бумагой. Одновременно, время, необходимое для отделения, более короткое. С другой стороны, в условиях температурного градиента, отделительная способность, измеренная путем решения отделения, значительно улучшится, что приводит к сокращению времени анализа. Рассмотрены факторы, приводящие к повышению решения как в кратной одномерной хроматографии, так и в температурном градиенте.

THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (VI)

Accroissement de la résolution dans la chromatographie avec gradient de température par rapport à la chromatographie unidimensionnelle multiple (CUM) sur couche mince

(Résumé)

Dans le présent travail les auteurs appliquent une étude comparative à CUM et à la chromatographie à gradient de température, sur couche mince. On montre que l'efficacité de la couche mince est plus élevée en comparaison du papier chromatographique. En outre le temps nécessaire à la séparation est beaucoup plus court. D'autre part, dans les conditions du gradient de température, la capacité de séparation, mesurée par la résolution de la séparation, s'améliore très sensiblement, ce qui réduit le temps d'analyse. On discute enfin des facteurs qui mènent à l'accroissement de la résolution, soit avec CUM, soit avec le gradient de température.

PEPTIDE (XIII)*

Stabilitatea optică a aminoacizilor la N-protejarea lor cu combinații β -dicarbonilice

E. VARGHA, F. GÖNCZY și A. BALOG

Etapele sintezei peptidice implică reacții la grupările funcționale legate direct de un centru de asimetrie. Este deci justificată permanenta preocupare cu problema racemizării în aceste etape [1, 2]. Evitarea racemizării la sinteza peptidică prezintă un imbold continuu pentru căutarea unor noi metode de protejare sau de activare și cuplare a aminoacizilor, metode care să permită realizarea operațiunilor cu păstrarea purității optice a resturilor de aminoacizi. Se impune deci ca la introducerea unor noi metode de protejare sau de activare a aminoacizilor să se urmărească în ce măsură condițiile de lucru preconizate permit evitarea racemizării.

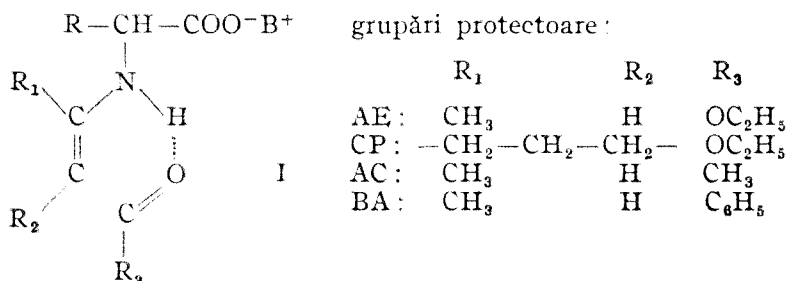
În comunicările noastre precedente [3, 4] am relatat asupra posibilităților de aplicare a esterilor β -cetonici și a β -dicetonelor pentru amino-protejare. S-au relatat avantajele prezentate de această metodă de protejare la prepararea unor esteri de aminoacizi — intermediari în sinteza peptidică —, cât și la formarea legăturii peptidice, aplicând de preferință metoda anhidridelor mixte.

Scopul acestei comunicări este de a prezenta datele experimentale privind stabilitatea optică a aminoacizilor în etapele sintezei peptidice, folosind pentru aminoprotejare combinații β -dicarbonilice.

1. *Aminoprotejarea* s-a realizat cu esterul acetilacetic și ciclopentanon-2-carboxilic, respectiv cu acetilacetonă și lenzoilacetonă, în prezența unei baze. Reacția de N-protejare are loc fără racemizare dacă se lucrează cu un mic exces de aminoacid și de combinație β -dicarbonilică față de hidroxid de potasiu, diciclohexilamină sau o altă bază organică. Produsul N-protejat are o structură enaminică, stabilizată de o legătură de hidrogen intra-

* Nota XII: A. Balog, D. Breazu, V. Voinescu, M. Herman, E. Vargha, E. Ramonțian, Rev. Roumaine Chim., 17 (1972), sub tipar.

moleculară, structură verificată pe cale spectroscopică (IR, UV, RMN) [5, 6]:



Aceste săruri se pot purifica în general prin recristalizare și prezintă o solubilitate bună în solvenți organici folosiți în mod obișnuit la sinteze peptidice. Se remarcă mai ales sărurile de dicitlohexilamoniu care în multe cazuri se dizolvă ușor, chiar și în eter, din care se pot cristaliza cu o puritate foarte mare. În tabelul I se prezintă câteva săruri de potasiu și de dicitlohexilamoniu ale L- și D-aminoacizilor N-protejați cu β -dicarbonili.

Tabel 1

Constante fizice ale unor antipozii optici din seria sărurilor de aminoacizi N-protejați

Nr. crt.	Sarea aminoacidului N-protejat	P.t. °C	$[\alpha]_D^{20-25}$ (c = 1, MeOH)	Lit.	
1. 1	AE-Leu-OH·DCHA	L-	126–128	+ 47,2°	[3]
		D-	130–131	– 46,4°	
1. 2	BA-Phe-OH·DCHA	L-	158–160	– 249,0°	[3]
		D-	153–154	+ 244,3°	
1. 3	AE-Phe-OK	L-	149–150	– 277,0° ^{a)}	[3]
		D-	150–152	+ 265,0° ^{a)}	
1. 4	AE-Phg-OK	L-	218–219	– 285,0°	[3]
		D-	216–218	+ 273°	
1. 5	AE-Phg-ONa	L-	235–236	– 303°	[3]
		D-	232–233	+ 301°	
1. 6	CP-Phg-OK	L-	240–241	– 206°	[3]
		D-	240–242	+ 208°	
1. 7	AC-Phg-OK	L-	222–223	– 357°	[3]
		D-	224–225	+ 355°	
1. 8	BA-Phg-OK	L-	224–225	– 331°	[3]
		D-	224–225	+ 318°	
1. 9	AE-Ser-OK	L-	175–178	+ 75,6°	[10]
		D-	172–175	– 77,2°	
1.10	AE-L-Val-OH·DCHA	L-	123–124	+ 68,5°	[3]
		D-	121–121,5	– 76,5°	
1.11	AE-L-Val-OK	L-	126–130	+ 154,8°	[3]
		D-	125–130	– 156,6°	

a) În literatură [7] se dau pentru antipodul L, $[\alpha]_D^{20} = -280 \pm 5^\circ$ iar pentru D: $+275 \pm 5^\circ$ (c = 0,5, în etanol).

Din aceste date se poate desprinde că antipozii optici corespunzători se obțin cu puncte de topire și rotații specifice foarte apropiate. Chiar și în cazul C-fenilglicinei (1.4—1.6) care prezintă o tendință pronunțată de racemizare datorită prezenței în poziția α a grupării fenil, atrăgătoare de electroni [7], am reușit să realizăm o purificare optică a acestui aminoacid în forma protejată. Astfel, pornind din antipozii optici ai C-fenilglicinei cu o puritate optică diferită: 98% pentru izomerul D (–) și 89% pentru izomerul L (+), după protejare cu acetilacetonă, s-au obținut antipozii AC—PhgOK (1.7) cu rotații specifice aproape identice. Purificarea optică se datorește unei diferențe de solubilitate a sărurilor racemice și optice active ale C-fenilglicinei N-protejate. Constatările noastre sînt în concordanță cu observațiile lui Postnikova și colab. conform cărora sarca de potasiu a C-fenilglicinei racemice N-protejate cu ester acetilacetic (AE—DL—PhgOK) are solubilitate redusă față de izomerii optice activi [8].

Prin comparația rotațiilor specifice ale sărurilor s-a găsit că cele de dicitlchexilamoniu au valori mai mici decît cele de potasiu și de sodiu. Examinînd rotațiile în funcție de grupările N-protectoare, în general valorile $[\alpha]_D$ cresc în următoarea ordine: CP < AE < BA < AC.

Deprotejarea sărurilor de tipul I se poate realiza prin acidulare cu o soluție apasă sau alcoolică de acid clorhidric pînă la un pH 2—1,5. Aceste condiții de reacție nu afectează puritatea optică a aminoacidului. Pentru ilustrare, menționăm o experiență potrivit căreia dintr-o probă de L(+)-C-fenilglicină impură, cu $[\alpha]_D^{22} : +145^\circ$, după protejare cu ester acetilacetic, recristalizare, urmată de deprotejare, s-a obținut aminoacidul optic pur cu $[\alpha]_D^{22} : +165^\circ$ ($c = 2$, în HCl 10%). În literatură [8] se dă o valoare de $+175,1^\circ$ (în HCl 2,74N).

Prolina conține o grupă NH (înglobată în ciclu) în loc de NH₂ și deci nu prezintă posibilitatea formării legăturii de hidrogen în cazul protejării cu combinații β -dicarbonilice. Totuși am reușit să obținem din L-prolină săruri de dicitlchexilamoniu izolabile (tabel 2). Dintre acestea doar BA—L—Pro—OH·DCHA (2.4) este dată în literatură [6]. Constantele fizice cîștinate de noi nu sînt concordante cu cele menționate în literatură. Astfel rotația specifică găsită de noi pentru acest produs este $-93,4^\circ$, față de $+94,10^\circ$ ($c = 1$, în etanol) dată în literatură. Tot valori negative am găsit și pentru sărurile: AE—L—ProOH·DCHA

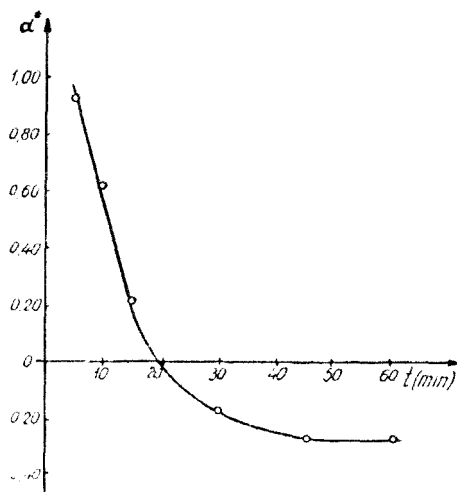


Fig. 1.

Esteri de aminoacizi. Compararea constantelor fizice găsite cu cele date în literatură

Nr. crt.	Ester de aminoacid	Găsit		Datele din literatură	
		P.t. °C	$[\alpha]_D^{20-25}$	P.t. °C	$[\alpha]_D$
3.1	H-L-Ala-ONB·HCl [4]	202—204		196—198	— 2,45° (în DMF) ^b
3.2	H-L-Ala-ONB·HBr ^c	177—178	—2,4° (c = 5, DMF)	177—178,5	— 3,0° (c = 5, DMF) ^d
3.3	H-L-Ala-OPAc·HBr ^c	175 (desc)	+2,1° (c = 4, MeOH)	174—175	+ 2,1° (c = 4, MeOH) ^e
3.4	H-L-Asn-ONB·HBr ^c	168—169	+10,4° (c = 1, MeOH)	170—171 ^f	—
3.5	H-L-Gln-ONB·HBr ^c	173—175	+15,6° (c = 1, MeOH)	175 ^f	—
3.6	H-L-Leu-OPAc·HBr ^c	158—158,5	+16,4° (c = 2, MeOH)	159	+ 15,7° (c = 2, MeOH) ^e
3.7	H-L-Phe-OPAc·HBr ^c	161—162	+2,1° (c = 4, MeOH)	158	+ 1,1° (c = 4, MeOH) ^e
3.8	H-L-Phe-OCM·HCl [4]	185—186	—1,2° (c = 4, H ₂ O)	186—188 ^g	—
3.9	H-D-Phg-OMe·HCl [4]	196—202	$[M]_D^{20}$: —243,5° (c = 2), H ₂ O)	202	$[M]_D$: —247° (în H ₂ O) ^h
3.10	H-L-Val-OPAc·HBr	175—176	+ 13,4° (c = 2, MeOH)	186—187	+ 13,4° (c = 2, MeOH) ^e

a) $[\alpha]_D^{20}$: — 10° (c = 4, H₂O), respectiv — 6,0° (c = 2, MeOH).

b) G. Losse și H. Vietmeyer, *J. prakt. Chem.*, **32**, 204 (1966).

c) Descrierea detaliată a substanței se va da curînd, într-o comunicare aparte.

d) J. E. Shields, W. H. McGregor și F. H. Carpenter, *J. Org. Chem.*, **26**, 1491 (1961).

e) G. C. Stelakatos, A. Paganou și L. Zervas, *J. Chem. Soc. C.*, **1966**, 1191.

f) E. Sondheimer și R. J. Semeraro, *J. Org. Chem.*, **26**, 1847 (1961).

g) H. Goodman și K. C. Stueben, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3980 (1959).

h) *Dictionary of Organic Compounds*, vol. 1, ed. J. Hilbrou și M. M. Banbury, London, 1943, p. 112.

Constantele fizice ale unor esteri peptidici

a) Compararea antipezilor L și D obținuiți (1-4 și 6)

b) Compararea datelor găsite cu cele din literatură (5-11)

Nr. crt.	Esteri peptidici		Metoda ^a	Găsit		Datele din literatură	
				P.t. °C	20 - 25	P.t. °C	
4.1	AE-Phg-Gly-OEt	L	PIV	129-130	-58,7° (c=1, EtOH) ^b	-	-
		D	PIV	124-125	+57,2° (c=1, EtOH) ^b	-	-
4.2	CP-Phg-Gly-OEt	L	PIV	128-128,5	-35,0° (c=1, EtOH) ^b	-	-
		D	PIV	130-131	+36,7° (c=1, EtOH) ^b	-	-
4.3	BA-Phg-Gly-OEt	L	PIV	126-127	-110,4 (c=1, EtOH) ^b	-	-
		D	PIV	127-130	+107,8 (c=1, EtOH) ^b	126-128	+108,9° (c=1, EtOH) ^c
4.4	AE-Leu-Met-NH ₂	L,L	EOC	164-165	+144,9° (c=1, DMF) ^d	-	-
		D,D	PIV	162-163	-121° (c=1, DMF) ^d	-	-
4.5	H-Leu-Met-NH ₂ ·HCl	L,L	Dep ^e	182-186 ^f	+7,3° (c=1, H ₂ O) ^d	195 ^g	+7,3° (c=2, H ₂ O) ^g
4.6	H-Leu-Met-NH ₂	L,L	-	130-131	-6,1° (c=2, DMF) ^d	130-131	-6,3° (c=2, DMF) ^h
		D,D	-	130-131	+6,3° (c=0,6, DMF) ^d	-	-
4.7	H-Ile-Gly-OMe·HCl	L	EOC	182-183	+17,5° (c=1, AcOH)	181-182	+16,3° (c=1, AcOH) ^{g,3}
4.8	H-Ile-Gly-OEt·HCl	L	EOC	136-137	+12,9° (c=1, EtOH)	136-137	+13,9° (in EtOH) ¹
4.9	H-Ser-Gly-OEt·HCl	L	EOC	118-120	+20,8° (c=2, H ₂ O) ^j	104-105	+22,7° (c=2, H ₂ O) ^k
4.10	H-Ala-Phe-OMe·HCl	L,L	EOC	170-172	+7,3° (c=2, H ₂ O)	155-156	+4,2±0,5° (c=2, H ₂ O) ¹
4.11	H-Ala-Phe-Ile-Gly-OMe·HCl	L,L,L	EOC	213-215	-4,4° (c=1, DMF) ^d	210	-5,7° (c=2, DMF) ^{g/1}

a) Se referă la formarea anhidridei mixte (PIV = pivaloil, EOC = etoxicarbonil, BZ = benzoil).

b) Vezi citatul [3].

c) E. Dane și T. Dockner, Chem. Ber., **98**, 789 (1965).

d) Descrierea detaliată a substanței se va da curînd, într-o lucrare aparte.

e) S-a obținut prin deprotecția derivatului 4.4 corespunzător.

f) Recristalizat din MeOH/Et₂O.g) Punctele de topire date în literatură nu sînt concordante: 1. După P. H. Bentley, H. Gregory, A. H. Laird și J. S. Morley, J. Chem. Soc., **1964**, 6130 substanța se strînge la 90°, apoi se topește încet, obținînd o topitură clară la 195° (EtOH); 2. După K. Lübke, E. Schröder, R. Schmalchen și H. Gillian, Liebigs Ann. Chem., **679**, 195 (1964), p.t. 126-127°C (MeOH, Et₂O), $[\alpha]_D^{22} = +10,2$ (c=1, H₂O); 3. S. Bajusz, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **42**, 383 (1964),p.t. = 85-87°C (IpOH), $[\alpha]_D^{22} = 7,3$ (c=2, H₂O).

h) Literatura ca și la g/1.

i) J. R. Geigy A.-G., Belg. Pat., 630, 332, oct. 21, 1963; Chem. Abstr., **60**, 14606b (1964).

j) Vezi citatul [10].

k) F. H. C. Stewart, Austral. J. Chem., **19**, 459 (1966).l) H. Niedrica și K. Löwe, J. prakt. Chem., **35**, 213 (1967).

Această metodă de esterificare ne-a permis și obținerea esterilor C-fenil-glicinei optic active, greu accesibili pe alte căi [7]. Tendința accentuată a acestui aminoacid față de racemizare s-a evidențiat chiar și la simpla recristalizare a esterilor cianometilici. Astfel AE-L-Phg-OCM izolat inițial cu $[\alpha]_D^{23} : -92^\circ$, prin recristalizare din metanol suferă o racemizare parțială; rotația specifică scade la -33° . O nouă recristalizare chiar și din benzină ușoară (p.f. 60–80°C) cauzează o nouă scădere a rotației la -21° ($c = 1$, în metanol).

Se poate ajunge însă la o ameliorare a purității optice dacă se evită încălzirea la recristalizare, procedând la precipitarea esterului dintr-o soluție de acetat de etil la temperatura camerei, cu eter de petrol. În acest fel produsul brut AE-L-Phg-OCM cu $[\alpha]_D : -92^\circ$ precipită cu $[\alpha]_D : -139,2^\circ$ ($c = 1$, în metanol), care prezintă o puritate optică mai ridicată.

După deprotejarea grupei amino cu acid clorhidric etanolic sau cu acid bromhidric în acid acetic sau HBr apos 60%, se obțin clorhidrații sau bromhidrații esterilor corespunzători.

Pentru controlul purității optice am recurs la comparația constantelor fizice ale citorva clorhidrați, respectiv bromhidrați ai esterilor de aminoacizi optic activi, cu cele date în literatură pentru aceleași substanțe, dar obținute pe alte căi. Din tabelul 3 rezultă că valorile obținute de noi sînt în bună concordanță, în cîteva cazuri chiar superioare, față de cele din literatură.

3. Formarea legăturilor peptidice. Dintre metodele folosite în mod curent pentru formarea legăturii peptidice, metoda anhidridelor mixte s-a dovedit a fi cea mai avantajoasă în cazul sărurilor de aminoacizi N-protejați cu β -dicarbonili [3]. Rezultate bune s-au obținut prin anhidride mixte cu clorocarbonat de etil, clorură de benzoil și în special clorură de pivaloil. Se lucrează la temperaturi de sub -5°C , de preferință într-o soluție de THF și în prezența unei picături de N-metilmorfolină, condiții în care formarea anhidridei este practic completă la un interval de timp de 10–15 minute. Clorhidratul dicitohexilaminci se elimină din amestec de reacție printr-o simplă filtrare. Tratînd soluția anhidridei mixte fie cu un amestec echimolecular format din sarea esterului de aminoacid și trietilamină, fie cu ester de aminoacid proaspăt distilat (în cazul glicinei), formarea legăturii peptidice are loc fără racemizare.

Puritatea optică s-a dedus: a) în cîteva sinteze de model, prin compararea constantelor fizice ale antipozilor optici ai esterilor dipeptidici N-protejați și b) prin compararea clorhidraților (respectiv bromhidraților) de esterii dipeptidici obținuți după deprotejare cu datele din literatură (tabel 4).

Concluzii. Din cele expuse mai sus rezultă că metoda N-protejării cu esterii β -cetonici și cu β -diketone permite efectuarea etapelor sintezei peptidice în condiții în care se poate evita racemizarea: mediu neutru sau slab acid, temperatura camerei sau o slabă încălzire la 50–60°C.

Urmează să fie studiată, din punctul de vedere al purității optice, sinteza unor peptide cu aminoacizi trifuncționali și a unor peptide cu mai mulți aminoacizi.

Partea experimentală*

Punctele de topire au fost luate în tuburi capilare și sint necorectate. Rotațiile optice au fost măsurate într-un polarimetru tip Metra 400/a Praga în tuburi de 2 dm.

A. SĂRURI DE AMINOACIZI N-PROTEJAȚI

1. Obținerea sărurilor de dicitlohexilamoniu ale aminoacizilor N-protejați cu dicarbonili.

a) *Metodă generală.* 52 mmoli aminoacizi suspendați în 70 ml metanol se tratează cu 60 mmoli de ester β -cetonic sau β -dicetonă și după încălzire la reflux se adaugă în picături 50 mmoli (10 ml) dicitlohexilamină proaspăt distilată. Reacția are loc în general în 20–30 minute. Excesul de aminoacid rămâne nesolvit și se elimină prin filtrarea soluției. Filtratul se concentrează în vid. Pentru eliminarea urmelor de apă se adaugă rezidului de 2–3 ori câte 50 ml benzen și se repetă de fiecare dată evaporarea în vid. Rezidul siropos sau cristalin se triturează cu eter de petrol și cristalele obținute se filtrează și se spală de 2–3 ori cu eter de petrol.

Pentru purificare sarea de dicitlohexilamoniu se dizolvă în eter anhidru, se filtrează soluția și după evaporare spontană se usucă cristalele într-un aparat Abderhalden la 60–70° și la o presiune de 20–30 Torr, peste P_2O_5 .

b) *N-(1-Etoxicarbonil-propen-2-il)-D-leucinat de dicitlohexilamoniu (AE-D-Leu-OH-DCHA, 1.1).* Se refluxează 3 ore 10 g D-leucină (77,5 mmoli) în 120 ml etanol absolut cu 10 ml ester acetilacetic (78,5 mmoli) și 14 ml dicitlohexilamină (71 mmoli). Se filtrează și se spală cu 3×10 ml etanol absolut leucina nereacționată (1,46 g). După concentrare în vid se tratează rezidul cristalin cu 100 ml eter de petrol, se filtrează și după spălare cu 2×30 ml eter de petrol se usucă la vid. Rand. : 27,5 g (99%); p.t. : 125–126°C; $[\alpha]_D^{25}$: –39,5° (c = 1,01, metanol). Se tratează cu 200 ml eter, se filtrează de puțină substanță nedizolvată și după evaporarea eterului se suspendă în 30 ml eter de petrol, se filtrează, se spală cu 2×20 ml eter de petrol și se usucă în exicator de vid. Rand. : 22,5 g (81%); p.t. : 130–131°C; $[\alpha]_D^{25}$: –46,4° (c = 1, metanol).

2. *Sărurile de potasiu.* Se obțin ca și cele de dicitlohexilamoniu, adăugînd hidroxid de potasiu metanolic (50 mmoli) — înainte de refluxare —, la amestecul format din 52 mmoli aminoacid și 60 mmoli combinație β -dicarbonilică. După prelucrarea produsului recristalizarea se realizează fie din etanol absolut, fie din acetat de etil — eter de petrol.

B. ESTERI DE AMINOACIZI

3. *Obținerea esterilor fenacilici și p-nitrobenzilici. Metodă generală.* 10 mmoli sare de potasiu (sau de DCHA) a aminoacidului N-protejat cu β -dicarbonili se suspendă (se dizolvă) în 30 ml acetonă anhidră și 10 ml de DMF și se tratează cu 10 mmoli ω -bromacetofenonă, respectiv bromură de p-nitrobenzil. Amestecul de reacție se păstrează pînă a doua zi, cînd se diluează cu 300–500 ml apă. Precipitatul format se filtrează și se spală cu apă. După uscarea produsului brut, se recristalizează dintr-un solvent adecvat (de obicei din etanol).

Executînd sinteza prin refluxare pe baie de apă, reacția se termină în 15–30 minute. Nici în acest caz nu a fost afectată puritatea optică a aminoacidului.

4. *Obținerea esterilor metilici, etilici, benzilici și cianometilici. Metodă generală.* 20 mmoli sare de potasiu sau de dicitlohexilamoniu a aminoacidului N-protejat suspendată în 50 ml acetonă anhidră și 25 ml DMF se tratează cu esterul corespunzător al acidului p-toluensulfonic. După 5 ore de păstrare la temperatura camerei, amestecul de reacție se diluează cu 500 ml apă. Esterul brut se separă de obicei siropos, care însă trece treptat în stare cristalină.

5. *Obținerea clorhidraților, respectiv bromhidraților de esteri prin deprotejare.* a) *Metodă generală.* Se dizolvă 10 mmoli de esteri de aminoacid N-protejat cu β -dicarbonili în 50 ml acetat de etil și se tratează fie cu o soluție de HCl — etanolic (cca. 18%), fie cu HBr apos 60%, pînă la un pH = 1,5–2. Clorhidratul, respectiv bromhidratul esterului de aminoacid

* *Prescurtări folosite* : DCHA = dicitlohexilamină; DMF = dimetilformamidă; NB = p-nitrobenzil; PAC = fenacil; Ts = p-toluensulfonil; CM = cianometil; H-Phg-OH = C-fenilglicină; MeOH = metanol; EtOH = etanol; TEA = trietilamină.

precipită relativ într-un scurt timp. Se poate obține o precipitare completă prin adăugare de 100 ml eter anhidru. În câteva cazuri, mai ales la bromhidrați, se recomandă o concentrare pînă la sec și reluarea rezidului în eter anhidru, urmată de filtrarea și uscarea cristalelor. Recrystalizarea se realizează din etanol-eter.

b) *Bromhidratul L-alaninatului de fenacil (H-L-Ala-OPAc-HBr, 3.3)*. Se dizolvă 2,5 g (7,85 mmoli) AE-L-Ala-OPAc în 10 ml acetat de etil și se adaugă 1,6 ml (9 mmoli) acid bromhidric 45% în acid acetic glacial. Bromhidratul precipită imediat. După 15–20 minute se filtrează, se spală cu eter etilic și se usucă la aer. Produsul brut (2,2 g, 97%) se topește la 169°C cu descompunere. Se recrystalizează din metanol-eter etilic. Rand.: 1,5 g (66%); p.t.: 175°C (desc.); $[\alpha]_D^{25}$: + 0,87° (c = 4, metanol).

c) *Bromhidratul L-alaninatului de p-nitrobenzil (H-L-Ala-ONB-HBr, 3.2)*. Din 5,6 g (17,3 mmoli) AE-L-Ala-ONB în 40 ml acetat de etil cu 3,5 ml (19,5 mmoli) acid bromhidric 45% în acid acetic glacial, în câteva minute începe să se depună bromhidratul. După filtrare, spălare cu eter etilic și uscare la aer, produsul brut (5 g, 95,5%) se topește la 177–178°C. Se recrystalizează din metanol-eter etilic. Rand.: 4,4 g (85%); p.t.: 177–178°C; $[\alpha]_D^{25}$: - 2,4° (c = 4, DMF).

6. *Bromhidratul esterului fenacilic al L-valinei (H-L-Val-OPAc-HBr, 3.10)*. Se suspendă 4,1 g (10 mmoli) AE-L-Val-OH·DHCA [3] în 50 ml acetat de etil, se tratează cu 2 g bromacetofenonă și se refluxează 30 minute. Se filtrează bromhidratul dicitohexilaminei precipitat. Filtratul se acidulează cu acid bromhidric în acid acetic glacial 40%. Precipită imediat 2,2 g (70%) bromhidrat de ester. P.t.: 175–176° (recrystalizat din metanol-acetat de etil).

7. *Bromhidratul esterului fenacilic al L-izoleucinei (H-L-Ile-OPAc-HBr)*. a) 9,7 g (25 mmoli) CP-L-Ile-OPAc [3] se amestecă cu 100 ml acetat de etil și se tratează cu acid bromhidric apos 60% pînă la un pH 1,5–2. După evaporarea solventului se adaugă amestecului de reacție de două ori câte 50 ml benzen și se evaporă de fiecare dată la presiune redusă. Se obțin 5 g (60%) bromhidrat de ester. P.t.: 171–172°C; $[\alpha]_D^{26}$: + 22,9° (c = 1, MeOH). După recrystalizare din metanol-eter: p.t.: 169–170°C.

$C_{14}H_{20}BrNO_3$ (330,2)	Calculat	C 50,92	H 6,10	N 4,24	Br 24,2
	Găsit	C 51,70	H 6,60	N 5,13	Br 23,2

b) Se prepară CP-L-Ile-OPAc din 2,5 g (5,5 mmoli) CP-L-Ile-OH·DCHA după procedeul general. Amestecul de reacție diluat cu apă se extrage cu câte 50 ml acetat de etil. Stratul organic se spală de două ori cu apă și se usucă peste sulfat de sodiu anhidru. Soluția filtrată se tratează cu acid bromhidric apos 60% pînă la pH 1,5. Peste 15 minute apar cristale. Se păstrează amestecul peste o noapte, se elimină solventul prin evaporare, iar rezidul se tratează cu 50 ml acetonă anhidră. Se filtrează cristalele, se spală de trei ori cu acetonă. Rand.: 1,4 g (83%); p.t.: 169–170°C, identic cu bromhidratul obținut la punctul 7a; $[\alpha]_D^{25}$: + 26,0° (c = 1, MeOH).

C. ESTERI DIPEPTIDICI

8. *Sinteză de model. N-(1-Etoxicarbonil-propen-2-il)-L-izoleucil-glicinat de metil (AE-L-Ile-Gly-OMe)*. Se prepară anhidridă mixtă din 12,7 g (30 mmoli) AE-L-Ile-OH·DCHA într-o soluție de 100 ml tetrahidrofuran prin tratare sub - 5°C cu 3 ml cloroformiat de etil și o picătură de N-metil morfolină. După o agitare puternică de 15 minute, se filtrează DCHA·HCl precipitat. Filtratul se tratează la rece cu 2,67 g (30 mmoli) glicinat de metil proaspăt distilat. Se agită amestecul încă 30 minute la rece, se păstrează apoi peste noapte la temperatura camerei. Se adaugă 50 ml soluție saturată de NaHCO₃ și se distilă solventul organic la presiune redusă (15 Torr). Se filtrează cristalele separate. Rand.: 5,8 g (61,5%); P.t.: 117–118°C (din acetat de etil-eter de petrol); $[\alpha]_D^{26}$: + 165,2° (c = 0,75, MeOH).

$C_{18}H_{28}N_2O_6$ (314,4)	Calculat	C 57,30	H 8,33	N 8,91
	Găsit	C 57,57	H 8,70	N 9,24

9. Clorhidratul *L*-izoleucil-glicinatului de metil (*H-L-Ile-Gly-OMe-HCl*, 4.7). Deprotejarea esterului dipeptidic *N*-protejat se realizează după metoda generală descrisă pentru prepararea clorhidraților de esteri de aminoacizi cu un randament de 60%. *P.t.*: 182–183°C, (Tabel 4).

(Intrat în redacție la 5 iunie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Bodanszky și M. A. Ondetti, *Peptide Synthesis*, Interscience Publishers, a division of J. Wiley and sons, New York—London—Sydney, 1966, p. 137.
2. M. Goodman și Ch. B. Glaser, in *Peptides: Chemistry and Biology*, Proc. Amer. Peptide Symp., edit. by B.M. Dekker, New York, 1970, p. 267.
3. A. Balog, D. Breazu, E. Vargha, F. Gönczy și L. Beu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1375 (1970).
4. A. Balog, E. Vargha, D. Breazu, L. Beu și F. Gönczy, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1391 (1970).
5. E. Dane și T. Dockner, *Chem. Ber.*, **98**, 789 (1965).
6. G. L. Southard, G. S. Brooke și J. M. Petter, *Tetrahedron*, **27**, 1359 (1971).
7. D. G. Neilson și D. F. Ewing, *J. Chem. Soc. C.*, **1966**, 393.
8. G. S. Postnikova, M. S. Rabinovich și P. S. Braginskaia, *Khim. Pharm. Zhurn.*, **2** (1), 39 (1968).
9. D. Theodoropoulos și J. Tsangaris, *J. Org. Chem.*, **29**, 2272 (1964).
10. A. Balog, D. Breazu, C. Daicoviciu, E. Vargha, L. Beu și F. Gönczy, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1601 (1971).

ПЕПТИДЫ (XIII)

Оптическая устойчивость аминокислот при их N-защите β-дикарбонильными соединениями

(Резюме)

Доказано, что, используя избыток аминокислоты и β-кетонowego эфира, соответственно β-дикетоны, по отношению к основанию (KOH, DЦГА и т.д.), соли аминокислот, *N*-защитённых β-дикарбонильными, могут быть получены оптически чистыми. Изолированные оптические антиподы имеют очень близкие физические константы (табл. 1). В случае *S*-фенилглицина метод *N*-защиты ацетилацетоном можно использовать также для оптической очистки.

Соли аминокислот, *N*-защитённых β-дикарбонильными, могут быть использованы с преимуществами для получения эфиров аминокислот, использованных в качестве карбоксил-защитённых промежуточных соединений в пептидном синтезе. Оптическая чистота хлоргидратов, соответственно бромгидратов фенилсильных и *p*-нитробензиловых эфиров, проверена путём сравнения соединений, полученных авторами, с литературными данными (табл. 3). Показаны умеренные условия (при кислотном pH: 1,5–2), в которых протекает деблокирование.

Пептидный синтез осуществляется лучше всего с помощью метода смешанных ангидридов. Не отмечена рацемизация при образовании смешанных ангидридов, при образовании пептидной связи и при деблокировании пептидных эфиров (табл. 4).

PEPTIDES (XIII)

La stabilité optique des aminoacides N-protégés par des combinaisons β-dicarbonyliques

(Résumé)

Les auteurs démontrent qu'en employant un excès d'acide amino et d'ester β-cétonique, respectivement β-dicéto par rapport à la base (KOH, DCHA, etc.), les sels des aminoacides *N*-protégés par des β-dicarbonyles peuvent être obtenus optiquement purs. Les antipodes

optiques ont été isolés avec des constantes physiques très rapprochées (tabl. 1). Dans le cas de la C-phénylglycine, la méthode de N-protection par l'acétylacétone a pu être employée aussi pour la purification optique.

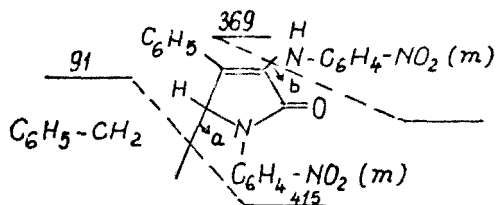
Les sels des aminoacides N-protégés par des β -dicarboxyles peuvent être utilisés avantageusement pour la préparation des esters d'aminoacides employés comme intermédiaires carboxylprotégés dans la synthèse peptidique. La pureté optique respective des chlorhydrates et, d'autre part, des bromhydrates d'esters phénacyliques et p-nitrobenzyliques a été vérifiée par comparaison des produits obtenus par les auteurs de la recherche avec les données de la littérature (tabl. 3). On relève les conditions modérées (pour un pH acide: 1,5-2) dans lesquelles la „déprotection" a lieu.

La synthèse peptidique est le mieux réalisée par la méthode des anhydrides mixtes. On n'a pas signalé la racémisation dans les conditions données pour la formation des anhydrides mixtes, le couplage et la déprotection des esters peptidiques (tabl. 4).

CONDENSAREA ACIDULUI FENILPIRUVIC CU *m*-NITROANILINA

MARGARETA RUSE, IOAN OPREAN și MARIANNA PETRI

În continuarea cercetărilor privind condensarea acizilor fenilpiruvici cu aminele aromatice, am efectuat un studiu mai detaliat al reacției dintre acid fenilpiruvic (I) și *m*-nitroanilina (II) care — în cazul când se lucrează în condițiile descrise într-o lucrare anterioară [1] — duce la 1-(*m*-nitrofenil)-3-(*m*-nitroanilino)-4-fenil-5-benzil- Δ^3 pirolinonă-(2) (III). Spectrul de masă al produsului III (fig. 1) confirmă structura propusă pe baza



datelor anterioare [1]. După cum era de așteptat, vârful corespunzător ionului molecular m/e 506 este puțin intens, ca urmare a stabilității reduse a acestuia. Cele două vârfuri mai intense ale spectrului sînt m/e 415 (vîrf de bază) și m/e 91, corespunzînd scindării legăturii *a* cu reținerea sarcinii pozitive, cînd într-un fragment cînd în celălalt. Această scindare este energetic avantajată de eliminarea radicalului stabil $C_7H_7\cdot$, respectiv de formarea ionului tropiliu $C_7H_7^+$ (m/e 91), a cărui stabilitate ridicată este bine cunoscută.

Un alt mod de fragmentare mai puțin probabil, însă important pentru elucidarea structurii compusului, este cel provenit prin scindarea legăturii *b* cu formarea ionului m/e 369. Se confirmă în acest fel existența grupei enamince. În fig. 1 sînt indicate și raționalizările altor fragmente de intensități mai reduse.

Dacă condensarea lui I cu II se efectuează la 120° , fie în DMFA, fie în tub închis, se izolează un produs ale cărui comportări atestă că este vorba de acidul α -*m*-nitroanilinocinamic (IV). În adevăr, spectrul în IR indică prezența grupărilor: NH la 3360 și la 3390 cm^{-1} (în cloroform banda

cu frecvența mai joasă a formei asociate prin legături de hidrogen dispere), C=O (carboxilic) la 1690 cm^{-1} , OH(carboxilic) între $2750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ca o bandă lată, C=C la 1630 cm^{-1} , precum și vibrațiile de valență caracteristice grupării NO_2 sim. la 1360 cm^{-1} și NO_2 asim. la 1545 cm^{-1} . Pe lângă

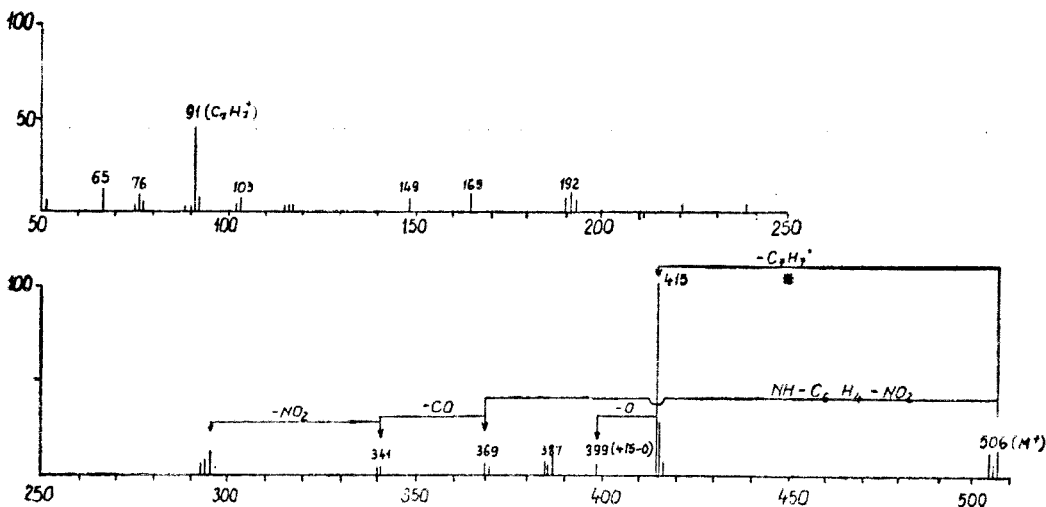


Fig. 1. Spectrul de masă al compusului III.

aceasta, prin hidroliza în mediu acid a acidului IV s-a izolat atât acidul fenilpiruvic cât și m-nitroanilina.

Spectrul de masă al produsului IV (fig. 2) este în total acord cu formula propusă. Astfel, pe lângă faptul că vârful corespunzător ionului molecular (m/e 284) confirmă greutatea moleculară a produsului, și vîrfurile corespunzătoare ionilor de fragmentare se pot raționaliza în analogie cu fragmentările ce apar în substanțe ce conțin grupe COOH alifatică [2] sau NO_2 -aromatice [2,p.515]. Cîteva fragmente mai importante sînt redate

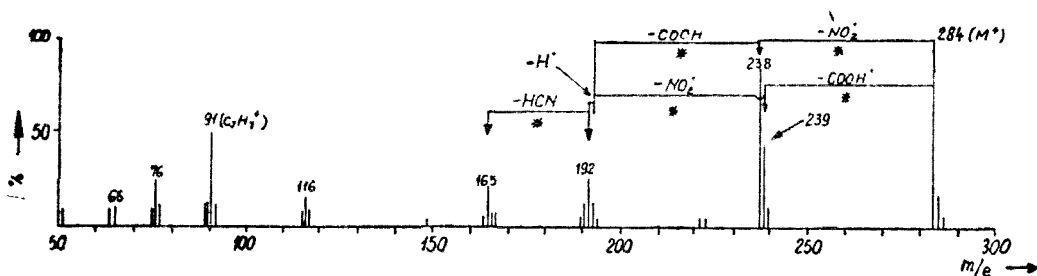
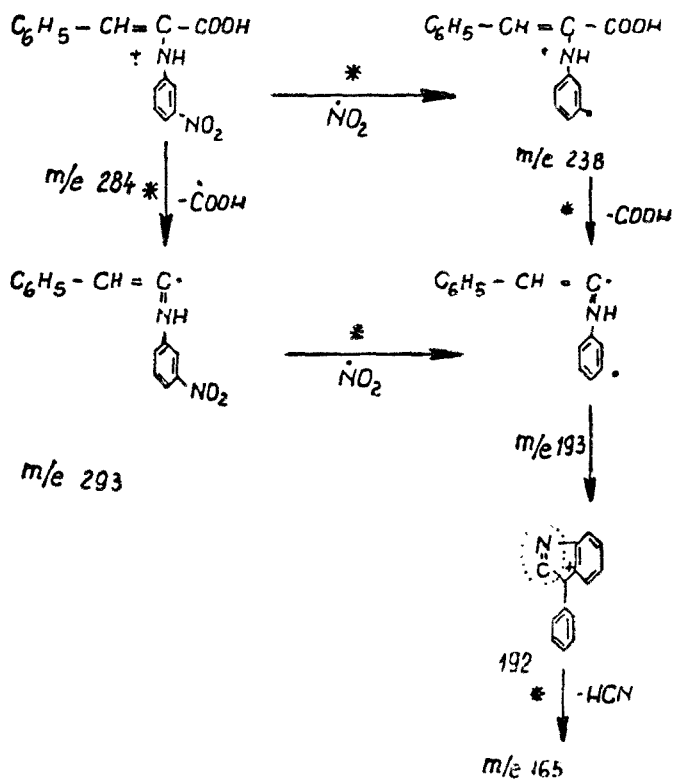


Fig. 2. Spectrul de masă al compusului IV.

în schema de mai jos, unde prin asterisc * e semnalat faptul că tranziția respectivă e susținută de prezența unui vîrf metastabil în spectrul de masă. Acidul α -m-nitroanilinocinamic (IV) prin încălzire în tub închis trece în 1-(m-nitrofenil)-3-hidroxi-4-fenil-5-benzil- Δ^3 pirolinona-(2) (V), așa cum rezultă din datele analitice, reacția de culoare cu FeCl_3 și spectrul IR foarte asemănător cu al compusului III diferind doar prin lipsa benzii

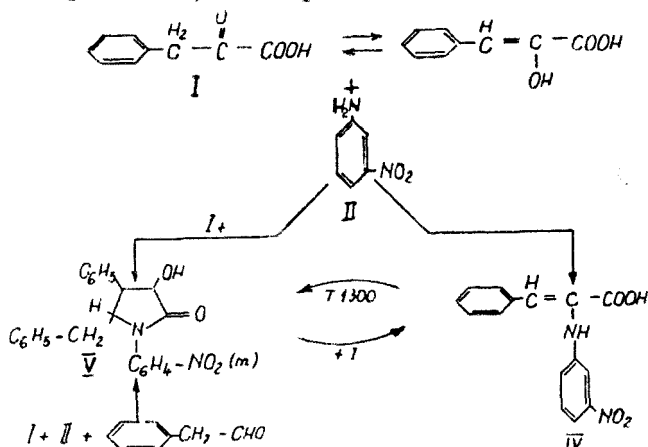
Schemă



de la 3380 cm^{-1} , caracteristică grupării N-enaminice, în schimb apare o bandă lată la 3280 cm^{-1} atribuită OH-ului enolic.

La același compus V se ajunge fie că se pornește de la acidul fenilpiruvic (I), m-nitroanilină (II) și fenilacetaldehidă (VI), fie de la I și IV sau de la I și II în raportul 2:1. Pe baza datelor prezentate mai sus considerăm că formarea 1-(m-nitrofenil)-3-hidroxi-4-fenil-5-benzil- Δ^3 -pirolinonei-(2) (V), atunci când se condensează doi moli de acid fenilpiruvic (I) cu un mol de m-nitroanilina (II), are loc cu următoarea succesiune de reacții: acidul fenilpiruvic (I) sub forma enolică reacționează cu m-nitroanilina (II) formînd

acidul α -m-nitroanilinocinamic (IV), care mai departe, cu excesul de acid fenilpiruvic (I) în urma ciclocondensării de tip Michael, a decarboxilării și eliminării de apă, dă naștere la produsul V.



Ținând seama de faptul că prin încălzirea în tub închis la 130° IV se transformă în V, condiții identice cu cele în care I și II dau III, ne-am întrebât dacă I-(m-nitrofenil)-3-hidroxi-4-fenil-5-benzil- Δ^3 -pirolinona-(2) (V) nu este un produs intermediar în sinteza 1-(m-nitrofenil)-3-(m-nitroanilino)-4-fenil-5-benzil- Δ^3 -pirolinonei-(2) (III), obținută de noi în lucrarea anterioară [1]. De aceea am încălzit V cu m-nitroanilină (II) în tub închis, fără însă să aibă loc vreoaică reacție nici chiar la 150°. Prin aceasta apariția lui V ca intermediar în formarea lui III pare a fi exclusă.

Partea experimentală. Punctele de topire sînt necorectate, spectrele IR au fost înregistrate cu spectrofotometrul IR 10 (Carl Zeiss Jena), în KBr. Spectrele de masă au fost înregistrate cu un spectrometru de masă Variar Mat Model CH-7 cu simplă focalizare, la o energie de 70 eV, temperatura de evaporare 150–200°C, intensitatea curentului de ionizare 300 A.

1-(m-nitrofenil)-3-hidroxi-4-fenil-5-benzil- Δ^3 -pirolinona-(2) (V):

a) Un amestec format din 0,82 g (20 mMoli) acid fenilpiruvic, 0,69 g (20 mMoli) m-nitroanilină și 0,6 g (20 mMoli) fenilacetaldehidă, solvit în cît mai puțin alcool etilic, se refluixează timp de 1 oră. După răcire se filtrează și se recrystalizează din acid acetic glacial. P. t. 226°C.

b) Se mojarăază cantitățile de la punctul a și amestecul astfel obținut se încălzește în tub închis la 130°, 24 ore. Se recrystalizează din acid acetic.

c) Se mojarăază 1,64 g (10 mMoli) acid fenilpiruvic cu 0,69 g (5 mMoli) m-nitroanilină, se încălzește în tub închis la 130°, 24 ore. P.t. 226°C.

d) Analog procedurii c, din 2,84 g (10 mMoli) acid α -m-nitroanilinocinamic și 1,64 g (10 mMoli) acid fenilpiruvic.

C₂₃H₁₈N₂O₄(386,5) calculat C 71,50 H 4,63 N 7,30, găsit C 71,77 H 4,50 N 7,80

Acidul α -m-nitroanilinocinamic (IV). Se mojarăază 1,64 g (10 mMoli) acid fenilpiruvic cu 1,38 g (10 mMoli) m-nitroanilină. Se încălzește în tub închis pînă cînd temperatura amestecului atinge 120°. Pentru purificare substanța se recrystalizează din benzen, pe urmă din alcool etilic apos. Se repetă recrystalizarea pînă cînd cromatografia în strat subțire indică puritatea substanței. P. t. 171°C.

C₁₅H₁₂N₂O₄(283)

calculat C 63,38 H 4,57
găsit C 63,51 H 4,32.

(Intrat în redacție la 20 iunie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Ruse, E. Hamburg și M. Petri, Chem. Ber., **103**, 3727 (1970).
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, 1968, p.214.

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ С m-НИТРОАНИЛИНОМ

(Резюме)

Путём конденсации фенилпировиноградной кислоты с m-нитроанилином и фенилацетальдегидом получается 1-(m-нитрофенил)-3-гидрокси-4-фенил-5-бензил- Δ^3 пиролинон-(2) (III) соединение, полученное исходя и из фенилпировиноградной кислоты и m-нитроанилина в отношении 2:1.

При конденсации фенилпировиноградной кислоты в качестве промежуточного продукта была изолирована α -m-нитроанилин-коричная кислота (IV), которая путём нагревания в закрытой трубке переходит в III.

CONDENSATION OF PHENYLPIRUVIC ACID WITH m-NITROANILINE

(Summary)

By condensing phenylpiruvic acid with m-nitroaniline and phenylacetaldehyde it resulted 1-(m-nitrophenyl)-3-hydroxy-4-phenyl-5-benzyl- Δ^3 -pyrolinone-(2) (III), a product also obtained starting from phenylpiruvic acid and m-nitroaniline in relation 2:1.

The α -m-nitroanilino cinamic acid (IV) isolated as an intermediate product in the condensation of phenylpiruvic acid with m-nitroaniline passes into III, being heated in a sealed tube.

SUR UN PROBLÈME D'ACTIVITÉ SUPERFICIELLE ET ÉQUILIBRE CHIMIQUE

EMIL CHEFU

Dans un travail antérieur [1], on a montré que la formation de l'associé tributylphosphat (TBP) — nitrate de lithium est accompagnée d'une diminution de la tension interfaciale à la surface de séparation eau/hexane. Le minimum net présenté par l'isotherme tension interfaciale-composition, au rapport molaire TBP — LiNO_3 2:1, correspondrait au rapport de combinaison. La différence $\Delta\gamma$ représente la profondeur du minimum signalé. D'autre part, on a évalué l'aire molaire S_M du tributylphosphate en présence de l'azotate de lithium.

On a calculé ainsi une enthalpie libre superficielle — correspondant à la formation de l'associé en surface :

$$\Delta G^\circ = S_M \cdot \Delta\gamma \quad (1)$$

et une constante de stabilité à l'interface pour le complexe en question :

$$\ln K = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (2)$$

Nous tenons à souligner le fait que la constante K de stabilité à l'interface doit être regardée comme une mesure de l'activité superficielle (tensioactivité) du complexe formé, dans les conditions expérimentales données.

En vérité, on peut déduire des relations (1) et (2) que, si la formation de la combinaison a lieu avec la diminution de la tension interfaciale (superficielle), la constante K est supraunitaire :

$$\Delta\gamma < 0; \quad \Delta G^\circ < 0 \quad \text{et} \quad K > 1.$$

C'est le cas examiné dans le travail [1], quand, par suite de la réaction, apparaît une espèce plus superficiellement active que les réactants; cette espèce est adsorbée de façon préférentielle, autrement dit, elle est plus stable à la surface.

La constante K doit avoir une valeur unitaire lorsqu'il n'y a pas de variation de la tension superficielle :

$$\Delta\gamma = 0; \quad \Delta G^\circ = 0; \quad K = 1.$$

Un troisième cas possible est celui où la tension superficielle augmente, ce qui prouve l'apparition, par la réaction, d'une substance superficiellement inactive en comparaison avec les réactants :

$$\Delta\gamma > 0; \quad \Delta G^\circ > 0; \quad K < 1$$

et la constante K sera alors sousunitaire.

On doit observer que, en général, la constante de stabilité à l'interface — définie avec les relations (1) et (2) — et la constante d'équilibre de la réaction chimique (ou de stabilité chimique) ne sont pas identiques.

On peut cependant établir une certaine relation entre la constante d'équilibre chimique et la constante de stabilité à l'interface, en utilisant l'expression suivante :

$$RT \ln \frac{K_2}{K_1} = -S_M(\gamma_2 - \gamma_1) \quad (3)$$

dans laquelle K_1 est la constante d'équilibre chimique dans le cas où le mélange réactant ne présenterait pas de changements de tension superficielle — la valeur de celle-ci étant γ_1 — et K_2 est la constante d'équilibre chimique lorsque la tension superficielle varie jusqu'à γ_2 [2]. On voit immédiatement que, pour

$$\gamma_2 < \gamma_1$$

nous avons :

$$K_2 > K_1.$$

Le déplacement de l'équilibre chimique aura lieu, par conséquent, en faveur des composés qui réduisent la tension superficielle [3].

Un cas similaire de déplacement de l'équilibre chimique est discuté dans le travail [4].

En conclusion, des équations (1), (2) et (3), on obtient, si l'on prend $\gamma_2 - \gamma_1 = \Delta\gamma$:

$$K = \frac{K_2}{K_1} \quad (4)$$

c'est à dire la constante de stabilité à l'interface, définie par la relation (2), est le rapport des deux constantes d'équilibre chimique.

Il en ressort immédiatement que l'enthalpie libre superficielle [voir relation (1)] représente la différence des deux enthalpies libres de réaction.

L'auteur remercie le Professeur Ion Cădariu pour les discussions sur ce thème.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Chifu et G. Gabrielli, *Gazz. chim. Ital.*, **98**, 1213 (1968).
2. H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Leipzig, Akad. Verlagsgesell. MBH, 1930, Bd. 1, p. 131–133; J. J. Bickerman, *Surface Chemistry*, New York, Acad. Press, 1958, p. 94,
3. D. Deutsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1036 (1927); *Z. physik. Chemie*, **136**, 353 (1923); E. Havinga, *Rec. trav. chim.*, **71**, 72 (1952); S. E. Bresler, G. V. Samsonov, *Izvestia Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, **1954**, 27.
4. R. Defay et I. Prigogine, *Surface tension and adsorption*, London, Longmans, 1966, p. 280–284.

DESPRE O PROBLEMĂ DE ACTIVITATE SUPERFICIALĂ ȘI ECHILIBRU CHIMIC

(Rezumat)

Se discută semnificația unei constante de stabilitate la interfață, în cazul asociatului tributilfosfat-azotat de litiu, luând în considerare rolul activității superficiale în deplasarea echilibrului chimic.

О ВОПРОСЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

(Резюме)

Обсуждается значение константы устойчивости у межфазы в случае ассоциата трибутилфосфат-нитрата лития, учитывая роль поверхностной активности в смещении химического равновесия.

RECENZII

Loufs Silverman, The Determination of Impurities in Nuclear Grade Sodium Metal (and related sodium compounds) (*Determinarea impurităților în sodiul metalic de puritate nucleară*), Pergamon Press, Oxford — New York — Toronto, 1971, 142 p.

Înscrind-se în seria cunoscutelor monografii de chimie analitică publicate în această editură, cartea se ocupă de o problemă analitică pe cit de dificilă pe atît de importantă. Scopul monografiei constă în a pune la dispoziția chimistului analist procedee pentru determinarea impurităților în sodiul metalic de puritate nucleară.

După ce în partea introductivă se arată modalitățile de preparare a probei în vederea analizei, se trece apoi pe rînd la descrierea metodelor de determinare a celor mai frecvente elemente aflate sub formă de impurități. Sînt date metode de determinare atît chimice cît și instrumentale, mai ales optice.

Metodele sînt discutate detaliat arătîndu-se domeniul de aplicabilitate (concentrația limită), principiul metodei, dimensiunile probei, sursele de interferență, modul de preparare a reactivilor, constituind astfel un îndreptar prețios pentru chimistul analist.

Cartea atinge și unele probleme teoretice legate mai ales de comportarea reactivilor, dar numai în măsura strict necesară. Cercul chimiștilor analiști cărora li se adresează cartea este lărgit de faptul că metodele descrise sînt evident aplicabile și produselor sodice ca: hidroxidul de sodiu, carbonatul și bicarbonatul de sodiu și în multe cazuri la sulfatul și cianura de sodiu; de asemenea, metodele se pot aplica pentru determinarea

elementelor în apa de mare și în multe săruri de potasiu și amoniu.

MARIA MIOȘCU

Chemical Analysis of Additives in Plastics, T. R. Crompton, B. Sc. M. Sc. F.R.I.C. (*Analiza chimică a substanțelor auxiliare folosite la fabricarea maselor plastice*), International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 46, First edition, Pergamon Press, Oxford, 1971.

Cartea se ocupă de metode analitice moderne folosite pentru identificarea și cercetarea substanțelor auxiliare care iau parte și sînt prezente într-o proporție mai mică sau mai mare în procesul de polimerizare și prelucrare a polimerilor.

Pentru scopul propus lucrarea tratează materialul în patru capitole, strîns legate de aplicațiile tehnice industriale, dezvoltînd metode cromatografice în strat subțire și pe coloană, metode cromatografice gaz-lichid, toate într-o tehnică modernă de lucru subordonate scopului de cunoaștere și identificare calitativă și cantitativă a substanțelor auxiliare folosite în procesul de polimerizare și prelucrare a polimerilor fabricați pe scară industrială și cunoscuți pe plan mondial.

Sînt abordate și unele tehnici combinate de analiză, ca de exemplu: gaz cromatografia — spectroscopia în infraroșu, însoțite de rezultatele experimentale obținute, ilustrate în 44 tabele, 71 figuri și 330 trimiteri bibliografice.

Substanțele auxiliare tratate includ: antioxidanți, agenți antistatici, plastifianți, stabilizatori, agenți de expandare, aditivi ai procesului de polimerizare, ca de exemplu: peroxizi organici, agenți de spumare, anti-bloc etc., toate însoțite de o descriere adecvată a procedeelelor și condițiilor de lucru, fapt care ridică mult valoarea lucrării.

În parte, progresele înregistrate în tehnologia polimerilor își au originea în numărul mare de substanțe auxiliare care au facilitat obținerea și prelucrarea lor. Comportarea polimerilor în timp, proprietățile chimice,

fizico-mecanice, durata lor de folosire continuă să fie o funcție strins legată de structura particulelor de polimer, în mare parte influențată de prezența substanțelor auxiliare remanente în macromoleculă.

Lucrarea care face obiectul acestei recenzii, la prima ediție, se dovedește a fi foarte valoroasă, umplind un gol în literatura de specialitate, resimțit deopotrivă de cercetători și de specialiștii din producție.

I. T. RODEANU



In 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 следующими сериями:

математика—механика (2 выпуска);
физика (2 выпуска);
химия (2 выпуска);
геология—минералогия (2 выпуска);
география (2 выпуска);
биология (2 выпуска);
философия;
социология;
экономические науки (2 выпуска);
психология—педагогика;
юридические науки;
история (2 выпуска);
языкознание—литературоведение (2 выпуска).

Dans leur 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).

43 870