

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMLA

FASCICULUS 1

SUBCAB 18(1) 1-150 (1973)

1973

C L U J

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

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

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

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

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — INHALT — CONTENTS — SOMMAIRE

- I. JANATSCHKOWA, **P. PETROW**, I. IWANOW, Derivatographische Untersuchungen über Halbleiteroxyd-Boratgläser • Studiul derivatografic al unor sticle oxido-boractice semiconductoare • Дериватографическое исследование некоторых полупроводниковых оксидо-боратных стекол 5
- I. PANEA, M. IONESCU, Acridones (XLVII) The Proton Magnetic Resonance (P.M.R.) Spectra of Aminoacridones • Acridone (XLVII) Spectrele de rezonanță magnetică protonică (R.M.P.) ale aminoacridonelor • Акридоны (XLVII) Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) аминоакридонов 11
- M. IONESCU, I. HOPÂRTEAN, M. KEZDI, Acridone (XLVIII) Sinteza unor derivați ai 1,2,3-trietoxiacridonei • Акридоны (XLVIII) Синтез некоторых производных 1,2,3-триэтоксикаридона • Acridones (XLVIII) La synthèse de certains dérivés de la 1,2,3-triétoxyacridone 25
- I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, AL. POPESCU, Tiocyanato-Chrom (III) — Komplexe in der chemischen Analyse (XIX) Indirekte volumetrische Bestimmung des Zinks und des Cadmiums mit Rhodanilat • Complecși tiocianato-cromici în analiza chimică (XIX) Determinarea volumetrică indirectă a Zn(II) și Cd(II) cu rodanilat • Тиоцианатохромовые комплексы в химическом анализе (XIX) Косвенное объемное определение Zn (II) и Cd (II) роданилатом 31
- I. ZSAKÓ, J. SATA, CS. VÁRHELYI, Electronic Spectra of Transition Metal Complexes (II) Ligand Field Parameters of some Bis- α -Benzildioximato-diamino-Co (III)-Complexes • Spectrele electronice ale complexelor metalelor tranziționale (II) Parametrii de câmp de ligand ai unor complecși bis- α -benzildioximato-diamino-cobaltici • Электронные спектры комплексов переходных металлов (II) Параметры лигандного поля некоторых бис- α -бензил-диоксимато-диаминно-кобальтовых комплексов 37
- I. BALDEA, S. SCHÖN, The Formation of the Chromic Acid Ester of the 2,2,6-Trimethyl-nonane-6-thiol in Acetic Acid • Formarea esterului cromic al 2,2,6-trimetil-nonan-6-tiolului în acid acetic • Образование хромового эфира 2,2,6-триметил-нонан-6-тиола в уксусной кислоте 47

- C. LITEANU, I. C. POPESCU, V. CIOVÎRNACHE, Caracterizarea electrozilor-membrană ion-selectivi ceramici (VIII) Despre limita de detecție a electrodului-membrană din Ag_2S , Ag^+ -selectiv • Характеристика керамических ион-селективных мембранных электродов (VIII) О пределе детектирования Ag^+ -селективного мембранного электрода из Ag_2S • Caractérisation des électrodes-membrane ion-sélectives céramiques (VIII) Sur la limite de détection de l'électrode-membrane de Ag_2S , Ag^+ -sélective 53
- AL. SILBERG, V. FĂRCĂȘAN, A. DONEA, M. TOMOAI, On the Nitration of 2,4-Diphenylthiazole • Nitarea 2,4-difeniltiazolului • Нитрирование 2,4-дифенилтиазола 59
- D. COSTACHE, S. SASU, Determinarea vanadiului din oțeluri prin metoda cinetică • Определение ванадия в сталях кинетическим методом • Determination of Vanadium in Steels by the Kinetic Method 63
- C. GH. MACAROVICI, M. STRĂJESCU, Infrared Absorption Spectra of Cobalt and Titanium Mixed Oxides Obtained by Thermolysis of Mixed Complexes • Spectrele de absorbție în infraroșu ale oxidilor micști de titan și cobalt obținuți prin termoliza complexelor micști • Абсорбционные спектры в ИК области смешанных оксидов титана и кобальта, полученных термоллизом смешанных комплексов 67
- I. ONICIU, E. SCHMIDT, A. SOÓ, I. ALEMAN, Electrooxidation of Methanol (IV) Oxidation on Cu-Pd and Cu-Ni-Pd Porous Anodes • Electrooxidarea metanolului (IV) Oxidarea pe anozii de Cu-Pd și Cu-Ni-Pd • Электроокисление метанола (IV) Окисление на анодах Cu-Pd и Cu-Ni-Pd 81
- E. CHIFU, I. ALBU, La tension superficielle des solutions d'acide lactique-azotate d'aluminium • Tensiunea superficială a soluțiilor de acid lactic-azotat de aluminiu • Поверхностное натяжение растворов молочной кислоты-нитрата алюминия 81
- I. MUREȘAN, L. ZADOR, Studiul potențiometric al poliacidului acrilic în amestec de solvenți (apă-etanol) • Потенциометрическое исследование полиакриловой кислоты (ПАК) в смеси растворителей (вода-этанол) • Potentiometric Study of Polyacrylic Acid in Water-Ethanol Mixtures 89
- I. HAIBU, S. CRIȘAN, C. LITEANU, The Influence of Indicating Electrode Pretreatment on Potentiometric Titration Parameters (VI). Bright Palladium Pretreated Electrode in Potentiometric Titration of VO_3^- with Fe^{2+} and of Ce^{4+} with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ • Influența pretratamentului electrodului indicator asupra parametrilor titrării potențiometrice (VI) Electroful de paladiu luciu pretratată în titrarea potențiometrică a VO_3^- cu Fe^{2+} și a Ce^{4+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ • Влияние предварительной обработки индикаторного электрода на параметры потенциометрического титрования (VI) Предварительно обработанный гладкий палладиевый электрод в потенциометрическом титровании $\text{VO}_3^-/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 95
- C. GH. MACAROVICI, E. PERȚE, E. MOȚIU, Obținerea tetraclorurii de titan din concentratul ilmenitic separat din produse detritice de dacit • Получение четыреххлористого титана из ильменитового концентрата, выделенного из детритовых продуктов дацита • L'obtention du tétraclorure de titan du concentrate ilménitique séparé d'un produit détritique 101
- C. GH. MACAROVICI, E. MÁTHÉ, Preparation and Magnetic Properties of the $\text{N,N}'$ -o-Phenylenebis(salicylideneimine) Chromium Chloride • Prepararea și proprietățile magnetice ale combinației chelatice clorură de $\text{N,N}'$ -o-fenilen-bis-salicihideneiminato cromică • Получение и магнитные свойства хелатного соединения $\text{N,N}'$ -o-фенилен-бис-салицилиден-иминатохромовый хлорид 107
- E. HOPÎRTEAN, M. RADU, O. GAVOR, Studiu asupra electrodului-membrană PCV + plastifiant (X) Utilizarea membranei PCV + tricrezilfosfat în titrarea potențiometrică automată a unor acizi și baze • Исследование мембранного электрода ПВХ+пластификатор (X) Использование мембраны ПВХ+трикрезилфосфат в автоматическом потенциометрическом титровании некоторых кислот и оснований • Studies on the Polymer — Plasticizer Membrane Electrode (X)

The Use of the PVC + Tricresylphosphate Membrane in Automatic Potentiometric Titrations of Some Acids and Bases	111
GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, G. CÎRSTOIU, Neue Kobalt (III)-Mischchelate mit Karbamid und Thiokarbamid • Noi chelați micști cobaltici cu ureea și tioureea • Новые смешанные кобальтовые хелаты с мочевиной и тиомочевиной . . .	117
CS. VÁRHELYI, I. ZSAKÓ, G. SIMÓ, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (LI) Aqution of Chromium (III) Complexes. Aqution of the trans-[Cr(en) ₂ (NCS) ₂] ⁺ in Acid Solutions • Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție la complecși (LI) Acvția complecșilor de crom (III). Acvția trans-[Cr(en) ₂ (NCS) ₂] ⁺ în soluții acide • Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (LI) Аквация комплексов хрома (III). Аквация транс-[Cr(en) ₂ (NCS) ₂] ⁺ в кислых растворах	123
E. HOPÎRTEAN, M. MIOȘCU, C. LITEANU, Liquid Membrane-Electrodes (IV) Electrodes with Water Miscible Organic Liquids. Glass Frit. Applications in Potentiometric Acid-Base Titrations • Electrozi-membrane lichizi (IV) Electrozi din lichide organice miscibile cu apa-frită. Aplicații în titrarea potențiometrică acido-bazică • Жидкие мембранные электроды (IV) Электроды из органических жидкостей, смешиваемых с водой-фриттой. Применение их в кислотно-основном потенциометрическом титровании	133
Metode de laborator — Лабораторные методы — Laboratory methods — Méthodes de laboratoire	
I. GANEA, R. ȚĂRANU, AL. POPESCU, Prepararea unor săruri de benzimidazoliu 1,3-disubstituite • Получение некоторых 1,3-двухзамещенных солей бензимидазолия • The Obtention of some 1,3-Disubstituted Benzimidazolium Salts . .	139
V. FĂRCĂȘAN, ȘT. FLOREA, Benzofuro-benzthiazoli (IV) Derivați α-substituiți ai 2-furil-benzofuro-benzthiazolului • Бензофуоро-бензтиазолы (IV) α-Замещенные производные 2-фурил-бензофуоро-бензтиазола • Benzofuro-benzthiazoles (IV) α-Substituted Derivatives of 2-Furyl-benzofuro-benzthiazole	143
Recenzii — Рецензии — Bücherbesprechungen — Books — Livres lus	
L. S. Bark (editor), Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences (L. KÉKEDY)	147
Günther Kraft, Joseph Fischer, Indikation von Titrationen (I. HAIDUC)	147
Stig Veibel, The Determination of Hydroxyl Groups (M. VĂGĂONESCU) . . .	148
Hans Jörg Hedinger, Infrarotspektroskopie. Grundlagen, Anwendungen, Interpretation (L. KÉKEDY)	149

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER HALBLEITEROXYD-BORATGLÄSER

I. JANATSCHKOWA, P. PETROW, I. IWANOW*

Der Herstellung von Halbleiteroxidgläsern wurde in letzter Zeit erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. In dieser Hinsicht wurden Oxidgläser verschiedener Systeme entwickelt: Silikat-, Borat-, Phosphat-Gläser u. dgl.m. Eine Reihe von Gläsern findet für Thermistoren, Lichtfilter, Lumineszenz- und Lasermaterialien Anwendung.

Bekannt sind die eingehenden Untersuchungen von Mackensie [1] und Kennedy [2] über Halbleiteroxid-Gläser, in denen die Hauptgrundsätze ihrer Herstellungsweise dargelegt werden. Roe [3] beschreibt neue Glaszusammensetzungen, die in verschiedenartigen Kombinationen der Übergangselemente mit alkalischen und erdalkalischen Oxiden von Si, B, P, Al und Zn gute Leitfähigkeit für Elektronen aufweisen. In den systematischen Untersuchungen von Karapetjanz u. Mitarb. [4,5] sind Adsorptions- und Lumineszenzspektren von Oxidgläsern mit Seltenerdelementen als Aktivatoren dargestellt worden. Denissov u. Mitarb. [6] haben Gläser des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ durch Aktivierung mit Oxiden von Sm, Tb und Dy hergestellt. Von Interesse ist die Untersuchung von Block [7] über die durch Streuung von Röntgenstrahlen bewirkte Verteilung der erdalkalischen Kationen in Boratgläsern. Milukow [8] veröffentlichte die Anwendung eines thermographischen Analyseverfahrens zu. Untersuchung von mikroheterogenen Erscheinungen in Silikatgläsern. In den gehärteten Einphasengläsern, die zu Liquefaction neigen, kommt die Liquefaction in Begleitung auftretender Niedertemperatur-Exoeffekte der DTA-Kurven zur Geltung. Časlavská u. Mitarb. [9] haben durch eine elektrooptische Methode Doppelphasenstruktur in photoleitenden Oxidgläsern entdeckt.

Aus diesem Grunde wäre es von Bedeutung, die bei der thermischen Bearbeitung der Ausgangsgemische im Laufe der Gewinnung von Oxidborat-

* Mitteilung aus der Technischen Hochschule für Maschinenbau u. Elektrotechnik — Lehrstuhl f. Physik u. Chemie — und von der Hochschule f. chemische Technologie — Lehrstuhl f. Chemie u. Technologie der Halbleiterwerkstoffe, Sofia 56, Bulgarien.

gläsern stattfindenden Prozesse aufzuklären. Die Autoren vorliegender Arbeit stellten sich die Aufgabe, eine derivatographische Analyse des Ausgangsgemisches für Halbleiter oxid-Boratgläser anzustellen, um die Phasenänderungen während der thermischen Bearbeitung zu untersuchen.

Die chemisch reinen Ausgangsstoffe wurden mit Rücksicht auf die Anforderungen der Technologie der Halbleitermaterialien gewählt. Angaben über die Zusammensetzungen der hergestellten Gläser wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

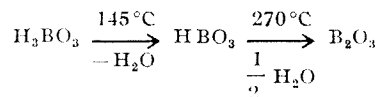
Tabelle 1

No		Zusammensetzung der Gläser				
I	Oxide Gewicht %	B ₂ O ₃ 59,8	Li ₂ O 20,0	Na ₂ O 10,0	MgO 10,0	Sm ₂ O ₃ 0,2
II	Oxide Gewicht %	B ₂ O ₃ 60,0	Li ₂ O 8,0	V ₂ O ₅ 30,0	TiO ₂ 2,0	— —
III	Oxide Gewicht %	B ₂ O ₃ 79,4	Li ₂ O 10,6	U ₃ O ₈ 9,3	SrO 0,7	— —

Zur Gewinnung von B₂O₃, Li₂O, Na₂O, U₃O₈ und SrO wurden folgende Verbindungen: H₃BO₃, Li₂CO₃, Na₂CO₃, UO₂(CH₃COO)₂ · 2H₂O und SrCO₃ angewandt und für jede Zusammensetzung je eine Probe von 25 g zubereitet. Die Gemische wurden trocken in einem Mörser innerhalb von 60 min zerkleinert und trocken sowie naß — in deionisiertem Wasser — homogenisiert. Nach der Trocknung bei 60–70 °C wurde wiederum Homogenisieren — zwecks Desaggregation (Zerreibung) der Teilchen — vorgenommen.

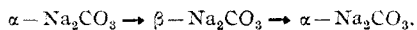
Die Ausgangsgemische wurden darauf einer DTG-, DTA- und TG-Analyse mit Hilfe eines Derivatographen vom Typ OD-102 [10] unterzogen. Dabei wurden je 0,3–0,5 g der Gemische im Tiegel No 1 zwischen Zimmertemperatur und Schmelztemperatur der Gemische bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min untersucht. Zur Identifizierung einiger endgültigen Zwischenprodukte wurde eine Röntgen-Phasenanalyse der einzelnen Komponenten durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Pulvermethode von Debye-Scherrer mit Diffraktometer URC 50 IM (Cu—K α -Strahlung) in einer RKD-Kammer (d = 57,3 mm) angewandt.

Abb. 1 zeigt die DTG-, DTA- und TG-Analysen des Gemisches No I. Die thermogravimetrische Kurve zeigt einen Gesamtverlust von 25,6 Gewichtsprozenten. Über 590 °C ist ein horizontaler Teil in der TG-Kurve zu beobachten, der auf die Bildung einer neuen, genau definierbaren Phase schließen läßt. Die Thermodifferentialkurve weist zwei endotherme Effekte mit Maximalwerten bei etwa 145 °C und 270 °C auf, die laut Schema



auf die Dehydrierung von H₃BO₃ zurückzuführen sind. Die endothermen Effekte bei 465 und 560 °C kommen durch das Schmelzen des B₂O₃ zustande. Von Bedeutung ist der zusammengesetzte Effekt bei etwa 590 °C, der auf eine Wechselwirkung der Oxide zurückzuführen ist und

von einem Gewichtsverlust auf der TG-Kurve begleitet wird. Der doppelte endotherme Effekt bei etwa 820 und 840°C deutet auf polymorphe Umwandlungsprozesse des Na_2CO_3 , wie es folgt:



Die Schmelztemperatur des Ausgangsgemisches beträgt laut Derivatogramm 870°C

Abb. 2 stellt die DTG-, DTA- und TG-Analyse des Gemisches No II (H_3BO_3 , Li_2CO_3 , V_2O_5 , TiO_2) dar. Der erhebliche Gewichtsverlust mit Höchstwerten bei etwa 180 und 190°C ist der Zersetzung der Borsäure zuzuschreiben. Auf der DTA-Kurve läßt sich ein exothermer Effekt bei 110°C beobachten, der aller Wahrscheinlichkeit nach auf Umwandlungen im Kristallgitter zurückzuführen ist. Der doppelte endotherme Effekt bei etwa 180 und 190°C ist durch die zweistufige Zersetzung des H_3BO_3 — wie oben erwähnt — zu erklären. Das zwischen 360 und 520°C erhaltene B_2O_3 schmilzt. Der kennzeichnende exotherme Effekt, der die Wechselwirkung der Oxide zum Ausdruck bringt, tritt auch hier bei 590°C auf. Das Vanadiumoxid (V_2O_5) schmilzt bei etwa 700°C und unterliegt einer polymorphen Umwandlung [11]. Das Schmelzen des Ausgangsgemisches setzt bei etwa 950°C ein.

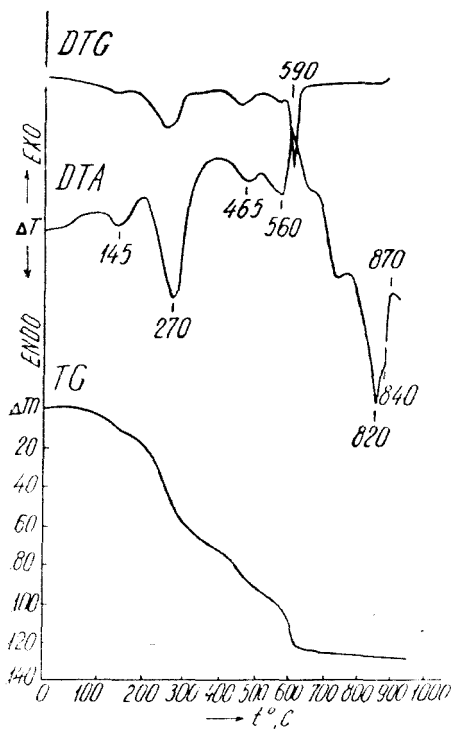


Abb. 1. Derivatographische Analyse des Gemisches I ($\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{MgO} - \text{Sm}_2\text{O}_3$), $m = 0,5$ g, $V = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

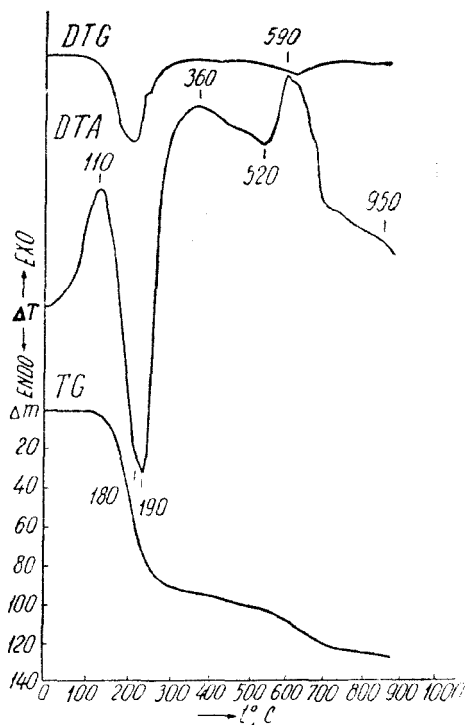


Abb. 2. Derivatographische Analyse des Gemisches II ($\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$), $m = 0,3$ g, $V = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

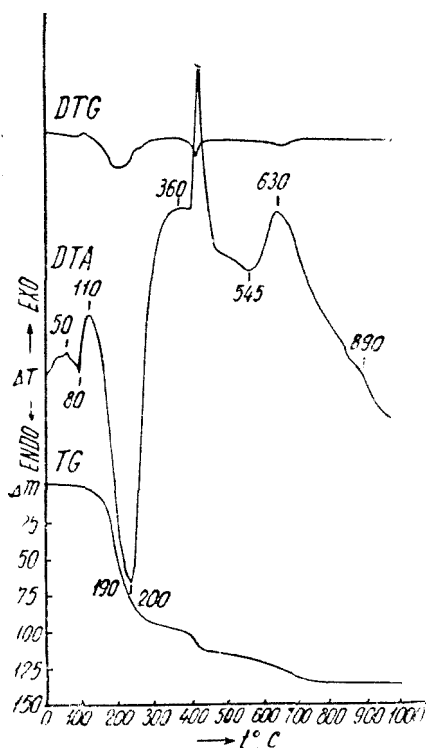


Abb. 3. Derivatographische Analyse des Gemisches III
 $(\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{UO}_2(\text{GH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3)$, $m = 0,3 \text{ g}$, $V = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

terliegt bei Temperaturen von etwa 820 und 840°C polymorphen Umwandlungen.

Unmittelbar nach dem Schmelzen des B_2O_3 entstehen bei Temperaturen zwischen etwa 590 und 630°C charakteristische exotherme Effekte, wodurch die Wechselwirkung der Oxide, verbunden mit Gewichtsverlusten, auf den TG-Kurven zum Vorschein kommt.

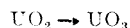
Das Vorhandensein von Ionen verschiedener Wertigkeit in den erhaltenen Boratgläsern begünstigt die Ausbildung ihrer Halbleitereigenschaften — Widerstands — und Lumineszenzfähigkeit. Über diese berichtet die nachfolgende Arbeit [14].

(Eingegangen am 10. März 1972)

L I T E R A T U R

1. J. D. Mackenzie, J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 211 (1964).
2. T. N. Kennedy, J. D. Mackenzie, Phys. Chem. Glasses, **8**, 169 (1967).
3. D. W. Roe, J. Electrochem. Soc., **112**, 1005 (1965).
4. G. O. Karapetian et al., Zhur. priklad. spektr., **1**, 193 (1964).
5. G. O. Karapetian und A. L. Reimachrit, Izvest. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mat., **3**, 217 (1967).

Abb. 3 zeigt die DTG-, DTA- und TG-Analyse des Ausgangsgemisches No. III. Der Gesamtgewichtsverlust auf der TG-Kurve beträgt 43,3%. Auf dieser sind drei Gewichtsverluststufen zu beobachten, die auf Prozesse mit unterschiedlicher Verlaufsgeschwindigkeit zurückzuführen sind. Über diese gibt uns die DTG-Kurve einige Aufschlüsse. Auf der DTA-Kurve sind zwei exotherme Niedertemperatureffekte bei 50 und 110°C feststellbar. Sie lassen sich auf Umwandlungen im Kristallgitter zurückführen. Der stark ausgeprägte doppelte endotherme Effekt bei etwa 190 und 200°C bringt das gleichzeitige Zersetzen des Uranylacetats (zu UO_2 und Pyrolyseprodukten) und der Borsäure (zu B_2O_3) zum Ausdruck. Bei 360°C ist ein Inflexionspunkt zu beobachten. Der steile exotherme Effekt bei 400°C kann auf den Oxydationsprozeß



zurückgeführt werden. Die Röntgenphasenanalyse zeigt, daß sich das Uranylacetat in U_3O_8 umwandelt [12, 13]. Der endotherme Effekt bei etwa 545°C weist auf Schmelzen des B_2O_3 hin. Der charakteristische exotherme Effekt der Wechselwirkung der Oxide tritt bei etwa 630°C auf. Das Ausgangsgemisch schmilzt bei etwa 890°C.

Die derivatographische Untersuchung der Ausgangsgemische für Halbleiteroxid-Boratgläser führt zu folgenden Schlüssen:

Die thermische Zersetzung von H_3BO_3 vollzieht sich in mehreren Stufen, bis glasförmiges B_2O_3 entstanden ist. Das Uranylacetat zersetzt sich zu UO_2 , welches sich über die bei etwa 400°C erfolgende Oxydation zu UO_3 in U_3O_8 umwandelt. Das Natriumkarbonat unterliegt bei Temperaturen von etwa 820 und 840°C polymorphen Umwandlungen.

6. Iu. W. Denissow, B. W. Dzhurinski und W. A. Kiself, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mat.*, **3**, 849 (1967).
7. S. Block, G. J. Piermarini, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 138 (1964).
8. E. M. Milukow, *Izvest. Akad. Nauk SSSR., Neorg. Mat.*, **6**, 1839 (1970).
9. V. Caslavská et al., *J. Mater. Sci.*, **3**, 440 (1968).
10. J. Paulik, F. Paulik, L. Erdey, *Talanta* **13**, 1405 (1966).
11. S. Kumar, *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 107 (1964).
12. W. B. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 212 (1961).
13. R. Conti et al., *Analyt. Chim. Acta*, **37**, 277 (1967).
14. I. M. Janatschkowa, M. Stajewski, *J. Mater. Sci.* (im Druck).

STUDIUL DERIVATOGRAFIC AL UNOR STICLE
OXIDO-BORATICE SEMICONDUCTOARE

(Rezumat)

Se descrie un procedeu de obținere a sticlelor semiconductoare de tipul oxido-boratic pornind de la sisteme multicomponente. Se studiază descompunerea termică la aer a amestecurilor inițiale (H_3BO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , MgO , Sm_2O_3 ; H_3BO_3 , Li_2CO_3 , V_2O_5 , TiO_2 ; H_3BO_3 , Li_2CO_3 , $UO_2(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$, $SrCO_3$), utilizând metode termice, termogravimetrice și analiza röntgenografică. Se observă la 590 respectiv 630°C un efect exoterm, caracteristic, care se datorează interacțiunii oxizilor.

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДО-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

(Резюме)

Авторы описывают метод получения полупроводниковых стекол оксидо-боратного типа, исходя из многосоставных систем. Изучается термическое разложение на воздухе первоначальных смесей (H_3BO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , MgO , Sm_2O_3 ; H_3BO_3 , Li_2CO_3 , V_2O_5 , TiO_2 ; H_3BO_3 , Li_2CO_3 , $UO_2(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$, $SrCO_3$) с применением термических, термогравиметрических и рентгенографических методов. При 590°C и 630°C, соответственно, наблюдается характерный экзотермический эффект в результате взаимодействия окисей.

ACRIDONES (XLVII)*

The Proton Magnetic Resonance (P.M.R.) Spectra of Aminoacridones

I. PANEA and M. IONESCU

Our interest in nitration of acridones, including the aminoacridones [1], as well as our intention to study the influence of different substituents upon the chemical shift of the acridone protons (see also [2]), made us to record and analyse the P.M.R. spectra of some mono-aminoacridones.

Results and discussion. A. *Assignment of signals.* Since the spin-spin splitting of proton signals of the studied compounds is practically of first order, we can consider the P.M.R. spectra of these compounds to be of quasi-first order (see also [2-4]). The much higher values of the difference between the chemical shifts of the coupled protons ($\delta_i - \delta_j$) as compared to the value of the coupling constant (J_{ij}) is consistent with the above consideration (see [5]). The ratio of these values $\frac{\delta_i - \delta_j}{J_{ij}}$ is larger than five (see table 1) with a few exceptions (see the proton couples: $i = 3, j = 4$ and $i = 5, j = 6$).

Table 1

**Ratio of the difference between the chemical shifts of the coupling protons
to the corresponding coupling constant, for the compounds studied.**

Compound	$\frac{\delta_i - \delta_j}{J_{ij}}$											
	$i=1$ $j=2$	$i=1$ $j=3$	$i=1$ $j=4$	$i=2$ $j=3$	$i=2$ $j=4$	$i=3$ $j=4$	$i=5$ $j=6$	$i=5$ $j=7$	$i=5$ $j=8$	$i=6$ $j=7$	$i=6$ $j=8$	$i=7$ $j=8$
acridone	8.0	20.0	100.0	5.0	10.0	1.6	1.6	10.0	100.0	5.0	20.0	8.0a)
2-aminoacridone	—	8.0	4.0	—	—	1.5	1.5	11.0	119.0	5.0	23.0	8.1
3-aminoacridone	9.3	—	225.0	—	2.7	—	1.7	10.0	110.0	4.8	21.0	8.0
3-acetylaminooacridone	7.0	—	13.0	—	35.1	—	1.5	10.0	110.0	4.6	20.0	7.4

a) see [2,4].

* Part XLVI: M. Ionescu and I. Hopirteanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **17**, (2), 105, (1972)

On the other hand the two benzenic nuclei of the acridonic cycle (I) in these compounds can be considered independent of each other (see [2-4]). This assumption is supported by the nearly complete absence of the transmission of the substituent effects from one benzenic nucleus of the acridone (I) to the other one ([2], see also present paper, paragraph B.).

On the basis of the above general considerations, we shall analyse the P.M.R. spectra of the aminoacridones as the sum of the quasi-first order subspectra of the two marginal benzenic nuclei. These subspectra are analysed as a four-spin ABCD system for the unsubstituted nucleus (see also [2-4]) and as a three-spin ABC system for the monosubstituted nucleus (see also [2,6,7]). The inter-ring coupling of the $H_{10}(NH)$ proton with the protons of the marginal nuclei — H_i (where $i = 1 - 8$) is applied as a first order perturbation of these systems.

The P.M.R. spectrum and the corresponding splitting diagram of the 3-aminoacridone (II) are given in fig. 1.

Analougus diagrams may also be applied to the other studied compounds; they can be established on the basis of the quasi-first order character

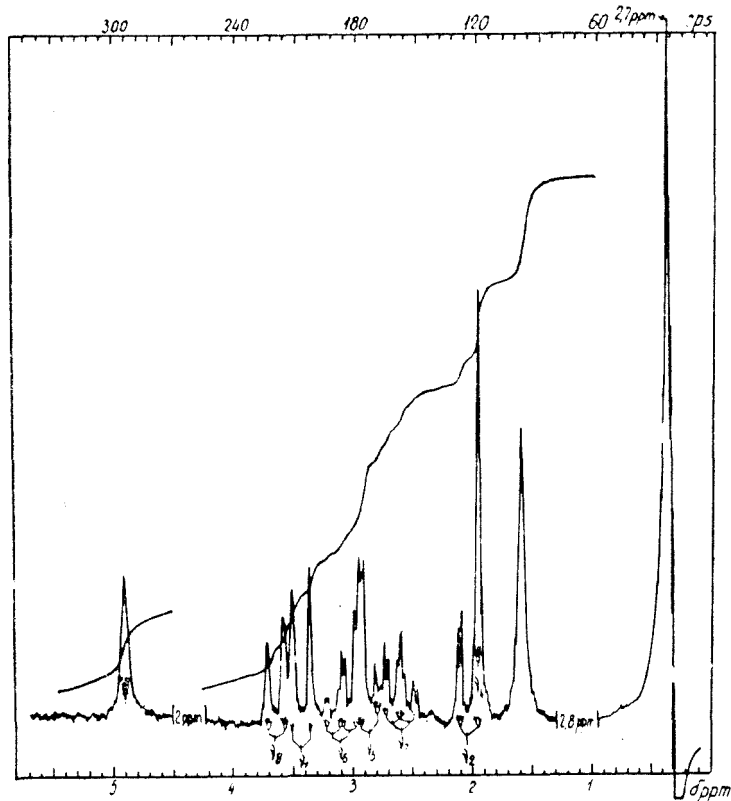


Fig. 1. P.M.R. spectrum and splitting diagram of 3-aminoacridone.

of the spectra, on the basis of characteristic environments of the protons and of the relative strength of coupling due to these environments, since it is known that always:

$$J_{\text{orto}} > J_{\text{meta}} > J_{\text{para}}$$

The assignment of the signals to different protons takes these diagrams into account. These diagrams involve, in the case of the ABCD system, for the signal of the proton A a strong splitting with B (J_{orto}), a medium splitting with C (J_{meta}) and a weak one with D (J_{para}). Similarly, for the signal of the proton D, a strong splitting with C (J_{orto}), a medium splitting with B (J_{meta}) and a weak one with A (J_{para}) (see also [8]). From the two signals of similar multiplicity, the low field one will be assigned to proton A, strongly deshielded by the vicinity of the carbonyl group (see [2-4, 6-13]). The protons B and C will also show an analogous multiplicity, viz. two strong splittings (J_{orto}) and a weaker one (J_{meta}). Individualization of the two signals can be made on the basis of some considerations, concerning the maximum relative electron density in position 2—(see [2-4]), which can be deduced from the electronic effects observed in the acridone molecule (I) and which is confirmed by the mode in which its electrophilic substitution occurs (see [2,11,14]). Thus the high field signal is due to B and one can make an unambiguous assignment of all proton signals of the unsubstituted benzenic nucleus of the studied acridones.

The integrated intensity of the signals, as well as the comparison with the P.M.R. parameters determined earlier for some other acridones (see [2-4]) support the assignments made.

As the quasi-first order P.M.R. subspectrum, due to the substituted benzenic nucleus from acridone, is concerned, the situation is simplified to some extent, since this nucleus has only one three-spin ABC system. For this subspectrum the signals can be assigned unambiguously taking into account the same deshielding effect of the adjacent carbonyl group, the effect of the present substituent, the multiplicity, i.e. the signal splitting, and the strength of coupling interaction of each proton (see also [2,6,7,11]), this strength being determined by the reciprocal position of the protons in the ABC system. Thus, for instance, in the case of the subspectrum, due to substituted benzenic nucleus, from the spectrum of 3-aminoacridone (II), the proton A has to be strongly coupled with B (J_{orto}) and weakly with C (J_{para}), whereas B shall be strongly coupled with A (J_{orto}) and moderately with C (J_{meta}). C is strongly coupled with none of the protons, having only one medium coupling (J_{meta}) and a weak one (J_{para}). Thus, the signal of minimal width from the spectrum shall be due to the proton C.

The supplementary differentiation of A from B is achieved by the strong deshielding effect of the cyclic $\text{C}=\text{O}$ group on the adjacent proton (A). Thus, from the two signals, corresponding to these protons (A and B), the lower field one is due to A.

These assignments are also in agreement with the effect of the $-\text{NH}_2$ substituent, which, as it is known [15], strongly shields the orto protons

(B), and less the meta protons (A), thus leading to an increased separation of the proton signals A and B.

The studied acridones contain an additional ring proton corresponding to the acridone NH group. Due to the participation of this group in a strong association of the acridone molecules, through hydrogen bonding [2,4,16] or dipolar interactions [2,4], the corresponding $H_{10}(N-H)$ signal appears at a very low field $\delta > 11$ ppm, in all acridone P.M.R. spectra studied so far. This is the case with acridones substituted both with electron donating [13]* and electronwithdrawing [2] groups. This region of the field $\delta = 10-12$ ppm, is characteristic for the strongly associated amidic NH resonance [8,17], thus confirming again the vinylogous amide character of acridones (see [14b, 16]). In the P.M.R. spectra of the aminoacridones, the assignment of the only signal appearing in this region, is simple, because a single amidic NH, namely the acridonic NH group, is present. On the basis of above mentioned condition, however, even in the case of 3-acetyl-aminoacridone, which contains two amidic-NH groups and in the spectrum of which appear two signals in this region, at $\delta = 10.59$ and 11.96 ppm, the signal at $\delta = 11.96$ ppm can be assigned unambiguously to the acridone NH resonance.

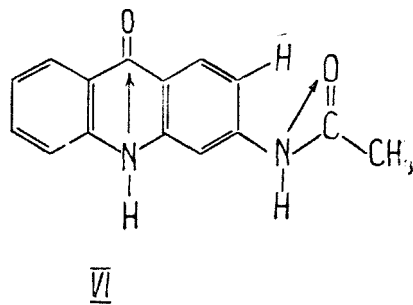
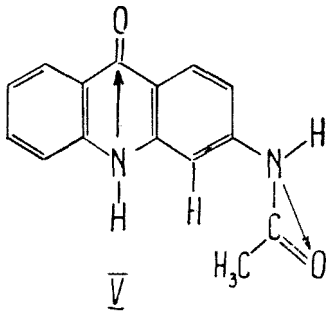
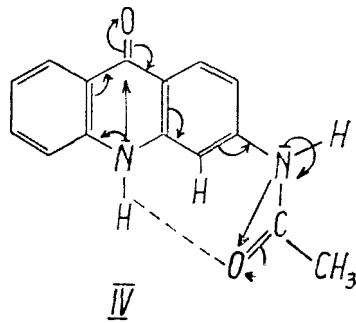
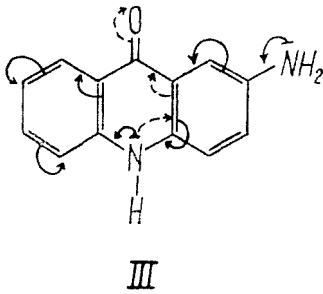
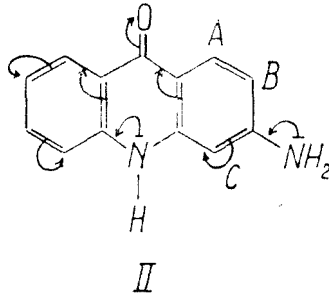
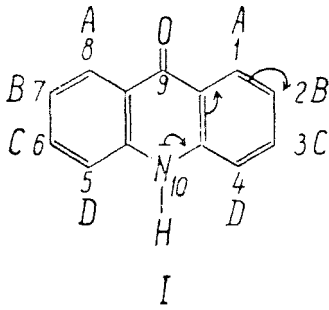
Consequently, the signal at $\delta = 10.59$ ppm will correspond to the acetylaminoic -HN resonance.

Concerning the proton signals of the substituents, these could be recorded and assigned only when they appeared at a field $\delta > 6$ ppm, as a result of working conditions used (solutions in undeuterated dimethylsulphoxyde - DMS). This is the case of the aminic protons of 3-aminoacridone and of the acetylaminoic proton (-NH) of the 3-acetylaminoacridone. We assign the signal at 6.31 ppm, in the P.M.R. spectrum of the 3-aminoacridone, to the aminic protons, on the basis of the integrated intensity and of the shape of the signal, which indicates two identical protons, possibly coupled only very weakly ($J \sim 0,4$ Hz) with other protons. This situation corresponds only to the state of NH_2 protons in 3-aminoacridone. The resonance of these protons at such a low field is explained through the strong conjugation of the amino-group in position 3-with the acridonic $\text{>C} = \text{O}$ group (see II). This conjugation explains also the sensible upfield shift of the acridonic NH resonance ($\delta = 11.31$ ppm) as compared to the acridone ($\delta = 11.87$ ppm.), as a result of the corresponding decrease of the conjugation of the acridonic NH with the same $\text{>C} = \text{O}$ group.

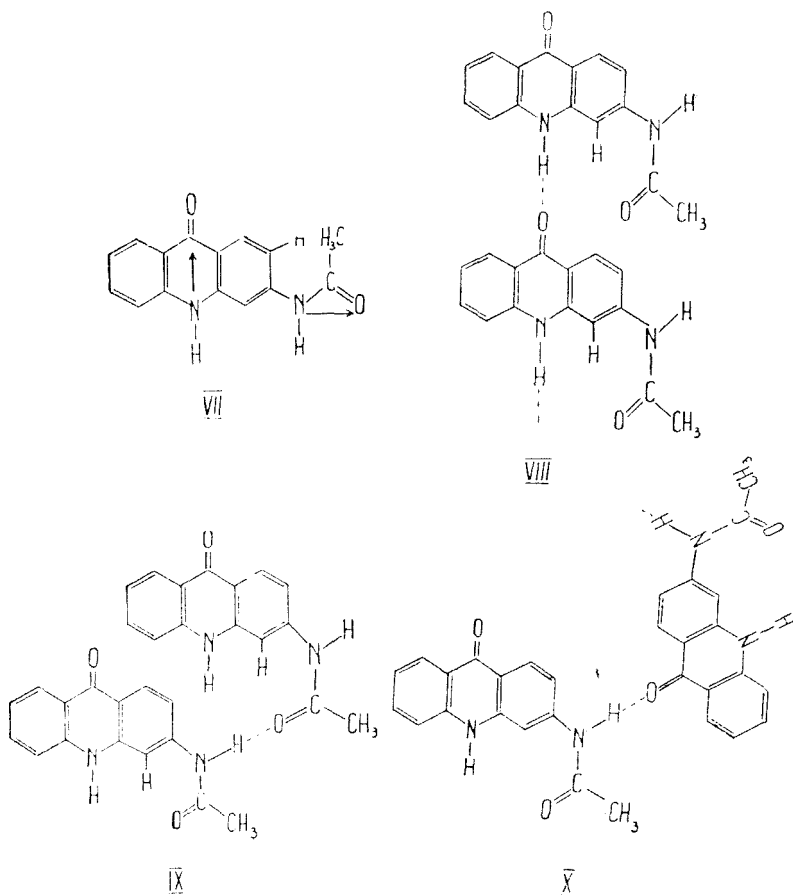
The impossibility of a direct conjugation of the aminogroup from position 2-with the acridonic $\text{>C} = \text{O}$ group (see III) makes the resonance of the aminic protons of the 2-aminoacridone to appear at a field $\delta < 6$ ppm, excluding it from our recording possibility.

As shown above, the signal at $\delta = 10.59$ ppm in the spectrum of 3-acetylaminoacridone, has been assigned to the acetylaminoic NH proton. It is known, however, that generally in P.M.R. spectra of the acetanilides,

* For 1,3- dimethoxyacridone $\delta_{NH} = 11.17$ ppm [13]. For 1,4-dimethoxyacridone, the P.M.R. spectrum of which has been recorded by us, $\delta_{NH} = 11.25$ ppm.



the acetylaminoic HN resonance appears in the region $\delta = 7.5-8.5$ ppm, except the cases when the NH group is involved in a strong dipolar or hydrogen bonding interaction, when this resonance is shifted to a much lower field, $\delta = 10-12$ ppm [17]. Thus, one can conclude, on this basis, that the acetylaminoic NH group of the 3-acetylaminoacridone is involved in a very strong association. So, as shown further,¹ the most probable of



the possible spatial structures (IV–VII)* for the 3-acetylaminocridone is IV. This structure (IV) explains the low field resonance of acridonic NH, on the basis of its dipolar and hydrogen bonding interaction with the acetylaminic carbonyl, near in space, as well as the downfield shift of the acetylaminic NH resonance, since from the possible intermolecular associations (VIII–X) on the basis of this structure (IV) the association (X) is favoured, in which — acetylaminic HN interacts with the acridonic $\text{C}=\text{O}$ group. This association involves (see [8,17]) a strong downfield shift of the HN resonance. The common associations of the acridones (VIII) (see [2,4,16]) is dipolarly hindered, a fact which also occurs partially with IX.

The results of the interpretation of P.M.R. spectra, of the aminoacridone derivatives studied, are given in tables 2. and 3. The P.M.R. chemical

* The straight arrows in these formulae show the direction of amidic dipoles.

shifts (δ values, in ppm) and the coupling constants (J , in Hz) have been obtained directly from the experimental spectra.

B. The influence of $-\text{NH}_2$ and $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ group upon the chemical shifts. The influence of the substituents upon NMR chemical shifts is a particularly important problem, since, taking into consideration the relation between the chemical shift and the reactivity [2-4,15], one can establish a correlation between this influence and that upon reactivity.

The influence of $-\text{NH}_2$ group upon the chemical shift of the protons from the substituted benzenic nucleus in aminoacridone is similar to that in anilines [15,18a, b, 19] and aminothiophenes [18c] (see table 4).

Due to the nonequivalence of the positions in acridone, this influence is a function of the position occupied by $-\text{NH}_2$ group (see also [18b]). On the other hand the two ortho positions relative to NH_2 group in the analysed aminoacridones, suffer different influences due to the different conjugation possibilities of the $-\text{NH}_2$ group towards them (see II, III).

As far as the influence of $-\text{HN}-\text{CO}-\text{CH}_3$ group upon the chemical shift of the protons of the substituted benzenic nucleus in 3-acetyl-aminoacridone is concerned, we can observe that though it is similar to that of acetanilide (see table 4 and [15c-19]), it presents an interesting peculiarity.

Firstly, this influence appears exclusively in the case of one of the two ortho protons relative to the 3-acetylaminic group; secondly, it is very large for this proton (a deshielding of $\sim 0,8$ ppm). These experimental facts are explained by taking into consideration the possible spatial structures (IV-VII) for 3-acetyl-aminoacridone and the effect of acetylamine group upon the adjacent protons, effect known as acylation shift (see [17,19,20])*.

In 3-acetyl-aminoacridone there are two amidic dipoles, the acridonic one and the acetylaminic one, their direction being from the positivated nitrogen towards the negativated oxygen. The most favourable orientation of the two dipoles (see also [17b]) is that given by the structures IV and V. Structures VI-VII, which correspond to an unfavourable orientation of the dipoles, can be eliminated.

Since in the case of structure IV a supplementary stabilizing dipolar interaction is possible (in contrast with structure V) between the negativated acetylaminic oxygen and the positivated acridonic nitrogen, structure IV will be the most stable and therefore the most probable one. The steric hindrances caused by the methyl group in the case of structure V are consistent with this conclusion. In fact, all studies made so far upon cis-trans (or endo-exo) isomerism of monsubstituted amides in which the acyl group is larger than formyl, indicate the unique or preponderant existence of the cis or endo isomer [17,19,20]. In our case this isomer corresponds to structure IV.

* The acylation shift of a proton in an acetyl-amino derivative is the difference between the chemical shift of this proton and the chemical shift of the corresponding proton in the amide-derivative.

Chemical shifts (δ in ppm) of the

Compound	Chemical shift in ppm a)	δ_{H_1}	δ_{H_2}	δ_{H_3}	δ_{H_4}	δ_{H_5}	δ_{H_6}
		2-nitroacridone	b)	9.04	—	8.55	7.72
3-acetylaminoacridone		8.37	7.34	—	8.45	7.67	7.89
acridone	[b)	8.40	7.40	7.90	7.67	7.67	7.90
2-aminoacridone		7.58	—	7.31	7.56	7.61	7.82
3-aminoacridone		8.14	6.75	—	6.66	7.57	7.81

a) Chemical shifts increase towards the low values of the field relative to T.M.S., for which $\delta = 0$.

b) See [2, 4].

c) $\delta'_{tot} = \delta_{tot} - \delta_{H_x}$ while $\delta_{tot} = \sum_{i=1}^{10} \delta_{H_i}$; (see also [2, 4]).

d) Value to be compared to δ'_{tot} of 3-amino- and 3-acetylaminoacridone.

e) Value to be compared to δ'_{tot} of 2-nitro- and 2-aminoacridone.

Coupling constants (J) of the protons

Compound	Coupling constants in Hz	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,4}$ $J_{8,5}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$
		acridone	8.0	1.6	0.4	6.2	1.6
-aminoacridone	—	2.0	0.4	—	—	9.1	
-aminoacridone	9.0	—	0.4	—	1.9	—	
-acetylaminoacridone	9.0	—	0.4	—	1.9	—	

The analysis of P.M.R. spectrum of 3-acetylaminoacridone confirms the structure IV, since it is the only structure in agreement with the very large acylation shift (1.79 ppm) of *orto* proton from position 4—, and with the very low value (0.59 ppm) of this shift in the case of the other *orto* proton in position 2.

It is known that the acylation shift of *orto* protons of cyclic systems is determined mainly by the magnetic anisotropy of the acetylamino $>C=O$ group. This anisotropy has its maximal deshielding effect in the case of coplanar disposition of the $>C=O$ group and the *orto* protons. Such a disposition is allowed [17, 19b, 20b—d] only for the residual *orto* proton of the acetylamino derivatives, which carried an *orto* substituent, able to form intramolecular hydrogen bonding with the acetylamino HN group.

Table 2

tons for the studied compounds

δ_{H_7}	δ_{H_8}	$\delta_{H_{10}}$	δ'_{tot} c)	$\sum_{i=5}^8 \delta_{H_i}$	For other protons
7.48	8.35	12.41	69.17	31.46	
7.38	8.40	11.96	67.46	31.34	$\delta_{HN} = 10,59$ acetylaminoic
7.40	8.40	11.87	66.71 d) resp. 67.21 e)	31.37	
7.30	8.40	11.68	65.26	31.13	
7.30	8.35	11.31	63.89	31.03	$\delta_{NH_2} = 6,31$

Table 3

in the studied compounds, in Hz.

$J_{7,8}$	$J_{6,8}$	$J_{6,7}$	$J_{5,7}$	$J_{5,6}$	$J_{1,10}$ $J_{4,10}$ $J_{5,10}$ $J_{8,10}$	$J_{2,10}$	$J_{3,10}$	$J_{6,10}$ $J_{7,10}$
8.0	1.3	6.2	1.6	8.3	0.4	0.3	0.3	0.3
8.1	1.5	6.3	1.6	8.3	0.4	—	0.3	0.3
8.1	1.5	6.3	1.6	8.3	0.4	0.3	—	0.3
8.3	1.5	6.6	1.6	8.5	0.4	0.3	—	0.3

The acylation shift of such an ortho proton, subjected to the maximal magnetic anisotropy deshielding effect of the acetylaminoic $>C=O$ group, is comprised between 1.3 and 2.1 ppm [17c]. Lately dipolar interactions are frequently admitted to intervene in the fixation of the acetylaminoic carbonyl group in cis conformation and in preferential coplanar disposition relative to one of the two ortho positions [17b,c,d]. These dipolar interactions are, if not the only ones, at least preponderant in determining the cis conformation of the amide group and the coplanar disposition of the acetylaminoic $>C=O$ group relative to the proton in position 4 (H_4) in the case of 3-acetylaminoacridone (accordingly to IV, see also above). The above mentioned coplanar disposition allows the acetylaminoic $>C=O$ group to exert its maximal magnetic anisotropy deshielding effect upon the ortho proton H_4 . This explains why the proton H_4 of the 3-acetylaminoacridone shows the maximal

Table 4

Effect of $-\text{NH}_2$ and $-\text{HN}-\text{CO}-\text{CH}_3$ substitutes upon the resonance of aromatic protons (relative shift as compared to the resonance of corresponding protons in unsubstituted compound, in ppm)

Compound	Relative shift** of the resonance of the protons in positions			References
	orto	meta	para	
aniline	+ 1.93*	- 1.36*	+ 1.75*	[18a]
aniline	- 0.71	- 0.20	+ 0.61	[19a]
aniline	- 0.76	- 0.20	+ 0.62	[15a]
aniline	+ 0.77	- 0.13	- 0.40	[15b]
aniline	+ 0.80	- 0.15	- 0.40	[15c]
aniline	+ 0.82	+ 0.30	- 0.68	[18b]
4-methylaniline	+ 0.93	- 0.53	-	[19b]
2-amino-thiophene	+ 0.95	- 0.45	+ 0.85	} [18c]
3-aminothiophene	+ 1.25	+ 0.25	-	
resp. + 0.53	-	-	-	
2-aminoacridone	+ 0.82	+ 0.26	-	} this paper
resp. + 0.59	-	-	-	
3-aminoacridone	+ 1.01	+ 0.26	-	} this paper
resp. + 0.65	-	-	-	
acetanilide	- 0.40	+ 0.20	+ 0.30	[15c]
acetanilide	- 0.17	+ 0.08	+ 0.27	[19a]
4-methylacetanilide	- 0.12	+ 0.22	-	[19b]
3-acetylaminoacridone	- 0.78	+ 0.03	-	this paper
resp. + 0.06	-	-	-	

* We mention the discrepancy between these values [18a] and those given by other authors [15, 18b, 19a]

** Shifts with plus sign are upfield (as a result of a shielding effect), those with minus sign are downfield ones (due to deshielding effect).

orto acylation shift (1.79 ppm) observed up to now in the case of an acetylaminoderivative with two unsubstituted orto protons.

Since the acylation shift of the other orto-proton (H_2) of 3-acetylaminocridone (0.59 ppm) is close to the medium value (0.4 ppm) (see [17b,c]) of the para proton acylation shift, which is determined exclusively by the electronwithdrawing conjugation effect characteristic of the amidic group, one can conclude that the acylation shift of H_2 is mainly, if not exclusively, due to the same effect.

This conclusion can also be explained by the spatial structure IV of 3-acetylaminocridone. In this case the proton in position 2 is not exposed to the magnetic anisotropy deshielding effect of the acetylaminic $\text{>C}=\text{O}$ group, but only to the deshielding due to electronic effects exerted by this group.

The influence of the examined substituents upon the proton chemical shift of the unsubstituted benzenic nucleus of the corresponding acridone (see $\sum_{i=1}^8 \delta_i$, table 2) is minimal. However, to what extent it exists, it is due

to the conjugation of the acridonic HN group with the unsubstituted benzenic nucleus, which is facilitated by the amino-substituents of the other benzenic nucleus (see II, III). Thus, in these cases the electronic effects of the substituents are transmitted only very weakly from one benzenic nucleus of the acridone the other one (see also [2]).

The effect of the aminosubstituents upon the chemical shift of $H_{10}(\text{HN})$ is the expected one. The upfield shift of this proton resonance is a result of increasing negative charge density on the acridonic nitrogen atom due to these substituents.

Since the influence of substituents upon the chemical shifts is cleared up, one can make some considerations concerning their influence upon reactivity (see above). By comparing δ_{tot} values (see [2.4]), one can observe, as expected, the aminogroup to activate the acridone molecule for electrophilic substitutions. In contrast, the acetylamino group deactivates the molecule for this substitution. This conclusion seems to be very interesting.*

The sequence of electrophilic reactivity of the position of 3-acetylaminoacridone is given by the sequence of the corresponding proton chemical shifts: $2 \simeq 7 > 5 > 6 > 1 \simeq 8 \simeq 4$.

C. The influence of substituents upon the coupling constants. As seen from table 5, the influence of the amino substituents upon the coupling constants of the benzenic nucleus protons of aminoacridone is only partially similar to the influence of the amino group in aniline. This influence is more like the similar influence of nitro group in 2-nitroacridone (see table 5). This is not surprising if one takes into account (see [18b, 21]) the correlation of these coupling constants with the electronegativity of the first atom of the substituent, which is the same for both the amino- and nitro-derivatives, viz. nitrogen.

The coupling constants of the unsubstituted benzenic nucleus protons of acridones are not affected by the substituents of the other marginal benzenic nucleus (see table 3).

The proton coupling constants of the studied acridones are situated generally in the characteristic range for aromatic compounds (see [15b, c; 18b, 21]) and acridones (see [2-4]).


Experimental part (see also [2-4]). P.M.R. spectra have been recorded** with a Jeol NMC 60 HL apparatus of 60 MHz, using DMS as solvent (saturated solutions) and tetramethylsilane (T.M.S.) as external reference.

* This conclusion has been tested experimentally, too. Acridone and 3-acetylaminoacridone have been treated with copper nitrate in acetic anhydride at 0°C. The former is nitrated quantitatively, but the latter does not react at all.

** Authors express their thanks to Prof. Dr. Docent. I. Zugrăvescu, Lecturer I. Druță and I. Bărboi, physicist, for providing the facilities to record the spectra.

Table 5

Influence of the substituent upon the coupling constants

in various  - X type compounds

Compound	X	Modification of the coupling constants relative to the non-substituted derivate, in Hz.						References
		J_{12}	J_{13}	J_{14}	J_{15}	J_{23}	J_{24}	
nitrobenzene	-NO ₂	0.82	-0.19	-0.14	1.03	-0.07	0.11	[18,21 [2]
		0.82	-0.22	-0.21	0.98	-0.10	0.05	
2-nitroacridone	-NO ₂	1.00	—	0.00	0.70	—	—	} this paper
2-aminoacridone	-NH ₂	0.80	—	0.00	0.40	—	—	
3-aminoacridone	-NH ₂	1.00	—	0.00	0.30	—	—	
3-acetylaminoacridone	CH ₃ -CO-NH	1.00	—	0.00	0.30	—	—	
aniline	-NH ₂	0.48	-0.26	-0.22	1.16	-0.15	0.02	[21]

3-aminoacridone has been obtained by means of a multi-step synthesis, starting from *p*-nitrotoluene [1].

The 3-aminoacridone, acetylated with acetic anhydride [1], gives 3-acetylaminoacridone. 2-aminoacridone has been obtained accordingly to [14b].

(Received August 17, 1972)

REFERENCES

1. M. Fărcășan, M. Ionescu and I. Panea, Buletin Științific Studentesc București, 1973, in press; M. Fărcășan, *Teză de Stat*, Fac. de Chimie, Cluj, 1972
2. I. Panea and M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **17**, (1) 103 (1972).
3. J. P. Kokko and J. H. Goldstein, Spectrochim. Acta, **19**, 119 (1963).
4. I. Panea, I. Goia and M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 1423 (1972).
5. I. Silberberg in „Metode fizice de analiză în chimia analitică” vol. VI, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, 1970, p. 87-89.
6. K. H. Pegel and W. G. Wright, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 2327.
7. T. R. Govindachari, N. Viswanathan, B. R. Pai, V. N. Ramachandran and P. S. Subramaniam, Tetrahedron, **26**, 2905 (1970).
8. S. C. Pakrashi, J. Bhattacharyya, L. F. Johnson and H. Budzikiewicz, Tetrahedron, **19**, 1011 (1963).
9. T. R. Govindachari, B. R. Pai and B. S. Subramaniam, Tetrahedron, **22**, 3245 (1966).
10. J. A. Diment, E. Ritchie and W. C. Taylor, Austral. J. Chem., **20**, 1719 (1967).
11. R. H. Prager and H. M. Thredgold, Austral. J. Chem., **22**, 1503 (1969).
12. A. Schönberg and K. Junghans, Chem. Ber., **99**, 1015 (1966).
13. C. Oh and C. V. Greco, J. Heterocyclic Chem., **7**, 261 (1970).
14. a) K. Lehmsstedt, Ber. dtsh. Chem. Ges., **64**, 2381 (1931); b) A. Albert, *The Acridines*, 2nd ed., E. Arnold (Publishers) Ltd. London, 1966, p. 374, 375; 372, 373; 50.

15. a) H. Spiesecke and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **35**, 731 (1961);
 b) L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London., 1963, Cap. IV; c) D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance For Organic Chemists*, Academic Press Inc., London, 1967, p. 184.
16. H. Mantsch, I. Goia and M. Ionescu, *Omagiu R. Ripan*, Ed. Acad., București, 1966, p. 353, *Chem. Abstr.*, **67**, 73.010 (1967), H. Mantsch, *Teză de doctorat*, Institutul de Chimie al Min. Ed. și Inv., Cluj, 1963, p. 98–114.
17. a) J. B. Bartels-Keith and R. F. W. Ciecich, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2593, (1968); b) R. F. C. Brown, L. Radom, S. Sternhell and I. D. Rae, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2577 (1968); c) J. M. Appleton, B. D. Andrews and B. E. Reichert, *Austral. J. Chem.*, **23**, 1667 (1970); d) W. Walter and H. P. Kubersky, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1155 (1970); W. Walter and R. F. Becker, *Tetrahedron*, **28**, 1705 (1972); G. W. Gribble and F. P. Bousquet, *Tetrahedron*, **27**, 3785 (1971); B. D. Andrews, A. J. Poynton and I. D. Rae, *Austral. J. Chem.*, **25**, 639 (1972) and the references cited therein.
18. a) B. Salier and J. Paviot, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1676 (1968); b) S. Castellano, C. Sun and R. Kostelnik, *Tetrahedron Letters*, **51**, 5205 (1967); c) S. Gronowitz and R. A. Hoffman, *Arkiv Kemi*, **16**, 539 (1960).
19. a) R. E. Carter, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 75 (1967); b) B. D. Andrews, I. D. Rae and B. E. Reichert, *Tetrahedron Letters*, **23**, 1859 (1969).
20. a) A. Ribera and M. Rico, *Tetrahedron Letters*, **5**, 535 (1958); b) I. D. Rae, *Canad. J. Chem.*, **45**, 1 (1967); c) T. H. Siddall, III and W. E. Stewart, *J. Mol. Spectroscopy*, **24**, 290 (1967); d) B. M. Lynch, C. M. Cohen and Y. Y. Wigfield, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1141 (1968).
21. G. E. Maciel, J. W. McIver, jr., N. S. Ostlund and J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4506 (1970).

ACRIDONE (XLVII)

Spectrele de rezonanță magnetică protonică (R.M.P) ale aminoacridonelor

(Rezumat)

Lucrarea prezintă analiza completă a spectrelor RMP ale 2-aminoacridonei, 3-aminoacridonei și 3-acetilaminoacridonei precum și valorificarea rezultatelor acestei analize la: a) stabilirea structurii spațiale (IV) a 3-acetilaminoacridonei, b) deducerea reactivității relative a substanțelor examinate față de reactanții electrofili, în raport cu acridona, c) evaluarea influenței grupelor $-\text{NH}_2$ și $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ asupra deplasărilor chimice și a constantelor de cuplare ale protonilor acridonici, inclusiv cu ajutorul deplasării de acilare.

АКРИДОНЫ (XLVII)

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) аминокридонов

(Резюме)

Авторы провели полный анализ спектров ПМР 2-аминокридона, 3-аминокридона и 3-ацетиламиноакридона, применяя результаты этого анализа для: а) установления пространственной структуры (IV) 3-ацетиламиноакридона, б) выведения относительной реактивности рассматриваемых веществ к электрофильным реагентам по отношению к акридону и в) оценки влияния $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ групп на химические сдвиги и на константы спин-спинового взаимодействия акридоновых протонов, в том числе и с помощью сдвига ацилирования.

ACRIDONE (XLVIII)*

SINTEZA UNOR DERIVAȚI AI 1,2,3,- TRIETOXIACRIDONEI

MARIA IONESCU, IONEL HOPĂRTEAN și MARIA KEZDI

În această lucrare prezentăm obținerea 1,2,3,-trietoxiacridonei analo-gă cu alcaloidul 1,2,3-trimetoxi-lo-metilacridona și a câtorva derivați ai săi, cu scopul studierii influenței grupelor etoxi-comparativ cu cele metoxi-, asupra proprietăților fizice și chimice ale nucleului acridonic.

1,2,3-Trietoxiacridona (IV) s-a sintetizat prin ciclizarea acidului 3',4',5'-trietoxidifenilamin-2-carboxilic (III), care se obține prin condensarea 3,4,5-trietoxianilinei (II) cu acidul o-clorbenzoic (I).

Pentru obținerea 3,4,5-trietoxianilinei se pornește de la acid galic, care este esterificat cu etanol absolut în prezența acidului clorhidric gazos [1]. În continuare cele trei grupări hidroxil ale esterului etilic al acidului galic se eterifică cu iodură de etil în prezența hidroxidului de potasiu alcoolic [2] când se obține esterul etilic al acidului 3,4,5-trietoxibenzoic, care în urma hidrolizei grupării esterice duce la formarea acidului 3,4,5-trietoxibenzoic.

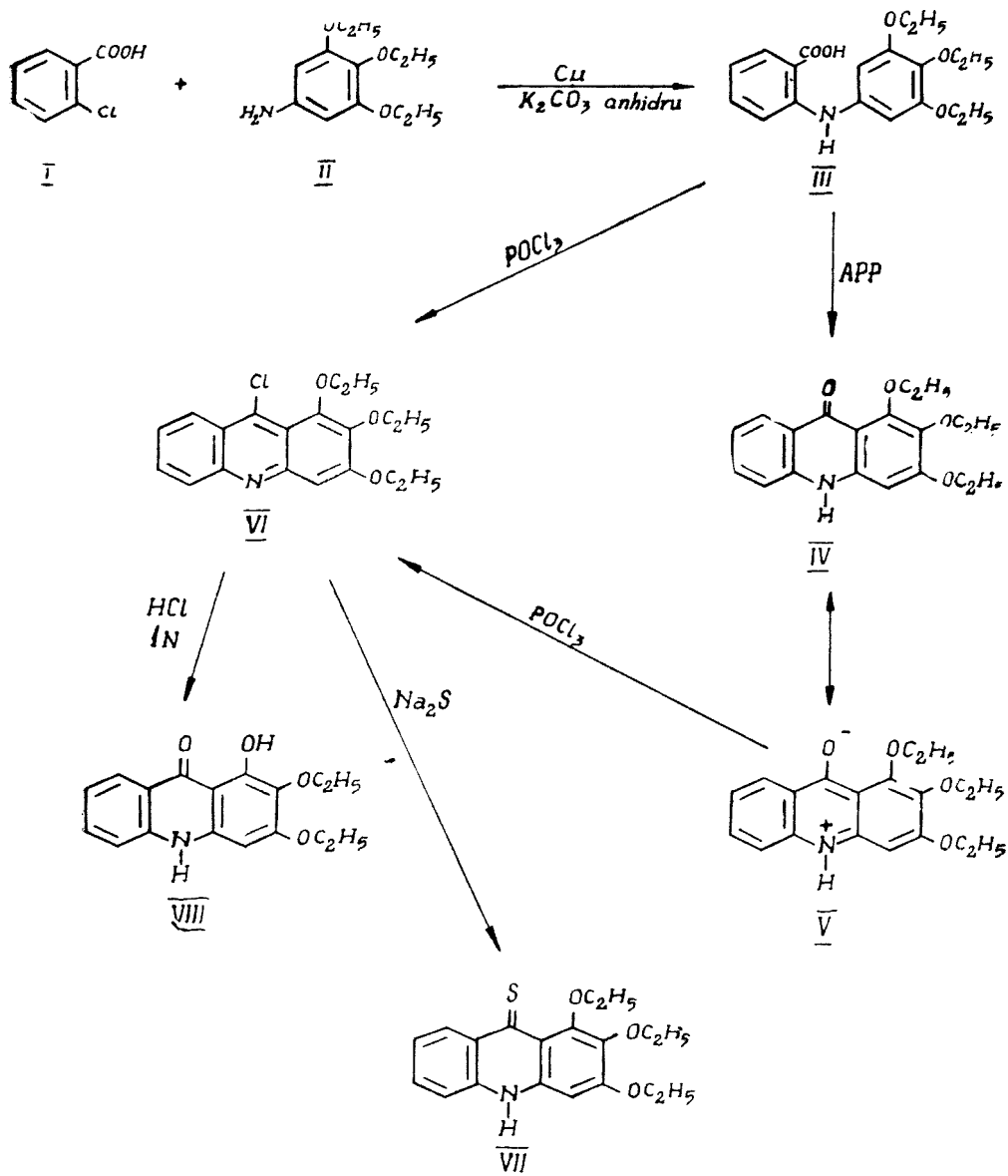
Acidul 3,4,5-trietoxibenzoic este transformat prin nitrare decarboxilan-tă [3] în 3,4,5-trietoxinitrobenzen, care prin reducerea catalitică a grupei nitro trece în anilina corespunzătoare (II).

Condensarea acidului o-clorbenzoic (I) cu 3,4,5-trietoxianilina (II) se realizează în alcool n-amilic, la fierbere în prezența cupru-bronzului și a carbonatului de potasiu anhidru. Final 1,2,3-trietoxiacridona (IV) este obținută prin ciclizarea acidului 3',4',5'-trietoxidifenilamin-2-carboxilic (III) în acid polifosforic, după schema de reacție 1.

Introducerea a trei grupe etoxi- în nucleul acridonic în pozițiile 1,2 și 3 duce la obținerea unei substanțe de culoare mai închisă, cu punct de topire mai ridicat (peste 300°), greu solubilă în majoritatea solvenților organici uzuali, spre deosebire de 1,2,3-trimetoxiacridona care are p.t 207–208°, este mai ușor solubilă și are o culoare mai deschisă.

Acidul (III), prin refluxare cu oxiclорură de fosfor, trece în 1,2,3-trietoxi-9-cloracridina (VI), care se obține și din acridona (IV↔V) prin tratare tot cu oxiclорură de fosfor.

* *Acridone* (XLVII): I. Panea, M. Ionescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18** (1) 11 (1973).



Schema 1

Din 1,2,3-trietoxi-9-cloracridina (VI) prin tratare cu sulfură de sodiu se obține 1,2,3-trietoxitioacridona (VII). Prin refluxarea 9-cloracridinei (VI) cu acid clorhidric 1N se obține 1-hidroxi-2,3-dietoxiacridona (VIII), solubilă în alcalii, datorită apariției OH fenolic în poziția 1, comportare

analoagă cu 1,2,3-trimetoxiacridona, care prin tratare cu acid clorhidric 1N dă 1-hidroxi-2,3-dimetoxiacridona [4]. Spectrul IR al 1-hidroxi-2,3-dietoxiacridonei (VIII) prezintă o bandă foarte slabă la 2650 cm^{-1} , iar în spectrul 1-hidroxi-2,3-dimetoxiacridonei banda apare la 2680 cm^{-1} . Aceste benzi sînt atribuite grupelor hidroxi-chelatizate [5].

Studiul spectrelor IR al acestor trietoxiderivați, comparativ cu spectrul IR al acridonei și al 1,2,3-trimetoxiacridonei, ne-a permis identificarea a citorva benzi de valoare analitică. Aceste benzi, la circa 2990 cm^{-1} și 2890 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de valență C-H asimetrice și simetrice, sînt datorate grupărilor etoxilice aromatice. Benzile de absorbție de la aproximativ 1156 cm^{-1} și 1120 cm^{-1} se datoresc vibrațiilor de deformare în afara planului ale grupei CH_3 (γ_r). Vibrațiile de valență asimetrice și simetrice ale legăturii $\text{C}_{\text{alc}}-\text{O}-\text{C}_{\text{ar}}$ apare la aproximativ 1250 cm^{-1} , respectiv 1035 cm^{-1} . Vibrațiile caracteristice ale grupelor etoxi- și vibrațiile ν_{CC} ale compușilor III, IV, VI, VII și VIII sînt date în tabelul 1. Din analiza datelor cuprinse în tabelul 1, se constată o bună concordanță cu rezultatele obținute de alți cercetători pentru acridonă [6], 1,2,3-trimetoxiacridonă [4] și a unui număr foarte mare de alcoxicompuși [7].

Tabel 1

Vibrațiile caracteristice ale grupei etoxi și vibrațiile ν_{CC} a citorva derivați acridonici

Nr. crt.	Compusul	Vibrații ale leg. C—H din $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OAr}$.				Vibrațiile leg. C—O—C		Vibrațiile ν_{CC} cm^{-1}			
		ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}	γ_r		ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}				
				cm^{-1}							
1	Acidul 3',4',5'-trietoxi-difenilamin-2-carboxilic (III)	2985 2935									
2	1,2,3-Trietoxiacridona (IV)	2986 2935	2885	1161	1130	1242	1035				
3	1, 2,3-Trietoxitioacridona (VII)	2970 2935	2889	1154	1115	1246	1031	1623	1597	1526	1475
4	1-Hidroxi-2,3-dietoxiacridona (VIII)	2984 2940	2868	1140	1116	1256	1028	1623	1580	1515	1468
5	1,2, 3-Trietoxi-9-cloracridina (VI)	2984 2993	2880	1154	1115 1135	1230	1035	1605	1546	1523	1483
6	1, 2, 3-Trimetoxiacridona [4]	2942 2990	2841	1200	1145	1255	1008	1608	1570	1530	1482
7	Vibrațiile grupei etoxi-Briggs și colaboratorii [7]	2930	2890	1156	1120	1250	1035	—	—	—	—
8	Vibrațiile CC ale acridonei [6]							1599	1568	1532	1475

Partea experimentală. 1. Esterul etilic al acidului galic a fost preparat după indicațiile din literatură [1], p.t. 150° , randament 79%.

2. Esterul etilic al acidului 3,4,5-trietoxibenzoic și acidul 3,4,5-trietoxibenzoic au fost preparați prin metoda W. Will [2] cu randament de 50% respectiv 90%.

3. 3, 4, 5-Trietoxinitrobenzenul a fost obținut prin metoda H. Schiffer [3], produsul fiind purificat prin cromatografie pe coloană (oxid de aluminiu, eluare cu benzen), p.t. 74°, randament 90%.

4. 3, 4, 5-Trietoxianilina (II) a fost obținută cu randamente de peste 90% prin metoda H. Schiffer [3], îmbunătățită de noi.

5. Acidul 3', 4', 5'-trietoxidifenilamin-2-carboxilic (III). Un amestec de 3', 4', 5'-trietoxianilina 2 g acid o-clor-benzoic 1,71 g (exces 10%), carbonat de potasiu anhidru 5 g, fin mojarat, cupru-bronz 0,3 g, cu 25 ml alcool n-amilic se refluxează timp de 4 1/2 ore. Se distilă prin antrenare cu vapori de apă excesul de alcool n-amilic. Soluția fierbinte se tratează cu cărbune animal, se filtrează, se răcește. După răcire soluția se filtrează din nou, când se separă 0,5–0,7 g amină nereacționată. Soluția se acidulează cu acid clorhidric conc., când se obține o substanță de culoare închisă care după câteva ore se solidifică. Precipitatul obținut se filtrează, usucă și se fierbe de 3 ori cu cite 100 ml. apă. Produsul obținut se recrystalizează din etanol apos, când se obține o substanță cristalină, de culoare cenușie, p.t. 179–180°, randament 31,5%.

$C_{19}H_{23}NO_5$ (345,3) calculat C 66,07; H 6,71; N 4,05
găsit C 66,25; H 6,81; N 4,30

6. 1, 2, 3-Trietoxiacridona (IV). Într-un flacon cu dop rodat se adaugă în 4 ml acid polifosforic proaspăt preparat, 0,2 g acid 3', 4', 5'-trietoxidifenilamin-2-carboxilic. Amestecul de reacție se încălzește în etuvă la temperatura de 100–105°, timp de patru ore. După răcire, se introduce în flacon 100 ml apă și se alcalinizează cu o soluție concentrată de amoniac. Precipitatul se filtrează, se usucă și se recrystalizează din dimetilformamidă apoasă, soluția are fluorescență slab verzuie, p.t. peste 300°, randament 50%.

$C_{19}H_{21}NO_4$ (327,3) calculat C 69,70; H 6,46; N 4,28
găsit C 69,50; H 6,28; N 4,02

7. 1, 2, 3-Trietoxi-9-cloracridina (VI). Această substanță s-a preparat prin două metode. Metoda a. Se adaugă la 1,2 g acid (III), 10 ml oxicolorură de fosfor (proaspăt distilată) și se refluxează trei ore. Amestecul de reacție se toarnă în picături sub agitare continuă într-un amestec de amoniac conc și ghiață. După filtrare și uscare substanța obținută se recrystalizează din dioxan, se obțin cristale aciculare de culoare galben deschis, p.t. 121,5–122,5°, randament aproape cantitativ.

Metoda b. Se ia 0,2 g acridonă (IV) care se refluxează cu 12 ml oxicolorură de fosfor. În continuare se prelucrează ca la punctul a.

$C_{19}H_{20}ClNO_3$ (345,8) calculat C 65,99; H 5,83; N 4,05
găsit C 65,72; H 5,84; N 3,80

8. 1-Hidroxi-2,3-dietoxiacridona (VIII). Se refluxează 0,1 g. 9-cloracridonă (VI) cu 2 ml acid clorhidric 1N timp de 3–4 ore. Soluția se filtrează și la răcire depune o substanță de culoare galben deschis, care se filtrează, usucă și recrystalizează din dioxan apos, p.t. 182,5–183,5°, randament 90%.

$C_{17}H_{17}NO_4$ (299,3) calculat C 68,21; H 5,72; N 4,67
găsit C 68,40; H 5,90; N 4,50

9. 1,2,3-Trietoxitioacridona (VII). 1,2,3-Trietoxi-9-cloracridina (0,2 g) în 15 ml etanol, 0,5 g sulfură de sodiu, se refluxează 1 1/2 ore. Soluția caldă se filtrează, acidulează cu acid clorhidric 1:1 la pH 5,0–5,5, după răcire cu ghiață, precipitatul obținut, de culoare roșie, se filtrează, usucă și recrystalizează din piridină apoasă, se obțin cristale aciculare de culoare roșie p.t. 180° randament 75%.

$C_{19}H_{21}NO_3S$ (343,4) calculat C 66,47; H 6,16; S 9,33
găsit C 66,25; H 6,30; S 9,07

Punctele de topire au fost determinate la blocul de cupru și aparatul Boetius și sint necorectate.

(Intrat în redacție la 8 august 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. Fr. Ernst și C. Zwenger, Ann. Chem. Pharm., **159**, 29 (1871).
2. W. Will și K. Albrecht, Ber. dtsh. chem Ges., **17**, 2099 (1884).
3. H. Schiffer, Ber. dtsh. chem. Ges., **25**, 722 (1892).
4. M. Ionescu și M. Vlasa, Rev. Roumaine Chim., **16**, 743 (1971).
5. J. R. Price și B. Willis, Austral. J. Chem., **4**, 589 (1959).
6. H. Mantsch, J. Goia și M. Ionescu, Studii și Cercetări Chim., Fil. Cluj, **2**, 281 (1963).
7. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales și W. C. Wildman, Analyt. Chem., **29**, 904 (1957).

АКРИДОНЫ (XLVIII)

Синтез некоторых производных 1,2,3-триэтоксиакридона

(Резюме)

Получены новые акридоновые этоксипроизводные, а именно: 1,2,3-триэтоксиакридон (IV), 1,2,3-триэтокситиоакридон (VII), 1,2,3-триэтокси-9-хлоракридин (VI) и 1-гидрокси-2,3-диэтоксиакридон (VIII).

Акридон IV получается циклизацией 3',4',5'-триэтоксидифениламин-2-карбоновой кислоты с полифосфорной кислотой или с хлорокисью фосфора.

ACRIDONES (XLVIII)

La synthèse de certains dérivés de la 1,2,3-triéthoxyacridone

(Résumé)

L'article présente le moyen d'obtenir de nouveaux éthoxydérivés acridoniques comme: 1,2,3-triéthoxyacridone (IV), 1,2,3-triéthoxythioacridone (VII), 1,2,3-triéthoxy-9-chloroacridine (VI), 1-hydroxy-2,3-diéthoxyacridone (VIII).

On obtient l'acridone (IV) par la cyclisation de l'acide 3',4',5'-triéthoxydiphénylamine-2-carboxylique avec de l'acide polyphosphorique ou de l'oxychlorure de phosphore.

THIOCYANATO-CHROM (III)-KOMPLEXE IN DER CHEMISCHEN ANALYSE (XIX)*

Indirekte volumetrische Bestimmung des Zinks und des Cadmiums mit Rhodanilat

ION GĂNESCU, CSABA VÁRHELYI und ALEXANDRU POPESCU

Von den Pseudohalogen-Ionen: NCO^- , NCS^- , NCS^- und NCTe^- ist das NCS^- in sauren und alkalischen Lösungen das beständigste und deshalb ist die Zahl der Thiocyanato-Komplexe der Übergangsmetalle in der Literatur sehr erheblich. Die Cyanato, Thiocyanato- und Selenocyanato-Salze der zweiwertigen Übergangsmetalle sind im allgemeinen in Wasser leicht löslich. Die mit ein- bzw. zweizähligen aromatischen und heterocyclischen Aminen komplexierten Metallionen bilden aber schwer lösliche Salze vom Typ $[\text{Me}^{\text{II}} (\text{Amin})_n] (\text{NCX})_2$ ($n = 2$ oder 4 , $\text{X} = \text{O}$, Se oder S). einige Derivate des $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ und $\text{Cd}(\text{II})$ des obenerwähnten Typs wurden auch für analytische Zwecke verwendet [1].

Die Zn^{2+} und Cd^{2+} -Ionen, mit sehr ähnlichen chemischen und analytischen Eigenschaften wurden in Form von $[\text{Me}^{\text{II}} (\text{Amin})_n] (\text{NCS})_2$ gravimetrisch oder volumetrisch bestimmt. Spacu und Dick [2] bestimmen das Cadmium als $[\text{Cd} (\text{Pyridin})_2] (\text{NCS})_2$. Grecu und Mitarbeiter [3] als $[\text{Cd} (\text{Pyramidon})_2] (\text{NCS})_2$, Pirtea [4] als $[\text{Cd} (\text{Dipyridyl})_2] (\text{NCS})_2$. Analoge Bestimmungsmethoden für Zink wurden von Liteanu und Mitarbeiter [5] ausgearbeitet. Filippova und Lurie [6] bestimmen das Zink als $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ ($\text{Acridin} \cdot \text{HCNS}$)₂. Eine genaue Bestimmungsmethode des Zinks ist die Messung in Form von $\text{Zn} [\text{Hg} (\text{SCN})_4]$ [7].

Die Löslichkeit der Reineckate der hydratisierten Zn^{2+} und Cd^{2+} - Ionen ist sehr erheblich. Es ist bemerkenswert, dass die Löslichkeit der Reineckate sich vermindert, wenn diese Metallionen mit heterocyclischen oder aliphatischen Aminen komplexiert sind.

* XVIII. I. Gănescu, Al. Popescu und M. Cioică, Chem. Anal. (Warshaw) im Druck.

Diese Erscheinung führte zur Ausarbeitung einiger neuen gravimetrischen und volumetrischen Bestimmungsmethoden für die obenerwähnten Metalle. Die $[\text{Zn}(\text{Amin})_n][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ und $[\text{Cd}(\text{Amin})_n][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ haben annähernd gleiche Löslichkeit im Wasser oder in anderen Lösungsmitteln und deshalb ist es nötig vor der Analyse die Trennung des zu bestimmenden Metalls durch Elektrolyse [8] oder durch Extraktion [9] vorzunehmen,

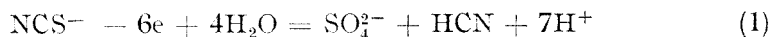
Ähnlich verhalten sich auch die hydratisierten und komplexierten Zn^{2+} und Cd^{2+} - Ionen gegenüber Rhodanilat $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ und der verwandten Substanzen: Amin. H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$, wo "Amin" — p-Toluidin, Benzylamin, p-Phenetidin, usw. [10–12].

Wir haben beobachtet, dass die mit aliphatischen Diaminen (Äthylen-diamin, 1,2-Propylendiamin) und heterocyclischen Diaminen (Dipyridyl, o-Phenanthrolin) komplexierten Zn^{2+} und Cd^{2+} - Ionen aus neutralen oder schwach alkalischen Lösungen durch rhodanilatähnlichen Verbindungen als rotviolette, mikrokristalline Niederschläge quantitativ ausfallen. Diese Komplexsalze sind in Wasser und in verd. Äthanol unlöslich. Sie lösen sich leicht in Dimethylformamid, Aceton und Pyridin. Die obenerwähnten Eigenschaften ermöglichen die Ausarbeitung einer Reihe von gravimetrischen, volumetrischen und physikochemischen Methoden zur Bestimmung des Zinks und Cadmiums.

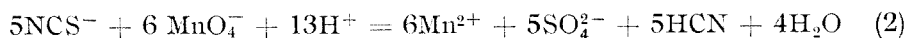
Die Bestimmungen kann auch in Anwesenheit von Alkali-, und Erdalkali-Ionen, als auch neben drei- und vierwertigen Metallen (Al, La, Zr, Th, UO_2^{2+} , usw. mit guter Genauigkeit ausgeführt werden. Die zweiwertigen Übergangsmetalle und Hg, Tl, bzw. Ag stören die Analyse.

In früheren Arbeiten [13,14] haben wir neue gravimetrische und kolorimetrische Methoden für diese Metalle mit rhodanilatähnlichen Reagenzien beschrieben.

Der erhebliche Thiocyan-Gehalt der obigen Substanzen ermöglicht die Ausarbeitung von indirekten oxydimetrischen (permanganometrischen, jodatometrischen, bromatometrischen) Methoden zur Bestimmung des Zinks und Cadmiums. Vom oxydimetrischem Standpunkt aus, ist die Reaktion zwischen NCS^- und MnO_4^- sehr günstig:



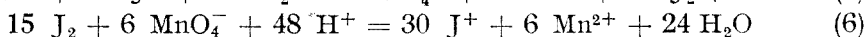
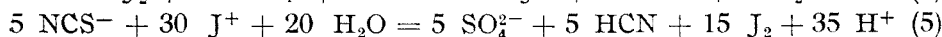
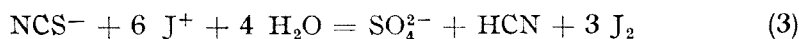
bzw.



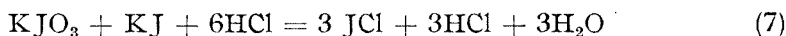
(für 1 Mol NCS^- sind 6 Grammäquival. MnO_4^- nötig).

Die permanganometrische Bestimmung des NCS^- muss in 1,5–2,0 n Salzsäure, in Anwesenheit von JCl ausgeführt werden. Im Äquivalenzpunkt wird die violette Jodlösung in CCl_4 entfärbt und die wässrige Lösung vom Permanganatüberschuss rosa gefärbt. So wird in diesem Falle die

Beendigung der Titrierung durch Extraktion ohne Reagenzüberschuss bestimmt.



Das JCl wird aus KJO_3 , KJ und HCl erhalten [15].



Die Stabilität des JCl wird von der Konzentration der HCl beeinflusst [15]. Die Konzentration der HCl muss in der Nähe des Äquivalenzpunktes zwischen 1,5 und 2,0 N sein. Die günstigste Säurekonzentration: 1,7 N kann mit konz. HCl (12,1 N) nach der Formel einstellen:

$$V_{\text{HCL}} = \frac{1,7(V_{\text{Ausg}} + V_{\text{KMnO}_4})}{10,4} \quad (8)$$

Experimenteller Teil. Das Ammonium-rhodanilat: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$ H_2O wurde aus entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und Anilin erhalten [10]. Für die analytischen Messungen wurde eine 3%-ige Lösung in Äthanol-Wasser-Mischung verwendet.

Volumetrische Bestimmung des Zinks als $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$, bzw. als $[\text{Zn}(\text{o-Phen})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$.

1,0–10,0 mg Zink in 20 ml Wasser werden bei Wasserbadtemperatur mit einem Überschuss von Komplexbildnern (Äthylendiamin, -o-Phenanthrolin) behandelt und nach einigen Minuten Stehenlassen mit einem Überschuss von 3%-iger $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$ - Lösung versetzt. Nach einigen Minuten wird die ausgeschiedene rozviolette, mikrokristalline Masse auf einem Filtrierpapier (\varnothing : 2–3 cm) abfiltriert, mit verdünntem Äthanol (1:2) gewaschen, dann in 10 ml 5%-er NaOH - Lösung und 10 ml Wasser aufgelöst. Die violette Lösung wird zum Sieden erhitzt um das $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ zu zersetzen. Nach Ausscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wird die Mischung abgekühlt mit HCl neutralisiert und die Konz. der Salzsäure nach Formel (8) auf 1,7 N eingestellt. Die Lösung wird mit 10 ml CCl_4 und 10 Tropfen JCl versetzt und unter ständigem Umrühren mit 0,1 N KMnO_4 - Lösung titriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muss man nach Zufügen von jedem Tropfen der KMnO_4 -Lösung 2–4 Sek. warten.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Volumetrische Bestimmung des Zinks als $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ (A), bzw. $[\text{Zn}(\text{o-Phen})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]_2$ (B)

Bestimmungsform: A				B				Statistische Daten
Zn mg ber.	Zn mg gef.	ΔZn mg	ΔZn (%)	Zn mg ber.	Zn mg gef.	ΔZn mg	ΔZn (%)	
1,45	1,44	-0,01	0,7	1,45	1,44	-0,01	0,7	$t_a = 0,00034$; $t_b = 0,1$ $t_{n-2,\alpha} = 3,18$, $\alpha = 95\%$ $S^2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$; $S = 0,01265$ $S_{\bar{x}} = 0,004$; $\epsilon = 0,012$ $\sigma^2 = 0,000144$ $\sigma = 0,00381$
2,90	2,91	+0,01	0,3	2,90	2,89	-0,01	0,34	
4,35	4,35	0,00	0,0	4,35	4,31	-0,04	0,91	
5,80	5,79	-0,01	0,17	5,80	5,78	-0,02	0,34	
7,25	7,27	+0,02	0,27	7,25	7,20	-0,05	0,68	

(Alle Messergebnisse sind die Mittelwerte von je 5 Bestimmungen) 1 ml 0,1 N KMnO_4 entspricht 0,1359 mg Zn (A), bzw. 0,1126 mg Zn(B)

Volumetrische Bestimmung des Kadmiums als $[Cd(en)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ 2–10 mg Kadmium (Cd^{2+}) in 20 ml Wasser werden mit Äthylendiamin wie das Zink (Zn^{2+}) komplexiert und mit Ammonium-rhodanilat ausgefällt. Der Thiocyangehalt der Proben wird permanganometrisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Volumetrische Bestimmung des Cadmiums als $[Cd(en)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ (C)

Bestimmungsform: C				Statistische Daten
Cd mg ber.	Cd mg gef.	ΔCd mg	ΔCd (%)	
2,18	2,18	0,00	0,00	$t_a = 0,0005$; $t_b = 0,03$; $A = 6,56$ $\bar{x} = 6,55$; $S^2 = 3,61 \cdot 10^{-4}$; $S = 0,019$ $S_x = 0,006$; $\epsilon = 0,0182$; $\sigma^2 = 0,00032$ $\sigma = 0,0057$
4,37	4,37	0,00	0,00	
6,56	6,51	-0,05	0,76	
8,74	8,70	-0,04	0,41	
10,93	10,88	-0,05	0,45	

(1 ml 0,1 n $KMnO_4$ entspricht zu 0,230 mg Cd^{2+})

Von den analogen $[Zn(en)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ und $[Cd(en)_2][Cr(NCS)_4(Anilin)_2]_2$ ist in Wasser oder in Äthanol das Kadmium-Derivat schwerer löslich.

Für die Bestimmung der Genauigkeit der obenerwähnten volumetrischen Methoden wurden die Messergebnisse auch statistisch verarbeitet [16].

Die Student-sche „t“ Parameter für die experimentellen Werte sind:

$t_a = 0,15$ und $t_b = 0,1$ für die Tabelle 1 (A)

$t_a = 0,00034$ und $t_b = 0,1$ für die Tabelle 1 (B)

$t_a = 0,005$ und $t_b = 0,31$ für die Tabelle 2

Der Vergleich dieser Werte mit den tabellaren $t_{n-2, \alpha}$ -Werten, ($n - 2 =$ Freiheitsgrad, $\alpha =$ die Wahrscheinlichkeit einer Abweichung in Prozenten) bestätigt, dass in allen Fällen $t_b < t_{n-2, \alpha}$ und $t_a < t_{n-2, \alpha}$. In den obenerwähnten Experimentierbedingungen $t_{n-2, \alpha}$ gleich 2,78 ist. Diese neuen Analysemethoden sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% durch systematische Fehler nicht beeinflusst.

Es wurden auch je 10 Analysen mit gleichen Metallion-Mengen 4,35 mg Zn^{2+} , bzw. 6,56 mg Cd^{2+}) durchgeführt. Die statistische Verarbeitung der Analysenergebnisse zeigt eine genügende Genauigkeit $P = 95\%$, $|\bar{X} - A| < \epsilon$.

Anerkennung: Die Verfasser danken dem Absolventem I. Neacșu für die Ausführung einiger analytischen Bestimmungen.

(Eingang am 28 September, 1972[†])

L I T E R A T U R

1. R. Ripan, Bul. Soc. Șt. Cluj., **3**, 45 (1927).
2. G. Spacu und J. Dick, Z. analyt. Chem., **73**, 279 (1928).
3. G. Grecu, H. Handelsmann und E. Curea, Rev. Chim. (București), **11**, 587 (1960).
4. J. Pirtea, Rev. Chim., (București), **16**, 288 (1965).
5. C. Liteanu und J. Rostás, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8**, (1), 215 (1963).
6. N. A. Filippova und In, Ju. Lurie, Zavodskaya Lab., **16**, 912 (1950).
7. G. S. Jamieson, J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1036 (1918).
8. F. E. Townsend und G. N. Cade, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
9. J. Kinnunen und B. Wennestrand, Chemist Analyst, **42**, 80 (1953).
10. I. Gănescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12**, (1), 103 (1967).
11. Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Monatshefte, **98**, 472 (1967).
12. Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Oprescu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 695 (1971).
13. I. Gănescu, Cs. Várhelyi und A. Popescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15**, (1), 145 (1970).
14. D. Oprescu, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16**, (2), 19 (1971).
15. G. Desmouch und M. Ioshi, Z. analyt. Chem., **142**, 275 (1969).
16. W. Jouden, *Statistical Methods for Chemists*, II, Ed, John Wiley Sons Inc., New-York, 1955, S. 40.

COMPLEXȘI TIOCIANATO-CROMICI ÎN ANALIZA CHIMICĂ (XIX)

Determinarea volumetrică indirectă a Zn(II) și Cd(II) cu rodanilat

(R e z u m a t)

S-a elaborat o nouă metodă volumetrică indirectă de determinare cantitativă a Zn(II) și Cd(II) sub formă de combinații analoage sării lui Reinecke: $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$, $[\text{Zn}(\text{o-fen})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$ și respectiv $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$. Conținutul în tiocian al complexșilor de mai sus s-a determinat permanganometric folosind ca indicator JCl în CCl_4 cu punct final extras. Preluarea statistică a datelor experimentale arată că metoda este suficient de precisă și nu este afectată de erori sistematice.

ТИОЦИАНАТОХРОМОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ (XIX)

Косвенное объемное определение Zn (II) и Cd (II) роданилатом

(Р е з ю м е)

Выработан новый косвенный объемный метод количественного определения Zn (II) и Cd (II) в виде соединений, аналогичных соли Рейнеке: $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$, $[\text{Zn}(\text{o-fen})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$ и $[\text{Cd}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{анилин})_2]_2$, соответственно. Содержание тиоциана вышеупомянутых комплексов было определено перманганометрически с экстрагированной конечной точкой, используя в качестве индикатора JCl в CCl_4 . Статистическая обработка экспериментальных данных показывает, что метод довольно точный и не имеет систематических ошибок.

ELECTRONIC SPECTRA OF TRANSITION METAL COMPLEXES(II)*
 Ligand Field Parameters of some Bis- α -Benzyldioximatodiamino-Co(III)-
 -Complexes

IOAN ZSAKÓ, JENŐ SATA and CSABA VÁRHELYI

Like in the analogous $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]^+$ type Dimethyl-glyoximato complexes, the amine molecules "Am" are in trans position also in the $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]^+$ type complexes [1], where $\text{Diph.H}_2 = \alpha$ -benzyldioxim (diphenylglyoxim): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. These complexes can be considered to be of approximately D_{4h} symmetry. Spectral characteristic of D_{4h} complexes may be approximated as a tetragonal perturbation of the octahedral problem.

Since all Co(III) complexes (excepting $[\text{CoF}_6]^{3-}$) are diamagnetic, the strong field approach must be used. In octahedral environment the ground state configuration of Co^{3+} is t_{6g}^2 , and it has just one term ${}^1A_{1g}$. The $t_{2g}^3e_g^1$ first excited state consists of the ${}^1T_{1g}$, ${}^3T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$ and ${}^3T_{2g}$ terms. By using the Tanabe-Sugano [2] approach and the expression of the diagonal elements of the electrostatic matrix [3-5], we have for the energy levels in O_h , relative to the d -electron energy in crystal field of spherical symmetry, the following expressions [6]:

$$\begin{aligned} E({}^1A_{1g}) &= -24 Dq; E({}^1T_{1g}) = -14 Dq - C; \\ E({}^1T_{2g}) &= -14 Dq + 16 B - C; \\ E({}^3T_{1g}) &= -14 Dq - 3 C; \\ E({}^3T_{2g}) &= -14 Dq + 8 B - 3 C. \end{aligned}$$

where B and C are the Racah parameters [7].

In the visible region of the octahedral Co(III) complexes two absorption bands are generally observed, which can be assigned to the two possible spin allowed transitions:

$$\begin{aligned} &{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad \text{with } \tilde{\nu}_1 = 10 Dq - C \\ \text{and} \quad &{}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad \text{with } \tilde{\nu}_2 = 10 Dq + 18 B - C \end{aligned}$$

* Part I., J. Zsakó, J. Sata and Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., 1973, in press.

Besides these, also a very weak band, frequently only an inflexion point, is observed, assigned to the spin forbidden transition:

$${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g} \quad \text{with} \quad \tilde{\nu}_{f_1} = 10 Dq - 3 C$$

These 3 wave numbers allow us to derive the $10Dq$, B and C parameters

$$10 Dq = \frac{3\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_{f_1}}{2}; \quad B = \frac{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1}{16} \quad \text{and} \quad C = \frac{\nu_1 - \nu_{f_1}}{2} \quad (1)$$

In a D_{4h} field the above terms are splitted as follows:

$$A_{1g} \rightarrow A_{1g}; \quad T_{1g} \rightarrow A_{2g} + E_g; \quad T_{2g} \rightarrow B_{2g} + E_g$$

Since the tetragonal perturbation cannot be too strong as compared to the interaction of electrons, instead of the two E_g terms we have to use their linear combinations [8]:

$$E_g^+ = \frac{3}{2} E_{g1} + \frac{1}{2} E_{g2} \quad \text{and} \quad E_g^- = \frac{1}{2} E_{g1} - \frac{3}{2} E_{g2} \quad (2)$$

Using the diagonal elements of the electrostatic matrix, one obtains the following energies for the singlet terms in D_{4h} , relative to the d-electron energy level in spherical symmetry [8]

$$\begin{aligned} E({}^1A_{1g}) &= -24 Dq + 14 Dt + 5 B + 8 C \\ E({}^1E_g^+) &= -14 Dq + \frac{21}{4} Dt + 5 B + 7 C \\ E({}^1A_{2g}) &= -14 Dq + 14 Dt + 5 B + 7 C \\ E({}^1B_{2g}) &= -14 Dq - 4 Ds + 9 Dt + 21 B + 7 C \\ E({}^1E_g^-) &= -14 Dq + 2 Ds + \frac{31}{4} Dt + 21 B + 7 C \end{aligned} \quad (3)$$

where Dt and Ds are the tetragonal perturbation parameters [5, 9, 10] and B and C the Racah parameters.

We can consider the two spin allowed transition bands of the octahedral complex, characterized by $\tilde{\nu}_1$ and $\tilde{\nu}_2$, to be splitted in the case of D_{4h} complexes in two components each, viz.:

$$\begin{aligned} {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} &\begin{cases} {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g^+ & \text{with} \quad \tilde{\nu}_1(\text{I}) = 10 Dq - \frac{35}{4} Dt - C \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} & \text{with} \quad \tilde{\nu}_1(\text{II}) = 10 Dq - C \end{cases} \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} &\begin{cases} {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g} & \text{with} \quad \tilde{\nu}_2(\text{I}) = 10 Dq - 4 Ds - 5 Dt + 16 B - C \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g^- & \text{with} \quad \tilde{\nu}_2(\text{II}) = 10 Dq + 2 Ds - \frac{25}{4} Dt + 16 B - C \end{cases} \end{aligned}$$

The splitting of the second band can never be observed experimentally [5] i.e.

$$\tilde{\nu}_2(\text{I}) = \tilde{\nu}_2(\text{II}) = \tilde{\nu}_2(\text{I, II}) = 10Dq - \frac{35}{6}Dt + 16B - C \text{ and } Ds = \frac{5}{24}Dt \quad (4)$$

If the first band is splitted, the parameter Dt can be obtained accordingly to the formula

$$Dt = \frac{4}{35} [\tilde{\nu}_1(\text{III}) - \tilde{\nu}_1(\text{I})] \quad (5)$$

In order to derive the Racah parameters, one must know $10Dq$ which can be obtained in first approximation from the spectrum of an analogous octahedral complex by means of formulae (1).

In this case we have:

$$C = 10 Dq (O_h) - \tilde{\nu}_1(\text{II})$$

$$B = \frac{6\tilde{\nu}_2(\text{I, II}) - 60 Dq(O_h) + 35 Dt + 6C}{96} \quad (6)$$

If the first band is not splitted enough to allow the separation of the two components, one can consider the energy to be the arithmetical mean of the energies of the two transitions, i.e.

$$\tilde{\nu}_1(\text{I, II}) = \frac{\tilde{\nu}_1(\text{I}) + \tilde{\nu}_1(\text{II})}{2} = 10 Dq - \frac{35}{8}Dt - C \quad (7)$$

For deriving the unknown parameters, it is necessary to make two presumptions, viz, to take $10 Dq = 10 Dq(O_h)$ and $C = C(O_h)$.

Thus, we have: $Dt = \frac{8}{35} [\tilde{\nu}_1(O_h) - \tilde{\nu}_1(\text{I, II})]$;

$$B = \frac{6\tilde{\nu}_2(\text{I, II}) - 60 Dq(O_h) + 35 Dt + 6C(O_h)}{96} \quad (8)$$

Apparently it is necessary to have the spectrum of an octahedral "parent" compound. In our previous study [11] concerning the spectra of $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]^+$ complexes, the $[\text{Co}(\text{DH})_3]$ non electrolytic compound has been taken for this parent compound. The analogous $[\text{Co}(\text{Diph.H})_3]$ complex is not known and therefore there is no possibility to obtain experimentally the needed $10Dq(O_h)$ and $C(O_h)$ values. To avoid this difficulty an approximate calculation of these data has been performed, by presuming the shift of the spin allowed bands due to the tetragonal perturbation to be the same in the case of Diph.H_2 derivatives as for DH_2 ones. By calculating the arithmetical means $\tilde{\nu}_1(\text{I, II})$ and $\tilde{\nu}_2(\text{I, II})$ from the experimental data published earlier [11], the following shifts can be derived for the DH_2 derivatives:

$$\Delta\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_1(O_h) - \tilde{\nu}_1(\text{I, II}) = 21.2 - 20.36 = 0.84 \text{ kK} \quad (9)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_2(O_h) - \tilde{\nu}_2(\text{I, II}) = 28.0 - 27.22 = 0.78 \text{ kK}$$

According to the above presumption, the wave numbers of the $d-d$ transition bands for the hypothetical $[\text{Co}(\text{Diph.H})_3]$ complex are given by formulae

$$\tilde{\nu}_1(O_h) = \tilde{\nu}_1(\text{I, II}) + 0.84 \text{ kK}; \quad \tilde{\nu}_2(O_h) = \tilde{\nu}_2(\text{I, II}) + 0.78 \text{ kK} \quad (10)$$

Concerning the wave number of the spin forbidden transition band, it has been presumed that it is equal to $\tilde{\nu}_{f_1}$ observed in the reflexion spectrum of $[\text{Co}(\text{DH})_3]$ [11], i.e.

$$\tilde{\nu}_{f_1} = 12.4 \text{ kK} \quad (11)$$

In this very rough approach we need only the $\tilde{\nu}_1(\text{I, II})$ values of several $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{Am})_2]^+$ type complexes. The absorption spectra of 5 complexes of this type have been determined in the visible and UV range. The spectra are presented in fig. 1., the wave numbers of the absorption maxima and of the inflexion points observed are given in table 1.

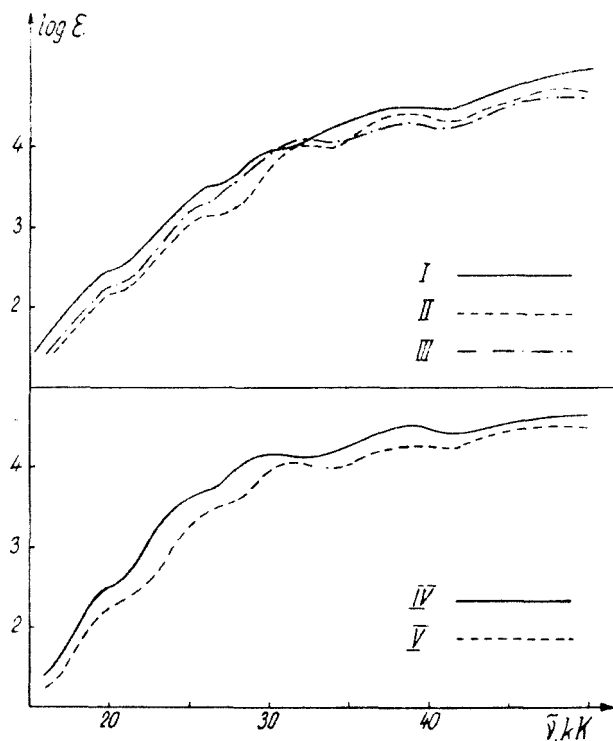


Fig. 1. Visible and UV absorption spectrum of: I - $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{pyridine})_2]\text{I}$; II - $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; III - $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\beta\text{-picoline})_2]\text{ClO}_4$; IV - $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{p-toluidine})_2]\text{Br}$; V - $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{aniline})_2]\text{Br}$.

Table 1

Wave numbers of the absorption bands of some $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ type complexes (in kK)

Am	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
pyridine	19.7	26.75	30.8	38.5	50
NH_3	19.9	26.7	31.7	38.7	48–50
β -picoline	19.8	26.75	32.5	38.5–39	48–49
<i>p</i> -toluidine	20.0	26.85	30.5	38–39	48–50
aniline	19.9	27.0	32.0	39	50

The localization of the $d-d$ transition bands is very difficult since they are partially masked by the stronger ligand transition and charge transfer (CT) transition bands. Like in the case of the analogous DH derivatives, the first inflexion point (a) has been taken for $\tilde{\nu}_1(\text{I, II})$, and the second inflexion point (b) has been presumed to be situated at $\tilde{\nu}_2(\text{I, II})$, although the absorbance is too high to be due only to a $d-d$ transition. Presumably there is an important contribution of other transitions, too. Concerning the nature of this band and of the other 3, more intensive bands, one must presume their complex character.

The free, non-coordinated Diph.H has been reported to have 3 absorption bands [12]: a weak one at 25.3, and stronger ones at 28.5 and 34.5 kK. The authors [12] have not investigated the whole UV range and it is very probable, that there is another band at about 48–50 kK. Since the pure DH ligand bands of all DH derivatives appeared at higher wave numbers as in the free dimethylglyoxime [11], a contribution of a pure Diph.H ligand transition seems to be very likely in the case of all (b), (c), (d) and (e) bands of the compounds studied.

Concerning the other contribution to these bands one can make some presumptions by comparing these spectra with those of the DH derivatives [11].

In the case of the pyridine derivative the bands (d) and (e) may be presumed to contain also a contribution of the pyridine ligand transition, since the free pyridine has absorption bands at 38.8 and 47–50 kK [13]. Concerning the CT transitions one may presume the band (b) to involve a pyridine \rightarrow Co, the band (c) a Co \rightarrow Diph.H [14] transition. The intensity of band (c) is much larger than in the case of the analogous DH complex, which supports our presumption concerning the direction of this CT , since the electron repulsive CH_3 groups of DH hinder, while the electron-withdrawing aromatic rings of Diph.H lessen the CT from the metal to the ligand. The last two bands (d) and (e) are not clearly separated, which suggests the idea that the Diph.H \rightarrow Co CT band might be situated between 40 and 50 kK; this seems to be likely on the basis of the positions of this band in the case of DH derivatives.

In the spectrum of the NH_3 derivative, the NH_3 ligand band may be presumed to contribute to band (e) [15]. A CT transition may contribute to band (b). Band (c) is rather intensive owing to the $\text{Co} \rightarrow \text{Diph.H}$ CT transition. Band (e) must also involve a $\text{Co} \rightarrow \text{NH}_3$ CT transition [15] and at about 45 kK a $\text{Diph.H} \rightarrow \text{Co}$ CT transition can be presumed, which could explain the bad separation of the last two bands.

In the case of the β -picoline derivative band (b) involves also a picoline $\rightarrow \text{Co}$ CT transition. The asymmetry of this band suggests the idea that the CT band is shifted towards lower energies as compared to the analogous pyridine derivative. This would be in good agreement with the electron repulsive character of the CH_3 group of the picoline.

One of the most important components of (c) must be the $\text{Co} \rightarrow \text{Diph.H}$ CT band. Bands (d) and (e) must involve the picoline ligand transitions. Band (e) is very wide, which suggests the idea that it contains the $\text{Diph.H} \rightarrow \text{Co}$ CT band, as well as a $\text{Co} \rightarrow \text{picoline}$ CT band, which seems to be in accordance with literature data [15].

The *p*-toluidine ligand transitions may contribute to bands (c), (d) and (e) of the corresponding derivative [11, 16]. The CT transitions can be assigned to the following bands: *p*-toluidine $\rightarrow \text{Co}$ to (b), $\text{Co} \rightarrow \text{Diph.H}$ to (c), $\text{Co} \rightarrow \text{p-toluidine}$ to (e) and $\text{Diph.H} \rightarrow \text{Co}$ might be situated between (d) and (e) causing their bad separation.

The free aniline bands are situated at 35.0, 42.5 and 50.5 kK [17]. Thus the aniline ligand bands in the last compound investigated may contribute to bands (c), (d) and (e). The aniline $\rightarrow \text{Co}$ CT band must be the principal component of (b). The $\text{Co} \rightarrow \text{Diph.H}$ CT transition is involved in band (c). Presumably a $\text{Co} \rightarrow \text{aniline}$ CT transition contributes to band (e) and the $\text{Diph.H} \rightarrow \text{Co}$ CT transition band is situated between (d) and (e), nearer to (e).

In order to derive some ligand field parameters, first the position of the $d-d$ bands must be evaluated for the hypothetical $[\text{Co}(\text{Diph.H})_3]$ complex.

The arithmetical mean of the $\tilde{\nu}_1(\text{I, II})$ and $\tilde{\nu}_2(\text{I, II})$ values obtained above for the tetragonal complexes is:

$$\overline{\tilde{\nu}_1(\text{I, II})} = 19.84 \quad \text{and} \quad \overline{\tilde{\nu}_2(\text{I, II})} = 26.81 \text{ kK}$$

Thus, relations (10) give

$$\tilde{\nu}_1(O_h) = 20.68 \text{ kK} \quad \text{and} \quad \tilde{\nu}_2(O_h) = 27.59 \text{ kK}$$

These values and the presumed $\tilde{\nu}_{f_1}$ value (11) enable us to calculate by means of relations (1) the following data:

$$10Dq(O_h) = 24.82 \text{ kK}; \quad B = 0.432 \text{ kK} \quad \text{and} \quad C(O_h) = 4.14 \text{ kK} \quad (12)$$

Using these values and data of table I, by means of relations (8) and (4) the B , Dt and Ds parameters have been calculated. These results

together with the percentage of covalent character of the metal-ligand bond $[100(1 - \beta)]$, are presented in table 2. The magnitude

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (13)$$

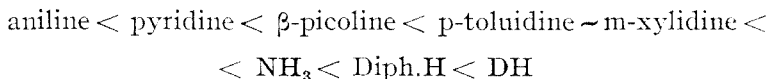
is the nephelauxetic ratio, calculated with the Racah parameter of gaseous Co^{3+} ; $B_0 = 1.065$ indicated by Tanabe and Sugano [2]

Table 2

Ligand field parameters of the $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]^+$ type complexes

Am	$D_t(\text{K})$	$D_s(\text{K})$	$B(\text{K})$	$100(1 - \beta)$
NH_3	178	37.2	440	58.6
p-toluidine	170	34.8	446	58.1
β -picoline	200	41.9	450	57.5
pyridine	225	46.7	460	56.7
aniline	190	39.6	465	56.4

By using the B value (12), obtained for the hypothetical parent compound one obtains $100(1 - \beta) = 59.4$, i.e. the substitution of Diph.H by two amine molecules diminishes the covalent character of the bond, but in a very small degree. Taking in account that both in the case of Diph.H and of the amines the Co is linked directly to N atoms, this small variation is quite understandable. On the other hand, this explains the very small D_t and D_s values, characterizing the distortion of the octahedron. This distortion is very small, since all the metal-ligand bonds are very similar. Nevertheless, a nephelauxetic series can be established, indicating the increasing covalent character of the bond. This series, containing also our earlier results [11], is the following:



It is worth mentioning that in all cases the covalent character of the bond is less in the Diph.H derivatives than in the analogous DH complexes. This is quite understandable, since the substitution of CH_3 by an aromatic ring withdraws the electrons of the ligands, and this diminishes both the covalent character of the Co-ligand bond and the strength of the ligand field. This effect is shown also by the lower value of $10Dq(O_h)$ of the Diph.H derivative (24.82 kK) as compared to the DH derivative (25.6 kK), and by the lower value of the electronic repulsive parameter $C(O_h)$ (4.14 kK for the Diph.H and 4.4 kK for the DH derivative).

Using the parameters (12) and those given in table 2, one can make a rough evaluation of the energy of the ground state and of the excited singlet states on the basis of relations (3). Results are presented in table 3.

By comparing these terms of the $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Am}_2]^+$ type complexes, one can observe that the ${}^1A_{1g}$ and ${}^1E_g^+$ terms have higher, the ${}^1A_{2g}$ and ${}^1B_{2g}$, ${}^1E_g^-$

Table 3

Spectral terms (in kK) of some $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]^+$ type complexes relative to the d -electron term in ligand field of spherical symmetry

Am	${}^1A_{1g}$	${}^1E_g^+$	${}^1A_{2g}$	${}^1B_{2g}, {}^1E_g^-$
NH_3	-21.75	-2.63	-1.07	4.95
p-toluidine	-21.87	-2.66	-1.20	4.98
β -picoline	-21.37	-2.45	-0.69	5.38
pyridine	-21.01	-2.29	-0.33	5.74
aniline	-21.47	-2.45	-0.79	5.53

terms to have lower energies than in the case of the analogous DH derivatives.

In order to obtain a better resolution of the bands we intend to repeat the measurements at liquid nitrogen temperature. We will attempt to prepare the octahedral parent compound $[\text{Co}(\text{Diph.H})_3]$ to obtain experimentally the values of ligand field parameters $10Dq(O_h)$ and $C(O_h)$.

Experimental part. The complex salts studied have been synthesized as described in our previous papers. [1, 17, 18].

Electronic spectra in the visible and UV ranges have been determined using a Carl Zeiss — Jena spectrophotometer VSU 1. Measurements have been carried out at room temperature in methanolic solutions, 10–15 minutes after dissolution of the sample.

(Received October 28, 1972)

REFERENCES

1. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, *J. inorg. nuclear Chem.*, **32**, 2999 (1970).
2. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954).
3. J. S. Griffith and L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4981.
4. D. L. Wood, J. Fergusson, K. Knox and J. F. Dillor, *J. Chem. Phys.*, **39**, 890 (1963).
5. R. A. D. Wentworth and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **4**, 709 (1965).
6. J. S. Griffith *The Theory of Transition-Metal Ions*, University Press, Cambridge, 1964, p. 226.
7. *Idem*, p. 83.
8. M. Bán and J. Császár, *Magy. Kém. Folyóirat*, **73**, 509 (1967).
9. M. Bán and J. Császár, *Magy. Kém. Folyóirat*, **73**, 512 (1967).
10. T. S. Piper and R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1208 (1960).
11. J. Zsakó, J. Sata and Cs. Várhelyi, *Rev. Roumaine Chim.*, in press.
12. J. Meisenheimer and O. Dorner, *Liebigs. Ann. Chem.*, **502**, 156 (1933).
13. C. W. Spiers and J. P. Wibaut, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **56**, 573 (1937).
14. C. Matsumoto, T. Kato and K. Shinra, *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, 1266 (1965); *Chem. Abstr.* **65**, 13027.
15. J. Császár, *Magy. Kém. Folyóirat*, **78**, 154 (1972).
16. K. L. Wolf and W. Herold, *Z. physik. Chem.*, **B**, **13**, 201 (1931).
17. R. Ripan, Cs. Várhelyi and B. Böhm, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **10**, (1), 87 (1965).
18. R. Ripan, I. Soós and Cs. Várhelyi, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **11**, (2), 47 (1966).

SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMPLECȘILOR METALELOR TRANZIȚIONALE (II)

Parametrii de câmp de ligand ai unor complecși bis- α -benzil-dioximatodiamino-cobaltici

(R e z u m a t)

S-au înregistrat spectrele de absorbție ale unor complecși de tipul $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2] \text{X}$ ($\text{Am} = \text{piridină}, \text{NH}_3, \beta\text{-picolină}, \text{p-toluidină}$ și anilină) în vizibil și în UV. Se discută apartenența benzilor observate la diverse tranziții de câmp de ligand, de ligand și de transfer de sarcină. Se calculează parametrii Racah B și C , precum și parametrii de perturbație tetragonală D_1 și D_2 din poziția benzilor corespunzătoare tranzițiilor $d-d$. Se calculează de asemenea raportul nefelauxetic β și se stabilește o serie nefelauxetică a liganzilor. Se discută caracterul legăturii $\text{Co}-\text{N}$.

Rezultatele sînt comparate cu cele obținute pentru complecșii analogi de dimetilgliximină și deosebirile observate sînt interpretate pe baza structurii electronice. Se calculează poziția relativă a primelor nivele energetice.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (II)

Параметры лигандного поля некоторых бис- α -бензил-диоксимато-диамино-кобальтовых комплексов

(Р е з ю м е)

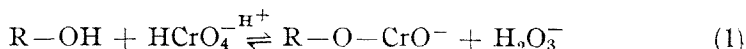
Зарегистрированы спектры поглощения некоторых комплексов типа $[\text{Co}(\text{Diph. H})_2\text{Am}_2] \text{X}$ ($\text{Am} = \text{пиридин}, \text{NH}_3, \beta\text{-пиколин}, \text{п-толуидин}$ и анилин) в видимой и УФ областях. Обсуждается принадлежность полос, замеченных при различных переходах лигандных полей, лиганда и переноса заряда. Вычисляются параметры Рака B и C , а также параметры тетрагональной пертурбации D_1 и D_2 в положении полос, соответствующих переходам $d-d$. Подсчитывается также нефелауксетическое отношение β и устанавливается нефелауксетический ряд лигандов. Обсуждается характер связи $\text{Co}-\text{N}$.

Результаты опытов сравниваются с данными, полученными для аналогичных комплексов диметилглиоксима, а отмеченные различия интерпретируются на основе электронной структуры. Вычисляется относительное положение первых энергетических уровней.

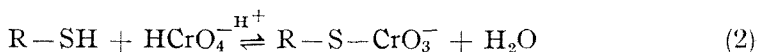
THE FORMATION OF THE CHROMIC ACID ESTER OF THE 2,2,6-TRIMETHYL-NONANE-6-THIOL IN ACETIC ACID

IOAN BALDEA and SIEGFRIED SCHÖN

Introduction. The oxidation of alcohols to aldehydes or ketones by chromic acid occurs by rapid formation of chromic acid esters [1] according to the reaction:



Similar to alcohol oxidation, thiol reactions with chromic acid which yield disulfides, necessarily proceed via thioester formation, involving a S-Cr bond. The existence of such compounds was proved by spectral measurements and the equilibrium constants for the processes of the type:



in the case of $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ [2] and $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{SH}$ [3] have been determined. These compounds, as well as the condensed products of the chromic acid with the inorganic thioacids as thiosulfuric and thiophosphoric [3b, 4] exhibit charge transfer absorption bands shifted towards the red range of the spectrum as compared to the corresponding oxygen compounds. The red shifts are related to the nature of the R radical.

The formation of a condensed intermediate as a first step in the oxidation of 2,2,6-trimethyl-nonane-6-thiol by chromate in acetic acid medium was investigated in the present paper.

Experimental. Analytical grade chemicals were used throughout the study without further purification. The preliminary attempts were made with $t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$ solved in ethanol, in which the aqueous solution of the chromic acid was injected. A colour change from yellow to red-orange was noticed, but the studied reaction interfered with the oxidation of this solvent. Further, acetic acid was used as nonoxidable solvent and all the solutions were prepared in this acid.

The spectral measurements were made by means of a Beckman DB spectrophotometer, using an 1 cm path length cell. The temperature jacket which surrounded the cells was connected to a Wobser U-8 thermostat. The temperature was maintained constant at $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

The mixing of the reagent solutions was performed in the cell by injecting 1 ml of Cr(VI) solution over 2 ml of $t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ solution. A green colour appeared within 15-30 seconds, while the disappearance of the colour occurred within 10-20 minutes in the redox process. In

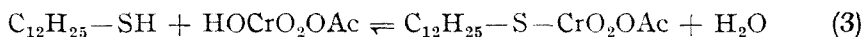
this manner the spectrum was recorded in small portions with freshly prepared mixtures. Each spectral range was covered three or four times.

The equilibrium measurements were done in the same apparatus at 750 nm in the 1 cm path length cell, with 2 nm slit width. The absorbances were measured when the equilibrium state was reached.

Results and Discussions. The spectral recordings at two concentrations of $t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ are presented in Figure 1 along with the spectra of Cr(VI) in acetic acid and the pure thiol. The experimental conditions are indicated at the bottom of the figure. One can observe significant modifications in the spectra as compared to the reagent spectra. A high absorption band located at 750 nm appears in the spectra of the mixtures. It should be mentioned that in the ethanol oxidation by chromate in acetic acid media, the mixture also gets a weak green colour.

In acetic media, the oxidizing agent is a heteroacid — acetochromate acid HOCrO_2OAc , having the formation constant of 4.5. The presence of this species in acetic media was ascertained spectrophotometrically [5].

According to the above considerations, a condensation product between Cr(VI) and $t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ may occur following the equilibrium :



The fact that the thioester is not in ionic form was proved by its extraction into n-pentane.

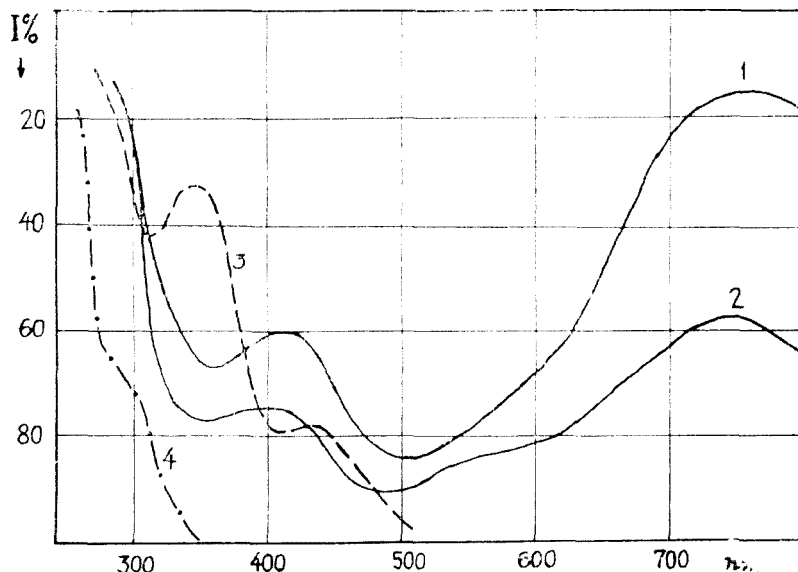


Fig. 1. Percentage of transmitted light intensity as a function of wavelength: 1) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ $7,05 \times 10^{-2}$ mol/l and Cr(VI) $3,33 \times 10^{-4}$ mol/l; 2) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ $1,7 \times 10^{-2}$ mol/l and Cr(VI) $3,33 \times 10^{-4}$ mol/l; 3) Cr(VI) $3,33 \times 10^{-4}$ mol/l in acetic acid; 4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ $7,05 \times 10^{-2}$ mol/l.

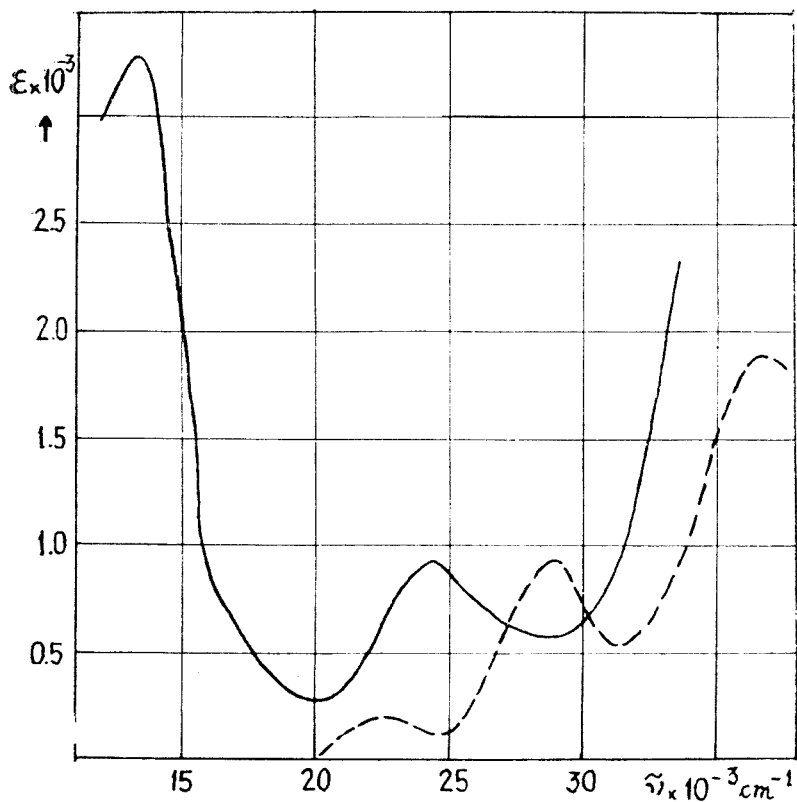


Fig. 2. The spectra of thioester and acetochromate.

The process (3) could be characterized by the equilibrium constant

$$K = \frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCrO}_2\text{OAc}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HOCrO}_2\text{OAc}] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}]} \quad (4)$$

In order to determine the equilibrium constant K one must know both the thioester and water concentrations. The thioester concentration could be obtained from the absorbance measurements at 750 nm if the molar absorptivity was known:

$$A = \varepsilon [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCrO}_2\text{OAc}] \cdot l \quad (5)$$

The absorbance data at different thiol concentrations are presented in Table 1. Each value is the mean of 2–3 individual experiments which do not differ more than 1%. From the values of experiments 2 and 7, both the equilibrium constant and the molar absorptivity using a successive

Table 7

Absorbances at equilibrium, thioester concentrations and formation constant in CH_3COOH 99%
at 25°C and $[\text{Cr(VI)}] = 3,33 \times 10^{-4}$ mol/l

Exp. Nr.	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}]$ $\times 10^2$	A	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCrO}_3\text{Ac}]$ $\times 10^4$	K' $1.\text{mol}^{-1}$	K
1	0.631	0.152	0.451	24.6	37.9
2	1.292	0.222	0.675	20.4	31.4
3	1.936	0.348	1.06	21.8	33.6
4	2.580	0.415	1.27	23.8	37.2
5	3.227	0.466	1.43	23.2	35.7
6	3.872	0.489	1.49	20.0	30.8
7	4.518	0.527	1.60	20.6	31.7

Mean: 22.1 ± 2.0 34.1 ± 3.1

approximation method previously described [4] were calculated. A value of $3280 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ was found for the ϵ at 750 nm, assuming that the water concentration was constant. The water concentration was 0.65 mol/l, derived from the 1% water content of the acetic acid and the oxidizing agent solution. The latter was prepared by dilution of 0.5 ml of 0.2 mol/l KHCrO_4 in aqueous solution to 100 ml with CH_3COOH . By means of the $3280 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ value of ϵ derived from the above pair of experiments, the fractions of Cr(VI) in the complex were calculated for the other experiments, and then equilibrium constants were obtained. These values are given in the fifth column of the table. The final result is $22.1 \pm \pm 2.0 \text{M}^{-1}$. The last column presents the equilibrium constants obtained from the latter by dividing with the water concentration.

The equilibrium constant of the process under consideration cannot be compared to the values observed for $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCrO}_3^-$ (1.6×10^3) [2] and $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2\text{SCrO}_3^-$ (1.4×10^3) [3], which were determined in aqueous solutions. However, it may be noted that the formation constant is greater than that measured for oxygen condensed compounds [5] by one order of magnitude.

Further, we could calculate the concentration of thioester in the spectral measurements case by means of the formation constant or molar absorptivity and values of ϵ as a function of wavelength were derived. The values of ϵ as a function of wavenumber are plotted in the figure 2 along with the acetochromate spectrum.

The chromophore group has a low symmetry as compared to CrO_4^{2-} or RSCrO_3^- ions and many transitions are expected to appear. By comparison with the other spectra of thiochromates we could attribute the maxima to the following transitions: The first absorption band located at 13330 cm^{-1} is due to the charge transfer transition $\text{RS} \rightarrow \text{Cr}$ and corresponds to the second maximum (at 28750 cm^{-1}) in acetochromate. The first maximum in acetochromate — due to the charge transfer from oxygen atoms to

chromium atom and located at 22500 cm^{-1} is strongly shifted to the lower wavenumbers in the thiocompound and overlaped with the large $\text{RS} \rightarrow \text{Cr}$ maximum. The peak at 24450 cm^{-1} coresponds at one of the three transitions which are contained in the third large band of acetochromate (at 26500 cm^{-1}) [2] involving weak bonding orbitals.

The pronounced shift of the bands towards the red region of the spectrum is probably due to the solvent effect, the dielectric constant of the acetic acid being lower than its value in water and the charge transfers of type $n \rightarrow \pi^*$ are facilitated in nonpolar solvents [6]. At the same time, the reduced symmetry of the condensed compound which produces a supplementary splitting of the double degenerated orbitals may also have a role in this red shift of the charge transfer maxima.

(Received October 30, 1972)

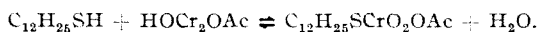
REFERENCES

1. F. H. Westheimer, N. Nicolaides, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 25 (1949); F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949); H. H. Zeiss, D. A. Pease, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3182 (1956); A. C. Chatterji, A. K. Mukherjee, Z. Physik, Chem. **228**, 159 (1965).
2. G. Niac, I. Baldea, S. Schön, Unpublished paper.
3. I. Baldea, G. Niac, R. Moldovan, R. Moş, Unpublished paper; I. Baldea, *Dissertation*, Cluj, 1969.
4. I. Baldea, G. Niac, Inorg. Chem. **7**, 1232 (1968).
5. U. Klänning, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1961**, 3204.
6. J. C. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley, New-York, 1966.

FORMAREA ESTERULUI CROMIC AL 2,2,6-TRIMETIL-NONAN-6-TIOLULUI ÎN ACID ACETIC

(Rezumat)

La oxidarea alcoolilor și a tiolilor cu cromat în mediu acid se formează intermediar esteri și, respectiv, tioesteri cromici. În lucrarea de față se studiază formarea intermediarului de condensare în reacția dintre 2,2,6-trimetil-nonan-6-tiol și acidul cromatic în acid acetic:

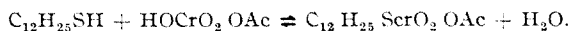


S-a determinat o constantă de formare de $22,1 \pm 2,0\text{ M}^{-1}$, incluzind și concentrația apei. A fost înregistrat spectrul de absorbție al tioesterului în domeniul vizibil și ultraviolet și au fost atribuite diferitele benzi de absorbție la diferite tranziții de transfer de sarcină $\text{S} \rightarrow \text{Cr}$ și $\text{O} \rightarrow \text{Cr}$.

ОБРАЗОВАНИЕ ХРОМОВОГО ЭФИРА 2,2,6-ТРИМЕТИЛ-НОНАН-6-ТИОЛА
В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

(Р е з ю м е)

При окислении спиртов и тиолов хроматом в кислотной среде промежуточно образуются эфиры и хромовые тиоэфиры, соответственно. В статье изучается образование промежуточного конденсационного соединения при реакции между 2,2,6-триметил-нонан-6-тиолом и хромовой кислотой в уксусной кислоте:



Определена константа образования $22,1 \pm 2,0M^{-1}$, включая и концентрацию воды. Зарегистрирован спектр поглощения тиоэфира в видимой и УФ областях; различные абсорбционные полосы были отнесены к различным переходам переноса заряда $S \rightarrow Cr$ и $O \rightarrow Cr$.

CARACTERIZAREA ELECTROZILOR-MEMBRANĂ ION-SELECTIVI CERAMICI (VIII)

Despre limita de detecție a electrodului-membrană
din Ag_2S , Ag^+ -selectiv.

C. LITEANU, I. C. POPESCU și V. CIOVÎRNACHE

În urma studiilor anterioare [1—3] s-a stabilit că electrodul-membrană ceramică din Ag_2S se comportă ca un electrod Ag^+ -selectiv tipic, dezvoltând un răspuns nernstian pe domeniul de concentrații $1\text{M} - 10^{-6}\text{M}$ [2]. La $p\text{Ag} > 6$ funcția de electrod $E-p\text{Ag}$ se aplatizează, fapt ce reflectă atingerea limitei de detecție a electrodului. Pe de altă parte, fie în literatura de specialitate [4], fie în prospectele firmelor producătoare de electrozi-membrană Ag^+ -selectivi se pot întâlni diverse valori pentru limita inferioară a domeniului de concentrații accesibil electrodului (tabel 1), dintre care unele neobișnuit de coborâte.

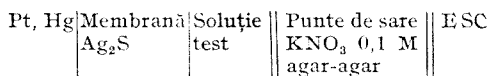
Pentru a se stabili dacă limita de detecție de $p\text{Ag} \cong 6$ corespunde acestui tip de electrod sau este proprie metodei utilizate pentru etalonarea electrodului s-a elaborat prezenta notă.

Tabel 1

**Limita de detecție a diferitelor tipuri
de electrozi-membrană Ag^+ — selectivi**

Firma producătoare	Limita pe detecție
ORION ^a	10^{-7} mol/l
ORION ^a (ref. [4])	10^{-25} mol/l
BECKMAN ^a	10^{-7} mol/l
COLEMAN ^a	10^{-7} mol/l
PHILIPS ^a	10^{-17} mol/l
CRYTUR ^a	10^{-6} mol/l
RADILKIS ^b	10^{-7} mol/l ; 10^{-17} mol/l

Partea experimentală. Aparatură și reac-tivi. Pentru trasarea funcției electrodice $E - p\text{Ag}$, cu cele două metode folosite, s-a utilizat un montaj potențiomtric obișnuit în care f.e.m. a celulei:



(1) a — omogen (monocristal)
b — heterogen (Ag_2S înglobată în cauciuc siliconic).

s-a măsurat cu un milivoltmetru electronic [(Carl Zeiss). Soluția test a fost termostată ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) și agitată magnetic.

Electrodul-membrană, de construcție proprie, a fost descris anterior [5].

Conform primei metode soluțiile test au fost obținute prin diluare dintr-o soluție stoc de AgNO_3 2 M cu sau fără forță ionică constantă. Pentru ajustarea forței ionice ($J = 0,1 \text{ M}$),

s-a utilizat KNO_3 . Pentru cea de a doua metodă de etalonare s-au utilizat soluții de AgNO_3 , 10^{-2} M, care au fost titrate cu diverse soluții de anioni ce precipită sau complexează ionul de Ag^+ . Soluțiile din urmă au fost obținute prin cîntărire. Toți reactivii, de puritate p.a. au fost utilizați fără purificări ulterioare.

Modul de lucru: Pentru trasarea funcției electrodice $E-p\text{Ag}$, folosind prima metodă, s-a măsurat f.e.m. a celulei (1) pentru diverse soluții test de AgNO_3 (cu sau fără $J = \text{ct.}$) de concentrații cuprinse între $1 \text{ M} - 10^{-7} \text{ M}$ ($J = \text{var.}$) și $10^{-1} - 10^{-7}$ ($J = \text{ct.}$).

Cea de a doua metodă, folosită pentru obținerea funcției $E-p\text{Ag}$ constă în corelarea potențialului electrodului-membrană cu valoarea $p\text{Ag}$ a soluției adiacente, valoare obținută prin calcul, cunoscîndu-se concentrația soluției de AgNO_3 titrate, stadiul titrării și produsul de solubilitate sau constanta de formare a compusului rezultat prin titrare.

Rezultate experimentale. Funcția de electrod obținută, folosind prima metodă, este reprezentată în fig. 1. Ecuațiile celor două drepte, calculate cu metoda celor mai mici pătrate, sînt:

— pentru $J = \text{var.}$

$$E = 726,1 - 58,0 p\text{Ag} \pm 21,8 \quad (2)$$

— pentru $J = 0,1 \text{ M}$

$$E = 725,2 - 59,5 p\text{Ag} \pm 18,1 \quad (3)$$

Pentru întocmirea funcției de electrod conform metodei a doua a fost efectuată titrarea AgNO_3 , 10^{-2} M cu diverși agenți precipitanți sau complecșanți ai ionului de Ag^+ (fig. 2-5).

Corelînd valorile $p\text{Ag}$ obținute prin calcul cu valorile de potențial măsurate (tabel 2) s-a obținut funcția de electrod $E-p\text{Ag}$ din figura 6.

Ecuația corespunzătoare dreptei din fig. 6, calculată cu metoda celor mai mici pătrate este următoarea:

$$E = 592,2 - 57,7 p\text{Ag} \pm 23,1 \quad (4)$$

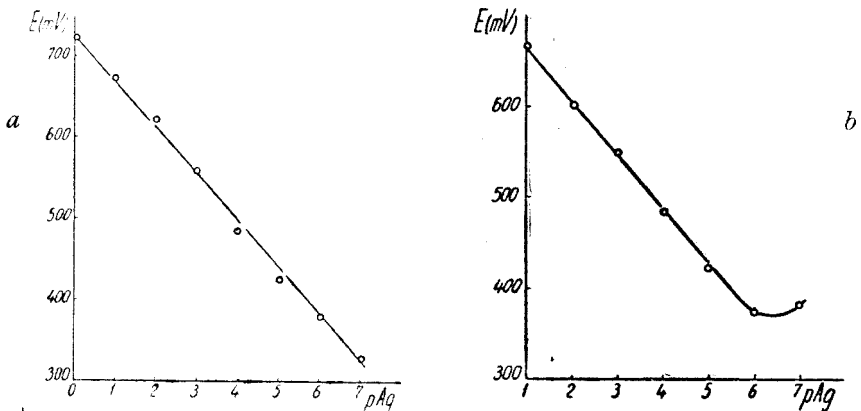


Fig. 1. Funcția de electrod $E-p\text{Ag}$ la $J = \text{var.}$ (a) și $J = 0,1 \text{ M}$ (b).

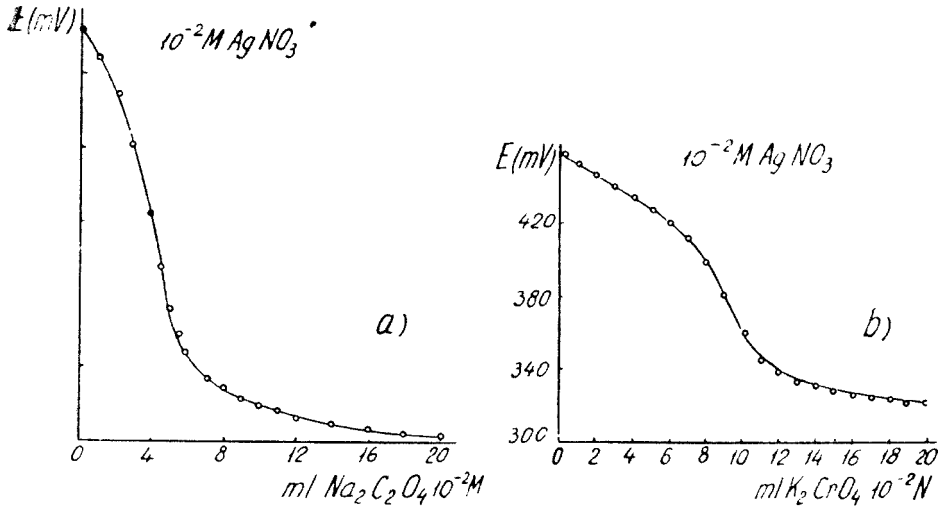


Fig. 2. Titrarea $AgNO_3$ cu $Na_2C_2O_4$ (a) și K_2CrO_4 (b).

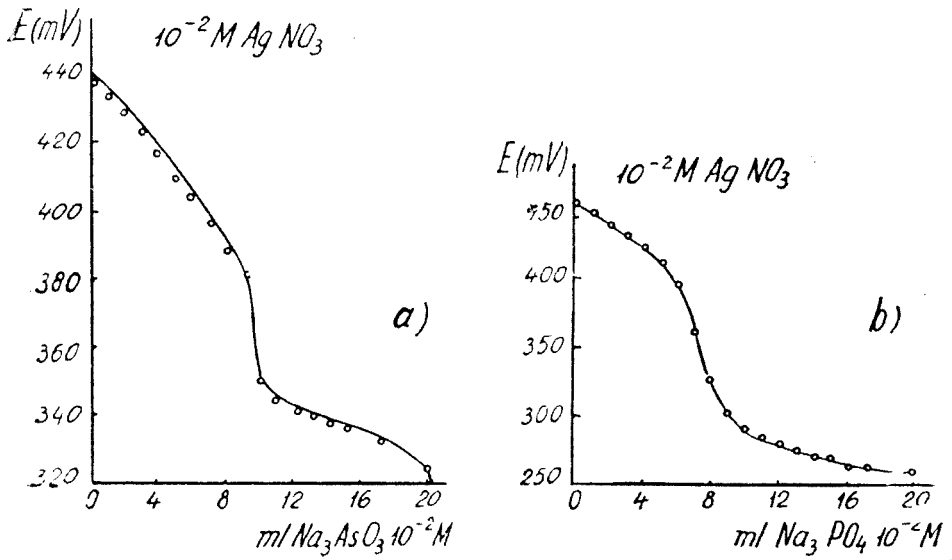
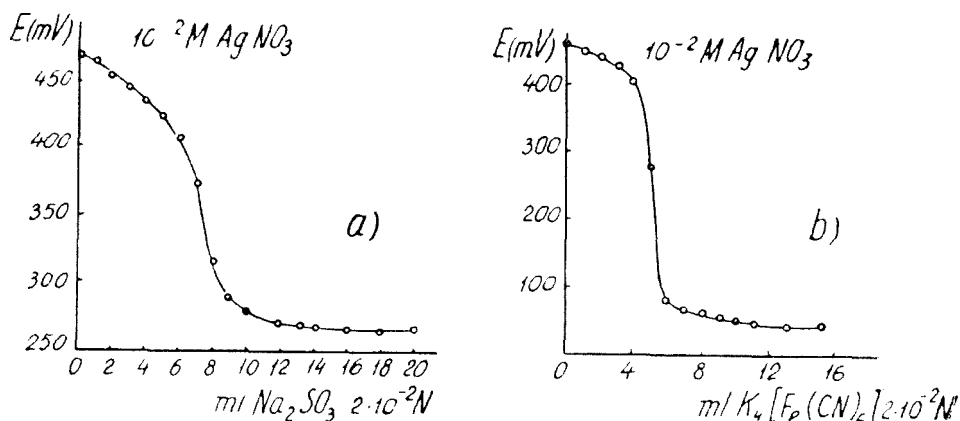
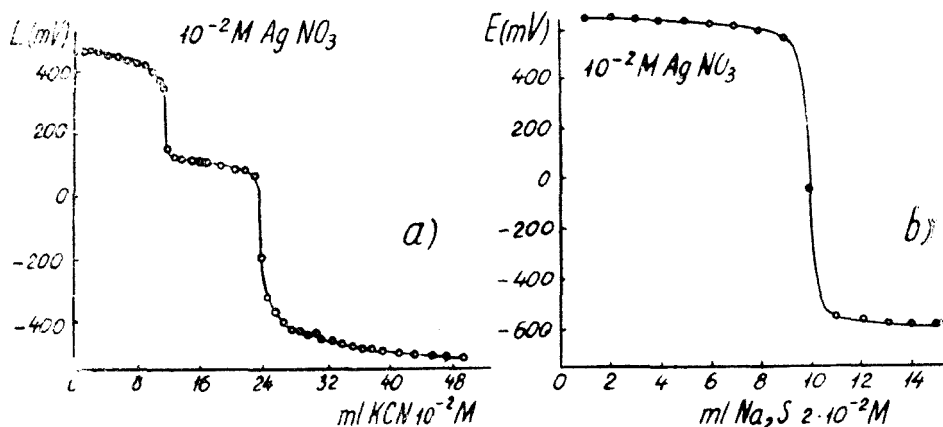


Fig. 3. Titrarea $AgNO_3$ cu Na_3AsO_3 (a) și Na_3PO_4 (b).

Fig. 4. Titrarea AgNO_3 cu Na_2SO_3 (a) și $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (b).Fig. 5. Titrarea AgNO_3 cu KCN (a) și Na_2S (b).

Discuții. Rezultatele experimentale obținute cu cea de a doua metodă de etalonare arată că electrodul-membrană ceramică din Ag_2S funcționează ca electrod Ag^+ -selectiv pînă la concentrații cu mult inferioare $p\text{Ag} = 6$.

Contradicția dintre rezultatele pentru limita de detecție obținute cu cele două metode este aparentă. Într-adevăr, aplatizarea funcției de electrod la $p\text{Ag} = 7$ (fig. 1a) apare probabil din cauza acumulării ionilor de Ag^+ pe suprafața membranei de Ag_2S . Acest efect are drept urmare insensibilizarea electrodului la valori $p\text{Ag} \geq 6-7$. În prezența unui compus (precipitat sau complex) capabil să fixeze ionii de Ag^+ liberi din soluție la un anumit

Tabel 2

Valorile pAg calculate și valorile măsurate corespunzătoare potențialului electrodului-membrană

Titranțul utilizat	Stadiul titrării (%)	pAg calculat	E (mV) măsurat
$Na_2C_2O_4$	200	4,30	+344
K_2CrO_4	200	4,67	+320
Na_3AsO_3	200	4,73	+320
Na_3PO_4	200	5,70	+264
Na_2SO_3	200	5,86	+264
$K_4[Fe(CN)_6]$	200	9,55	+40
KCN	200	9,92	+20
Na_2S	100	16,30	-330
KCN	400	18,30	-500
Na_2S	150	23,50	-750

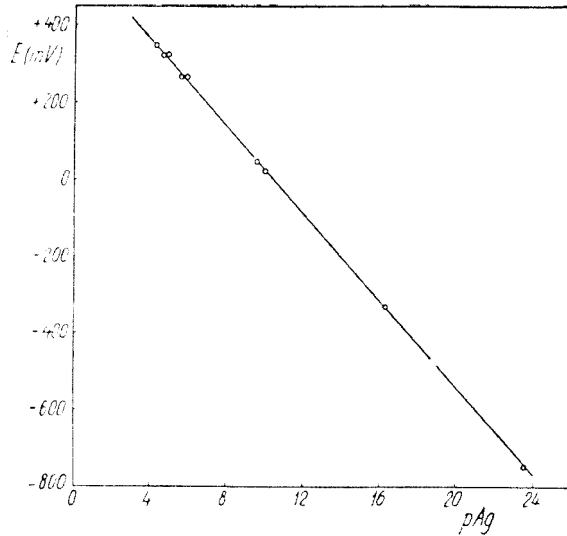


Fig. 6. Funcția de electrod $E-pAg$ obținută folosind cea de a doua metodă de etalonare.

nivel de concentrație, efectul de acumulare nu va mai avea loc, deci electrodul își va menține sensibilitatea (fig. 6).

În concluzie, electrodul-membrană ceramică din Ag_2S poate fi folosit pentru urmărirea activității totale de ioni de Ag^+ pînă la $pAg \cong 7$, iar pentru urmărirea activității de ioni de Ag^+ liber pînă la $pAg = 23,5$.

(Intrat în redacție la 6 noiembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. C. Popescu și V. Ciovirnache, *Talanta*, **19**, 985 (1971).
2. C. Liteanu și I. C. Popescu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **17**, (2), 45 (1972).
3. I. C. Popescu, C. Liteanu și V. Ciovirnache, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 145 (1973).
4. R. A. Durst, in *Ion Selective Electrodes*, R. A. Durst (ed), N.B.S. Special Publication No. 314, Washington, 1969, p. 403.
5. I. C. Popescu și C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 1635 (1972).

ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМИЧЕСКИХ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (VIII)

О пределе детектирования Ag^+ -селективного мембранного электрода из Ag_2S

(Резюме)

Приведено несколько новых экспериментальных результатов, касающихся вопроса предела детектирования Ag^+ -селективного керамического мембранного электрода из Ag_2S . В результате построения электродной функции $E-pAg$, используя стандартные растворы $AgNO_3$ с $J =$ переменный и соответственно с $J = 0,1$ М, следует, что электрод развивает потенциал Нернста в области $pAg_{\text{суммарный}} \in [0-7]$, соответственно $pAg_{\text{суммарный}} \in [1-6]$. Построив однако электродную функцию $E-pAg$ при помощи эталонных растворов, полученных осаждением или комплексообразованием иона Ag^+ , область линейности функции $E-pAg$ расширяется, принимая форму $pAg \in [4,3-23,5]$. Формулируется пояснительное предположение.

CARACTÉRISATION DES ÉLECTRODES-MEMBRANE ION-SÉLECTIVES CÉRAMIQUES (VIII)

Sur la limite de détection de l'électrode membrane de Ag_2S , Ag^+ -sélective

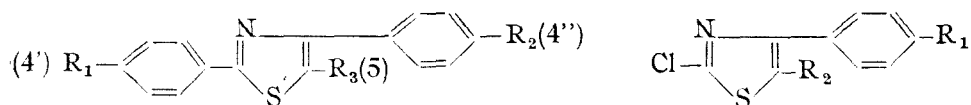
(Résumé)

On expose de quelques nouveaux résultats sur le problème de la limite de détection de l'électrode-membrane céramique de Ag_2S , Ag^+ - sélective. La fonction électrode, $E-pAg$, tracée avec des solutions standard de $AgNO_3$, à force ionique variable et constante ($J = 0,1$ M), est nernstienne dans le domaine $pAg_{\text{total}} \in [0-7]$, respectivement, $pAg_{\text{total}} \in [1-6]$. Mais, utilisant des solutions d'étalonnage obtenues par la précipitation ou par la complexation de l'ion Ag^+ , le domaine linéaire de la fonction électrode $E-pAg$ s'étend, ainsi que $pAg \in [4,3-23,5]$. On donne une hypothèse explicative.

ON THE NITRATION OF 2,4-DIPHENYLTHIAZOLE

ALEXANDRU SILBERG, VALER FĂRCĂȘAN, ADRIANA DONEA and MARIA TOMOAI

Subsequent studies of a part of our group intend to use as starting material some amines of 2,4-diphenylthiazole, which can be prepared conveniently from the corresponding nitro compounds. This prompted us to examine the nitration of 2,4-diphenylthiazole (I) — a possibly favourable way to acquire such nitro derivatives — which has not yet been investigated. Only the action of nitric acid on substituted derivatives of I was reported [1]



I: $R_1 = R_2 = R_3 = H$

II: $R_1 = R_3 = H; R_2 = NO_2$

III: $R_1 = R_2 = NO_2; R_3 = H$

IV: $R_1 = R_2 = R_3 = NO_2$

VII: $R_1 = R_3 = H; R_2 = NH_2$

VIII: $R_1 = R_3 = H; R_2 = NHCOC_6H_5$

V: $R_1 = R_2 = H$

VI: $R_1 = R_2 = NO_2$

By reacting 2,4-diphenylthiazole (I) with a mixture of nitric acid ($d = 1,51$) and concentrated sulfuric acid (I/HNO₃ 1:1) in the conditions described in the experimental section, from the crude product two nitro derivatives were isolated. The more soluble in ethanol is the 2-phenyl-4-(p-nitrophenyl) thiazole (II), as shows the IR spectrum and the mixed melting point with an authentic sample of II [2]. The other one is a dinitro derivative, with the melting point 257–258°, higher than that reported for 2,4-di(p-nitrophenyl) thiazole (III) [1]. For this reason we repeated the synthesis of III according to the reference [1], but we recrystallized the crude product from acetone, not from glacial acetic acid as it has been indicated. Compound III purified by this method melts at 257–258°. The products obtained by the two ways show identical IR spectra.

If an excess of nitric acid was used (I/HNO₃ 1:7.5), from the reaction product three compounds were isolated, namely II, III and a trinitro derivative, which we suppose to be the unknown 2,4-di(p-nitrophenyl)-5-nitrothiazole (IV). This assumption was supported by the fact that by the oxydation of IV with potassium permanganate only 4-nitrobenzoic acid was identified, which points out the absence of two nitro groups on the same benzene ring. A further argument is supplied by the researches of Vernin and Metzger [3] which show that by the nitration of 2-chloro-4-phenylthiazole (V), 2-chloro-4-(p-nitrophenyl)-5-nitrothiazole (VI) was formed.

The above obtained data indicate that the substitution of the three positions of I, which afford the trinitro derivative IV, follows the sequence 4'', 4' and 5.

As can be observed from the details reported in the experimental section, the nitration of 2,4-diphenylthiazole (I) is a suitable method particularly for the preparation of the mononitroderivative (II). Taking into account this fact as the above mentioned aim of some of our subsequent researches, we reduced II with hydrazine hydrate. By this way the amine VII is obtained with good yields. By reacting VII with benzoyl chloride the 2-phenyl-4-(p-benzoylamino-phenyl)thiazole (VIII) was prepared.

The IR and UV spectra of substances II, III, IV, VII and VIII were registered. Further papers will be devoted to the discussion of the spectral data.

Experimental*. Nitration of 2,4-diphenylthiazole (I). 1.2 g (0.00844 mole) 2,4-diphenylthiazole (I) [4] were dissolved in 20 ml concentrated sulfuric acid and cooled at 0°. To the solution a mixture of 0.354 ml (0.00844 mole) nitric acid (d = 1.51) and 10 ml concentrated sulfuric acid was portion-wise added, maintaining the temperature at 0°. Then the mixture was allowed to warm up at room temperature and poured into ice-water. The precipitate was filtered and dried. The crude product was boiled twice with 100 ml ethanol and hot filtered. Thus a solution (A) and an insoluble fraction (B) were obtained.

The solution A was evaporated and the residue (1.9 g) recrystallized several times from ethanol yielding the pure substance (C), yellow crystals, m.p. 138°. The mixed melting point with an authentic sample of 2-phenyl-4-(p-nitrophenyl) thiazole (II) [2] shows no depression. The IR spectra of C and II are identical. λ_{\max} 320 nm (in DMFA). IR: 1600, 1522, 1345, 1110, 855, 753 cm⁻¹.

C₁₅H₁₀N₂O₂S (282.31) Calcd.: N 9.92

Found: N 9.9

The insoluble fraction B (0.4 g) was several times recrystallized from acetone, to afford yellow needles, m.p. 257–258°. The mixed melting point with the 2,4-di(p-nitrophenyl) thiazole (III) prepared as described [1] and recrystallized from acetone, shows no depression. The IR spectra of III prepared by these two ways are identical. λ_{\max} 347.6 nm (in DMFA). IR: 1600, 1520, 1343, 1110, 855, 755, 740 cm⁻¹.

C₁₅H₉N₃O₄S (327.31) Calcd.: N 13.15

Found: N 13.1.

* The melting point are uncorrected. The electronic spectra were recorded on a "SPF-CORD" spectrophotometer. For recording the IR spectra a "UNICAM SP 200 G" spectrophotometer was used; the substances were prepared as KBr pellets (only some of the more intense bands were reported).

2) To a solution of 2 g (0.00844 mole) I in 13 ml concentrated sulfuric acid, a mixture of 2.6 ml (0.0648 mole) nitric acid ($d = 1.51$) and 3.5 ml. concentrated sulfuric acid were portionwise added at room temperature and then heated on a steam-bath for 2 hours. The mixture was poured into ice-water, the precipitate filtered, washed with water and dried. The crude product was boiled twice with 50 ml ethanol and filtered hot. Thus a solution (D) and an insoluble fraction (E) were obtained.

The solution D was evaporated and the residue (0.85 g) recrystallized several times from ethanol yielding yellow crystals of II as demonstrated by the m.p. and IR spectrum.

The insoluble fraction E was twice boiled with 100 ml. acetone and filtered hot: a solution (F) and an insoluble fraction (G) were thus obtained.

The solution F was evaporated and the residue (0.8 g) repeated recrystallized from acetone yielding yellow crystals. The m.p. (257°) and the IR spectrum are identical with those of III prepared in the conditions described above.

The fraction G (1.05 g) was several times recrystallized from glacial acetic acid to afford the trinitro derivative IV, m.p. $274-276^\circ$. λ_{\max} 301.357 nm (in DMFA). IR: 1535, 1335, 1115, 863, 820, 710 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ (372.31) Calcd.: N 15.05
Found: N 14.9

Oxidation of IV. A mixture of 0.3 g. IV, 1.8 g potassium permanganate, 0.15 g sodium hydroxide and 36 ml water was refluxed for 6 hours. After cooling the mixture was filtered and the solution acidified with hydrochloric acid. The white precipitate thus obtained melts at 236° and the mixed melting point with an authentic sample of 4-nitrobenzoic acid shows no depression.

2-Phenyl-4-(p-aminophenyl) triazole (VII). To a solution of 0.5 g II in a mixture of 5 ml ethanol and 2.5 ml DMFA, boiling on a steam-bath 1 ml 80% hydrazine hydrate and a small quantity of nickel (from formiate) were added and the boiling carried on for 2 hours. Then the same quantities of hydrazine hydrate and nickel were added, the boiling continued for 2 hours and filtered hot. To the hot solution warm water was added until a slight opalescence became visible. After cooling the precipitate was filtered. Thus 0.3 g pure white-yellow crystals of VII were obtained. M.p. 147° . The substance can be recrystallized from ethanol. λ_{\max} 283.6 nm (in ethanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ (252.33) Calcd.: C 71.39; H 4.79; N 11.10
Found: C 71.4; H 4.4; N 10.6

2-Phenyl-4-(p-benzoylamino phenyl) thiazole (VIII). 0.1 g VII, 5 ml. anhydrous pyridine and 0.5 ml. benzoyl chloride were heated on a steam-bath for 30 minutes. Then the mixture was poured into a diluted solution of hydrochloric acid. The precipitate (0.5 g) was filtered and recrystallized from glacial acetic acid. White-cream crystals, m.p. 208° . λ_{\max} 223, 302.6 nm (in ethanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (356.43) Calcd.: C 74.13; H 4.55; N 7.86
Found: C 73.7; H 4.9; N 7.8

(Received November 16, 1972)

REFERENCES

1. Al. Silberg, Z. Frenkel, L. Szotyori and E. Stanciu, Rev. Roumaine Chim. **12**, 905 (1967).
2. Y. Okamiya, Nippon Kagaku Zasshi, **86** (3), 315 (1965); Chem. Abstr. **63**, 4123e (1965).
3. G. Vernin and J. Metzger, Bull. Soc. chim. France., **1963**, 2498.
4. L. G. King and F. M. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 367 (1949).

NITRAREA 2,4-DIFENILTIAZOLULUI

(R e z u m a t)

Se cercetează comportarea la nitrare a 2,4-difeniltiazolului (I). Ca produși de reacție se izolează un mono, un di- și un trinitroderivat (II, III respectiv IV). Prin reducere, II este trecut în amina corespunzătoare VII, care prin benzoilare dă compusul VIII.

НИТРИРОВАНИЕ 2,4-ДИФЕНИЛТИАЗОЛА

(Р е з ю м е)

Изучается поведение 2,4-дифенилтиазола (I) при нитрировании. В качестве реакционных продуктов изолируются: моно-, ди- и тринитропроизводные (II, III и IV, соответственно). Путем восстановления II переходит в соответствующий амин VII, образующий посредством бензоилирования соединение VIII.

DETERMINAREA VANADIULUI DIN OȚELURI PRIN METODA CINETICĂ

D. COSTACHE*, S. SASU**

La baza determinărilor cantitative în microanaliză stau măsurătorile efectuate asupra diferitelor proprietăți ale elementelor în urme, cum ar fi proprietățile optice, electrice, magnetice, etc.

În analiza de urme, analistul are la dispoziție cantități foarte mici de substanță. Problema principală a analizei de urme este aceea de a găsi procedee sau metode care să permită determinarea unor cantități foarte mici de component de determinat în prezența unui exces foarte mare de alți componenți.

La aceste tipuri de analize răspund foarte bine metodele cinetice, care se bazează pe măsurarea vitezei de reacție și pe folosirea mărimii ei pentru determinarea concentrațiilor de substanțe.

Se știe că viteza de reacție este influențată de o serie de factori cum ar fi concentrația reactanților, temperatura (și presiunea la reacțiile cu participarea sau apariția gazelor), mediul de reacție (pH-ul soluțiilor, constanta dielectrică, etc.) și catalizatorii. Dacă toți ceilalți factori sînt menținuți constanți în afară de catalizatori, viteza de reacție se va modifica proporțional cu concentrația acestora.

Această dependență ce apare între viteza de reacție și concentrația unor substanțe cu rol catalitic, stă la baza analizelor cinetice. Vanadiul a fost determinat cinetic prin mai multe metode [1—5].

În lucrarea de față se determină cantitativ vanadiul din oțeluri, pe baza reacției de oxidare dintre bromat de potasiu și bordeaux R, în mediu de acid acetic. Studiul cinetico-analitic al acestei reacții a apărut în literatură [6].

Partea experimentală. Am avut la dispoziție trei varietăți de oțeluri aliate pentru scule, R_{p1}, R_{p8}, R_{p4}, analizate inițial după metoda descrisă în STAS 2603—69. Principiul acestei metode este următorul: proba se dizolvă în H₂SO₄, apoi se oxidează cu HNO₃, iar silicea precipitată se îndepărtează prin filtrare. Vanadiul se oxidează selectiv cu KMnO₄, iar excesul de oxidant

* Catedra de Teoria Cinetică a materiei și cinetica chimică. Facultatea de chimie — Universitatea București — B-dul Republicii nr. 13.

** Comitetul de Stat al Planificării — București.

se reduce cu NaNO_2 . Apoi în soluție fosforică se formează complexul galben solubil al vanadiului pentavalent cu wolfram de sodiu, care se fotometrează la 400 nm.

Reactivi. La dizolvarea probei și la determinarea cinetică propriu zisă am folosit următorii reactivi :

- soluție de acid sulfuric 20%
- soluție de bordeaux R preparată prin dizolvarea colorantului în apă, bidistilată obținând o concentrație de $6,05 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.
- soluție de bromat de potasiu de concentrație $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.
- soluție de acid acetic 1:1
- soluție de vanadat de amoniu necesară construirii graficului de etalonare, de concentrație $227 \cdot 10^{-7} \text{ gV/cm}^3$.

Mod de lucru. Am cîntărit la balanța analitică 0,2 gr aliaj, pe care l-am trecut într-un pahar de 400 cm^3 și am adăugat peste el un amestec format din 20 cm^3 soluție acid sulfuric 20% și 5 cm^3 soluție acid acetic 1:1. Soluția se evaporă pînă la încetarea reacției, cînd se pune în libertate o cantitate mare de vapori de anhidridă sulfurică.

După răcire se reia cu apă bidistilată și se trece totul într-un balon cotat de 100 cm^3 , pe care o numim soluție de bază.

Din această soluție se iau 10 cm^3 care sînt trecuți în alt balon de 1000 cm^3 al cărui volum a fost completat cu apă bidistilată pînă la semn. De aici s-au luat probe pentru a analiza vanadiul prin metoda cinetică, iar soluția aceasta o numim soluție de lucru.

Principiul măsurătorii constă pe scurt în următoarele : se formează un amestec din reactivul organic colorat, mediul de reacție (acidul acetic), oxidantul și cantități diferite de catalizator.

Soluția colorată inițial se decolorează pe măsură ce avansează reacția ; decolorarea este mai rapidă în probele cu vanadiu mai mult. Această schimbare de culoare este urmărită spectrofotometric, la spectrofotometrul Pulfrich Zeiss-Jena, la lungimea de undă $\lambda = 496 \text{ nm}$.

S-a ales pentru determinări metoda timpului fixat, care constă în a lăsa reacția să se desfășoare pînă la un moment dat cînd se efectuează măsurătoarea. Timpul la care se fac citirile în acest caz este minutul 12.

Amestecul de reacție este preparat astfel ; în baloane de 25 cm^3 se introduce în ordinea următoare soluțiile de bordeaux R, acid acetic, bromat de potasiu și 0,5 cm^3 sau 1 cm^3 din soluția de lucru. Se aduce la semn cu apă bidistilată. Se pornește cronometrul și se agită bine conținutul

balonului, care este trecut apoi în cuva spectrofotometrului de 2 cm, în cealaltă cuvă se pune apă.

Concentrațiile soluțiilor de oxidant și reducător în cuvă sînt următoarele :

Bordeaux R $2,42 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$
Bromat de potasiu $7,52 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

Graficul de etalonare, construit pe baza rezultatelor obținute cu cantități de vanadiu cuprinse între $4,54 \cdot 10^{-9}$ — $27,24 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^3$, are aspectul din figura 1.

Rezultatele determinărilor obținute prin metoda cinetică la trei categorii de oțeluri pentru scule, sînt date în tabelul I. Comparativ sînt trecute și rezultatele obținute prin metoda descrisă în STAS-ul 2603—69.

Din acest tabel rezultă că metoda cinetică se poate aplica

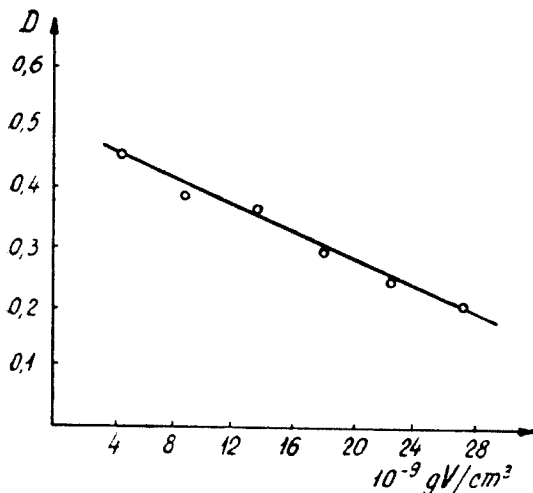


Fig. 1. Variația densității optice în funcție de concentrația catalizatorului (s-au considerat valorile corespunzătoare minutului 12).

Tabel 1

Analiza vanadiului din oțeluri

Nr. crt.	Proba	Nr. cm ³ de sol. de lucru	D	Cant. de V găsită pe grafic g/cm ³ · 10 ⁻⁹	Cant. de V din soluția de lucru g/cm ³ · 10 ⁻⁷	Cant. de V. din oțel %	Cant. de V găsită prin met. STAS %
1	Rp. 1	0,5	0,40	9,20	4,60	2,30	2,27
2		0,5	0,42	7,60	3,80	1,90	
3		0,5	0,41	8,40	4,20	2,10	
4		0,5	0,38	10,80	5,40	2,70	
5		0,5	0,39	10,00	5,00	2,50	
						media 2,30	
1	Rp. 1	1	0,30	18,00	4,50	2,25	2,27
2		1	0,32	16,00	4,00	2,00	
3		1	0,29	18,80	4,70	2,35	
4		1	0,30	18,00	4,50	2,25	
5		1	0,31	17,20	4,30	2,15	
						media 2,20	
1	Rp. 4	0,5	0,39	10,00	5,00	2,50	2,39
2		0,5	0,40	9,20	4,60	2,30	
3		0,5	0,39	10,00	5,00	2,50	
4		0,5	0,41	8,00	4,00	2,00	
5		0,5	0,38	10,80	5,40	2,70	
						media 2,40	
1	Rp. 4	1	0,29	18,80	4,70	2,35	2,39
2		1	0,31	17,20	4,30	2,15	
3		1	0,30	18,00	4,50	2,25	
4		1	0,27	20,40	5,10	2,60	
5		1	0,29	18,80	4,70	2,35	
						media 2,34	
1	Rp. 8	0,5	0,39	10,00	5,00	2,50	2,40
2		0,5	0,40	9,20	4,60	2,30	
3		0,5	0,40	9,20	4,60	2,30	
4		0,5	0,42	7,60	3,80	1,90	
5		0,5	0,38	10,70	5,40	2,70	
						media 2,54	
1	Rp. 8	1	0,28	19,60	4,90	2,45	2,40
1		1	0,29	18,80	4,70	2,35	
3		1	0,28	19,60	4,90	2,45	
4		1	0,27	20,40	6,10	3,05	
5		1	0,30	18,00	4,50	2,25	
						media 2,31	

cu succes la determinarea vanadiului din oțeluri, rezultatele sale aflându-se într-o bună concordanță cu cele obținute prin metoda cu wolfram, acceptată actualmente în standard.

La aceasta trebuie să adăugăm faptul că metoda cinetică, datorită selectivității acțiunii catalitice a vanadiului, nu necesită operații preliminare de separare sau pregătiri suplimentare ale probelor.

Prin metoda cinetică se simplifică mult modul de lucru descris actualmente în STAS evitând oxidarea cu acid fosforic și îndepărtarea silicei care, după cum se știe, este o operație greoaie. Metoda se simplifică și mai mult prin faptul că se renunță la oxidarea vanadiului cu permanganat de potasiu și reducerea acestuia cu azotit și apoi la complexarea vanadiului cu wolframatul de sodiu.

Datorită faptului că la baza noii metode se află o reacție care nu este deranjată decât de ionii de fier și de titan, dacă concentrațiile lor față de concentrația de vanadiu se găsesc într-un raport ce depășește valoarea 100:1(Fe:V) și (Ti:V), nu este necesar să recurgem la o serie întregă de operații preliminare de separare.

(*Intrat în redacție la 13 decembrie 1972*)

BIBLIOGRAFIE

1. A. I. Lazarev, V. I. Lazareva, Zhur. Analit. Khim., **24**, 395 (1969).
2. J. Bogner, O. Jellinek, Mikrochim Acta, **1969**, 318.
3. D. Costache, Rev. Roumaine Chim., **16**, 849 (1971).
4. D. Costache, S. Sasu, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1211 (1971).
5. K. B. Iațimirski, V. E. Kalinina, Zhur. Analit. Khim., **24**, 390 (1969).
6. S. Sasu, D. Costache, Rev. Chim. (București), **23**, 4, 223 (1972).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В СТАЛЯХ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(Резюме)

Изучалось определение ванадия в сталях с использованием каталитического эффекта ванадиевых ионов на реакцию между Бордо R и бромноватокислым калием в среде уксусной кислоты. Результаты сравнены с данными, полученными методом, рекомендуемым румынским ГОСТ.

DETERMINATION OF VANADIUM IN STEELS BY THE KINETIC METHOD

(Summary)

The determination of vanadium in steels using the catalytic effect of vanadium ions on the reaction between Bordeaux R and potassium bromate, in acetic acid solution, is studied. The results are compared to those obtained with the STAS method (Romanian State Standard Method).

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF COBALT AND TITANIUM MIXED OXIDES OBTAINED BY THERMOLYSIS OF MIXED COMPLEXES

C. GH. MACAROVICI and M. STRĂJESCU

In previous publications [1, 2, 3] we described the preparation method of various mixed complexes of the cobalt (III) ammine titanyl-oxalate type, as well as their thermogravimetric and thermodifferential analysis.

After the thermogravimetric and thermodifferential curves were plotted, other thermal decompositions were performed on different samples of mixed complexes at such temperatures for which changes of slope, points of inflexions or thermal effects were observed on their thermoanalytical curves. The samples were maintained at these temperatures for half an hour and then cooled down rapidly ("frozen") at room temperature. The infrared absorption spectra of these samples were investigated.

The spectral measurements were performed as potassium bromide pellets, using an UR-10 Carl Zeiss Jena spectrophotometer.

I.R. spectrophotometry was of great help [2] in the elucidation of these processes which take place in the first period of the thermolysis, namely the decomposition of the proper volatile part of the mixed complexes, i.e. up to 300° – 400° .

The thermal decomposition of the mixed complexes of the cobalt (III) ammine titanyl-oxalate type start with the loss of water and chlorine continuing with the loss of oxalate ions and NH_3 groups of the initial mixed complex. At temperatures between 300° and 400° we find oxides in the systems with a composition corresponding to the coexistence of TiO_2 and Co_3O_4 , in a lattice of mixed oxide with physically retained oxygen.

From X ray diffraction patterns we found that, in all cases of thermal decomposition of the synthesized mixed complexes, mixed oxides of cobalt and titanium with an ilmenite type structure were obtained. This structure appears along with the first system of oxides resulting at temperatures between 300° – 400° and persists till 1000° , although the oxygen content of the mixed oxides decreases to a value corresponding to TiO_2 and CoO , by a monotonous loss which causes no significant changes on the thermal analysis curves.

In the mixed oxides obtained from such complexes the ratio of the constituent oxides, CoO and TiO₂, did not vary more than one unit as compared to the value in the cobalt metatitanate (CoO·TiO₂).

The crystalline structures of these oxides show defects and deviations from the stoichiometry of the mixed oxides with a stable structure, being very weakly organized.

The formation of the mixed oxides at relatively low temperatures (300°–600°) is possibly due to the kinetic conditions, particularly favorable for solid state reactions. The thermal decomposition of the mixed complexes yields a homogeneous mixture of molecular size, of the residual components.

Thus, during the decomposition of the cobalt (III) hexammine titanyl-oxalate, the following oxidic compositions were found:

Table 1
Composition of the mixed oxides obtained by thermolysis of cobalt (III) hexammine titanyl-oxalate

Temperature °C	Composition of oxides
330°	2/3Co ₃ O ₄ · 3TiO ₂ · 5/6O ₂
420°	2/3Co ₃ O ₄ · 3TiO ₂ · 1/3O ₂
490°	2/3Co ₃ O ₄ · 3TiO ₂
540°	2CoO · 3TiO ₂ · 0,2O ₂
750°	2CoO · 3TiO ₂ · 0,04O ₂
1000°	2CoO · 3TiO ₂

The infrared absorption spectra of the oxides with compositions given in Table 1, are reproduced in Fig. 1. Because of the structural features of these oxides, their spectra are broadened in the region 3400–400 cm⁻¹. The large number of cationic vacancies in comparison to the stoichiometry of the cobalt titanates [4] also contributes to this.

In agreement with literature data [5], the i.r. spectrum of CoO is characterized by a symmetrical broad band at 1600 cm⁻¹ and a narrow

band at 650 cm⁻¹. Other authors [6] give an additional frequency at 615cm⁻¹.

For CoO, which we prepared from the cobalt (III) hexammine chloride, we found a narrow and intense band at 650 cm⁻¹, an intense band at 665 cm⁻¹ and other two larger bands with the maxima at 530 and 575 cm⁻¹, respectively; we also found bands at 575 and 665 cm⁻¹ in the spectra of Co₃O₄ (Fig. 1). The spectrum of the latter oxide also contains an intensive band at 470 cm⁻¹ and a broad band with the maximum at 1625 cm⁻¹.

The presence of the the bands at 575 and 665 cm⁻¹ which are specific to Co₃O₄, in the i.r. spectrum of CoO, as shown by us, are due to the property of CoO which is very reactive under the given conditions of preparation; there is a chemisorption of oxygen already at room temperature, reaching a composition which corresponds to Co₃O₄. This explains the above mentioned observation and the discrepancies with the literature data (Table 2).

Table 3 gives the i.r. absorptions for TiO₂ obtained by a thermal decomposition of the titanyl-oxalic acid, in comparison with the literature data [7, 8, 9, 10].

The literature data do not give the i.r. absorption spectra of the cobalt titanates. That is why we had to use spectra given in literature for other

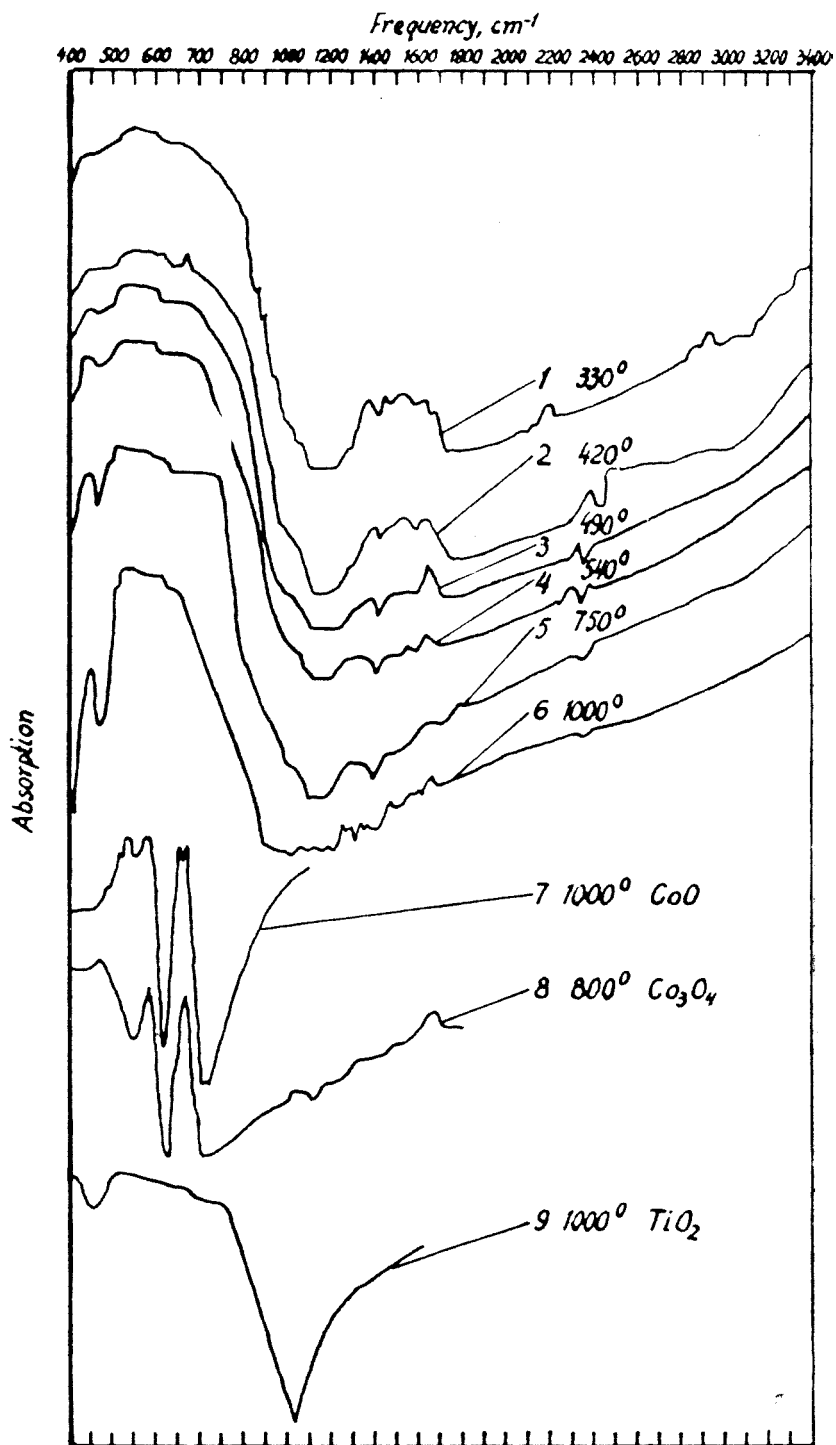


Fig. 1. The i.r. absorption spectra of the mixed oxides obtained by the thermolysis of the cobalt (III) hexammine titanyl-oxalate. (The spectra of TiO₂, Co₃O₄ and CoO obtained from the reactants utilized at the synthesis of the mixed complex are given also for comparison).

Table 2

I. R. vibrational frequencies specific to Co_3O_4 and CoO .

Compound	Frequency, cm^{-1}				References
Co_3O_4 experimental	470 (v.s.-b)	575 (v.s.-n)	665 (v.s.-n)	1625 (v.s.-b.)	—
CoO experimental	530 (v.s.-b.)	650 (v.s.-b.)			—
CoO from literature	615	650		1600	5,6

Note: v.s. = very strong; b = broad; n = narrow.

Table 3

I. R. vibrational frequencies specific to different polymorphous states of TiO_2 and $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Compound	Frequency, cm^{-1}				References
TiO_2 -rutile experimental	400 (v.s.-b.)	510 (v.s.-b.)	650 (sh.)	750 (sh.)	—
TiO_2 -rutile literature	361; 415; 422; 525; 548; 550; 650; 651				7, 8, 9, 10
$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ experimental	500 (v.s.-b.)	750 (sh.)	900 (sh.)	1010 (sh.)	—
$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ literature	358; 460; 544; 550; 650; 657; 730			1420 (w.-b.)	7, 8, 9, 10
$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ amorphous, literature	467; 489; 499; 557; 613; 666; 736; 1635 (OH)				7, 8, 9, 10

Note: v.s. = very strong; b = broad; w = weak; sh. = shoulder.

Table 4

I. R. vibrational frequencies, specific to cobalt and titanium mixed oxides and to other titanates

Compound	Frequency, cm^{-1}				References
$2\text{CoO} \cdot 3\text{TiO}_2^*$	450 (s.-n.)	510 (sh.)	525 (v.s.-b.)	630 (sh.)	650 (sh.)
$3\text{CoO} \cdot 4\text{TiO}_2$	430 (s.-b.)	525 (v.s.-b.)			
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 0,2\text{O}_2$	475 (s.-b.)	550 (s.-b.)			
$3\text{CoO} \cdot 4\text{TiO}_2$	420 (m.-b.)	450 (m.-b.)	550 (s.-b.)	650 (s.-b.)	750 (sh.)
$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 0,2\text{O}_2$	445 (s.-n.)	510 (sh.)	550 (s.-b.)	675 (s.-b.)	760 (sh.)
$\text{CoO} \cdot 2\text{TiO}_2$	425 (s.-n.)	450 (sh.)	515 (v.s.-n.)	665 (m.n.)	750 (sh.)
$\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$	430 (m.-n.)	515 (v.s.-b.)	560 (sh.)	600 (sh.)	760 (m.-n.)
BaTiO_3	178;	183;	340;	495;	510; 546
Na_2TiO_3	445;	666			
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	460;	495;	666		

Note: v.s. = very strong; s = strong; m = medium; b = broad; n = narrow; sh. = shoulder.

* The spectra of the oxides with a high content of oxygen are given in Figure 1.

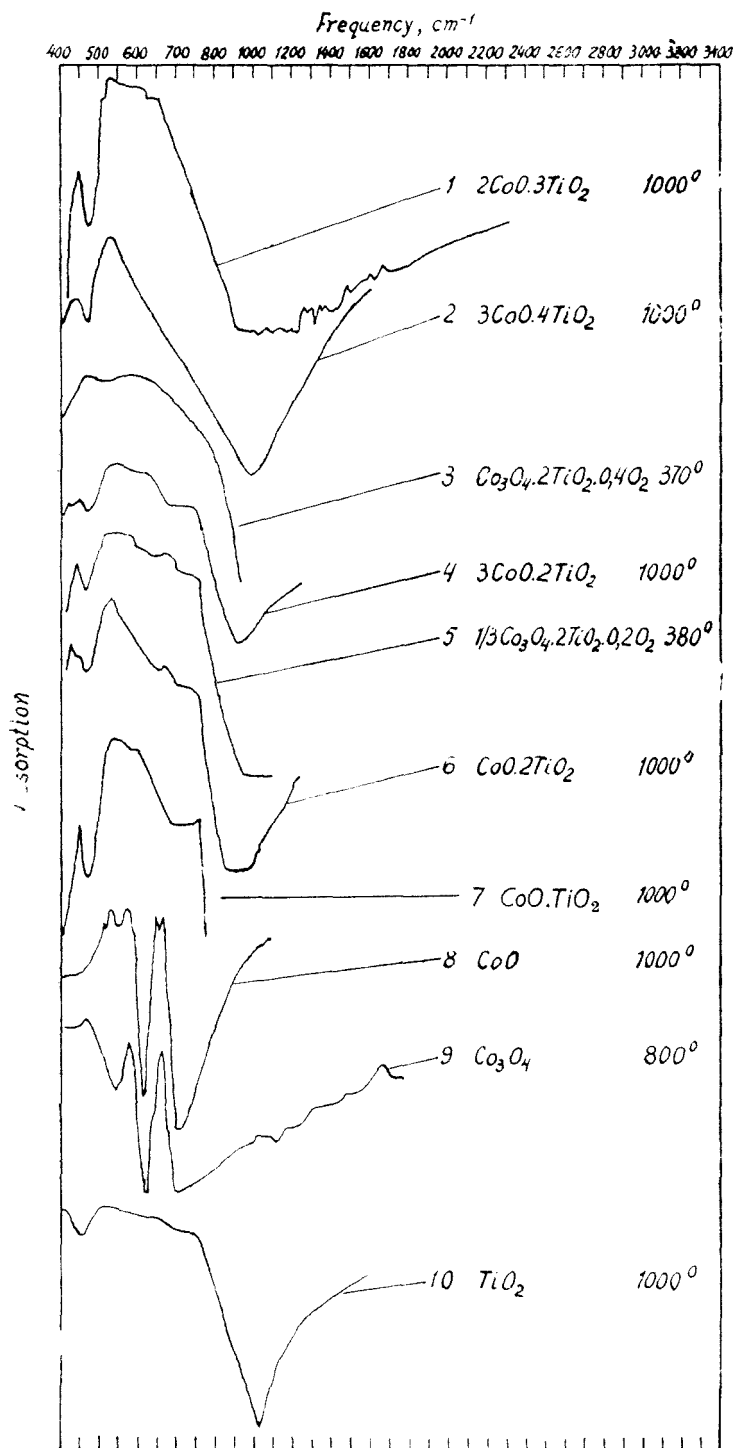


Fig. 2. The i.r. absorption spectra of mixed oxides and of simple cobalt and titanium oxides, obtained by the thermal decomposition of the mixed complexes, respectively of the cobalt (III) hexammine chloride and of the titanyl-oxalic acid. The oxidic compositions and the preparation temperatures are marked on the curves

titanates. Table 4 shows the vibrational frequencies which are specific to titanates along with the frequencies we found for certain mixed oxides of cobalt and titanium. These frequencies were inferred from the i.r. spectra presented in Figure 2.

The monocrystals of BaTiO_3 have absorption bands at 495 and 340 cm^{-1} which are due to the normal vibrations of the TiO_3^- groups [11]. The first band is splitted if phase transitions occur at the change of temperature. In ilmenites the high frequency band, as shown in literature, is broad and less distinct while the low frequency band is a doublet [11]. In the case of the monocrystalline BaTiO_3 [12], the vibrations at 510 and 546 cm^{-1} are associated with the vibration of the TiO_6 octahedron. The vibrations at 183 and 178 cm^{-1} are assigned to the TiO_3^- ion [12].

Generally, the vibrations between 800 and 400 cm^{-1} , in the case of the titanates [13], are specific to the TiO_6 octahedron.

For the sodium titanates [9], $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, an absorption band with maxima at 666 cm^{-1} could be found, the intensity of which diminishes from meta- to trititanate. Na_2TiO_3 gives a flat and broad spectrum with a broad band at about 445 cm^{-1} , which is shifted to 460 cm^{-1} for trititanates. These bands correspond to the vibration of the TiO_6 octahedron. The absorption spectrum of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ shows a band at 495 cm^{-1} which appears also in the spectrum of BaTiO_3 . This band is shifted if modifications of the crystalline symmetry take place, which is common for all sodium titanates.

It is obvious that the absorption bands in the 800 – 400 cm^{-1} region, are due to the vibrations of the TiO_6 octahedron existing in all titanates.

By comparing the i.r. absorption spectra of CoO , Co_3O_4 and TiO_2 , with those of the cobalt and titanium mixed oxides obtained by a thermolysis of the mixed complexes, the formation of the mixed oxides becomes evident. Actually, the mixed oxides are obtained directly, immediately after the thermal decomposition of the initial complexes, i.e. at about 300° – 600° (Fig. 1 and Table 1). In these mixed oxides, the presence of Co_3O_4 shows up very weakly. In the case of the oxides obtained by the thermolysis of cobalt (III) hexammine titanyle oxalate this appears only in the spectra of the samples of 330° and 375° , as indicated by the broad bands at 575 and 665 cm^{-1} . In the case of CoO , the presence of Co_3O_4 can be observed only in the spectrum of the sample of 505° , by the broad band at 530 cm^{-1} .

Simultaneously with the increase of the temperature to 1000° the band at 450 cm^{-1} , which is specific to $2\text{CoO} \cdot 3\text{TiO}_2$, becomes more evident, as well as the intense and broad absorptions in the 1000 – 500 cm^{-1} region, where other specific vibrations of this mixed oxide appear. The fact is valid also for other mixed oxides.

(Received November 17, 1972)

REFERENCES

1. C. Gh. Macarovicu and M. Străjescu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1477 (1968).
2. C. Gh. Macarovicu and M. Străjescu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1601 (1968).
3. M. Străjescu, Anal. Şti. Univ. Tiinşoara, (in press).
4. T. Juda and H. Nozaki, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, 1924 (1967); Chem. Abstr., **68**, 108910 g (1968).
5. A. I. Zvyagin and V. V. Eremenko, Ukr. Fiz. Zh., **10**, 634 (1965).
6. L. Malet and B. Rosen, Bull. soc. roy. sci. Liège, **14**, 382 (1945).
7. S. R. Yoganarsimhan, Indian J. Chem., **1**, 360 (1963).
8. M. Zaharescu, Teză de doctorat, Inst. de chimie Cluj, 1971.
9. A. M. Bobrova, I. G. Zhigun, M. I. Bragina and A. A. Fotiev, Zhur. Prikl. Spektrosk., **8**, 96 (1968).
10. L. C. Afremov and J. T. Vandenberg, Journal of paint technology **38**, 169 (1966).
11. J. T. Last, Phys. Rev., **105**, 1740 (1947).
12. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Horvath, Phys. Rev., **126**, 1710, (1962).
13. P. Turlier and Gh. Eyraud, Compt. rend., **243**, 659 (1956).

SPECTRELE DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU ALE OXIZILOR MICȘTI DE TITAN ȘI COBALT OBTÎNUȚI PRIN TERMOLIZA COMPLEXILOR MICȘTI

(Rezumat)

Se prezintă spectrele de absorbție în i.r. corespunzătoare fazelor intermediare și finale ale descompunerii termice a complexilor micști de tipul cobalt (III) amino titanil-oxalat. Printr-o comparare sistematică a acestor spectre cu cele ale oxizilor constituenți și prin corelare cu datele din literatură, au fost obținute dovezi suplimentare care certifică formarea oxizilor micști.

АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ В ИК ОБЛАСТИ СМЕШАННЫХ ОКИСЕЙ ТИТАНА И КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

(Резюме)

Изучены абсорбционные спектры в ИК области, соответствующие промежуточным и конечным фазам термического разложения смешанных комплексов кобальт (III)-амино-титанил-оксалатного типа. При систематическом сравнении этих спектров со спектрами составных окисей и при соотнесении с литературными данными получены дополнительные доказательства, подтверждающие образование смешанных окисей.

ELECTROOXIDATION OF METHANOL (IV)

Oxidation on Cu-Pd and Cu-Ni-Pd porous anodes

L. ONICIU, E. SCHMIDT, A. SOÓ and I. ALEMAN

This paper is a continuation of the papers published on anodic oxidation of methanol in alkaline media on porous electrodes [1-3].

The effect of the specific surface on the oxidation rate in alkaline media on Cu-Pd (90%) electrodes and the effect of the Ni powder addition to the Cu-Pd powder mixture were investigated.

The electrooxidation was performed in a 6N KOH and 2,5 methanol solution, at 3 various temperatures, using a potentiostatic technique. The anodes, which had a lozenge-form, were obtained by compression with 2000 kgf/cm² of metallic powders having the specific surfaces and granulations indicated in the first, second and third columns of the Table 1. The 4th column of the same table contains the characteristics of the non-compressed and finest metallic powder mixtures; the specific surface was determined by a kinetic method [4].

Figs. 1-3 represent the polarization curves obtained by the oxidation of methanol, on electrodes 1-3 (tab. 1), and in Fig. 4. the polarization curves of the same reaction on non compressed powder (the 4th electrode, Tab. 1), contained in an iron gauze are gi-

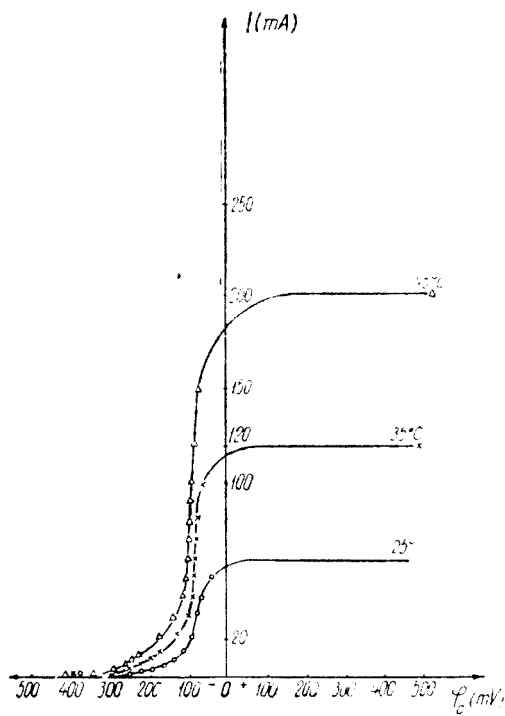


Fig. 1. Electrode 1.

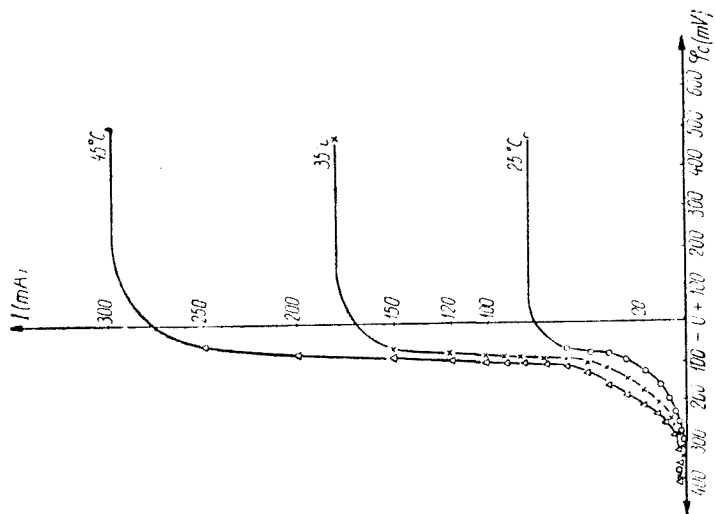


Fig. 3. Electrode 3.

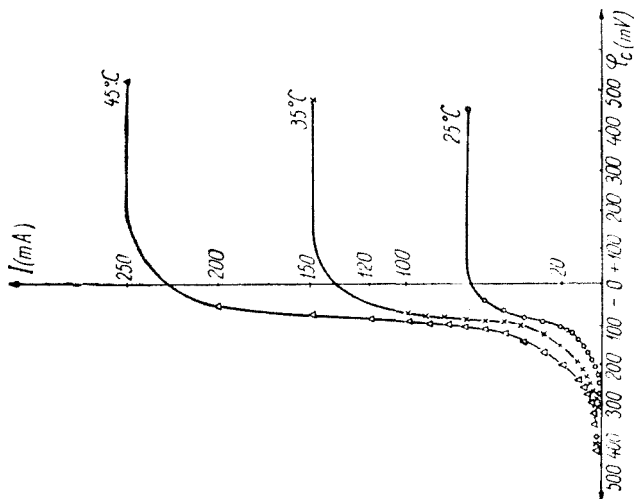


Fig. 2. Electrode 2.

Table 1

No. of electrode	1	2	3	4
Composition	10 % Cu 90% Pd	10% Cu 90% Pd	10% Cu 90% Pd	10% Cu Non 90% Pd com- pressed pow- der
Pressure (kgf/cm ²)	2000	2000	2000	
Particle size (mm)	0.09—0.071	0.071—0.063	0.063	0.063
Actual surface (mm ²)	81.836	82.778	83.249	100
Specific surface (m ² /g)	10	16	21	42
Actual weight (g)	0.4230	0.4294	0.4276	0.42
Compact weight (g)	0.7562	0.7942	0.8146	
Porosity %	44.06	45.93	47.51	
Thickness of the lozenge (mm)	1.6	1.64	1.66	1.7—2.0
Diameter of the lozenge (mm)	7.5	7.5	7.5	10

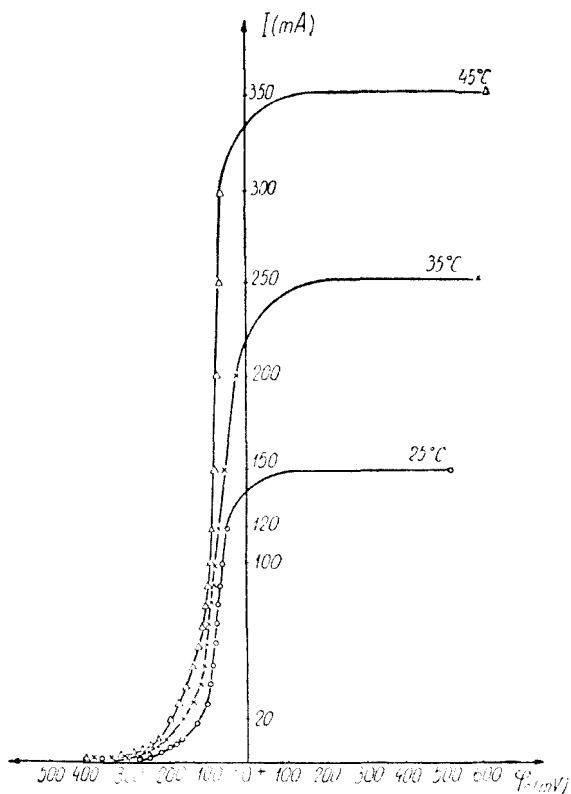


Fig. 4. Electrode 4.

ven. As expected, the limiting currents increase with the specific surface and temperature, the best performances being obtained with the non-compressed metallic powder.

The apparent activation enthalpies of the methanol oxidation were calculated (Table 2); it seems that in the explored potential range the reaction kinetics is controlled by an adsorption step.

Table 2

Potential (mV)	No. of electrodes			
	1	2	3	4
-250	13.020	13.354	10.416	9.318
-225	13.484	13.974	12.852	11.321
-200	13.888	11.734	12.499	11.151
-175	8.311	11.263	12.152	10.623
-150	13.484	12.395	11.284	9.159
-125	13.888	12.022	10.416	9.867

From the ternary mixture the best performances were obtained with the composition 56% Cu, 28% Ni and 16% Pd. With this composition were prepared electrodes having the following thickness: 0,82; 0,49 and 0,26 mm respectively. The corresponding polarization curves are given in Figs. 5-7; the current-potential characteristics of the electrodes having

a thickness less than 0,5 mm are comparable with those of the Cu-Pd (90%) electrodes. (See Figs. 1-3).

In Table 3 are presented the apparent activation enthalpies of the anodic oxidation of methanol on the ternary electrodes.

The results obtained prove the applicability of both Cu-Pd (90%) and Cu-Ni-Pd porous electrodes, having a porosity of about 50% and particle size less than 0,06 mm, for alkaline methanol-air/oxygen fuel cells operating between 25 and 45°C.

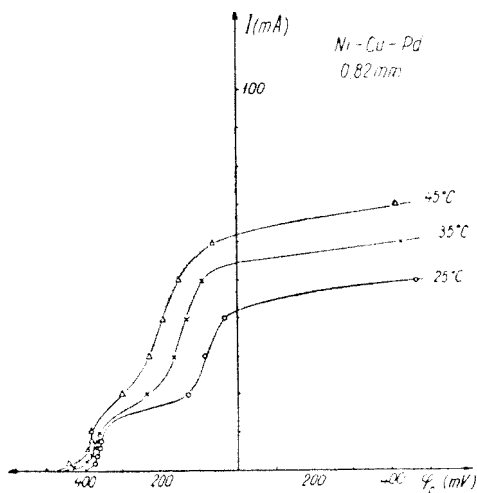


Fig. 5. Electrode 5, thickness 0,82 mm.

(Received November 17, 1972)

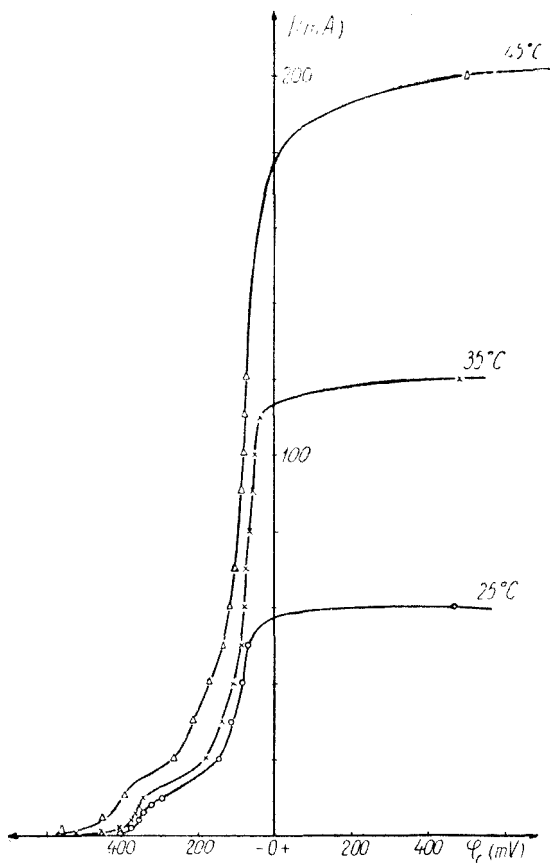


Fig. 6, Electrode 6. thickness 0,49 mm.

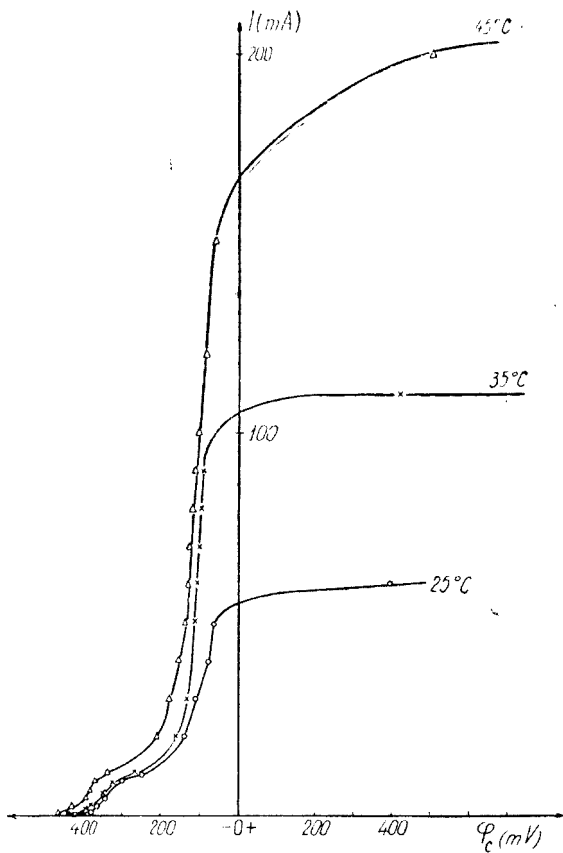


Fig. 7. Electrode. 7, thickness 0,26 mm.

Table 3

Apparent activation enthalpies (kcal/mol)
Ni—Cu—Pd electrodes
 5 (thickness 0,82 mm) 6 (thickness 0,49 mm) 7 (thickness 0,26 mm)

φ_c mV	ΔH^{\ddagger} kcal/mol	φ_c mV	ΔH^{\ddagger} kcal/mol	φ_c mV	ΔH^{\ddagger} kcal/mol
-375	15.5	-375	15.08	-375	13.25
-200	9.14	-200	7.73	-200	6.39
-150	7.31	-150	6.39	-150	5.48

REFERENCES

1. L. Oniciu, A. Soó and E. Schmidt, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **1**, 107, (1969).
2. L. Oniciu, A. Soó, E. Schmidt and L. Liebermann, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **2**, 41, (1969).
3. L. Oniciu and A. Bándi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **2**, 47, (1969).
4. G. Niac, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **1**, 2, (1958).

ELECTROOXIDAREA METANOLULUI (IV)

Oxidarea pe anodi de Cu—Pd și Cu—Ni—Pd

(R e z u m a t)

Se studiază caracteristicile curent-potențial la electrooxidarea metanolului pe electrozi poroși de Cu—Pd și Cu—Ni—Pd, de diverse porozități și grosimi. Se calculează entalpiile de activare aparente ale procesului de oxidare.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА (IV)

Окисление на анодах Cu—Pd и Cu—Ni—Pd

(Р е з ю м е)

Изучается соотношение тока и потенциала при электроокислении метанола на пористых электродах Cu—Pd и Cu—Ni—Pd различной пористости и толщины. Вычисляются кажущиеся энthalпии активации окислительного процесса.

LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS D'ACIDE LACTIQUE-AZOTATE D'ALUMINIUM

EMIL CHIFU et IOSIF ALBU

L'étude des systèmes polycomposants relève — dans certains cas — l'existence des valeurs extrêmes de la tension superficielle en fonction de la composition. Ces valeurs extrêmes — des minima et des maxima auxquels s'ajoutent aussi des points d'inflexion à tangente horizontale — provoquées par diverses causes, peuvent être fondées du point de vue thermodynamique [1].

Habituellement, les valeurs extrêmes de la tension superficielle, qui apparaissent aux certains rapports molaires des constituants du système, ont été attribuées à la formation de nouveaux composés (complexes, associés moléculaires); on a mis en évidence expérimentalement surtout des minima de tension superficielle ou interfaciale [2], mais on a prétendu aussi l'existence des maxima [3].

Dans un travail antérieur [4] nous avons examiné, du point de vue mentionné, le cas des solutions aqueuses d'acide mandélique-aluminium (III).

Nous présentons, dans ce travail-ci, des données expérimentales concernant la tension superficielle des solutions aqueuses d'acide lactique-azotate d'aluminium. L'intérêt présenté par ce système consiste dans les réactions avec formation de complexes auxquelles il peut donner lieu. Mais, les données de la littérature sont partiellement contradictoires quant aux complexes alumino-lactiques. Ainsi, tandis que A. B. Sen et Subadh N. Kapoor [5] soutiennent, en se basant sur des mesures conductométriques et potentiométriques, l'existence des complexes acide lactique-aluminium (III) en rapports de combinaison 3:1 et 2:1, A. K. Rai, R. K. Mehrotra et R. C. Mehrotra [6], en opérant en milieu anhydre, trouvent, à côté des complexes mentionnés plus haut, le complexe 1:1. I. V. Pyatnitskii et L. L. Kolomiets [7], en utilisant la méthode spectrophotométrique, présentent des données qui relèvent seulement les complexes 2:1 et 1:1. Par la méthode interférométrique, T. Goina et Lucia Bocaniciu [8] mettent en évidence un seul complexe, celui en rapport molaire 1:1.

Partie expérimentale. On a utilisé des réactifs à pureté adéquate : de l'acide lactique optiquement inactif Merck-Darmstadt et de l'azotate d'aluminium Serva-Heidelberg (pureté analytique). Les solutions ont été préparées dans de l'eau doublement distillée.

La tension superficielle des solutions a été mesurée par la méthode de la pression maximum dans la boule de gaz, à l'aide d'un manomètre incliné, avec une erreur de $\pm 0,07$ dyn/cm, à la température de $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ$. La pression dans la boule de gaz a été assurée avec un courant d'azote. Pendant les mesures, on a pris des précautions afin d'éviter la contamination de la surface des solutions avec des gaz étrangers.

Pour décider sur les valeurs extrêmes de la tension superficielle dans le système ternaire eau-acide lactique-azotate d'aluminium, on a vérifié expérimentalement, au préalable, les isothermes tension superficielle-concentration dans les systèmes binaires eau-acide lactique et eau-azotate d'aluminium, avec les réactifs indiqués plus haut.

L'isotherme tension superficielle-concentration pour les solutions aqueuses d'acide lactique a un aspect normal, propre à une substance tensioactive (superficiellement active) en eau. L'isotherme des solutions d'azotate d'aluminium aussi ne manifeste pas d'anomalies dans le domaine de concentrations utilisé pour le système ternaire.

L'absence des valeurs extrêmes, ou des anomalies, dans la tension superficielle des systèmes binaires étant ainsi vérifiée, nous avons effectué les mesures de tension superficielle au système ternaire eau-acide lactique-azotate d'aluminium. Les résultats de nos mesures sont portés dans les diagrammes 1-4.

Dans le cas des mesures représentées sur la fig. 1, en partant d'une solution aqueuse d'acide lactique à concentration donnée — par exemple, 0,7 M pour la courbe (1) etc. — on a ajouté successivement des volumes d'une solution aqueuse d'azotate d'aluminium ayant la même molarité. On a mesuré ensuite, après chaque addition d'azotate, la tension superficielle (σ dyn/cm) de la solution.

Les points sur les figures 3 et 4 représentent des mesures de tension superficielle faites sur des échantillons individuels, dont les concentrations en azotate d'aluminium étaient identiques et celles en acide lactique étaient variables.

Toutes les courbes représentées sur les figures 1-4 sont des isothermes déterminées à 25°C .

Discussion des résultats expérimentaux. Dans la fig. 1 nous présentons trois exemples de courbes tension superficielle-composition pour le système ternaire eau-acide lactique-azotate d'aluminium. Elles se réfèrent à des mélanges isomolaires acide lactique + azotate d'aluminium à concentration totale 0,7 M (courbe 1), 0,8 M (courbe 2) et 1 M (courbe 3). Dans le diagramme sur la fig. 1, l'axe des concentrations est unique pour l'azotate d'aluminium; pour l'acide lactique, chaque courbe a sa propre axe des concentrations.

On peut observer que les courbes sur la fig. 1 présentent — dans le domaine de concentrations examiné — chacune trois minima. En effectuant des mesures sur les mélanges isomolaires 0,3 M, 0,4 M, 0,5 M et 0,6 M, nous avons chaque fois retrouvé les trois minima (les courbes correspondantes ne sont pas figurées dans les diagrammes).

Le tableau 1 contient les concentrations en acide lactique et azotate d'aluminium correspondant aux divers mélanges isomolaires, aussi bien que les rapports molaires r , acide lactique/azotate d'aluminium où apparaissent les minima. Il est bien visible que, dans tous les cas, les minima se retrouvent aux mêmes rapports molaires, sensiblement égaux à 3, 2 et 1.

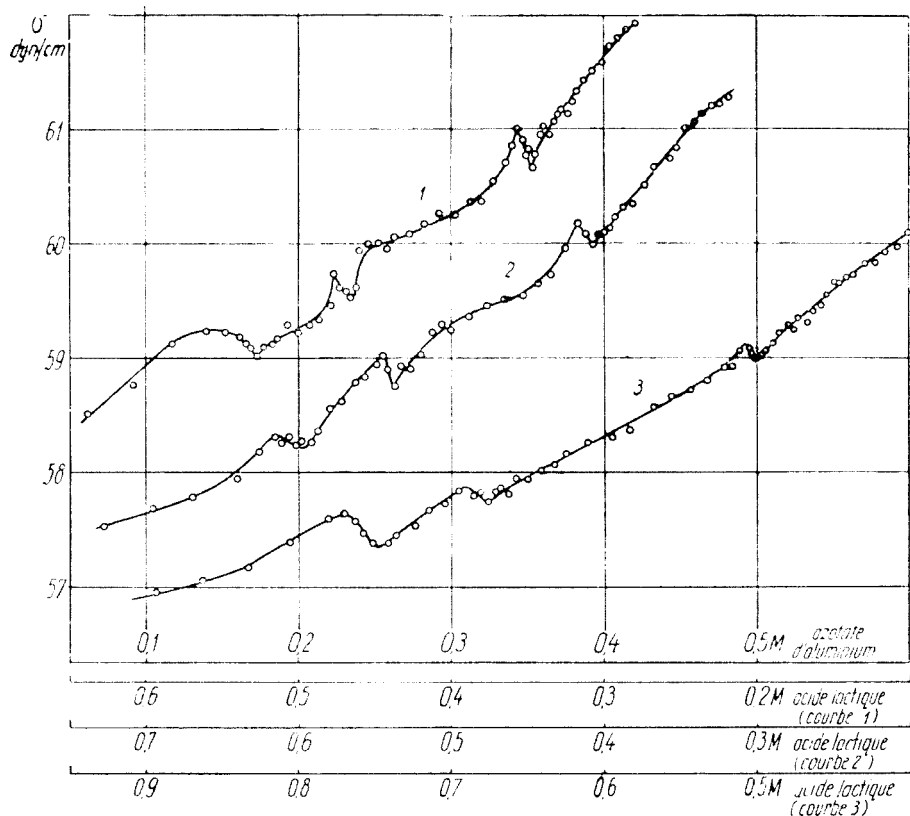


Fig. 1. Courbes tension superficielle (σ) — composition (M) au système eau-acide lactique-azotate d'aluminium, mélanges isomolaires [acide lactique] + [azotate d'aluminium]: 0,7 M (courbe 1); 0,8 M (courbe 2); 1 M (courbe 3).

Nous trouvons significatif, en ce qui concerne la réproductibilité des résultats, le déplacement des minima sur la fig. 1 vers des valeurs de plus en plus grandes de la concentration en aluminium (III) en passant de la courbe (1) à la courbe (3). Cependant les minima se maintiennent aux mêmes rapports molaires ν , indépendamment du domaine des concentrations ou de celui des valeurs de la tension superficielle dans lequel on a effectué les mesures (voir tableau 1). Ce fait se relève aussi de la fig. 2, dans laquelle on a transposé, cette fois en coordonnées tension superficielle (σ) — rapport molaire (ν), les courbes de la fig. 1.

Dans une seconde série de mesures, la concentration en azotate d'aluminium a été maintenue constante, en variant seulement celle de l'acide lactique. La fig. 3 rend les résultats obtenus quand la concentration constante en azotate d'aluminium était 0,01 M et celle de l'acide lactique variait dans

Les concentrations et les rapports molaires acide lactique/azotate *Tableau 1*
d'aluminium où apparaissent les minima de tension superficielle, pour divers mélanges isomolaires

Concentration du mélange isomolaire M	Concentration de l'acide lactique M	Concentration de l'azotate d'aluminium M	Rapport molaire acide lactique/azotate d'aluminium r
0,3	0,229	0,071	3,23
	0,203	0,097	2,09
	0,151	0,149	1,01
0,4	0,300	0,100	3,00
	0,270	0,130	2,07
	0,203	0,197	1,03
0,5	0,384	0,116	3,30
	0,335	0,165	2,03
	0,252	0,248	1,01
0,6	0,440	0,160	2,75
	0,396	0,204	1,94
	0,285	0,315	0,91
0,7	0,526	0,174	3,02
	0,466	0,234	1,99
	0,348	0,352	0,99
0,8	0,597	0,203	2,94
	0,537	0,263	2,04
	0,408	0,392	1,04
1,0	0,748	0,252	2,97
	0,676	0,324	2,09
	0,500	0,500	1,00

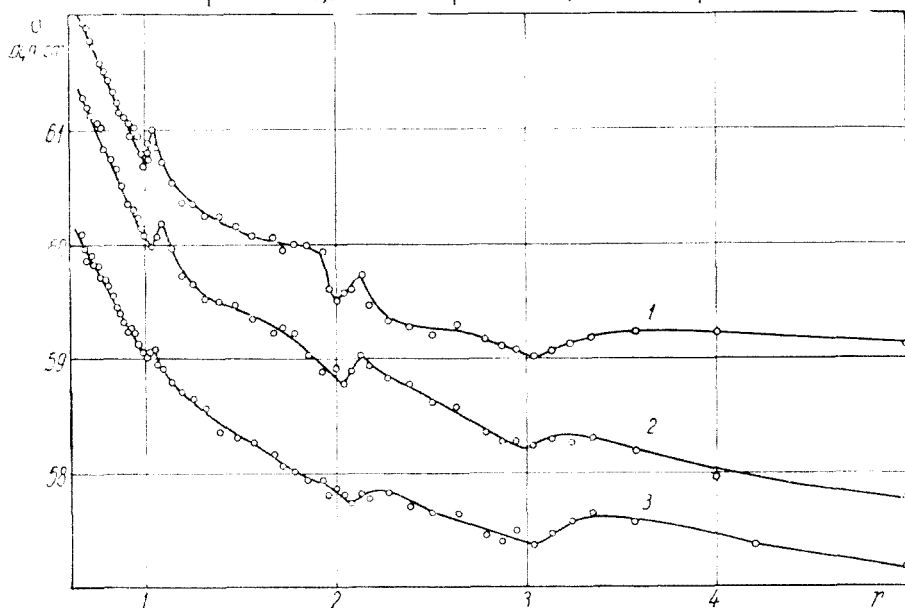


Fig. 2. Courbes tension superficielle (σ) — rapport molaire (r) acide lactique/azotate d'aluminium, mélanges izomolaires [acide lactique] + [azotate d'aluminium]; 0,7 M (courbe 1); 0,8 M (courbe 2); 1 M (courbe 3).

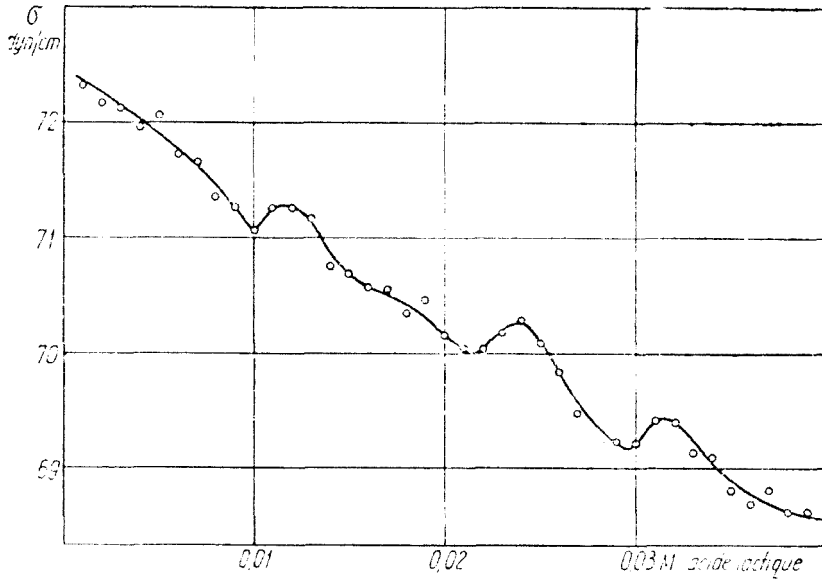


Fig. 3. Variation de la tension superficielle de la solution aqueuse en fonction de la concentration de l'acide lactique, en présence de l'azotate d'aluminium à concentration constante 0,01 M.

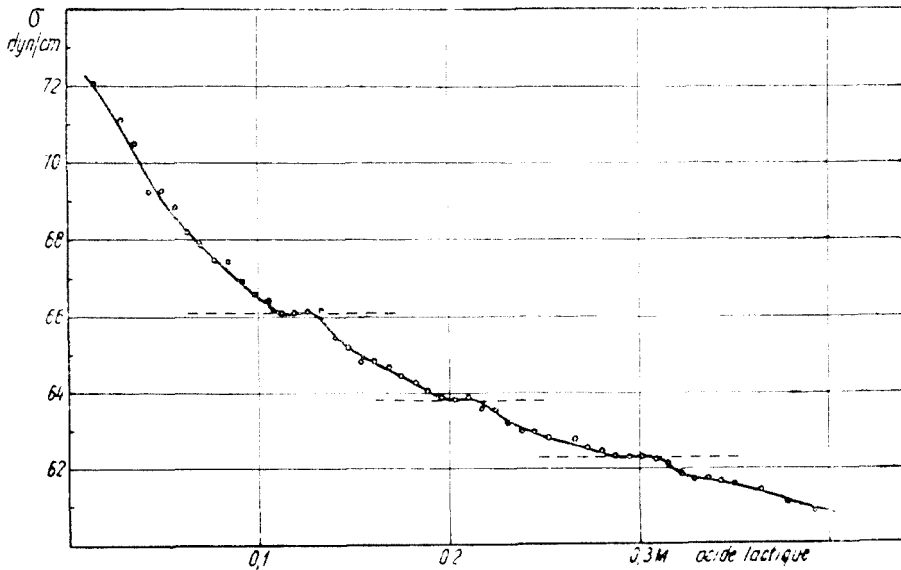


Fig. 4. Variation de la tension superficielle de la solution aqueuse en fonction de la concentration de l'acide lactique, en présence de l'azotate d'aluminium à concentration constante 0,1 M.

l'intervalle 0,00—0,04 M. De façon similaire (fig. 4) on a expérimenté des solutions d'azotate d'aluminium 0,1 M contenant de l'acide lactique jusqu'au 0,4 M.

Les figures 3 et 4 représentent des courbes isothermes tension superficielle-concentration dont l'allure générale est typique pour une substance tensioactive dans de l'eau, comme en est l'acide lactique. Mais ces courbes contiennent aussi trois minima (fig. 3) respectivement trois points d'inflexion à tangente horizontale (fig. 4) dont la cause doit être cherchée dans l'interaction de l'acide lactique avec l'aluminium (III). D'autre part, on voit bien que les minima et les points d'inflexion apparaissent aux mêmes rapports molaires γ acide lactique/azotate d'aluminium, pratiquement égaux à 3, 2, et 1, que dans les situations antérieures représentées sur les figures 1—2 et dans le tableau 1.

On doit souligner que, du point de vue théorique, les points d'inflexion à tangente horizontale peuvent être englobés dans la catégorie des extréma aussi bien que les minima, parce que, dans toutes les deux situations, la dérivée première de la tension superficielle en rapport avec la composition est nulle [1]. Le système que nous avons examiné nous a permis la vérification expérimentale de la transformation des minima dans des points d'inflexion à tangente horizontale, quand le domaine des concentrations change.

En conclusion, les trois valeurs extrêmes (des minima ou des points d'inflexion à tangente horizontale), dans les courbes isothermes tension superficielle-composition du système examiné expérimentalement, plaideraient pour l'existence de trois complexes alumino-lactiques aux rapports de combinaison acide lactique/aluminium (III) égaux à 3:1, 2:1 et 1:1.

(Manuscrit reçu le 17 novembre 1972)

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans et D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, London, Longmans, Green 1966, p. 96—132.
2. E. Ferroni, G. Gabrielli et M. Ciarfuglia, *Ricerca sci.*, **25**, 539 (1955); E. Ferroni et G. Gabrielli, *Ann. Chim. (Ital.)*, **45**, 715 (1955); E. Ferroni et G. Gabrielli, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1258 (1956); E. Ferroni, G. Gabrielli et E. Barbolani di Montauto, *Ann. Chim. (Ital.)*, **46**, 459 (1956); N. Gagnoli, *Ann. Chim. (Ital.)*, **48**, 839 (1958); **48**, 1122 (1958); G. Gabrielli, M. Marzocchi et S. Bartolini, *Ann. Chim. (Ital.)*, **51**, 71 (1961); E. Chifu et G. Gabrielli, *Gazz. chim. Ital.*, **98**, 1213 (1968); G. Gabrielli et M. Puggelli, *J. Colloid and Interface Sci.*, **33**, 484 (1970).
3. H. J. Kazi et C. M. Desai, *Current Sci.*, **22**, 15 (1953); *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 287; 290; 421; 423; 424; 426 (1953); **31**, 163; 165; 633; 638; 640 (1954); **32**, 63 (1955); H. A. Heintz et D. N. Hume, *J. Phys. Chem.*, **61**, 462 (1957).
4. E. Chifu, I. Albu et M. L. Huszár, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **16**, (2), 15 (1971).
5. A. B. Sen et Subadh N. Kapoor, *J. Pract. Chem.*, **22**, (5—6), 314 (1963).
6. A. K. Rai, R. K. Mehrotra et R. C. Mehrotra, *J. prakt. Chem.*, **20**, 105 (1963).
7. I. V. Pyatnitskii et L. L. Kolomiets, *Ukr. Khim. Zh.*, **35**, (10), 1019 (1969); **38**, (1), 88 (1972).
8. T. Goina et L. Bocaniciu, *Rev. Med. (Tirgu-Mureş)*, **15**, (1), 9 (1969).

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE ACID
LACTIC-AZOTAT DE ALUMINIU

(R e z u m a t)

Se prezintă date experimentale privind tensiunea superficială a soluțiilor apoase de acid lactic-azotat de aluminiu. Tensiunea superficială a sistemului examinat manifestă — în domeniul de concentrații cercetat — minime sau puncte de inflexiune la o tangentă orizontală la rapoartele molare acid lactic/azotat de aluminiu sensibil egale cu 3:1, 2:1 și 1:1. Aceste fapte ar pleda pentru existența a trei complecși alumino-lactici în rapoartele de combinare specificate.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ-НИТРАТА
АЛЮМИНИЯ

(Р е з ю м е)

Приводятся экспериментальные данные о поверхностном натяжении водных растворов молочной кислоты-нитрата алюминия. Поверхностное натяжение рассматриваемой системы имеет — в исследуемой области концентраций — минимумы или точки перегиба с нулевым наклоном при практически одинаковых молярных отношениях молочная кислота/нитрат алюминия: 3:1, 2:1 и 1:1. Авторы считают, что эти факты подтверждают наличие алюмо-молочнокислых комплексов в указанных отношениях комбинирования.

STUDIUL POTENȚIOMETRIC AL POLIACIDULUI ACRILIC ÎN AMESTEC DE SOLVENȚI (APĂ-ETANOL)

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

Odată cu recunoașterea importanței teoretice și practice a problemei conformației polielectroliților în soluție a apărut un număr mare de lucrări privind titrarea potențiomtrică a poliacizilor acrilic (PAA) în apă [1-6]. Majoritatea cercetărilor constată că, spre deosebire de poliacidul metacrilic, la PAA nu apare în cursul titrării nici o transformare conformațională. Diferența esențială între comportamentul poliacizilor și acizilor carboxilici obișnuiți se rezumă la faptul că tăria ultimilor practic nu depinde de gradul de neutralizare α în timp ce aceea a primilor scade treptat pe măsură ce sarcina electrică a catenelor macromoleculare crește. Pentru ilustrare se redau valorile $pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_a$ pentru PAA și acid acetic, conform datelor din literatură [7]. Astfel se pare că pentru soluțiile apoase de PAA se verifică relația lui K a t c h a l s k y și G i l l i s [8] (regăsită și de H a r r i s și R i c e [9]) pentru dependența disocierii polielectroliților de travaliul electric $\Phi_\alpha = \frac{\partial \Delta F}{\partial v}$ ce trebuie cheltuit pentru a mări cu o unitate sarcina electrică a unui mol de catene care poartă deja v sarcini,

$$pK_a = pK_0 + 0,43 \Phi_\alpha$$

K_0 fiind o constantă de ionizare, „intrinsecă” independentă de α și de tăria ionică. Această verificare dovedește totodată absența schimbărilor de conformație în cursul titrării. Cum în literatură nu există studii potențiomtrice a poliacizilor în amestec de solvenți, scopul prezentei lucrări a fost microtitrarea potențiomtrică a PAA în amestecuri apă-ÉtOH.

Tehnica experimentală. S-au preparat soluții de concentrație identică în apă bidistilată

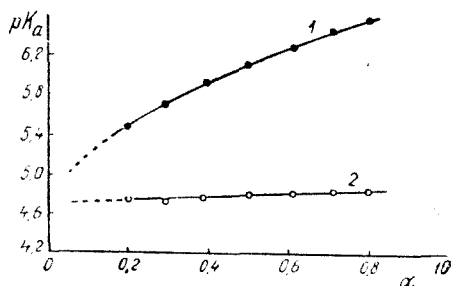


Fig. 1. Variația cu α a valorilor pK_a aparente (pK_a) pentru PAA (1) și acidul acetic (2), ambele în soluție apoasă 0,01 N.

* Rezultatele au fost comunicate la a III-a Conferință Republicană de Chimie Fizică, București 1972.

și alcool etilic 96%. Ele au fost păstrate în flacoane de polietilenă pentru a evita contaminarea cu ioni de sodiu din sticlă. Prin amestecarea soluției apoase și alcoolice s-au obținut soluții de concentrație constantă ($1,11 \cdot 10^{-2}$ N) în PAA și raportul dorit de apă-alcool. Neutralizarea s-a făcut cu KOH solvit în amestec apă-alcool de aceeași compoziție ca solventul polimerului. În felul acesta s-a păstrat constantă compoziția solventului în tot cursul titrării. Concentrația soluției alcaline s-a ales astfel încât pentru neutralizarea totală volumul adăugat să nu depășească 10% din volumul soluției inițiale.

Titrația s-a efectuat la 25°C în atmosferă de gaz metan. Pentru reducerea modificării concentrației polimerului prin evaporarea solventului, s-a folosit gaz metan saturat cu vapori de solvent, iar după barbotare orificiul de evacuare s-a închis. Adăusul de KOH s-a făcut din seringă de masă plastică cu ajutorul unui micrometru și corespundea variației gradului de neutralizare cu 0,02. F.e.m. s-a măsurat cu pH-metru MV-11 (în prealabil etalonat) folosind ca electrod indicator un electrod de sticlă și drept electrod de referință un electrod de calomel. Pentru stabilirea potențialului de echilibru s-a așteptat 10–15 minute la începutul titrării și 25–30 spre sfârșit.

Rezultate și discuții. Curbele de titrare potențimetrică ale PAA de concentrație constantă în mediu ce conține cei doi solvenți în proporții diferite sînt redată în figura 2.

Se vede că alura curbelor de titrare în solvenți bogați în apă (pînă la 52,2% g EtOH) păstrează alura celei în apă pură, în timp ce curbele de titrare pentru soluții bogate în alcool prezintă două trepte. Aceasta sugerează prezența a două feluri de grupări carboxilice, fiecare caracterizată printr-o constantă de disociere, adică un pK . Interpretarea curbelor este însă mai complicată, întrucît fiind vorba de polielectroliți, pentru ambele forme constanta de disociere poate varia cu α . De asemenea, potențialul chimic al tuturor speciilor solvite diferă față de cel în soluții apoase de diluție infinită, atît în urma așa numitelor efecte de concentrație (sare) cît și a celor de

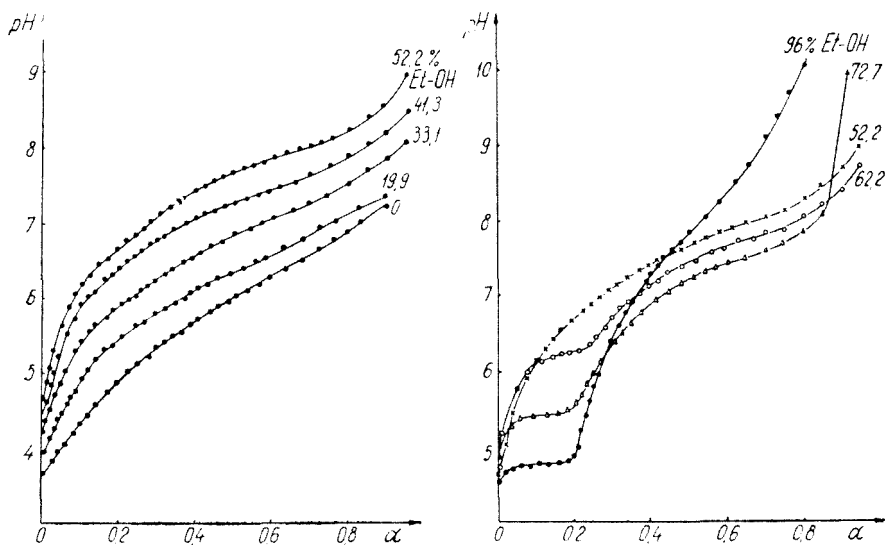


Fig. 2. Curbele pH- α pentru PAA $1,11 \cdot 10^{-2}$ N în amestecuri apă — EtOH. Cifrele de pe curbă indică conținutul de EtOH în procente de greutate.

mediu [10]. Deoarece toate curbele noastre se referă la concentrații de poliacid acrilic identice, este evident că efectul de concentrație este neglijabil. Diferențele dintre curbe pot fi cauzate de efectul de mediu și de schimbările conformaționale survenite în structura anionului macromolecular.

Admițând că $pH + \log \frac{1-\alpha}{\alpha} = pK_a$ și la amestecuri de solvenți este o măsură aproximativă a tăriei acidului, figura 3 redă variația acesteia cu gradul de neutralizare pentru aceleași sisteme.

După cum se vede, îmbogățirea solventului în etanol are efectul scontat asupra curbelor de titrare doar în domeniul de compoziție I (0–52,2 % g etanol). Aici se păstrează alura curbelor găsite pentru soluții apoase, unica influență a îmbogățirii soluției în etanol fiind deplasarea lor în sensul așteptat, adică către pH , respectiv pK_a mai mari. La fiecare soluție în parte pK_a crește continuu cu gradul de neutralizare începând cu $\alpha \approx 0,02-0,06$. Cercetările noastre orientative arată că în acest interval de α și numărul limită de viscozitate crește continuu.

Dimpotrivă, în domeniul de compoziții II, cu conținut de 72,7–96% g EtOH, atât concentrația etanolului cât și α influențează tăria acidului într-un sens ce contrazice așteptările, respectiv comportamentul în primul domeniu. Astfel în acest domeniu creșterea concentrației alcoolului deplasează curbele către pH , respectiv pK_a mai mic. Excepție face doar soluția de 96% etanol, unde în urma concentrației mici a apei, probabil, se schimbă

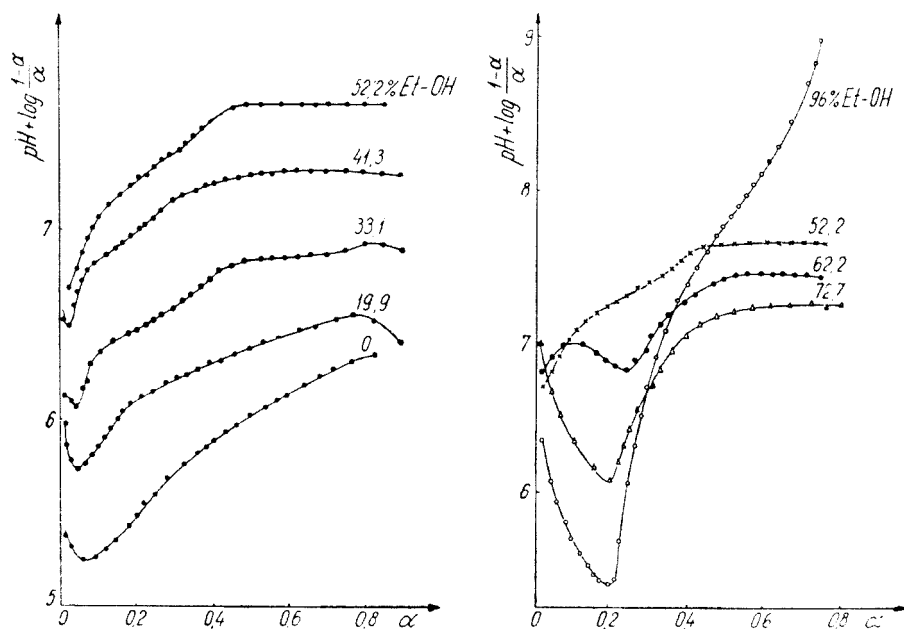


Fig. 3. Variația valorilor pK_a cu gradul de neutralizare pentru PAA în amestecuri de apă-EtOH.

însuși mecanismul reacției de disociere. Dacă pînă la concentrația de 73% etanol putem admite că pK_a este o caracteristică a tăriei acidului, atunci rezultatele obținute indică pentru acest domeniu că PAA este un acid cu atît mai tare cu cît solventul este mai sărac în apă și mai bogat în alcool. Pentru o compoziție de solvent dată pK_a scade mult cu α pînă la $\alpha \approx 0,2$ după care crește brusc din nou. Este interesant de amintit că în al doilea domeniu se inversează și comportamentul viscozimetrie. Aici viscozitatea η a soluțiilor scade la început brusc (pînă la $\alpha = 0,2$) apoi lin cu α .

La o soluție de compoziție intermediară (62,2% g EtOH) s-a putut surprinde tranziția între cele două comportamente diferite. La grade de neutralizare mici ($\alpha < 0,1$) pK_a și η cresc cu α ca și la soluțiile din primul domeniu, în timp ce la grade de neutralizare mai mari pK_a trece printr-un minim iar η scade cu α , analog cu soluțiile din domeniul bogat în alcool.

Deși explicația acestor comportamente interesante mai necesită studii suplimentare, din rezultatele obținute pînă în prezent se poate presupune că :

— în soluții bogate în apă există catene de PAA care se îndreaptă și devin acizi mai slabi în cursul neutralizării ;

— în amestecuri de solvenți bogăți în etanol catenele de PAA se înghemuiesc și devin acizi mai tari pe măsură ce α crește începînd de la $\alpha \approx 0,2$;

— în soluții de compoziții intermediare îndreptarea catenei este urmată de înghemuire începînd de la $\alpha = 0,1$, ceea ce pare să reprezinte o transformare conformațională nouă și dificil de explicat. Existența ei este sprijinită însă de datele noastre viscozimetrice și turbidimetrice.

În afară de problema transformărilor conformaționale, din datele obținute se mai pot face cîteva constatări interesante. Astfel se observă că începînd de la concentrația de alcool de 33%, creșterea valorii pK_a cu gradul de neutralizare încetează aproximativ la $\alpha = 0,5$. După această valoare curbele $pK_a - \alpha$ continuă prin cîte un palier orizontal, ceea ce ar putea însemna că la $\alpha > 0,5$ interacțiunile electrostatice nu mai modifică travaliul de disociere, tăria acidului nu mai scade pe măsură ce gradul de neutralizare crește. Soluția de

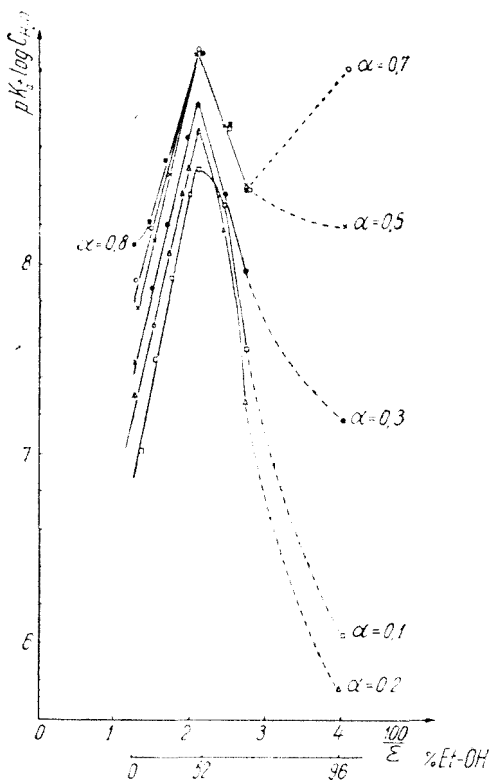


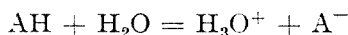
Fig. 4. Influența compoziției solventului asupra tăriei PAA la diferite grade de neutralizare.

96% alcool formează și în această privință o excepție. S-ar putea ca în acest solvent pK_a să nu mai fie o măsură a tăriei acidului, cel puțin la grade de neutralizare mari.

Figura 4 ilustrează influența compoziției solventului asupra acidității PAA la grade de neutralizare constante. Drept caracteristică a compoziției solventului s-a ales pe abscisă valoarea inversă a constantei dielectrice, pentru a scoate în evidență abaterile efectului de mediu dela liniaritatea prevăzută de teoria electrostatică a lui Born. Totodată pe ordonată în locul valorilor pK_a au fost trecute valorile $pK_a = pK_a + \log c_{H_2O}$, întrucît fiind vorba de solvenți în care activitatea apei nu este constantă, trebuie să ne referim la constantele de disociere care nu înglobează activitatea apei, adică la

$$K = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{AH} \cdot a_{H_2O}} = \frac{K}{a_{H_2O}}$$

Cu alte cuvinte se presupune că în soluții sub 73% EtOH reacția de disociere rămîne



dar se ține cont de modificarea activității apei. (Eroarea survenită prin ignorarea abaterilor de la idealitate a amestecurilor apă-EtOH este de sub 0,1%). Punctele referitoare la soluția 96% au fost legate prin linii întrerupte, întrucît pentru aceasta presupunerile făcute reprezintă probabil o aproximare prea grosolană. Se vede că presupunerile teoriei electrostatice se verifică pînă la 52% EtOH. Abaterile care apar la soluții mai bogate în EtOH nu seamănă cu cele întîlnite la acizii mic moleculari, întrucît aici nu este vorba de o creștere neliniară ci de schimbarea sensului variației. Peste 52% etanol tăria acidului crește monoton, pK_a scade cu micșorarea constantei dielectrice. Această influență neașteptată a îmbogățirii solventului în alcool este deosebit de accentuată la grade de neutralizare mici. Astfel la $\alpha = 0,1-0,2$ tăria acidului în apă și amestec bogat în alcool este apropiată deși pentru compoziții intermediare K_a este mai mică cu aproape două ordine de mărime.

La efectuarea măsurătorilor experimentale a contribuit și absolventul Cindea Alexandru.

(Intrat în redacție la 18 noiembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. R. Arnold, J. Colloid Sci., **12**, 549 (1957).
2. M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo, J. Phys. Chem., **69**, 4005 (1965).
3. A. R. Mathieson, Mc. Laren, J. Polymer Sci., **3**, 2555 (1965).
4. G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrioglio, Ricerca Sci., 482 (1966).
5. J. Eliassaf, A. Silberberg, J. Polymer Sci., **41**, 33 (1959).
6. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, J. Phys. Chem., **59**, 34, (1955).
7. R. W. Armstrong, U. P. Strauss, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1969, vol. 10, p. 823.

8. A. Katchalsky, J. Gillis, *Rec. Trav. chim.*, **68**, 879 (1949).
 9. S. A. Rice, M. Nagasawa, H. Morawetz, *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press London and New-York, 1961.
 10. E. J. King, *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press, 1965, p. 248.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (ПАК) В СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ (ВОДА-ЭТАНОЛ)

(Резюме)

Потенциометрическое исследование ПАК в воде, EtOH и в их смесях показывает, что в первой области состава (0—52% EtOH) единственное влияние обогащения растворителя спиртом состоит в сдвиге кривых титрования в ожидаемом направлении, к повышенным значениям pK_a . Однако, как и в водных растворах, значения pK_a и вязкость монотонно возрастают со степенью нейтрализации (начиная с $\alpha \sim 0,05$).

Во второй области (73—96% EtOH) обогащение растворителя спиртом смещает кривые титрования к меньшим значениям pK_a . С другой стороны, для каждого раствора этой области, с возрастанием степени нейтрализации значения pK_a имеют резко выраженный минимум, в то время как вязкость монотонно снижается.

У промежуточного состава растворителя (62,2% EtOH) наблюдался переход между двумя противоположными поведением. Этот раствор ведет себя до $\alpha = 0,1$ так же как и растворы первой области, а при $\alpha > 0,1$ — аналогично растворам второй области.

Из полученных результатов следует также, что кислотность ПАК снижается с обогащением растворителя спиртом только до 52%, после чего, параллельно снижению диэлектрической постоянной, константа кислотности возрастает. Этот рост особенно выражен при малых степенях нейтрализации.

Полученные авторами результаты указывают на неожиданный переход от асимметрических строений с менее плотной структурой (при малом α) к более компактным клубкам (при большом α). Несмотря на то, что данный переход подтвержден полученными вискозиметрическими и турбидиметрическими данными, его доказание и объяснение требуют дополнительных исследований.

POTENTIOMETRIC STUDY OF POLYACRYLIC ACID IN WATER-ETHANOL MIXTURES

(Summary)

A potentiometric study of PAA in water, EtOH and their mixtures was carried out. It was found that in the first composition range (0—52 w% EtOH) the only influence of increasing EtOH content is the expected displacement of titration curves towards higher pK_a values. But as in the case of aqueous solutions, both pK_a and viscosity show a monotonous increase with the degree of neutralization (starting from $\alpha \sim 0,05$).

In the second range (73—96 w% EtOH) the increase of EtOH concentration displaces the curves towards smaller pK_a values. On the other hand, for each solution in this range, pK_a presents a very pronounced minimum with increasing α while viscosity monotonously diminishes.

For an intermediate solvent composition (62,2 w% EtOH) a transition was observed between the two opposite behaviours. Up to $\alpha = 0,1$ this solution behaves as the ones of the first range, while at higher α it behaves analogously to the solutions in the second range.

These results suggest an unexpected transition from an asymmetrical swollen conformation (at low α) to more compact coils (at high α). The definite proof and explanation of such a transition needs further investigations, although the obtained viscosimetric and turbidity data are in agreement with it.

THE INFLUENCE OF INDICATING ELECTRODE PRETREATMENT ON POTENTIOMETRIC TITRATION PARAMETERS (VI) BRIGHT PALLADIUM PRETREATED ELECTRODE IN POTENTIOMETRIC TITRATION OF VO_3^- WITH Fe^{2+} AND OF Ce^{4+} WITH $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

IOVANCA HAIDUC, SUSANA CRIȘAN and G. LITEANU

Introduction. The potential distribution at the metal-metal oxide-solution interface was used by G ö h r and L a n g e [1] to show that the decrease of the potential between the metal-metal oxide and metal oxide-Helmholtz layer can be neglected only for the metal oxides of high conductivity and at potentials at which the oxide composition is constant.

The so-called "noble" metals can be oxidized [2], when used as electrodes in potentiometry or voltammetry, exhibit metal-metal oxide and metal oxide-solution interfaces. Since these oxides (PtO_2 , Au_2O_3 , PdO , etc) are not good electric conductors [3] their behavior should be taken into account in the study of the electrode processes.

In a previous work [4] the behavior of the bright palladium electrode in the potentiometric titration of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ with Fe^{2+} was investigated. It was assumed there that with a preanodized palladium electrode the end of the titration is indicated by means of an auxiliary redox system in heterogeneous phase (PdO_2/Pd) [4]. The auxiliary redox system is formed during the anodization of the electrode at $E > 0,85$ V. This type of indication results in an improvement of the precision in the potentiometric titration.

To explore further the effects of the pretreatment upon the behavior of the electrode in the titrations we have investigated the potentiometric titrations of VO_3^- with Fe^{2+} and of Ce^{4+} with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Experimental. The electrode used was a palladium wire 1 cm long and having a diameter $\varnothing = 0,5$ mm. The electrode was subjected to potentiostatic pretreatment, both anodical and cathodical by using the Radelkis R OH 102 Polarograph as source of constant potential. The anodic pretreatment was done in 1 N H_2SO_4 at 1.5 V, 1.2 V, 2.25 V and 2.50 V (SHE), and in 0.1 N VO_3^- at 1.5 V, 1.7 V, 2.0 V and 2.25 V. The solutions containing the VO_3^- , Ce^{4+} and Fe^{2+} ions were prepared in 1 N H_2SO_4 with doubly distilled water.

The potential-time curves ($E-t$) as well as the direct titration curves ($E-V$) and derivative titration curves ($dE/dV-V$) were recorded with the same polarograph, by using an automated buret with a low rate of 3 ml/min. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) but the potentials given in this paper have been recalculated in respect with a normal hydrogen electrode (NHE) in the same solution.

Results and discussion. *The titration of VO_3^- with Fe^{2+} .* This titration was done in acidic medium (12 N H_2SO_4) [6]. It was necessary to study the conditions of the electrode pretreatment, in order to avoid the decomposition

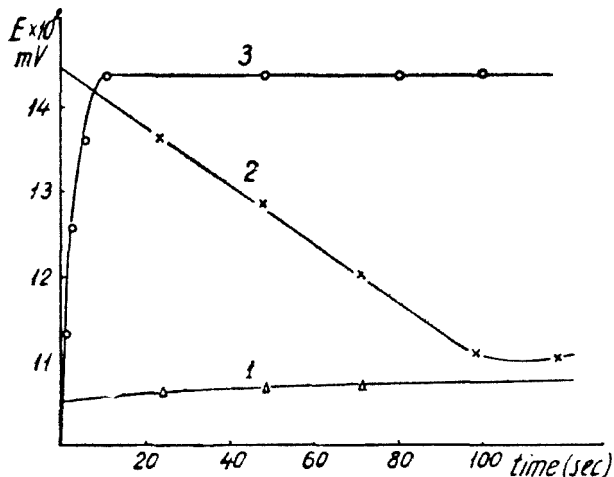


Fig. 1. The potential-time variation of a palladium electrode introduced into 0.1 M NH_4VO_3 . 1. untreated; 2. preanodized 5 min. at 2.0 V in 1 N H_2SO_4 ; 3. preanodized 15 min. at 2.0 V in 1 N H_2SO_4 .

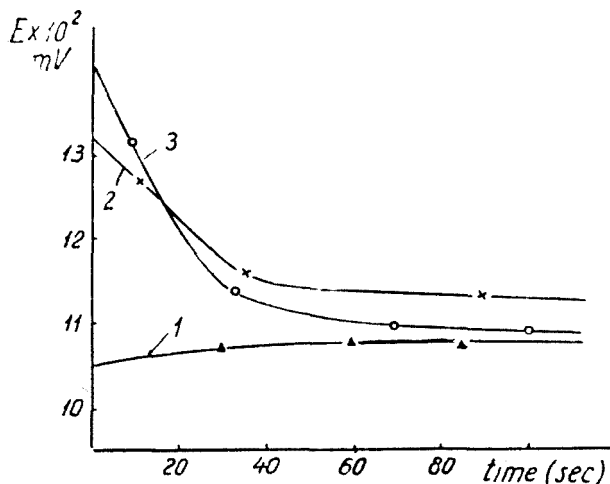


Fig. 2. The potential-time variation of a palladium electrode introduced into 0.1 M NH_4VO_3 . 1. untreated; 2. preanodized 15 sec. at 2.0 V in 1 M NH_4VO_3 ; 3. preanodized 30 sec. at 2.0 V in 1 M NH_4VO_3 .

of the PdO_2 formed on the surface, in the solution used. Therefore, the electrode was pretreated in 1 N H_2SO_4 solution or in 0.1 N NH_4VO_3 solution at various potentials and for different durations and then were introduced in the solution to be titrated followed by recording the potential-time ($E-t$). In fig. 1. the $E-t$ curves are given for an untreated electrode (curve 1) and for a preanodized electrode treated for 5 min. at 2.0 V in H_2SO_4 (curve 2), and for 15 min. at 2.0 V (curve 3). The potential value of ca 1400 mV shows the presence of the Pd/ PdO_2 system, but this oxide is unstable and decomposes within 90–100 sec (fig. 1, curve 2).

Since an automated titration requires 2–3 min (under our working conditions) we attempted the preanodization of the electrode in the solution of an oxidizing reagent, namely 0.1 N VO_3^- . The $E-t$ curves are given in fig. 2.

The electrode potential again decreases from values higher than 1400 mV to 1050 mV (the potential of the untreated electrode in the

same solution) within 80–90 seconds, after a 30 sec. anodization (fig. 2, curve 3).

Titration of 0.1 M NH_4VO_3 with 0.1 M FeSO_4 . Untreated palladium electrode. Fig. 3 shows the titration curves of 0.1 M NH_4VO_3 with 0.1 M FeSO_4 , obtained with an untreated platinum electrode (fig. 3 curve 1) and with an untreated palladium electrode (fig. 3, curve 2). The variation of the palladium electrode potential around the end point ($\Delta E \pm 1\%$) (which is connected to the precision of the potentiometric titration) is only ca. 200 mV.

Preanodized palladium electrode. The palladium electrode, preanodized in 1 N H_2SO_4 solution, gives the titration curves shown in fig. 4. The potential variation around the equivalence point ($\Delta E \pm 1\%$) is 450 mV (Fig. 4, curve 3). Therefore, the titration is more precise with this electrode than with an untreated electrode. When the anodic pretreatment was done in 0.1 N VO_3^- , the titration curves shown in fig. 5 were obtained.

The indication of the end point in the titration is given by the Pd/PdO₂ systems, which works as an auxiliary redox system. The increase in the titration precision is due to the fact that the normal potential of the titrated system (V(V)/V(III)) is less positive than the normal potential of the auxiliary redox system. The derivative titration curves for both the untreated electrode and preanodized electrode are given in fig. 6. It is obvious that the value of $(dE/dV)_V$ is larger for the anodized electrode (fig. 6,

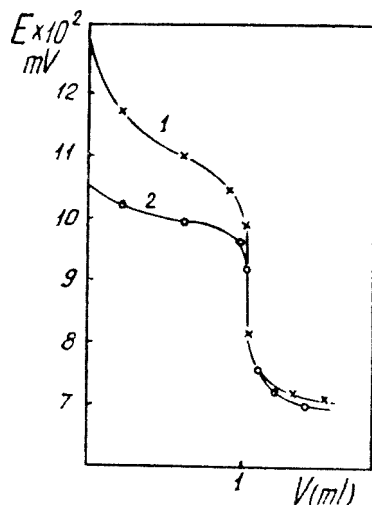


Fig. 3. Potentiometric titration of 0.1 M VO_3^- with 0.1 M Fe^{2+} . 1. untreated platinum electrode; 2. untreated palladium electrode.

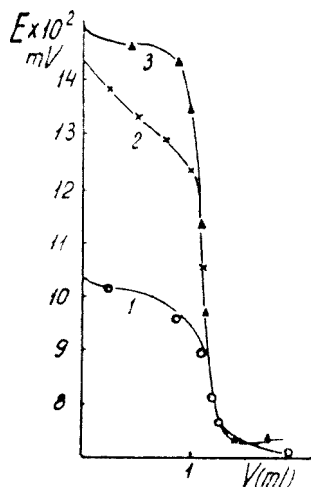


Fig. 4. Potentiometric titration of 0.1 M VO with 0.1 M Fe^{2+} . 1. palladium untreated electrode; 2. palladium preanodized 5 min. at 1.5 V in 1 N H_2SO_4 ; 3. palladium preanodized 15 min. at 1.75 V in 1 N H_2SO_4 .

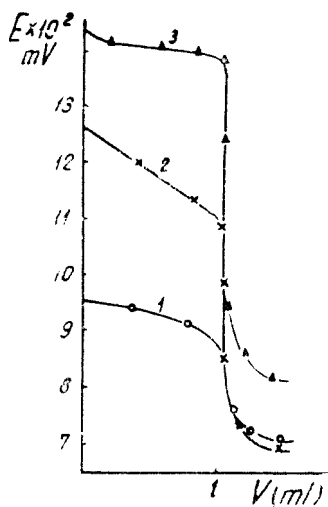


Fig. 5. Potentiometric titration of 0.1 M VO_3^- with 0.1 M Fe^{2+} . 1. palladium untreated electrode; 2. palladium preanodized 5 min. at 2.0 V in 0.1 M VO_3^- ; 3. palladium preanodized 15 min. at 2.0 V in 0.1 M VO_3^- .

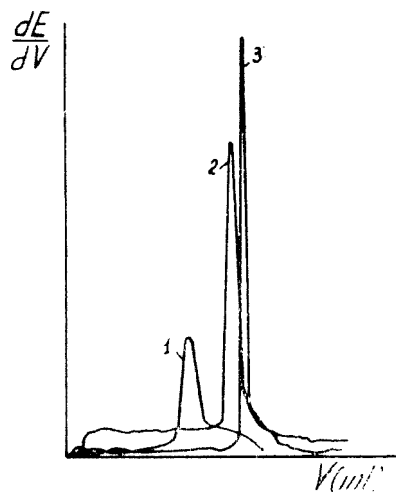


Fig. 6. Derivative potentiometric titration of 0.1 M VO_3^- with 0.1 M Fe^{2+} . 1. palladium untreated electrode; 2. palladium preanodized 5 min. at 1.75 V in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; 3. palladium preanodized 15 min. at 1.75 V in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

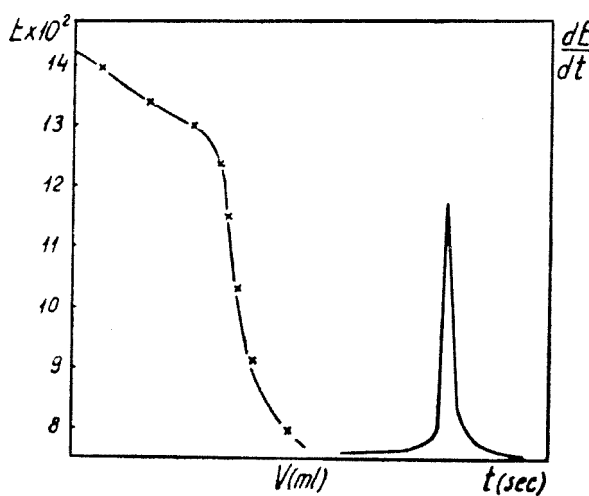


Fig. 7. Potentiometric titration of 0.1 M VO_3^- with 0.1 M Fe^{2+} with palladium electrode ignited for 2 min. at 900°C .

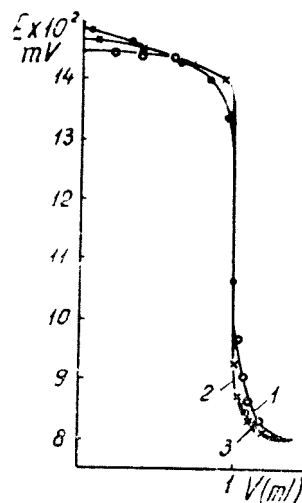


Fig. 8. Potentiometric titration of 0.1 M Ce^{4+} with $0.1 \text{ M [Fe(CN)}_6]^{4-}$. 1. palladium untreated electrode; 2. palladium preanodized for 5 min. at 2.25 V in 0.1 M Ce^{4+} ; 3. palladium preanodized for 10 min. at 2.25 V in 0.1 M Ce^{4+} .

curve 3). The shift on the figure is intentional in order to show more clearly the differences in the values of the derivative at the inflexion point.

Ignited palladium electrode. There are several papers (e.g. [5, 7, 8]) describing the use of ignition for the reactivation of the electrode. Since the ignited in an oxidizing flame results in the formation of an oxide on the electrode surface, this will behave in the titration as an auxiliary redox system. The E—V curve and the derivative curve thus obtained are shown in fig. 7.

The potential variation around the equivalence point ($\Delta E_{\pm 1\%}$) is ca. 400 mV and confirms this interpretation.

Titration of 0.1 M Ce⁴⁺ with 0.1 M [Fe(CN)₆]⁴⁻. The titration curves of 0.1 M Ce⁴⁺ with an 0.1 M [Fe(CN)₆]⁴⁻ solution, obtained with palladium electrodes in various states are given in fig. 8.

As shown by the derivative curves, the preanodization does not bring about great changes in the shape of the titration curves. This is probably due to the magnitude of normal redox potential of the Ce(IV)/Ce(III) system, which is comparable to that of the auxiliary redox system (Pd/PdO₂). After more drastic anodizations (duration 10 min, E = 2.00 V) the shift of the inflexion volume occurs, because of the reaction between the surface PdO₃ with Fe²⁺.

(Received November 17, 1972)

REFERENCES

1. M. Göhr and E. Lange, *Z. Elektrochem.*, **63**, 673 (1958).
2. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker Inc., New-York, 1969, p. 187.
3. J. P. Hoare, *Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 6, 1967, p. 268.
4. I. Haiduc, Ph. D. thesis, Cluj 1971.
5. C. Liteanu and I. Haiduc, *Talanta*, **19**, 1009 (1972).
6. V. S. Sirokomsii and L. J. Antropov, *Zav. lab.*, **9**, 818 (1940).
7. A. Damjanovic and V. Brusic, *J. Electroanalyt. Chem.*, **15**, 29 (1967).
8. L. Kékedy and F. Makkay, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **13**(2), 95 (1969); **14**, (1), 129 (1970).

INFLUENȚA PRETRATAMENTULUI ELECTRODULUI INDICATOR ASUPRA PARAMETRILOR TITRĂRII POTENȚIOMETRICE (VI)

Electrodul de paladiu luciu pretratată în titrarea potențimetrică a VO₃⁻ cu Fe²⁺ și a Ce⁴⁺ cu [Fe(CN)₆]⁴⁻

(Rezumat)

Lucrarea cuprinde datele privind titrarea potențimetrică a VO₃⁻ cu Fe²⁺ și a Ce⁴⁺ cu [Fe(CN)₆]⁴⁻ urmărind mersul titrării cu electrod indicator de paladiu luciu pretratată. Datele experimentale sînt în concordanță cu mecanismul de indicare al sfîrșitului titrării cu sistem redox auxiliar (PdO₂/Pd) în faza heterogenă (suprafața electrodului) propus anterior pentru titrarea

potențiometrică redox a sistemului VO_3^- cu Fe^{3+} și a Ce^{4+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Electroful de paladiu anodizat se poate folosi ca electrod indicator în titrarea potențiometrică a oxidanților al căror potențial normal este sub valoarea potențialului sistemului PdO_2/Pd (1,47 V). La sisteme redox cu potențial normal mai mare (exemplu $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) anodizarea nu este avantajoasă.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (VI)

Предварительно обработанный гладкий палладиевый электрод в потенциометрическом титровании $\text{VO}_3^-/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

(Резюме)

Авторы привели результаты потенциометрического титрования $\text{VO}_3^-/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ прослеживая ход титрования с предварительно обработанным гладким индикаторным палладиевым электродом. Экспериментальные данные согласуются с механизмом указания конца титрования с вспомогательной редокс-системой (PdO_2/Pd) в гетерогенной фазе (поверхность электрода), ранее предложенным для редоксного потенциометрического титрования системы $\text{VO}_3^-/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Ce}^{4+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Анодизированный палладиевый электрод может быть использован в качестве индикаторного электрода в потенциометрическом титровании окислителей, нормальный потенциал которых стоит ниже значения потенциала системы PdO_2/Pd (1,47В). У редокс-систем с большим нормальным потенциалом (напр. $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) анодизация невыгодна.

OBȚINEREA TETRACLORURII DE TITAN DIN CONCENTRATUL ILMENITIC SEPARAT DIN PRODUSE DETRITICE DE DACIT

CONST. GH. MACAROVICI, EUGENIA PERȚE și EMILIA MOȚIU

În ultimii ani, titanul a dobândit o importanță economică deosebită, datorită utilizării lui ca adaus în diferite oțeluri, cărora, pe lângă faptul că le mărește rezistența, le conferă duritate și elasticitate. În metalurgie aliajele titanului sînt mult întrebunțate ca materiale rezistente la coroziune.

Materia primă pentru prepararea titanului metalic este ilmenita sau rutilul. Procedul des întîlnit pentru obținerea lui este clorurarea minereului respectiv la tetraclorură și reducerea ulterioară a tetraclorurii de titan la titan metalic. Clorurarea ilmenitei poate fi realizată în două feluri:

— printr-un proces cu o singură fază, în care fierul și titanul se clorurează simultan.

— printr-un proces cu două faze, în care are loc o clorurare selectivă a fierului, urmată de clorurarea titanului.

Materia primă utilizată de noi este o ilmenită indigenă cu compoziția chimică cuprinsă în tabelul 1.

Esența primului procedeu, folosit și de noi, constă în tratarea concentratului ilmenitic în prezența cărbunelui, la temperatură ridicată, cu clor gazos. Tetraclorura de titan, care se volatilizează la $136,4^{\circ}$, se captează în dispozitive de condensare, iar clorurile cu punct de fierbere mai ridicat (ex. FeCl_3 , p.f. 319°) rămîn într-un vas de colectare sub formă de cristale solide.

Pentru desfășurarea clorurării cu cele mai bune rezultate, concentratul se brichetează în prezența unui liant, cu un agent reducător, care în mod obișnuit este pulbere de cărbune (mangal, negru de fum sau cocs de cărbune). Dintre toți cărbunii experimentați, mangalul are capacitatea de reacție

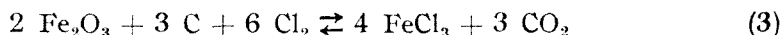
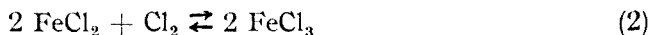
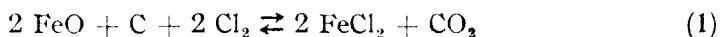
Tabel 1

Compoziția chimică a ilmenitei

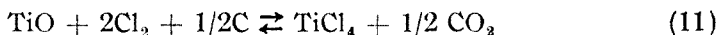
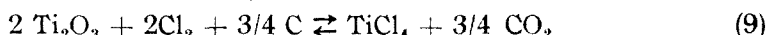
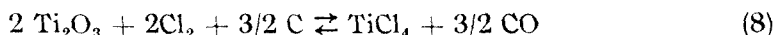
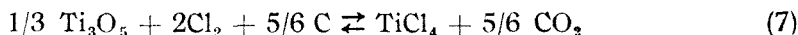
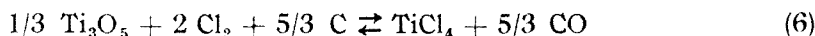
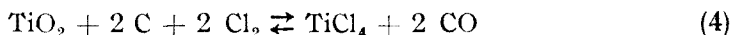
SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	FeO (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MnO (%)	V (%)
0,38	37,98	34,15	22,24	2,90	2,41	0,40	0,052

cea mai mare. Prezența reducătorilor coboară sensibil temperatura inițială de clorurare și deplasează echilibrul în sensul formării clorurii. În multe cazuri, la temperaturi ridicate, cărbunile reduce oxizii la o treaptă inferioară de oxidare sau chiar la metal, care apoi se clorurează mai ușor. După cocsificare, brichetele se supun acțiunii clorului gazos, liber de umiditate. Durata clorurării se determină experimental în funcție de: viteza de alimentare cu clor, de excesul de clor, de temperatură, de dimensiunea brichetelor, de compoziția ilmenitei etc.

Fierul este prezent în ilmenită în ambele forme: FeO și Fe₂O₃. Clorurarea acestor oxizi decurge după reacțiile:



Din literatura de specialitate [1] reiese că cele mai importante reacții care au loc în procesul de clorurare a combinațiilor oxigenate de titan sînt:



Pînă la 700° predomină reacția (5), iar peste această temperatură (800–900°) în producții de clorurare este prezent numai CO (reacția 4).

Modul de lucru. Procedul cuprinde următoarele faze:

1. Sortarea ilmenitei după granulația necesară, prin trecerea ei pe site cu ochiuri de diferite mărimi.

2. Pregătirea brichetelor.

3. Cocsificarea brichetelor.

4. Clorurarea brichetelor.

5. Condensarea clorurilor.

6. Distilarea tetraclorurii de titan obținute.

Concentratul ilmenitic prelucrat de noi constituie una din resursele naturale ale regiunii noastre. Compoziția chimică și cea granulică este cuprinsă într-o notă anterioară[2].

Amestecul de ilmenită și mangal, împreună cu liantul, se brichetează într-o presă manuală. Diametrul brichetelor formate este de 0,7 mm, iar înălțimea lor de 2 mm. Cantitatea de cărbune adăugat la pregătirea brichetelor a fost de 26,5 g. la 100 g. ilmenită (cu 10% mai mult decît cantitatea calculată teoretic), iar liantul folosit, o soluție de glucoză tehnică 10%. Clorurarea s-a efectuat pe 10–15 g. brichete. Cocsificarea brichetelor s-a făcut la 400°, timp de o oră, iar clorurarea la 750°, timp de 4 ore. Cocsificarea este necesară pentru eliminarea componentelor volatili ai cărbunelui, deoarece orice conținut rezidual apreciabil de hidrogen ar duce la consumarea clorului.

Instalația pentru clorurarea concentratului ilmenitic este dată în fig. 1.

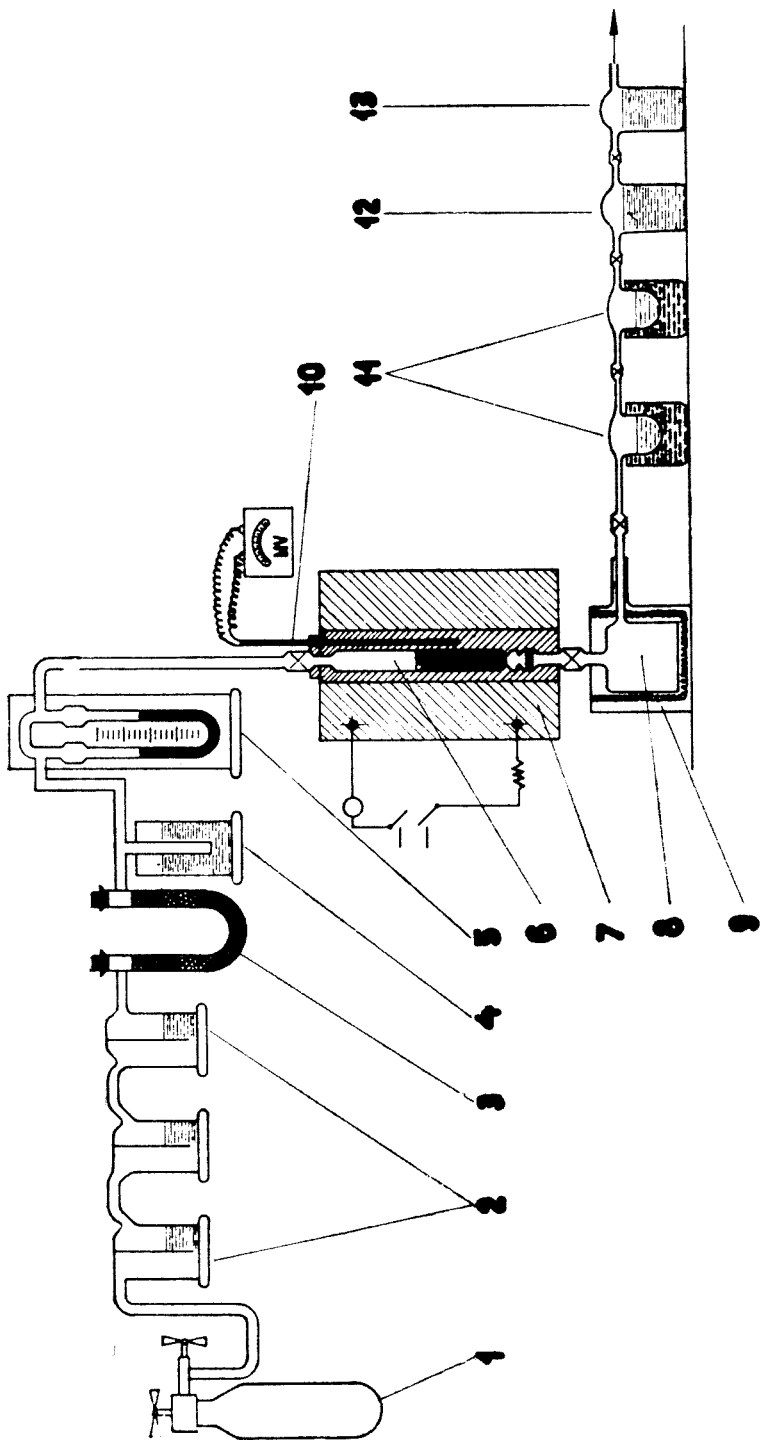


Fig. 1

Clorul din bombă (1) trece prin trei vase spălătoare (2) și printr-un vas de siguranță (3), umplute cu acid sulfuric concentrat pentru deshidratare. Viteza clorului (2—12 l/h) s-a reglat cu ajutorul unui ventil de reducere (4) și s-a măsurat cu un reometru (5) umplut cu acid sulfuric concentrat. Brichetele sînt plasate într-un tub de cuarț (6) cu diam. de 25 mm și lungimea de 650 mm, prevăzută la partea inferioară cu gîtuiri, pentru a împiedica căderea brichetelor. Acest tub de cuarț, se introduce într-un cuptor electric tubular, vertical (7), iar capătul lui inferior face legătura etanșă cu un vas de sticlă (8) rezistent la temperaturi mai mari și prevăzută cu o deschidere laterală. Vasul de sticlă se găsește într-un cuptor mic (9) a cărui temperatură nu trebuie să depășească 150—160° și este destinat colectării clorurilor cu punct de volatilizare mai ridicat. Temperatura cuptorului (7) se măsoară cu un termocuplu (10) Pt/Pt—Rh, introdus în spațiul dintre tubul de reacție și cuptor, capătul lui fiind situat în regiunea brichetelor. Variațiile de temperatură pe porțiunea de reacție a tubului au fost verificate experimental și sînt de 10°/10—15 cm lungime. Clorurile de fier, aluminiu și calciu obținute în urma reacției de clorurare se condensează în vasul de sticlă (8) sub formă de cristale roșii (datorită fierului), iar tetraclorura de titan trece prin deschiderea laterală a vasului (8) în vasele de colectare (11), răcite cu un amestec de gheață și sare, asigurîndu-i, astfel, temperatura necesară condensării. Excesul de clor și urmele de tetraclorură de titan necondensat sînt absorbite într-un vas (12) cu soluție de NaOH 20%. La capătul sistemului se montează un alt vas de absorbtie (13) cu acid sulfuric concentrat, pentru captarea vaporilor de apă care ar rezulta din vasele anterioare.

După introducerea brichetelor în tubul de reacție se verifică etanșeitatea sistemului, se evacuează aerul cu ajutorul unui curent de clor care se absoarbe pe soluții de NaOH din vasul (12), iar excesul se elimină printr-o deschidere laterală a vasului (13). Se ridică temperatura cuptorului (7) pînă la regimul stabilit pentru cocsificarea brichetelor și se menține la această temperatură timp de o oră. Se dă drumul curentului de clor și se ridică temperatura cuptorului (9) la 150°, iar a cuptorului (7) la 750°. După 4 ore, se deconectează ambele cuptoare, se lasă tot sistemul să se răcească și se evacuează tetraclorura de titan formată.

Tabel 2

Compoziția chimică a produsului de clorurare brut

Nr. prob.	ilmenită (g)	TiCl ₄ brut (g)	Ti (g)	Fe (g)	V (g)
1	11,53	10,561	2,525	0,550	0,011
2	11,53	10,854	2,576	0,650	0,014
3	11,53	11,008	2,550	0,901	0,008
4	10,00	7,006	1,647	0,400	0,006
5	10,00	6,984	1,692	0,280	0,004
6	11,53	10,645	2,563	0,480	0,015
7	11,53	10,606	2,558	0,470	0,006
8	11,53	10,834	2,550	0,720	0,014
9	11,53	10,850	2,550	0,720	0,010
10	11,53	10,659	2,525	0,650	0,009

Tetraclorura obținută astfel, prezintă o colorație gălbuie datorită urmelor de fier și vanadiu. Compoziția chimică a acestui produs este cuprinsă în tabelul 2.

Tetraclorura obținută astfel se supune în continuare distilării pe mercur, sub atmosferă de azot, în felul aceasta îndepărtîndu-se urmele de fier complet. Conținutul de vanadiu, rămas după distilare, este de aprox. 0,005% și poate fi eliminat prin oricare din metodele de purificare date în literatură.

Rezultatele practice obținute sînt cuprinse în tabelul 3.

Tabel 3

Randamentul de extracție și puritatea $TiCl_4$ obținute

Nr. prob.	brichete (g)	ilmenită (g)	$TiCl_4$ teoretic (g)	$TiCl_4$ practic (g)	Rand. de extracție (%)	Puritatea $TiCl_4$ (%)
1	15	11,53	10,40	10,00	96,18	99,81
2	15	11,53	10,40	10,20	98,11	99,91
3	15	11,53	10,40	10,10	97,15	99,74
4	10	7,68	6,93	6,60	95,24	99,90
5	10	7,68	6,93	6,70	96,68	99,63
6	15	11,53	10,40	10,15	97,63	99,84
7	15	11,53	10,40	10,13	97,43	99,85
8	15	11,53	10,40	10,10	97,15	99,83
9	15	11,53	10,40	10,12	97,32	99,85
10	15	11,53	10,40	10,00	96,18	99,84

Din examinarea datelor de mai sus rezultă că, lucrînd în condițiile descrise și cu concentratul ilmenitic de compoziția respectivă, se obține o tetraclorură de titan cu un randament bun și o puritate bună.

(Intrat în redacție la 23 noiembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. Rezmîcenko A. V., Salomaha V. P., Metallurgîia i metallovedenie, 4, 730 (1960).
2. Macaroviçi Gh. Const., Moțiu. E., Perțe E. și Barbu M., Studii și Cercetări de Chimie (Cluj), 1, 91 (1960).

ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА ИЗ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ДЕТРИТОВЫХ ПРОДУКТОВ ДАЦИТА

(Резюме)

Применяя метод однофазного хлорирования, авторы изучали получение четыреххлористого титана из ильменитового концентрата, выделенного гидрогравитационным и электромагнитным методом из детритовых продуктов дацита.

Авторы создали необходимое для хлорирования устройство и установили метод работы, а также оптимальные условия технологического процесса с целью получения четыреххлористого титана высокой чистоты и хорошего выхода при лабораторных условиях.

L'OBTENTION DU TÉTRACLORURE DE TITAN DU CONCENTRÉ
ILMÉNITIQUE SÉPARÉ D'UN PRODUIT DÉTRITIQUE DE DACITE

(R e s u m é)

En utilisant la méthode de chloruration en une seule phase, on a étudié l'obtention du tétrachlorure de titane à partir du concentré ilménitique séparé des produits détritiques de dacite, par un procédé hydrogravitatif et électromagnétique.

On a réalisé l'installation de chloruration nécessaire et on a établi le procédé opératoire et les conditions optima du processus technologique, en vue de l'obtention du tétrachlorure de titane de pureté supérieure avec un bon rendement, à l'échelle de laboratoire.

PREPARATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE
N,N'-o-PHENYLENEBIS(SALICYLIDENEIMINE)
CHROMIUM CHLORIDE

CONST. GH. MACAROVICI and ENIKŐ MÁTHÉ

During the last years the complex compounds of the Schiff base ligands were studied intensively. The Schiff bases form easily chelate compounds with most of the transition metal ions. We report now the preparation of chromium (III) complex with a quadridentate ligand. This method may be generalized for the preparation of chromium (III) compounds with N-donor sets.

There are only a few references on the compounds of Schiff bases of chromium-ion. The first paper [1] reports compounds of the type $\text{Cr}(\text{R}-\text{N}-\text{(salicylideneimine)}_3)$ and $\text{Cr}(\text{H}_2\text{N},\text{N-ethylenasalicylideneimine})_2\text{X}$, where R is an alchil or aryl group, $\text{R} = \text{n}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{i}-\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{p}-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-$ and $\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , ClO_4^- . These compounds were synthesized using the reaction of $\text{Cr}(\text{salicylaldehyde})_3$ with ethylenediamine. The authors considered that in the compounds the Schiff bases are tridentate ligands. S. Yamada and his coworkers [2] have prepared the compound $[\text{Cr}(\text{N},\text{N}'\text{-ethylenebis(salicylideneimine)})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$.

Experimental. In continuation of our studies on the physico-chemical properties of the quadridentate Schiff base complex compounds of the type MeLX [3], [4], we prepared and investigated the magnetic properties of the $\text{Cr}(\text{N},\text{N}'\text{-o-phenylenebis (salicylideneimine)})\text{Cl}$, $\text{Cr}(\text{salofen})\text{Cl}$. The attempts of preparing this compound from chromium salts and Schiff base were not successful, because of the stability of aqueous complex of chromium. We prepared the desired compound using CrCl_2 , the water molecules being more labile bounded to the chromous ion. The CrCl_2 was prepared from metallic chromium and HCl under inert atmosphere. The reaction between CrCl_2 and salofen was carried out in acetone. After aerial oxidation, the compound formed precipitated out as brown-red crystalline solid. The product precipitated was filtered off and washed with acetone, ether and then dried. The compound was identified by elemental analysis as the chloro-derivative, $\text{Cr}(\text{salofen})\text{Cl}$. Found: Cr, 12.8, N, 6.9%; Cl, 8.75%; $\text{Cr}(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}$ requires: Cr, 12.94%; N, 6.97%; Cl, 8.82%.

Results. The compound $\text{Cr}(\text{salofen})\text{Cl}$ was investigated by magnetic susceptibility measurements and I.R. spectral data. We have measured powder susceptibilities in the range 130–296 K. Table 1 lists the values

Table 1

Magnetic susceptibility of Cr(salofen) Cl
(in e.g.s. units)

T K	$\chi \cdot 10^{-6}$	$\chi'_M \cdot 10^{-6}$	B.M.
296	13.48	5,616	3.66
258.5	15.59	6,464	3.67
241.3	16.72	6,918	3.67
220.5	18.46	7,617	3.68
204.4	20.03	8,251	3.69
163.3	25.20	10,333	3.68
130.0	31.92	13,025	3.69

Table 2

Characteristic I.R. frequencies of some
Me(salofen)Cl type complexes (in cm^{-1})

Compound	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{Me-Cl}}$
Salofen	1625	1285	—
Fe(salofen)Cl	1620	1325	372
Cr(salofen)Cl	1610	1315	390
Ti(salofen)Cl	1600	1300	387

of molar susceptibilities vs. temperature and the mean magnetic moment.

The fundamental term of Cr(III) ion is a singlet, the molar susceptibility in the octahedral field is given by the relation [5]

$$\chi'_M = \frac{N\beta^2}{3KT} g_0^2 \left(1 - \frac{4\lambda_0 k}{10Dq}\right)^2 S(S+1) + \frac{8N\beta^2 k^2}{10Dq}$$

where N , β , k , T , g_0 , k , λ_0 , Dq have the usual significance. The magnetic moment is somewhat lower than the spin-only value. The low value of the spin-orbit coupling constant ($\lambda_0 = 91 \text{ cm}^{-1}$) does not explain this reduction. The reduction may be due to a weak spin-spin interaction between the neighbour molecules.

The I.R. spectrum (KBr pellets) gives the following lines (cm^{-1}): 280, 290, 304, 315, 327, 335, 355, 370, 376, 390, 400 and 990, 1040, 1055, 1130, 1155, 1195, 1240, 1260, 1290, 1315, 1395, 1440, 1465, 1495, 1540, 1580, 1610.

The characteristic C=N, C-O and Cr-Cl frequencies were compared with the bands observed in the case of analogous compounds Ti (salofen) Cl, Fe (salofen) Cl. The results are given in Table 2. The $\nu_{\text{C=N}}$ stretching frequencies are much lower than the ligand value $\nu_{\text{C=N}} = 1625 \text{ cm}^{-1}$. The lowering depends on the strength of the metal-ligand bond. We observe the following order of stability $\text{Ti}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$. The $\nu_{\text{C-O}}$ stretching frequencies indicate the same direction for the metal-oxygen bond stability. The stability of the coordination compounds of trivalent metal ions generally indicate the following order [6]: $\text{Ti}^{3+} < \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$. The reversed stability order observed for the compound of the type Me(salofen) Cl may be explained with the formation of acceptor metal \leftarrow ligand π bond, the bond strength decreases with the increase of the d-electron number.

Another paper [4] treats the I.R. spectrum, bond type, thermal stability and electric conductivity of the compounds of quadridentate Schiff bases.

REFERENCES

1. M. C. O. Connor, B. O. West, Austral. J. Chem., **21**, 369 (1968).
2. S. Yamada, K. Iwasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1463 (1969).
3. C. Gh. Macarovici and E. Máthé, Rev. Roumaine Chim., **16**, 527 (1971).
4. C. Gh. Macarovici and E. Máthé, Rev. Roumaine Chim., 1973, in press.
5. B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Field Theory*, Intersc. Publ., New York, 1966, p. 276.
6. K. B. Iat zimirsky, V. P. Vasilev, *Stability Constants of Coordination Compounds* (russ.) Izv. Akad. Nauk, Moscova, 1959.

PREPARAREA ȘI PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE COMBINAȚIEI
CHELATICE CLORURĂ DE N,N'-o-FENILEN-BIS-SALICILIDEN-
IMINATO CROMICĂ

(R e z u m a t)

Ionul de crom trivalent în soluții apoase formează greu combinații complexe cu liganzi în care atomii de azot sînt donori, astfel este dificilă și prepararea combinațiilor cu baze Schiff. Clorura de N,N'-o-fenilen-bis-salicilideniminato cromică este preparată cu ajutorul reacției între clorura cromoasă și baza Schiff tetradentată, compusul bivalent format fiind oxidat cu aer. Metoda poate fi generalizată pentru sinteza combinațiilor cromului trivalent cu liganzi avînd atomi donori de azot. Se măsoară susceptibilitatea magnetică a combinației preparate în intervalul de temperaturi 130–296 K. Sînt comparate benzile caracteristice din spectrul I.R. ale combinațiilor Ti(salofen)Cl, Cr(salofen)Cl și Fe(salofen)Cl.

ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ N, N'-o-
-ФЕНИЛЕН-БИС-САЛИЦИЛИДЕН-ИМИНАТОХРОМОВЫЙ ХЛОРИД

(Р е з ю м е)

Трехвалентный ион хрома в водных растворах трудно образует комплексные соединения с лигандами, в которых атомы азота являются донорами, и поэтому трудно получаются и соединения с основаниями Шиффа. N,N'-o-фенилен-бис-салицилиден-иминатохромовый хлорид получается реакцией между хромистым хлоридом и тетрадентатным основанием Шиффа, причем образованное двухвалентное соединение окисляется воздухом. Метод может быть обобщен для синтеза соединений трехвалентного хрома с лигандами, имеющими донорные атомы азота. Измеряется магнитная восприимчивость полученного соединения в температурном интервале 130–296 K. Сравнены характеристические полосы в ИК области соединений Ti (салофен) Cl, Cr (салофен) Cl и Fe (салофен) Cl.

STUDIUL ASUPRA ELECTRODULUI-MEMBRANĂ PCV + PLASTIFIANT (X)

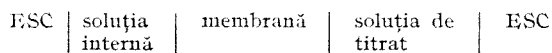
Utilizarea membranei PVC + tricrezilfosfat în titrarea potențiometrică automată a unor acizi și baze

E. HOPÎRTEAN, M. RADU și O. GABOR

Electrodul membrană de PCV + tricrezilfosfat [1] a fost valorificat analitic într-o serie de lucrări anterioare, fiind utilizat atât în titrări potențiometrice acido-bazice [2—6] cât și de precipitare [7].

În această lucrare se studiază utilizarea electrodului membrană de PCV + tricrezilfosfat în titrarea automată a unor acizi și baze prin tehnica înregistrării curbei de titrare sau a curbei de titrare derivată. Premisa unor bune rezultate în titrările potențiometrice automate trebuie căutată în primul rând în răspunsul prompt al electrodului-membrană, motiv pentru care în lucrare s-a urmărit la început viteza de răspuns a electrodului-membrană.

Partea experimentală. Electrodul-membrană utilizat s-a preparat după modul descris într-o lucrare anterioară [1]. Lanțul electrolic a cărui f.e.m. s-a urmărit este următorul :



Soluția internă folosită a fost $\text{HCl} \cdot 10^{-4} \text{ n}$. Măsurătorile de potențial s-au făcut la temperatura camerei în condiții de agitare, utilizând în titrările punct cu punct pH-metru MV-11 iar în titrările automate polarograful Radelkis OH-102. Pentru înregistrarea vitezei de răspuns a electrodului s-a utilizat de asemenea polarograful Radelkis OH 102.

1. Viteza de răspuns a electrodului-membrană. S-a urmărit variația în timp a potențialului electrodului-membrană de PCV + tricrezilfosfat prin înregistrarea acestuia la scufundarea bruscă în soluție de H_2SO_4 și respectiv NaOH de concentrație $2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$. Curbele înregistrate obținute sînt redată în figura 1. Se constată că potențialul electrodului atinge valoarea constantă în ambele cazuri după aprox. 20 secunde. Porțiunea inițială a curbelor arată însă că de fapt în primele 2 secunde se atinge o valoare de potențial care reprezintă 85% din valoarea potențialului de echilibru. Viteza de răspuns a electrodului este deci ridicată, utilizarea acestuia în titrări automate va putea duce la obținerea unor rezultate exacte.

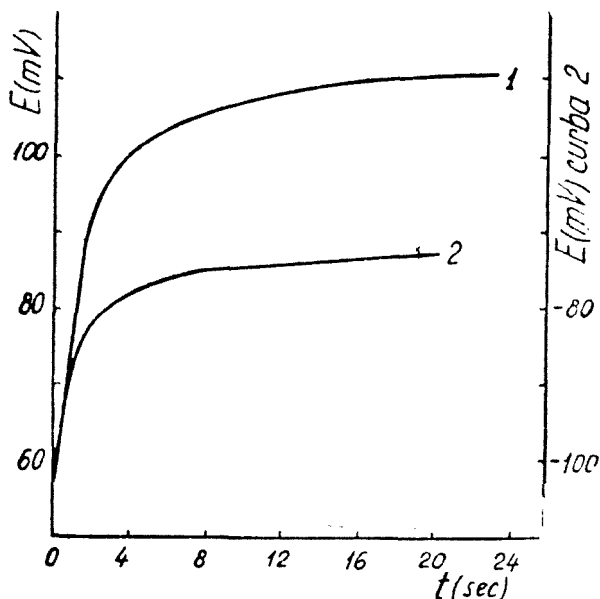


Fig. 1. Viteza de răspuns a electrodului-membrană. 1 — în $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ n}$; 2 — în $\text{NaOH} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ n}$.

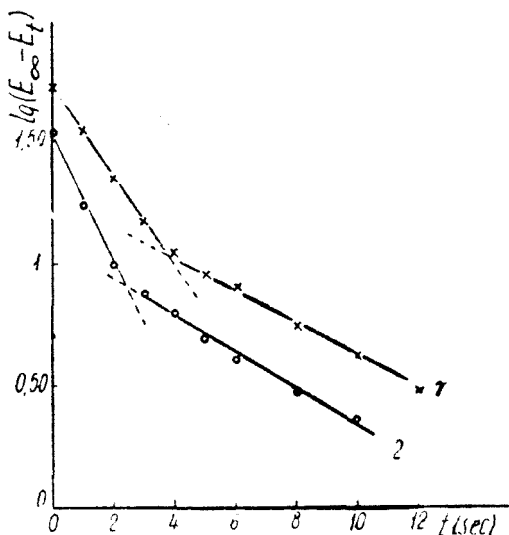


Fig. 2. Liniarizarea funcției de răspuns, $E = f(\text{timp})$ a electrodului membrană. 1 — în $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ n}$; 2 — în $\text{NaOH} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ n}$.

Presupunând valabilă ecuația dată de Johnson și Norberg [8] pentru a descrie formarea în timp a potențialului electrodului-membrană s-a recurs la reprezentarea grafică a \lg diferenței $E_\infty - E_t$ în funcție de timp (fig. 2). Se disting două porțiuni liniare cu pante diferite, ceea ce sugerează două tipuri de procese ce survin în formarea potențialului de electrod. Prima porțiune se poate atribui formării stratului dublu electric iar cea de a doua ar fi legată de procese de difuziune.

2. *Titrrarea potențio-metrică automată a unor acizi și baze.* S-au efectuat titrări punct cu punct utilizând atît electrodul de sticlă cît și electrodul-membrană. Volumele de echivalență s-au calculat după metoda Hahn-Weiler [9]. S-au efectuat apoi titrările automate prin înregistrarea curbei de titrare și a curbei de titrare derivată. În cazul curbei de titrare înregistrată, volumul de echivalență s-a aflat prin convertirea în volum a valorii timpului, t_i , corespunzător punctului de inflexiune al curbei. Evident în acest scop în prealabil s-a fixat un debit convenabil și cunoscut la biuretă, prin utilizarea unei capilare de diametru adecvat. Valoarea t_i s-a calculat de asemenea după metoda Hahn-Weiler.

Pentru curbele de titrare derivate înregistrate volumele de echivalență sînt cele corespunzătoare maximumului înregistrat.

S-a urmărit exactitatea titrărilor efectuate cu electrodul-membrană prin eroarea obținută față de electrodul de sticlă. Precizia titrărilor s-a exprimat prin variația de potențial în jurul punctului de echivalență (determinată grafic) pentru eroarea de $\pm 1\%$. S-a urmărit influența concentrației asupra preciziei și exactității titrărilor automate efectuate. În acest scop s-au efectuat titrări ale acidului sulfuric și clorhidric de diferite concentrații ($2 \cdot 10^{-1}n$, $2 \cdot 10^{-2}n$ și $2 \cdot 10^{-3}n$) cu NaOH de asemenea de diferite concentrații ($1n$, $10^{-1}n$, și $10^{-2}n$).

În figura 3 sînt prezentate curbele de titrare ale H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-1}n$ cu NaOH 1 N, obținute utilizînd electrodul-membrană în titrarea punct cu punct (curba 1), în titrarea automată înregistrată (curba 2) și în titrarea derivată automată (curba 3). Curbele de titrare obținute la celelalte concentrații ale acidului sulfuric precum și cele obținute pentru acidul clorhidric sînt de formă analogă. Datele privind precizia și exactitatea titrării H_2SO_4 și HCl cu NaOH pentru cele trei concentrații amintite sînt trecute în tabelul I. Din datele înscrise în tabelul I se constată că exactitatea titrărilor este bună, eroarea maximă obținută față de electrodul de sticlă nedepășind $\pm 0,6\%$. Precizia titrărilor pentru eroarea de $\pm 1\%$ scade o dată cu scăderea concentrației de la 72 mV ($c = 2 \cdot 10^{-1}n$) la 20,4 mV ($c = 2 \cdot 10^{-3}n$) în cazul H_2SO_4 și de la 56 mV ($c = 2 \cdot 10^{-1}n$) la 12 mV ($c = 2 \cdot 10^{-3}n$) în cazul HCl. Curbele de titrare derivate înregistrate scot de asemenea în evidență faptul că precizia determinărilor, reflectată aici în înălțimea picului, scade o dată cu scăderea concentrației în cazul ambilor acizi.

S-a efectuat de asemenea titrarea automată a H_3PO_4 . Curbele de titrare obținute pentru H_3PO_4 $2 \cdot 10^{-1}n$ cu NaOH 1 n sînt prezentate în figura 4. Se constată că în cazul titrării punct cu punct (curba 1) se sesizează cele 2 puncte de echivalență iar după cum se vede din datele tabelului 2 exacti-

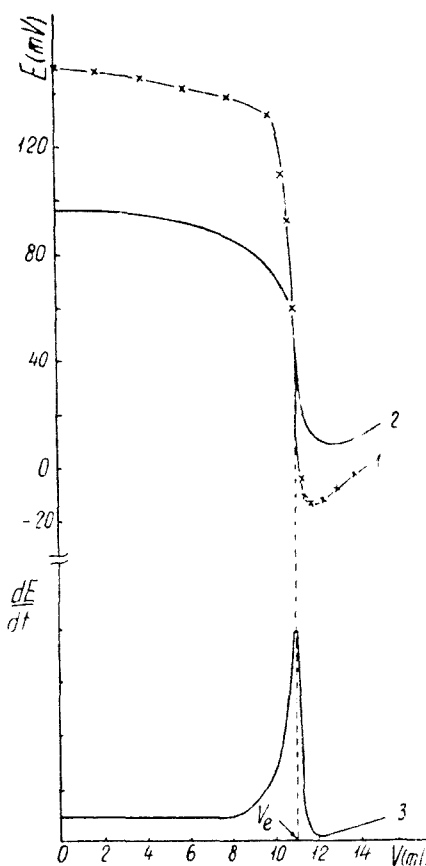


Fig. 3. Titrarea H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-1}n$ cu NaOH 1 n. 1 — titrarea punct de punct; 2 — curba înregistrată; 3 — curba derivată înregistrată.

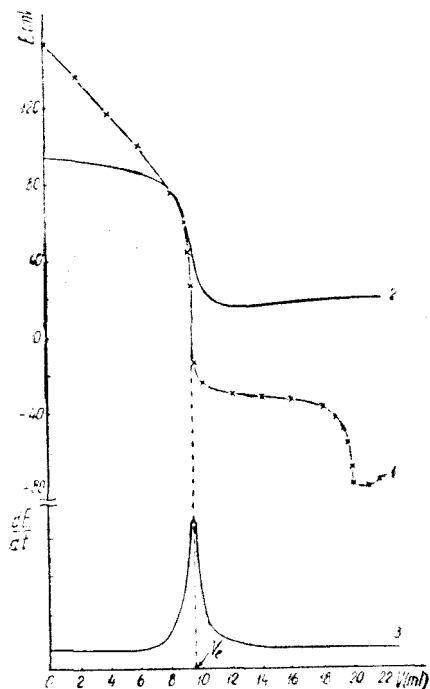


Fig. 4. Titrarea H_3PO_4 $2 \cdot 10^{-1}$ n cu NaOH 1 n. 1 — titrarea punct cu punct; 2 — curba înregistrată; 3 — curba derivată înregistrată.

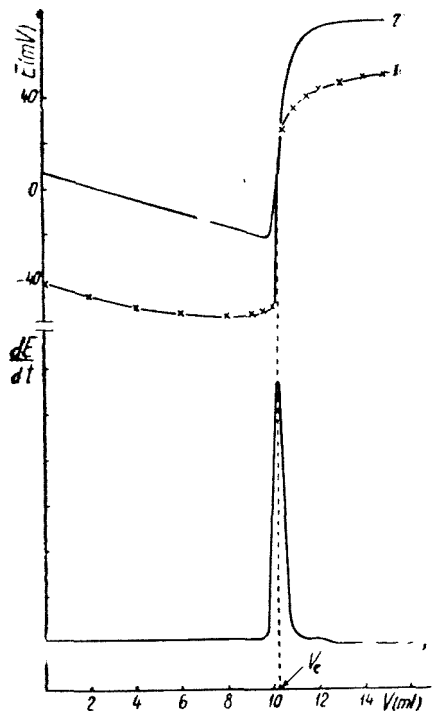


Fig. 5. Titrarea NaOH $2 \cdot 10^{-1}$ n cu HCl 1 n. 1 — titrarea punct cu punct; 2 — curba înregistrată; 3 — curba derivată înregistrată.

tatea titrărilor este bună ($e < \pm 1\%$). În titrarea automată însă, se sesizează numai primul punct de echivalență atât în cazul curbei înregistrate (curba 2) cât și al curbei de titrare derivate înregistrate (curba 3), probabil din cauza sensibilității mai scăzute a aparatului folosit.

În continuare s-a trecut la determinarea automată a unor produse sodice ca : NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 și Na_2SiO_3 prin titrare cu HCl . În figura 5 sînt trecute curbele de titrare obținute pentru titrarea NaOH $2 \cdot 10^{-1}$ n cu HCl 1 n. Curbele de titrare obținute la celelalte produse sodice precum și la alte concentrații sînt de formă similară. Este de remarcă faptul că la titrarea Na_2CO_3 primul punct de echivalență nu se sesizează, pe cînd în titrarea punct cu punct se înregistrează pe curbă o ușoară inflexiune corespunzătoare titrării Na_2CO_3 la NaHCO_3 .

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele referitoare la exactitatea și precizia titrărilor produselor sodice luate în lucru, la diferite concentrații. După cum se vede, atât în cazul titrărilor automate înregistrate cât și a celor derivate înregistrate, în toate cazurile eroarea este sub 1% , în majoritatea

Tabel 1

Precizia și exactitatea titrării automate a unor acizi tari

Acidul	Conc. acidului	Conc. NaOH	Electrod de sticlă V_e (ml)	Electrod — membrană							
				Titrarea							
				punct cu punct			înregistrată		deriv. înreg.		
				V_e (ml)	e(%)	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$ (mV)	V_e (ml)	e(%)	V_e (ml)	e(%)	
H ₂ SO ₄	2 · 10 ⁻¹ N	1 N	11,03	11,08	+0,45	72	11,05	+0,18	11,05	+0,18	
	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	11,54	11,61	+0,60	52	11,60	+0,52	11,60	+0,52	
	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	10,39	10,40	+0,09	20,4	10,45	+0,57	10,35	-0,38	
HCl	2 · 10 ⁻¹ N	1 N	8,61	8,59	-0,23	56	8,55	-0,68	8,60	-0,11	
	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	10,14	10,11	-0,29	36	10,15	-0,09	10,18	+0,39	
	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	9,08	9,10	+0,33	12	9,10	+0,22	9,13	+0,66	

Tabel 2

Precizia și exactitatea titrării automate de H₃PO₄

Concentrația H ₃ PO ₄	Concentrația NaOH	Electrod de sticlă V_e (ml)	Electrod — membrană							
			Titrarea							
			punct cu punct			înregistrată		deriv. înreg.		
			V_e (ml)	e(%)	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$	V_e (ml)	e(%)	V_e (ml)	e(%)	
2 · 10 ⁻¹ N	1 N	9,58	9,57	-0,11	52	9,50	-0,83	9,52	-0,62	
		19,61	19,70	+0,46	12	—	—	—	—	
2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	10,29	10,37	+0,77	44	10,30	+0,09	10,35	+0,57	
		21,11	21,14	+0,14	8	—	—	—	—	
2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	9,35	9,39	+0,42	14	9,42	+0,32	9,30	-0,53	
		19,28	19,40	+0,62	4	—	—	—	—	

Tabel 3

Precizia și exactitatea titrării automate a unor produse sodice

Soluția de titrat		Titrant HCl	Elec- trod de sticlă V_e (ml)	Electrod membrană							
Produsul sodic	Conc.			Titrarea							
				punct cu punct			înregistrată		deriv. înreg.		
				V_e (ml)	e(%)	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$ (mV)	V_e (ml)	e(%)	V_e (ml)	e(%)	
NaOH	2 · 10 ⁻¹ N	1 N	10,25	10,26	-0,1	32	10,30	+0,5	10,29	+0,4	
NaOH	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	11,59	11,58	-0,09	52	11,60	+0,09	11,62	+0,27	
NaOH	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	13,18	13,24	+0,46	20	13,30	+0,92	13,28	+0,74	
NaHCO ₃	2 · 10 ⁻¹ N	1 N	9,25	9,26	+0,11	23	9,30	+0,55	9,31	+0,66	
NaHCO ₃	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	10,37	10,33	-0,4	20	10,40	+0,3	10,36	-0,10	
NaHCO ₃	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	11,11	11,25	+1,28	14	11,25	+1,28	11,23	+1,09	
Na ₂ CO ₃	2 · 10 ⁻¹ N	1 N	12,72	12,76	+0,33	25	12,74	+0,16	12,73	+0,08	
Na ₂ CO ₃	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	19,31	19,36	+0,26	53	19,30	-0,05	19,36	+0,26	
Na ₂ CO ₃	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	20,66	20,70	+0,20	30	20,7	+0,2	20,71	+0,25	
Na ₂ SiO ₃	2 · 10 ⁻² N	10 ⁻¹ N	8,70	8,64	-0,75	23	8,70	0,0	8,68	-0,22	
Na ₂ SiO ₃	2 · 10 ⁻³ N	10 ⁻² N	9,44	9,38	-0,66	13	9,50	-0,66	9,51	+0,77	

cazurilor fiind chiar sub 0,5%, ceea ce ne permite să afirmăm că electrodul-membrană de PCV + tricrezilfosfat poate fi folosit cu succes în astfel de titrări.

Premisa bunelor rezultate obținute în titrarea potențiometrică automată a unor acizi și baze a constituit-o de fapt viteza mare de răspuns a electrodului, ceea ce a permis ca titrarea automată să poată fi realizată în timpul de 2–3 minute.

(Intrat în redacție la 25 noiembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu și E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 749 (1970).
2. C. Liteanu și E. Hopirtean, Talanta, **17**, 1067 (1970).
3. C. Liteanu și E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 1331 (1970).
4. C. Liteanu și E. Hopirtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15**, (2), 41, (1970).
5. C. Liteanu și E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **16**, 55 (1971).
6. C. Liteanu și E. Hopirtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **16**, (1), 83 (1971).
7. C. Liteanu și E. Hopirtean, *Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de chimie analitică*, vol. 1, p. 235, Brașov 1971.
8. G. Johanson și K. Norberg, J. Electroanal. Chem., **18**, 239 (1968).
9. F. L. Hahn și G. Weiler, Z. anal. Chem., **69**, 417 (1926).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА ПВХ+ПЛАСТИФИКАТОР (X) *Использование мембраны ПВХ+трикрезилфосфат в автоматическом потенциометрическом титровании некоторых кислот и оснований*

(Резюме)

Приведены результаты, полученные при автоматическом потенциометрическом титровании некоторых кислот и оснований посредством техники записи титрационной кривой или производной титрационной кривой. Большая ответная скорость мембранного электрода привела к получению результатов, погрешность которых не превышает 1% по сравнению с результатами, полученными в присутствии стеклянного электрода.

Следовательно, мембранный электрод ПВХ+трикрезилфосфат может быть успешно использован в серийных автоматических потенциометрических титрованиях кислот и оснований.

STUDIES ON THE POLYMER + PLASTICIZER MEMBRANE ELECTRODE (X) *The use of the PVC + tricresylphosphate membrane in automatic potentiometric titrations of some acids and bases*

(Summary)

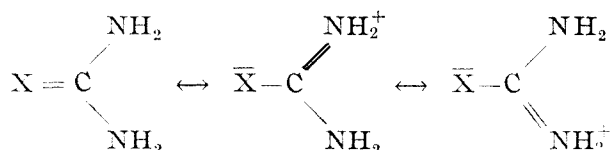
The results obtained in automatic potentiometric titrations of acids and bases by recording the titration curve or the derivative titration curve, are presented. High response speed of the membrane electrode affords good results, with errors which don't exceed 1% in comparison to the results obtained with glass electrode.

PVC + tricresylphosphate membrane electrode can be thus successfully used in automatic potentiometric titrations of acids and bases.

NEUE KOBALT(III)-MISCHCHELATE MIT KARBAMID UND THIOKARBAMID

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI und GEORGETA CÎRSTOIU

Das Karbamid und das Thiokarbamid verhalten sich aus koordinationschemischen Standpunkt ähnlich. Beide Liganden binden über das Stickstoff- oder Schwefel-, bzw. Sauerstoffatom Metallionen. Für diese Komplexbildner können wir folgende Grenzstrukturen annehmen:



Durch UR-spektroskopische Untersuchungen können wir entscheiden welche Donoratome zu Metallionen koordinieren lassen [1–5].

Die Zahl der Thioharnstoff-Derivate ist viel erheblicher als jene der Komplexverbindungen mit Harnstoff.

Das dreiwertige Kobalt bildet nur gemischte Komplexverbindungen mit den obenerwähnten Komplexbildnern. Chan und Mitarbeiter haben $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Thio})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ aus $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ und Thiokarbamid erhalten [6]. Diese Liganden treten leicht auch in die Kobalt(III)-dimethylglyoximin-Kerne, wie aus den präparativen Arbeiten von Ablov und Samuš hervorgeht [7]. S a f r a n s k i und A b l o v [8] haben auch die Kinetik der Aquation des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]^+$ - Ions untersucht.

In früheren Arbeiten [9–11] haben wir einige Koordinationschemische Probleme einer Schiff'schen Base: Äthylendiimino-bis-acetyl-aceton (ec.H_2), $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, welche durch Kondensierung von 1 Mol Äthylendiamin mit 2 Mol Acetylaceton entsteht, untersucht.

Wir haben uns überzeugt, dass dieser vierzählige Chelatbildner nur gemischte Chelate mit Kobalt(III) darstellen kann.

Diese Chelate: $[\text{Co ec}(\text{Amin})_2]^+$ oder $[\text{Co ec X}_2]^-$ entstehen durch eine Substitutionsreaktion oder durch direkte Synthese aus der Komponenten.

Wir haben beobachtet, dass sehr schwache Basen, wie Nitro-aniline, Sulphanylsäuren, Anthranylsäuren mit pK-Werten von 14–16, für diese

Tabelle 1

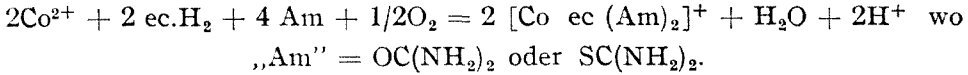
Neue Komplexe vom Typ: $[\text{Co}(\text{ee}(\text{Karbamid})_2)_2]\text{X}(\text{A})$, bzw. $[\text{Co}(\text{ee}(\text{Thiokarbamid})_2)_2]\text{X}(\text{B})$

Nr.	X	Typ	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
						Ber.	Gef.,
1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	A	718,9	15	Hellbraune mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 21,73 21,65 N 23,38 23,50	
2	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	A	892,9	10	Braune mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 17,15 16,70 N 18,82 18,70 H ₂ O 8,06 9,20	
3	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2] \cdot 11/2 \text{H}_2\text{O}$	A	959,9	10	Hellbraune mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,26 16,30 N 17,51 17,39 H ₂ O 2,78 2,98	
4	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	A	898,9	15	Braune mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 17,38 17,57 N 18,70 18,60	
5	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2]$	A	898,9	18	Braune mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 17,38 17,10	
6	$1/3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	A	1656,8	25	Hellbraune mikrokrist. Masse	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 19,12 19,60 N 20,28 20,10	
7	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	B	769	30	Unregelmässige, kleine Krist.	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 20,31 20,54 N 21,85 21,78 H ₂ O 2,34 3,20	
8	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	B	938,9	35	Hellbraune mikrokrist. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,60 15,80 N 17,89 18,23 H ₂ O 3,83 4,35	
9	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	B	949,1	25	Braune mikrokrist. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,46 16,45 N 17,70 17,40	
10	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	B	849,1	30	Braune, mikrokrist. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,46 16,60	
11	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	B	949,1	25	Hellbraune mikrokrist. Pullver	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,46 16,50 N 17,70 17,50	
12	$1/3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	B	1752	15	Kleine, braune Nadel	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 18,07 18,23 N 19,17 19,30 H ₂ O 3,30 3,60	

Synthese ungeeignet sind. Die Alkyl-aniline, Alkoxy-aniline, die Pyridin-basen mit pK-Werten von 8–11 bilden durch direkte Synthese leicht Chelate vom Typ $[\text{Co ec}(\text{Amin})_2]^+$.

In Fortsetzung dieser Versuche haben wir den Harnstoff und den Thioharnstoff für eine analoge Synthese verwendet.

Die $[\text{Co ec}(\text{Karbamid})_2]^+$ und $[\text{Co ec}(\text{Thiokarbamid})_2]^+$ – Ionen entstehen leicht aus den Komponenten durch Luftoxydation in wässrigen-alkoholischen Lösungen nach der Gleichung:



Es wurden zwei Reihen von Komplexsalzen vom Typ $[\text{Co ec}(\text{Karbamid})_2]\text{X}$ und $[\text{Co ec}(\text{Thiokarbamid})_2]\text{X}$ in festem Zustand isoliert.

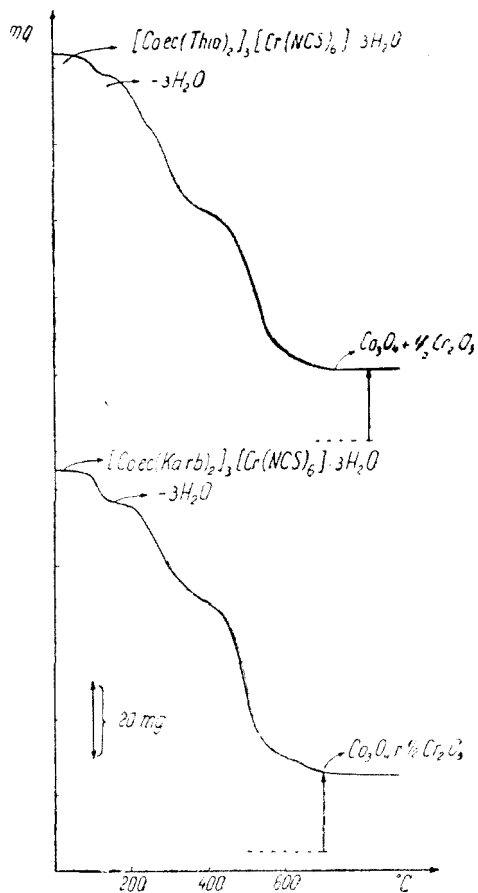
In Gegensatz zu den $[\text{Co ec}(\text{Amin})_2]\text{X}$ – Derivaten, wo Amin aromatische oder heterocyclische Amine bedeutet, bilden die Harnstoff und Thioharnstoff-Derivate keine gut kristallisierende, einheitliche Produkte mit einem Überschuss von Alkali-halogeniden, KCNS, NaBF_4 , NaClO_4 , $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, usw.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen erwiesen sich die Thiocyanato-chrom (III)-Komplexe die besten Fällungsmittel. Aus der Klasse der Thiocyanato-chrom (III)-Komplexe verwendeten wir $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ und Amin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$, wo Amin: Anilin, m- und p-Toluidin, Benzylamin und p-Anisidin bedeutet.

Es wurden 12 neue Komplexsalze erhalten. Die Versuchsdaten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie schon erwähnt wurde, können die Liganden $\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$ durch das Sauerstoff- bzw. Schwefelatom, oder durch die NH_2 -Gruppen zu Metallionen koordinieren.

Die $\nu\text{N-H}$ – Valenzschwingungsfrequenzen der $[\text{Co ec}(\text{Karbamid})_2]_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und der $[\text{Co ec}(\text{Thiokar-}$



A b b. 1. Thermogravimetrische Kurven: $[\text{Co ec}(\text{Karbamid})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co ec}(\text{Thiokarbamid})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

bamid)₂]₃ [Cr(NCS)₆] liegen bei 3400–3420, 3200, 3050–70 cm⁻¹ (im Falle der freien, nichtkoordinierten Liganden treten diese Frequenzen bei 3450, 3350 cm⁻¹ Na

Die ^νC-N – Valenzschwingungsfrequenzen der Liganden in den Komplexen treten bei 1395–1400 cm⁻¹ auf, im Vergleich zu den freien O=C(NH₂)₂ und S=C(NH₂)₂ (1470 cm⁻¹ sind sie nach niedrigeren Werten verschoben.

Diese Erscheinung bestätigt dass die Co-Karbamid und Co-Thiokarbamid-Bindungen wahrscheinlich durch die Stickstoffatome verwirklicht sind.

Die thermische Stabilität der [Co ec (Karbamid)₂]X und [Co ec (Thiokarbamid)₂]X Komplexe ist von der Natur des in äusseren Koordinationssphäre Anions beeinflusst. Wie aus Abb. 1. hervorgeht, haben die Thermogramme der [Co ec (Karbamid)₂]X und [Co ec (Thiokarbamid)₂]X. – Komplexe mit indentischen Anionen annähernd Gleichen Verlauf.

In dieser Abb. sind die Thermogramme der [Co ec (Karbamid)₂]₃·[Cr(NCS)₆]·3 H₂O und [Co ec (Thiokarbamid)₂]₃·[Cr(NCS)₆]·3 H₂O wiedergegeben. Die Substanzen verlieren ihr Kristallwasser bis 120–130° und zersetzen sich langsam zwischen 180–450° ohne wohldefinierte Abbauzwischenprodukte, Das Endprodukt der Pyrolyse über 600–700° ist ein stöchiometrisches Gemisch von Co₃O₄ + 1/2Cr₂O₃.

Experimenteller Teil. [Co ec (Karbamid)₂] acetat und [Co ec (Thiokarbamid)₂] acetat Lösungen: 7.5 g (30 mMol) Co(acetat)₂ · 4H₂O werden in 50 ml Wasser aufgelöst und mit einer Mischung von 6.75 g Äthylendiimino-bis-acetylaceton (30 mMol) und mit 60 mMol Harnstoff, bzw. Thioharnstoff in 150–200 ml Wasser versetzt. Die so entstandene braune Flüssigkeit wird mit einem starken Luftstrom 4–6 Std. lang oxydiert, dann abfiltriert und zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Für die Umsetzungsreaktion verwendet man 1–2 Proz. NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂], K₃[Cr(NCS)₆] in Wasser, bzw. 1–2 Proz. Amin. H[Cr(NCS)₃(Amin)₂], wo Amin: Anilin, m- und p-Toluidin, Benzylamin und p-Anisidin in verd. Äthanol (1:1).

Die Reineckesalz-Analoga wurden aus K₃[Cr(NCS)₆] durch eine Substitutionsreaktion mit den entsprechenden Aminen, ohne Verwendung von Lösungsmittel, erhalten.

Die Ultrarotspektren der [Co ec (Karbamid)₂]₃ Cr(NCS)₆ und [Co ec (Thiokarbamid)₂]₃ [Cr(NCS)₆] wurden mit einem UR 20 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) in KBr Presslingen untersucht.

(Eingegangen am 25. November 1972)

LITERATUR

1. R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1575 (1957).
2. A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi, und S. Mizushima, Spectrochim. Acta, **10**, 170 (1957).
3. T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. V. Quagliano, J. A. Ryan und S. Mizushima, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3824 (1959).
4. A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 527 (1958).
5. T. J. Lane, D. N. Sen und J. V. Quagliano, J. Chem. Phys., **32**, 1855 (1954).
6. F. K. Chan und S. Cheng, Austral. J. Chem., **22**, 2681 (1969).
7. A. V. Ablov und S. N. M. Amus', Doklady Akad. Nauk. SSSR, **123**, 457 (1958).

8. V. N. Safranski und A. V. Ablov, Zhur. neorg. Khim., **11**, 67 (1966).
9. R. Ripan, Cs. Várhelyi und A. Nyesö, Z. anorg. Chem., **341**, 103 (1965).
10. Cs. Várhelyi, C. Stanisav und E. Hamburg, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14**, (2), 71 (1969).
11. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi und I. Müller, Rev. Roumanie Chim., **17**, 711 (1972).

NOI CHELAȚI MICȘTI COBALTICI CU UREEA ȘI TIUREEA

(Rezumat)

S-au obținut doi chelați micști tetradentați cobaltici cu bis-baza-Schiff: etilendiimino-bis-acetilacetonă: ec. H₂ și cu ureea, resp. tioureea. Compoziția cationilor complecși monovalenți: [Co ec (ureea)₂]⁺ și [Co ec (tioureea)₂]⁺ a fost dovedită printr-o serie de reacții de dublu schimb cu anioni complecși tiocianato-cromici. Pe baza unor măsurători spectroscopice în i.r. s-au tras concluzii referitoare la legăturile chimice în complecși.

НОВЫЕ СМЕШАННЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ ХЕЛАТЫ С МОЧЕВИНОЙ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

(Резюме)

Получено два смешанных тетрадентатных кобальтовых хелата с бис-основанием Шиффа, а именно: этилендиимино-бис-ацетилацетон (ec. H₂) и с мочевиной, соответственно с тиомочевиной. Состав комплексных одновалентных катионов: [Co ec (мочевина)₂]⁺ и [Co ec (тиомочевина)₂]⁺ доказан рядом реакций двойного обмена с комплексными тиоцианато-хромовыми анионами. На основе спектроскопических измерений в ИК области сделаны выводы о химических связях в комплексах.



KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES (LI)*

Aquation of Chromium (III) Complexes, Aquation
of the trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ in Acid Solutions

CSABA VÁRHELYI, IOAN ZSAKÓ and GÁBOR SIMÓ

The substitution reactions of the chromium (III) — complexes are generally slow reactions, similarly to Co (III), Rh(III) and Pt(IV) complexes. In contrast with Co(III) complexes, the Cr(III) derivatives participate in substitution reactions generally without geometric configuration rearrangement. This configuration retention makes easier the kinetic study of these reactions. However, in the case of mixed complexes, containing donor N-atom, sometimes difficulties arise, due to the break up of the Cr-N bonds, in parallel with the substitution of monodentate ligands (halogenes, azide, NCS, etc.) especially in aquation processes. In the case of the mixed Co(III) complexes this phenomenon appears very seldom (only if the compound contains monodentate primary amines).

Pearson and coworkers [1] have compared the kinetic parameters of acid and basic hydrolysis of some ammonia and ethylenediaminic Co(III) and Cr(III) chloro-complexes and have observed the aquation rate of the chromium (III) chloro-complexes to be ever higher than that of the corresponding cobalt derivatives. This is quite expectable on the basis of crystal field theory, since the six t_{2g} electrons of Co exert a larger resistance against the modification of the octahedral configuration than the only three electrons of the same symmetry in the case of Cr(III).

The most interesting difference appears in the basic hydrolysis of these complexes. The reaction rate is 10^5 — 10^6 times less in the case of Cr(III), than for Co(III) derivatives. According to Pearson and coworkers [1] the slow basic hydrolysis of $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ cannot be explained with an S_N2 mechanism, either on the basis of VB, or on the basis of crystal field theory. They presume an S_N1 CB mechanism. The acidity constants of the analogous Co(III) and Cr(III) complexes do not differ essentially,

* Part. I.: J. Zsakó and Cs. Várhelyi, Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.R., 1973, in press.

thus the formation of the conjugated bases in both cases occur easily. The increased reactivity of conjugated bases can be explained through the π - type repulsion between the occupied p -orbital of the amide and the d_{xy} orbital of the central atom. The Cl atom leaves the complex ion owing to this repulsion and to the trigonal bipyramidal rearrangement, π type attraction appears with the empty $d_{x^2-y^2}$ orbital. Obviously, since Cr(III) contains half as many electrons as Co(III), they exert a smaller repulsion than the t_{2g} electrons of the later.

The number of the mixed classical complexes and mixed chelates of chromium is much smaller, than the number of the analogous cobalt derivatives. This can be explained, in part, by means of the higher affinity of chromium to the oxygen atom than to the various complexing agents containing several donating N-atoms. This is why the number of kinetic papers dealing with chromium complexes is also relatively small as compared to those concerning cobalt (III) complexes.

In the case of chromium (III) the aquation kinetics has been studied relatively frequently. Thus, the formation of the tetra-aquo-malonato-chromiate has been studied spectrophotometrically by Banerjea and Chatterjee [2], and that of monoacetato-penta-aquo-chromiate by Banerjea and Sarkar [3].

Bhat and Phatak [4] have studied the aquation of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ with EDTA in the same way. The rate of exchange of the water molecules for monovalent anions as halogenes, NCS^- , N_3^- has been studied by Espenson [5], Postmus and King [6]. Sometimes the water molecules can also be exchanged for ligands with N-donating groups, e.g. for o-phenanthroline. This is shown by Inskoop and Benson's kinetic study [7] concerning the formation of $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{o-phen})_2]^{3+}$.

The majority of kinetic papers is dealing with the aquation of chromium complexes. The bidentate aminic ligands are generally easily substituted for water molecules. The kinetic studies concerning the aquation of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{en}]^{3+}$ [8], 1, 2, 3 and 1, 2, 6- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dien})]^{3+}$ [9] (dien = diethylenetriamine) show these reactions to involve the opening of the chelate ring, followed by the protonation of the amine.

As far as the aquation of monoacido-pentamine type chromium (III) complexes is concerned, the published kinetic papers are dealing mainly with $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ type compounds. The aquation of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ [10, 11], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^{2+}$ [12-14], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{I}]^{2+}$ [12, 15, 16], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{acetate}]^{2+}$ [17], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ONO}]^{2+}$ [18, 19], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{N}_3]^{2+}$ [20] has been studied in a wide pH-range and the acidity of the medium has been found to exert an important influence upon the aquation rate. The process has been found to be catalysed by Cr(II).

From the classical ammoniacates the $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ [21-25], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$ [26], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ [27], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ [28], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ [29], $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ [30-31] have been studied more detailedly. The catalytic activity of Cr(II) has been observed also in these reactions. By comparing kinetic data concerning the aquation of the analogous $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ type complexes, the stability of the Me-X bond against the aquation has been concluded to decrease with decreasing basic character of the anion [32]. From the monoacido-aquo-chromium (III) complexes the cis- and trans- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ [33, 34] as well as the cis- and trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ [35, 36] have been studied from the kinetic point of view. Parris and Wallace have synthesized $[\text{Cr}(\text{R}-\text{NH}_2)_5\text{Cl}(\text{ClO}_4)_2]$ type complexes (where R-NH₂ stands for various aliphatic amines) and have studied their acid and basic hydrolysis [37]. These authors have reported the aquation rate to be independent of the $[\text{H}^+]$ if $\text{pH} < 7$. The influence of the sulphite-ions upon the aquation rate of different monoacido-pentamine- and also diacido-tetramine type chromium (III) complexes has been studied by Carlyle and King [38]. As far as the aquation kinetics of the diacido-tetramine type complexes is concerned, the majority of the studies published are dealing with $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{XY}]^{2+}$ type complexes, where X = Y or X \neq Y stand for Cl, Br, NCS, ONO [39-42] and with $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]^{2+}$ type complexes, where X stands for Cl or Br [43, 44].

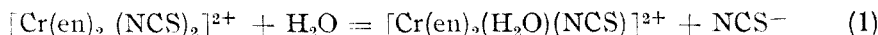
From the tetra-acido-diamino-chromiates the $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{malonate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ has been studied in strongly acid solution [45]. The aquation of $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{iminoacetate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ and of $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{methyl-iminodiacetate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ has been found to occur in two stages, as function of the acidity of the solution [46]. The aquation of $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{DMSO})_2]^-$ in DMSO-water mixtures (DMSO = dimethylsulphoxyde) leads to the substitution of DMSO for water molecules [47]. The aquation kinetics of the substitution of DMSO for water molecules [47]. The aquation kinetics of the Reinecke-salt and of the analogous complexes is very interesting but rather complicated, as shown by our earlier studies [48].

Aquation of hexa-acido-chromiates has been studied, too. In the case of $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [49, 50] and of $[\text{Cr}(\text{malonate})_3]^{3-}$ [51, 52] a partial cis-trans rearrangement occurs. The exchange of CN for water molecules has been observed in aqueous solutions of $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ [53], $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}_3]^{3-}$ [54] and $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ [55].

The triacido-triamino type nonelectrolytic complexes and the few known pentaacido-monoamino type compounds have not yet been studied from the kinetic point of view.

In the present paper the aquation of $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ has been studied in acid solutions as function of the perchloric acid content of the system, at a constant ionic strength of $J = 1 M$. The concentration of the NCS^- ions liberated has been measured as described in the experimental part.

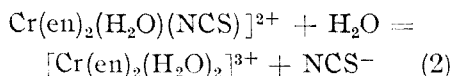
The liberation of NCS^- ions showed the aquation



to occur.

The graphical plot of $\log c_0/(c_0 - x)$ vs. time, where c_0 stands for the analytical concentration of complex and x for the concentration of NCS^- liberated during the aquation process, showed no linearity. Positive deviations were so large that they suggested the simultaneous exchange of both NCS groups.

Thus, we presume the second stage of aquation, viz. the reaction



to be practically instantaneous.

The graphical plot of

$$\log c_0 / \left(c_0 - \frac{x}{2} \right) \text{ vs.}$$

time gave indeed a quite good linearity, as seen from fig. 1.

A short "induction period" seems to appear on the kinetic curves. We think this effect to be due to a simple temperature decrease during the preparation of the solutions, which makes the reaction rate to be smaller at the beginning.

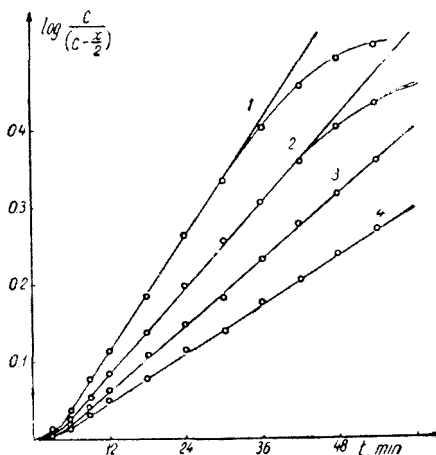


Fig. 1. Determination of apparent rate constants at 80°C $[\text{HClO}_4]$: 1— $2 \cdot 10^{-3}$; 2— $5 \cdot 10^{-3}$; 3— $10 \cdot 10^{-3}$; 4— $20 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Table 1

Apparent rate constants of the aquation

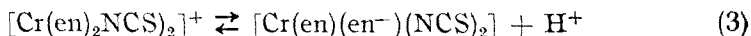
[H ⁺] × 10 ³ mole/l	k _{exp} × 10 ⁵ , sec ⁻¹			
	65°C	70°C	75°C	80°C
2	10.72	15.9	31.0	48.3
3	9.14	14.7	27.6	42.4
5	7.36	11.8	21.9	36.0
7	6.26	10.0	19.5	31.3
10	5.23	8.51	16.3	27.1
15	4.25	7.10	13.2	23.0
20	3.70	6.32	11.9	20.5

Negative deviations from the linearity appear mainly in less acidic solutions and they may be due to an equilibrium to which leads the aquation in these conditions, or at lower acidities the exchange of the second NCS⁻ might be presumed not to occur quite simultaneously with the substitution of the first one.

Apparent first order rate constants have been derived from the slope of the straight lines corresponding to the linear portion of the kinetic curves. Results are presented in table 1.

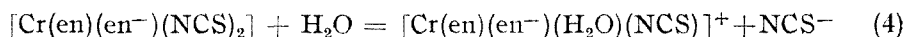
It is worth mentioning that the exchange of NCS for water molecules seems not to be the only aquation process. On the basis of the colour changes observed, one may presume the ethylenediamine molecules to be also exchanged in more advanced stages of the aquation, especially at higher temperatures. Since the exchange of NCS⁻ is the fastest aquation process only this has been studied quantitatively.

From table 1 one can see the rate constants to decrease systematically with increasing acidity of the solutions. The same effect has been observed in the case of the analogous chloro-derivative: [Cr(en)₂Cl₂]⁺ [40], and it may involve a protolytic pre-equilibrium. In not too acid solutions the coordinated ethylenediamine can be presumed to lose one of its protons, being transformed in the anion en⁻. Thus, the following protolytic pre-equilibrium may occur:



which can be characterized by the equilibrium constant K.

As a result of equilibrium (3), also the aquation reaction



will be possible besides reaction (1). The decrease of the positive charge of the complex ion, by means of the electronic effects [1] mentioned above, makes reaction (4) to be faster than reaction (1). Since increasing acidity of the medium shifts the equilibrium (3) to the left, the influence of the acidity upon the apparent rate constant, observed experimentally, can be easily explained.

If one presumes reactions (1) and (4) to be of first order, characterized by the rate constants k_1 and k_2 , respectively, taking into account equilibrium (3), for the apparent rate constant k_{exp} the following relation can be derived:

$$\begin{aligned} k_{\text{exp}} &= \frac{k_1[\text{H}^+] + k_2K}{[\text{H}^+] + K} = \\ &= k_1 + \frac{K(k_2 - k_1)}{[\text{H}^+] + K} \quad (5) \end{aligned}$$

In very acid solutions K may be neglected in the sum with $[\text{H}^+]$ and the relation

$$k_{\text{exp}} \approx k_1 + K(k_2 - k_1) \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

is obtained.

Thus, the graphical plot of k_{exp} vs. the reciprocal hydrogen ion concentration, enables us to derive k_1 from experimental data by means of extrapolation to zero abscissa (see fig. 2.)

In table 2 are given the k_1 values obtained by means of this graphical procedure.

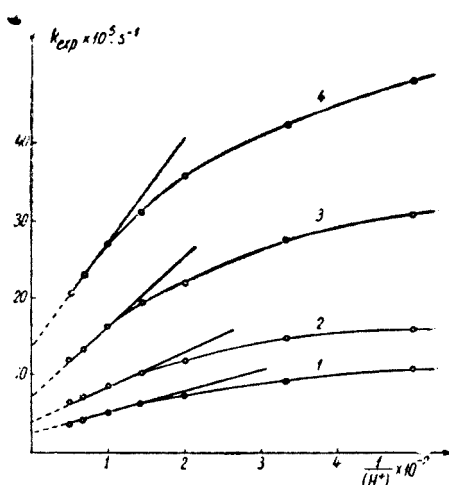


Fig. 2. Graphical determination of k_1 .
1—65°C; 2—70°C; 3—75°C; 4—80°C.

Table 2

Rate constants of reactions (1) and (4) and equilibrium constant of reaction (3)

	65°C	70°C	75°C	80°C
$k_1 \times 10^5, \text{sec}^{-1}$	2.00	3.90	7.18	13.8
$k_2 \times 10^6, \text{sec}^{-1}$	19.5	30.9	59.0	91.3
$K \times 10^3$	2.18	2.01	2.02	1.96

In order to derive k_2 and k values, equation (5) will be written in the following form:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}} - k_1} = \frac{1}{k_2 - k_1} + \frac{1}{K(k_2 - k_1)} [\text{H}^+] \quad (7)$$

Since k_1 is known, the left side of eq. (7) can be calculated. Its graphical plot vs. $[\text{H}^+]$ must give straight lines, if the above reaction scheme is correct, and the parameters of these straight lines will give the constants k_2 and K . As seen from fig. 3, eq. (7) gives indeed a good linearization of experimental data.

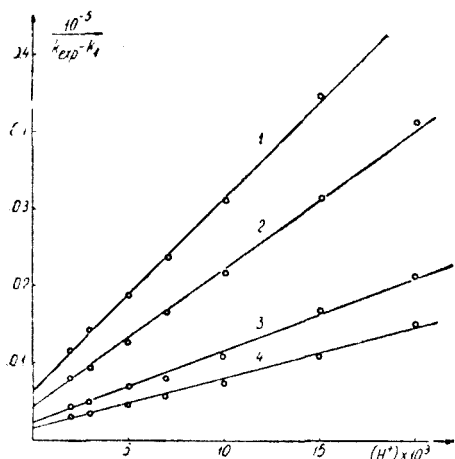


Fig. 3. Linearisation of experimental data by means of eq. (7) 1—65°C; 2—70°C; 3—75°C; 4—80°C.

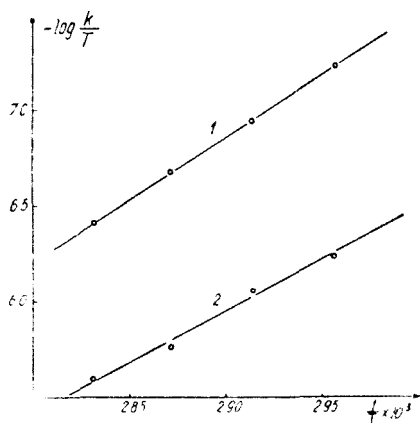


Fig. 4. Determination of activation parameters. 1 — reaction (1); 2 — reaction (4)

The parameters of the straight lines have been obtained by means of the least square method and constants k_2 and K derived from these parameters are presented also in table 2.

Activation enthalpy ΔH^\ddagger and activation entropy ΔS^\ddagger values have been derived from the rate constants, by performing a graphical plot of $\log k/T$ vs. $1/T$ (see fig. 4.) A quite good linearity has been obtained. Activation parameters obtained from this linearisation by means of the least square method are presented in table 3.

Table 3

Kinetic parameters of reaction (1) and (4)

Reaction	ΔH^\ddagger , kcal/mole	ΔS^\ddagger , Cl
(1)	29.6 ± 0.7	7.3 ± 2.2
(4)	24.3 ± 1.2	-4.0 ± 3.1

The very large activation enthalpy of reaction (1) shows the Cr-NCS bond to be very stable. It is much stronger than the Cr-halogen bonds, which can be explained on the basis of an important π — contribution, owing to the overlap of the e_g chromium orbitals (which arise from the t_{2g} orbitals if symmetry is lowered from O_h to D_{4h}) and the empty antibonding π — type molecular orbitals of NCS, similarly to the π — bond formation in the thiocyanato complexes of Co(III) [56].

The important decrease of the activation enthalpy in the case of the deprotonated complexes may be presumed to be the result of the repulsion exerted by the unshared p electrons of the ethylenediamine N atom upon the coordinated NCS ions, leading to the weakening of the Cr-NCS σ — bond.

As far as the equilibrium constants K are concerned, their value pleads for a rather strong acidic character of the NH proton in the co-ordinated ethylenediamine.

Experimental part. *Synthesis of trans-[Cr(en)₂(NCS)₂]ClO₄.* The isomer is exclusively formed during the partial de-amination of the tris-ethylenediamine derivative:



Using 0.2 moles of $[\text{Cr}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ as starting material and dissolving it in 250 ml water, $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{NCS})_3$ has been obtained with a large excess of 20% solution of $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$. The filtered orange product, containing a small amount of $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$, is dried on air without washing. It is extended in thin layer on a watch-glass and is kept at 140–150°C for 5–6 hours in a drying chamber. If the weight loss is less than the calculated one (corresponding to reaction (8)), the compound is heated further for 2–3 hours. The reaction (8) is catalyzed by traces of $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$. As a result of the de-amination reaction the colour of the product becomes darker. After completion of the reaction the product is dissolved in water, filtered, and precipitated by means of an excess of 30% perchloric acid. The filtered compound is washed with a small amount of water and further with alcohol and ether. It is dried in air. Yield: 80–95%.

Analysis: found Cr 13,31, NCS 29,70 for the formula $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{ClO}_4$ (molar weight 387,7 calculated Cr 13,40, NCS 29,90).

NCS⁻: the weighed sample of the complex is dissolved in water and boiled with an excess of 2n NaOH solution. The $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipitated is dissolved in perchloric acid and the NCS^- content of the solution is determined by means of potentiometric titration with AgNO_3 .

Chromium: the weighed sample of the complex is boiled with NaOH and with 1–2 ml 30% perhydrol. The yellow chromate solution is acidified with 5 n HCl. Potassium iodide is added and the separated iodine is titrated with 0,1 n thiosulphate.

Kinetic measurements. Samples of the complex were dissolved in warm water. Calculated amounts of warm HClO_4 and NaNO_3 solutions were added to ensure the needed acidity and the constant ionic strength. The solutions with a total complex concentration of 4×10^{-3} M were kept in an ultrathermostat. The samples taken at different time intervals were poured in ice cooled 0,1 M HClO_4 solution in order to stop the aquation. The complex species of the solutions were retained on an Amberlite IR-120 cation exchanging column (R–H form) NCS^- ions liberated were determined by means of potentiometric titration with AgNO_3 .

(Received November 25, 1972)

REFERENCES

1. R. G. Pearson, R. A. Munson and F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 504 (1958).
2. D. Banerjea and C. Chatterjee, *J. inorg. nuclear Chem.*, **31**, 3845 (1969).
3. D. Banerjea and S. Sarkar, *Z. anorg. Chem.*, **373**, 73 (1970).
4. T. R. Bhat and G. M. Phatak, *J. inorg. nuclear Chem.*, **28**, 3058 (1966).
5. J. H. Espenson, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **8**, 1554 (1969).
6. C. Postmus and E. L. King, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1208, 1261 (1955).
7. R. G. Inskeep and M. Benson, *J. inorg. nuclear Chem.*, **20**, 290 (1961).
8. R. F. Childers, K. G. Van der Zyl, D. A. House, R. G. Hughes and, C. S. Garner, *J. inorg. Chem. (Washington)* **7**, 749 (1968).
9. D. K. Lin and C. S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6637 (1969).
10. A. Adin and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1581.
11. J. H. Espenson and J. P. Birk, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **4**, 527 (1966).
12. T. P. Swadle and E. L. King, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **4**, 532 (1965).
13. J. J. Lifschitz, *J. Chem. Educ.*, **47**, 231 (1970).
14. V. Holba, M. Dillinger and G. Chunderlikova, *Chem. Zvesti*, **18**, 823 (1964).
15. D. E. Pennington and A. Haim, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 2138 (1967).
16. D. E. Pennington and A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3450 (1966).
17. E. Deutsch and H. Taube, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 1532 (1968).

18. M. Ardon and N. Sutin, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 2267 (1967).
19. T. C. Matts and P. Moore, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1997.
20. T. W. Swadle and E. L. King, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **3**, 2340 (1964)
21. Yu. I. Bratyushko and Yu. P. Nazarenko, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **31**, 907 (1965).
22. Yu. I. Bratyshko, T. B. Lutsyuk and Yu. P. Nazarenko, *Doklady, Akad. Nauk. Ukrain. S.S.R.*, **1963**, 795.
23. J. B. Walker and C. B. Monk, *J. Chem., Soc., (A)*, **1966**, 1372.
24. S. C. Chan and K. Y. Hui, *Austral. J. Chem.*, **20**, 893 (1907).
25. R. D. Cannon, *J. Chem. Soc., (A)*, **1968**, 1098
26. T. P. Jones and J. K. Phillips, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 674
27. T. W. Swadle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4338 (1967)
28. W. Holba, *Chem. Zvesti*, **22**, 81 (1968)
29. T. C. Matts and P. Moore, *J. Chem. Soc., (A)*, **1969**, 219
30. A. W. Adamson and R. G. Wilkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3379 (1954)
31. D. L. Gay and G. L. Lalor, *J. Chem. Soc., (A)*, **1966**, 1179
32. P. Monacelli, *Ric. Sci.*, **37**, 777 (1967)
33. D. P. Hoppenjans, J. B. Hunt and C. R. Gregoire, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 2506 (1968)
34. Yu. I. Bratyshko and Yu. P. Nazarenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **12**, 1810 (1967)
35. D. J. MacDonald and C. S. Garner, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **1**, 20 (1962)
36. D. J. MacDonald and C. S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4152 (1961)
37. M. Parris and J. W. Wallace, *Canad. J. Chem.*, **47**, 2257 (1969)
38. D. W. Carlyle and E. L. King, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **9**, 2333 (1970)
39. J. Selbin and J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4285 (1957)
40. V. Holba, M. Dillinger and C. Skorsepa, *Coll. Czech. Chem., Comm.*, **30**, 1331 (1965)
41. Yu. I. Bratyushko and Yu. P. Nazarenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **12**, 2122 (1967)
42. J. M. Veigel and C. S. Garner, *J. Inorg. Chem. (Washington)* **4**, 1569 (1965)
43. P. J. Elving and B. Zemel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5855 (1957)
44. J. H. Espenson and S. G. Slocum, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **6**, 906 (1967)
45. J. C. Chang, *J. inorg. nuclear Chem.*, **32**, 1402 (1970)
46. J. A. Weigh and R. Mann, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **8**, 2298 (1969)
47. K. R. Ashley and E. E. Hamm, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **5**, 1645 (1966)
48. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu and al. *Rev. Roumanie Chim.*, **13**, 581 (1968); *Monatsh.*, **99**, 2235 (1968); *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **61**, 167 (1969); *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15**, (1), 93 (1970); *Rev. Chim. Minérale*, **7**, 927 (1970); *Z. anorg. Chem.*, **380**, 216 (1971)
49. D. H. Huchital, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **9**, 486 (1970)
50. D. Banerja and M. S. Mohan, *J. inorg. nuclear Chem.*, **27**, 1643 (1965)
51. C. Furlani and E. Mantovani, *J. inorg. nuclear Chem.*, **31**, 1213 (1969)
52. D. Banerjea and C. Chatterjee, *J. inorg. nuclear Chem.*, **30**, 3354 (1968)
53. D. J. Austin, E. J. Earley and A. A. Vlcek, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **8**, 2062 (1969)
54. D. K. Wakefield and W. Schaap, *J. Inorg. Chem. (Washington)*, **8**, 512 (1961)
55. J. Burgess and B. A. Goodmann, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 501
56. Z. Finta, Cs. Várhelyi and J. Zsakó, *J. inorg. nuclear. Chem.* **32**, 3013 (1970); *Cs. Várhelyi, J. Zsakó, Z. Finta, Monatsh.*, **101**, 1013 (1970)

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE LA COMPLECȘI (LI)

Acvația complexilor de crom(III). Acvația trans-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺ în soluții acide

(R e z u m a t)

Se trec în revistă datele referitoare la cinetica de acvație și de oiație a complexilor de crom(III). Se studiază acvația complexului trans-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺ urmărind eliberarea ionilor NCS⁻ în soluții acide. Se constată existența unui preechilibru protolitic care implică deprotonarea unui -NH₂ etilendiaminic. Ambele specii de complex participă la o reacție de acvație. La forma protonată ambii liganzi NCS părăsesc simultan complexul în timp ce la forma neprotonată substituția decurge în două etape. Se determină entalpia și entropia de activare a celor două reacții, precum și constanta echilibrului protolitic. Rezultatele se discută în lumina structurii electronice și se presupune un mecanism de disociere pentru ambele procese.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (LI)

Аквация комплексов хрома (III). Аквация транс-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺ в кислых растворах

(Р е з ю м е)

Сделан обзор данных о кинетике аквации и оiaции комплексов хрома (III). Авторы изучали аквацию комплекса транс-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺, прослеживая освобождение ионов NCS⁻ в кислых растворах. Установлено наличие протолитического предравновесия, включающего депротонирование NH₂-группы этилендиамина. Оба вида комплексов участвуют в реакции аквации. В протонированной форме оба лиганда NCS⁻ одновременно покидают комплекс, в то время как в непротонированной форме замещение имеет место в двух этапах. Определены энтальпия и энтропия активации двух изучаемых реакций, а также константа протолитического равновесия. Результаты обсуждаются в свете электронной структуры и предполагается диссоциативный механизм для обоих процессов.

LIQUID MEMBRANE-ELECTRODES (IV)

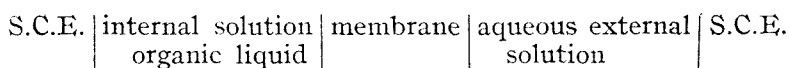
Electrodes with Water Miscible Organic Liquids-Glass Frit. Applications in Potentiometric Acid-Base Titration

E. HOPÎRTEAN, M. MIOȘCU and C. LITEANU

In our previous papers [1-3] we have shown the possibility of obtaining liquid-membrane electrodes by the impregnation of water nonmiscible organic liquids in glass frit. For this purpose we can use liquids with both higher and lower density than water.

The present paper represents an attempt to obtain some membrane-electrodes with water miscible organic liquids by the continuous supply of a G₄ glass frit with these liquids. The electrode behaviour of these electrodes in the potentiometric titration of HCl 2·10⁻¹N with 1N KOH was investigated.

The titration cell was constructed as shown in Fig. 1, the miscible liquid layer which supplies the glass frit serving at the same time as internal solution. Therefore the e.m.f. of the following electrolytic cell was measured using a MV-11 pH meter.



All determinations have been performed at room temperature in unstirred solutions.

1. *Membrane-electrode with alcohol-glass frit.* The pH electrode functions for the electrodes obtained by the G₄ glass frit impregnation with methyl alcohol, ethyl alcohol and isopropyl alcohol are presented in Fig. 2.

The corresponding pH-values have been determined with a glass electrode.

The titration curves obtained for the ~ 2·10⁻¹N HCl titration with ~ 1 N KOH are presented in Fig. 3. It can be observed that these curves do not have the classical shape of the potentiometric ones, the equivalence point being localized at the intersection of two branches which define the titration curve.

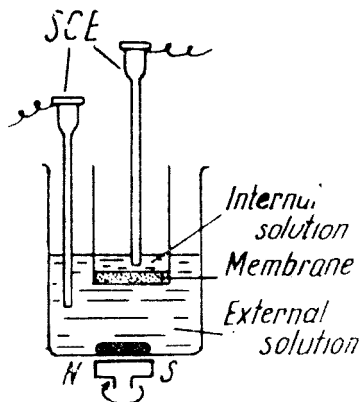


Fig. 1. Titration cell.

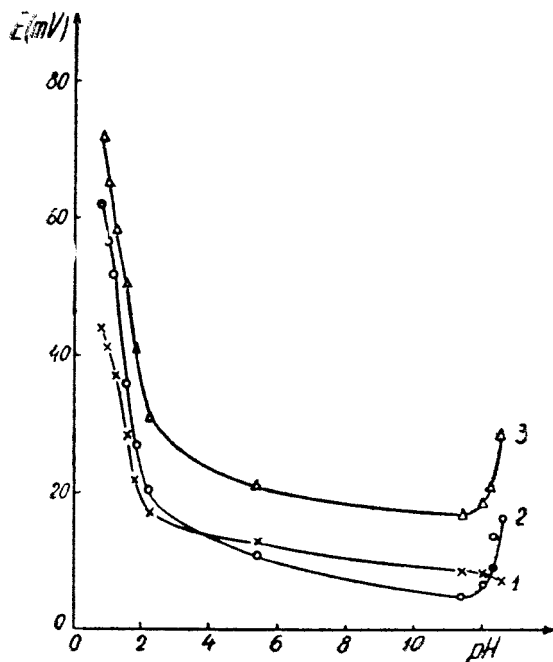


Fig. 2. pH-electrode functions; 1-ethyl alcohol-glass frit; 2-ethyl alcohol-glass frit; 3-isopropyl alcohol-glass frit.

2. *Dioxane-glass frit membrane-electrode.* The titration curve of $\sim 2 \cdot 10^{-1}N$ HCl with $\sim 1 N$ KOH is presented in fig. 4. We have to stress upon the fact that in comparison with the previous titration the direction of potential variations is reversed. The shape of the titration curve is unusual, after the equivalence point we do not record any potential variation.

3. *Acetone-glass frit membrane-electrode.* The titration curve obtained, which is presented in Fig. 5, emphasizes an unusual behaviour, the equivalence point being placed at a minimum of the titration curve.

4. *Ether-glass frit membrane-electrode.* Contrary to expectations this electrode does not give results. The titration curve is presented in Fig. 6, but the equivalence point perceptible from the curve is affected by a great error in comparison to the titration performed with the glass electrode.

The results concerning the accuracy of the titrations presented before are given in table 1.

The errors have been calculated by comparing the value obtained by the graphical location of the equivalent point in the membrane-electrode titration with those obtained in the presence of a glass electrode (calculated after Hahn-Weiler [4]).

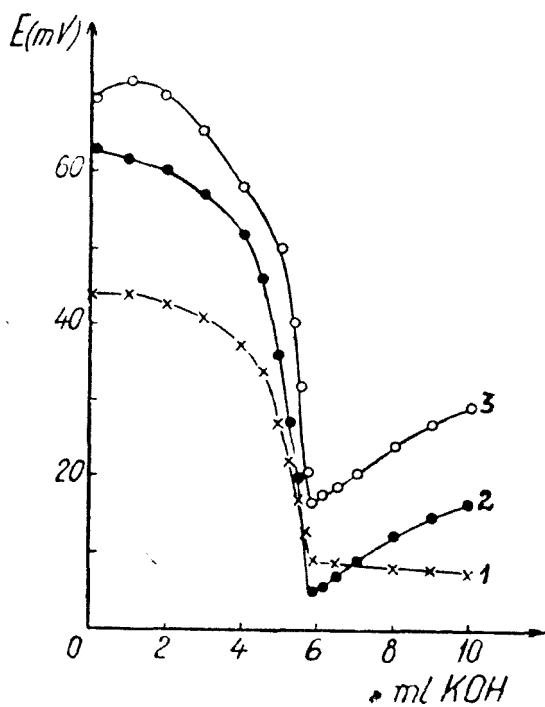


Fig. 3. $\text{HCl} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ N}$ with 1 N KOH titration; 1-methyl alcohol-glass frit; 2-ethyl alcohol-glass frit; 3-isopropyl alcohol-glass frit.

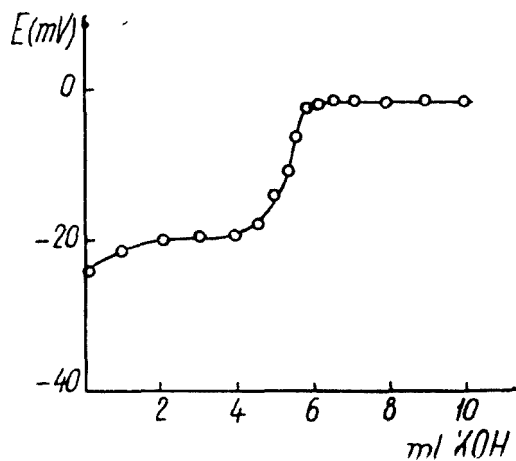


Fig. 4. $\text{HCl} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ N}$ with 1 N KOH titration; dioxan-glass frit electrode.

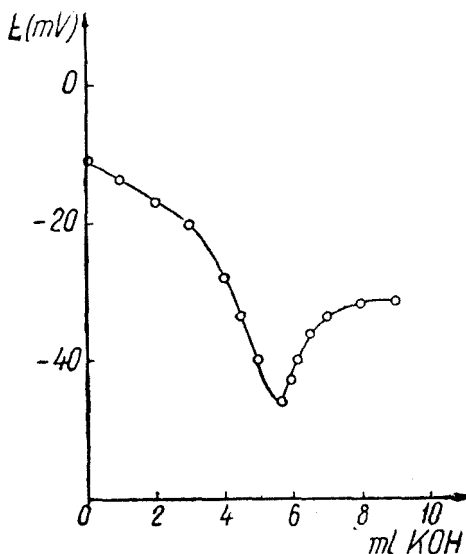


Fig. 5. HCl $\sim 2 \times 10^{-1}$ N with 1 N KOH titration; acetone-glass frit electrode.

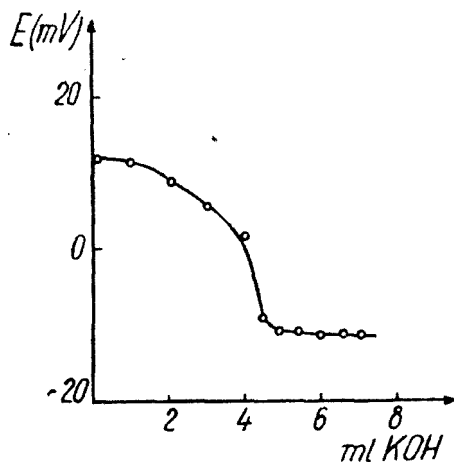


Fig. 6. HCl $\sim 2 \times 10^{-1}$ N with 1 N KOH titration; ether-glass frit electrode.

Table 1

Results of $2 \cdot 10^{-1}$ N HCl with 1 N KOH titration obtained with water miscible organic liquid-glass frit membrane-electrodes

Nr.	Membrane electrode	V_e (ml)		e(%)
		glass electrode	membrane-electrode	
1	Methyl alcohol-glass frit		5.80	+0.5
2	Ethyl alcohol-glass frit		5.82	-0.8
3	Izopropyl alcohol-glassfrit	5.77	5.78	+0.1
4	Dioxan-glass frit		5.80	+0.5
5	Acetone-glass frit		5.65	-2.0

Except for the acetone-glass frit membrane-electrode the errors are under 1%. That is a proof that the applicability of these membrane electrodes can be extended to the acid-base titrimetry.

(Received November 28, 1972)

REFERENCES

1. E. Hopirtean, A. Tirșar and C. Liteanu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **17**, (2), 99 (1972).
2. M. Mioșcu, E. Hopirtean and C. Liteanu, in press.
3. C. Liteanu, E. Hopirtean and M. Mioșcu, in press.
4. F. L. Hahn and G. Weiler, Z. Anal. Chem., **69**, 417 (1926).

ELECTROZI-MEMBRANE LICHIZI (IV)

Electrozi din lichide organice miscibile cu apa-frită. Aplicații în titrarea potențiometrică acido-bazică

(R e z u m a t)

Prin alimentarea unei fritte cu lichide organice miscibile cu apa ca: alcool metilic, alcool etilic, alcool izo-propilic, acetonă, dioxan etc., s-au obținut electrozi-membrane utilizabili în titrarea potențiometrică acido-bazică. Forma curbelor de titrare obținute în cazul titrării HCl cu KOH scoate în evidență comportarea specifică a lichidului generator de membrană.

ЖИДКИЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (IV)

Электроды из органических жидкостей, смешиваемых с водой-фриттой. Применение их в кислотно-основном потенциометрическом титровании

(Р е з ю м е)

Снабжением фритты органическими жидкостями, смешиваемыми с водой, а именно: метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт, ацетон, диоксан и т.п., авторы получили мембранные электроды, применимые в кислотно-основном потенциометрическом титровании. Форма титрационных кривых, полученных при титровании HCl гидроокисью калия, выявляет специфическое поведение мембранообразовательной жидкости.

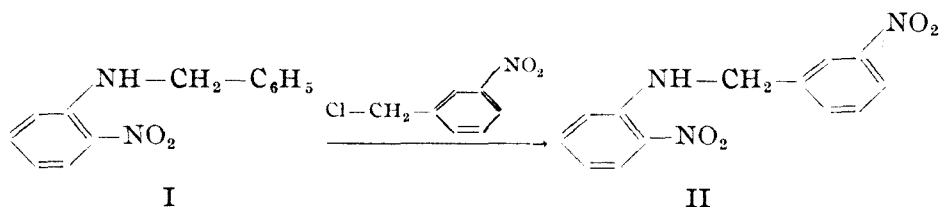
METODE DE LABORATOR

PREPARAREA UNOR SĂRURI DE BENZIMIDAZOLIU 1,3-DISUBSTITUITE

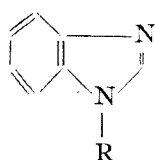
ILEANA GANEA, RUXANDRA ȚĂRANU și ALEXANDRU POPESCU

Una din preocupările noastre constă în prepararea unor săruri de benzimidazoliu 1,3-disubstituite cu diferiți radicali benzilici.

Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că prin condensarea N-benzil-o-nitranilinei (I) cu clorură de m-nitrobenzil — în tub închis, la 110° — are loc o reacție de înlocuire cu formarea N-(m'-nitrobenzil)-o-nitranilinei (II).



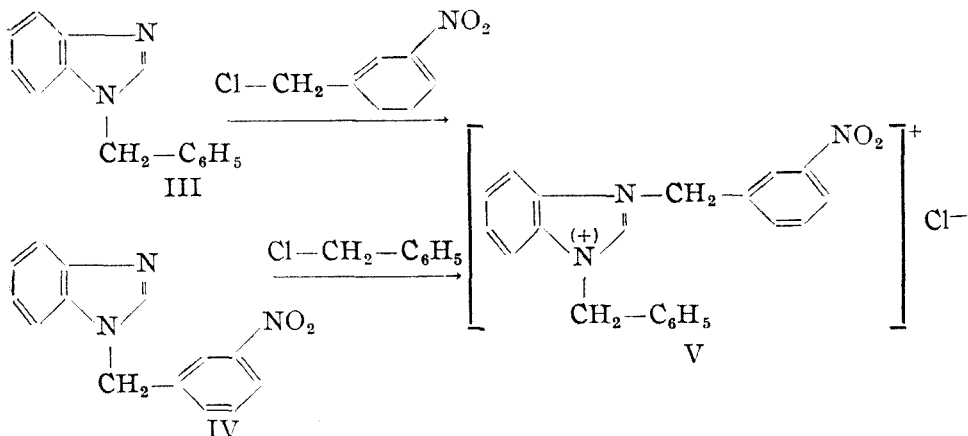
Ne-am pus întrebarea dacă, prin analogie cu reacția amintită, 1-benzil-benzimidazolul (III) poate suferi în condiții similare, sub acțiunea clorurii de m-nitrobenzil, o reacție de transnitrobenzilare, formînd 1-m-nitrobenzil-benzimidazolul (IV).



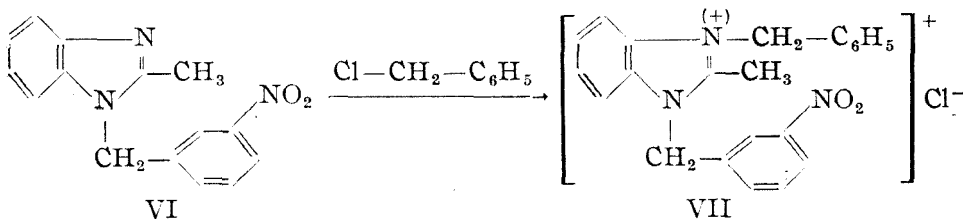
III R = -CH₂-C₆H₅

IV R = -CH₂-C₆H₄-NO₂

În locul substanței IV însă am obținut clorura de 1-benzil-3-m-nitrobenzil-benzimidazoliu (V).



Am tratat în aceleași condiții 1-m-nitrobenzil-benzimidazolul (IV), respectiv 1-m-nitrobenzil-2-metil-benzimidazolul (VI) cu clorura de benzil, obținând și în acest caz sărurile de benzimidazoliu V și VII.



Am căutat orientativ să vedem dacă cursul reacției nu este influențat pe de o parte de natura agentului de benzilare, pe de altă parte de prezența unui substituent în poziția 2 a nucleului benzimidazolic.

Partea experimentală. Clorura de 1-benzil-3-m-nitrobenzil-benzimidazoliu (V).

a) Se încălzesc 0,8 g benzimidazol (III) și 0,67 g clorură de m-nitrobenzil în tub închis la 140° timp de 12 ore. După răcire se reia cu benzen anhidru, se filtrează și se recrystalizează din alcool absolut p.t.=246° (cristale incolore.)

b) Se încălzesc cantități echimoleculare de 1-m-nitrobenzil-benzimidazol (IV) și clorură de benzil în tub închis la 140°, timp de 12 ore. Se reia cu benzen anhidru, se recrystalizează din etanol absolut, p.t. = 246°, fără depresiune a amestecului cu substanța preparată pe calea a.

$C_{21}H_{18}N_3ClO_2$ (379,6) Calculat C 66,38 H 4,77 N 11,66

Găsit C 66,85 H 4,90 N 11,58

Clorura de 1-benzil-2-metil-3-m-nitrobenzil-benzimidazoliu (VII). 2 g. 1-m-Nitrobenzil-2-metil-benzimidazol (VI) și 1,2 g. clorură de benzil se încălzesc în tub închis la 140° timp de 12 ore și se recristalizează din etanol absolut, p.t. = 245–55° (cristale incolore).

$C_{22}H_{20}N_3ClO_2$ (393,6) Calculat C 67,06 H 5,12 N 10,68

Găsit C 67,20 H 5,31 N 10,81

(Intrat în redacție la 12 august 1972)

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

1. I. Ganea și R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16**, (1), 97 (1971).

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ 1,3-ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ БЕНЗИМИДАЗОЛИЯ

(Резюме)

По аналогии с реакцией транснитробензилирования N-бензил-о-нитранилина (I) изучалось поведение 1-бензил-бензимидазола (III) и 1-м-нитробензил-бензимидазола (IV) под действием хлорида м-нитробензила и хлорида бензила, соответственно. При реакциях получается хлорид 1-бензил-3-м-нитробензил-бензимидазолия (V).

Подобным образом 1-м-нитробензил-2-метил-бензимидазол (VI) переходит в хлорид 1-бензил-2-метил-3-нитробензил-бензимидазолия (VII).

THE OBTENTION OF SOME 1,3-DISUBSTITUTED BENZIMIDAZOLIUM SALTS

(Summary)

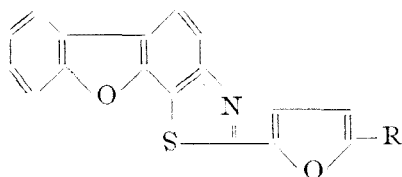
Taking into account the transmitrobenzylation observed by N-benzyl-o-nitraniline (I), the behaviour of 1-benzyl-benzimidazole (III) and 1-(m-nitrobenzil)-benzimidazole (IV) by the reaction with m-nitrobenzyl chloride and benzylchloride respectively was examined. In both cases the 1-benzyl-3-(m-nitrobenzyl)-benzimidazolium chloride (V) was formed. Similarly 1-(m-nitrobenzyl)-2-methyl-benzimidazole (VI) afforded 1-benzyl-2-methyl-3m-nitrobenzyl-benzimidazolium chloride (VII).

BENZOFURO-BENZTIAZOLI (IV)*

Derivați α -substituiți ai 2-furil-benzofuro-benziazolului

VALER FĂRCĂȘAN și STELIAN FLOREA

Într-o lucrare anterioară [1] am preparat 2-furil-benzofuro-/2,3-g/benziazolul (I), de la care se pot obține cu ușurință derivați substituiți în poziția α a nucleului furanic, compuși ce ar putea prezenta proprietăți biologice interesante [2].



I : R = H

II : R = Br

V : R = NO₂

VI : R = N

Prin bromurarea lui I, în condițiile date la partea experimentală, s-a ajuns la un monobromderivat, pe care l-am considerat a fi 2-(α -bromfuril)-benzofuro/2,3-g/benziazolul (II), având în vedere următoarele :

Dacă produsul de bromurare se supune acțiunii zincului în acid acetic glacial, se formează 2-furil-benzofuro/2,3-g/benziazolul (I), așa cum rezultă din datele analizei elementare și spectrul IR. O asemenea comportare este de așteptat de la derivatul substituit în poziția α a nucleului furanic, având în vedere între altele și modul în care răspunde aceluiași agent 2-(α -bromfuril)-benziazolul (III) [3].

Bromurând în condiții identice dibenzofuranul (IV), halogenarea nu are loc.

Substanța II a fost folosită în continuare la prepararea 2-(α -nitrofuril)benzofuro/2,3-g/benziazolului (V), utilizând în acest scop nitritul de sodiu în acid acetic glacial.

Prin tratarea 2-(α -bromfuril)-benzofuro/2,3-g/benziazolului (II) cu piperidină în dimetilformamidă, are loc substituția bromului cu formarea

* Partea a III-a, vezi [1].

2-(α -N-piperidino-furil)-benzofuro/2,3-g/benziazolului (VI). Menționăm că modul în care decurge reacția și poziția net diferită a primului maxim din spectrul electronic al celor două substanțe — 352,1 nm pentru II și 408,2 nm pentru VI — recomandă această reacție pentru un studiu cinetic (spectrofotometric) al substituției bromului în compuşii de acest tip, care va forma obiectul unor lucrări viitoare.

Partea experimentală*. 2-(α -bromfuril)-benzofuro(2,3-g)benziazolul (II). La o soluție de 0,5 g I în 16 ml tetraclorură de carbon anhidră, adusă la fierbere, se adaugă treptat o soluție de 0,8 ml brom în 3 ml tetraclorură de carbon și fierberea este continuată încă 40 de minute. După răcire precipitatul se filtrează, se fierbe cu acid acetic glacial și se filtrează la cald. Precipitatul, 0,5 g (R = 79,5%), II brut, se recrystalizează din alcool izoamilic. Cristalele galben-pal se topește la 175–176°C.

$C_{17}H_8BrNO_2S$ (370,24) Calc. N 3,79 Br 21,56

Găsit N 3,9 Br 22,2

2-Furil-benzofuro(2,3-g)benziazolul (I). Se pornește de la II și se lucrează în condițiile date la dehalogenarea 2-(α -bromfuril)-benziazolului (III) [3], obținându-se I, identificat și prin spectrul IR [1].

2-(α -nitrofuril)-benzofuro(2,3-g)benziazolul (V). 0,5 g II se dizolvă în 18 ml acid acetic glacial la fierbere. După răcire se adaugă sub agitare 0,3 g nitrit de sodiu fin mojarat. Amestecul se încălzește o oră pe baia de apă. După răcire precipitatul se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Produsul brut, 0,4 g (R = 88%) se recrystalizează din xilen. Cristale galbene, p.t. 259°C. IR: νNO_2 asim · 1540 cm^{-1} , sim · 1360 cm^{-1} .

$C_{17}H_8N_2O_4S$ (336,32) Calc. C 60,71 H 2,39 N 8,33

Găsit C 60,2 H 2,4 N 8,3

2-(α -N-piperidino-furil)-benzofuro(2,3-g)benziazolul (VI). La o soluție de 0,25 g II în 12 ml dimetilformamidă, se adaugă 2,5 ml piperidină. Amestecul se încălzește pe baia de apă sub agitare timp de două ore. Se toarnă în 100 ml apă și se filtrează. Precipitatul se dizolvă în toluen și se cromatografiază pe o coloană de oxid de aluminiu (Brockmann III), Substanța VI este reținută sub forma unui inel galben. Se eluează cu toluen. La început trece partea nereacționată, II. Fracțiunea care conține derivatul piperidinic este evaporată la sec sub presiune redusă. Se obțin astfel 0,1 g (R = 39,5%) produs pur, sub forma unor cristale galbene, avind p.t. 172–173°C

$C_{22}H_{18}N_2O_2S$ (374,45) Calc. N 7,48

Găsit N 7,5

(Intrat în redacție la 23 septembrie 1972)

BIBLIOGRAFIE

1. V. Fărcășan și S. Florea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **17**, (1), 57 (1972).
2. H. E. Paul și M. F. Paul în R. J. Schnitzer și F. Hawking, *Experimental Chemotherapy* v. II. Academic Press, N Y, 1964.
3. V. Fărcășan, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, (1) 103 (1962).

* Punctele de topire nu sint corectate. Spectrele IR s-au înregistrat în pastile de KBr cu un spectrofotometru „UNICAM SP 200 G”, iar cele electronice în cloroform cu un spectrofotometru „SPECORD”.

БЕНЗОФУРО-БЕНЗТИАЗОЛЫ (IV)

 α -Замещенные производные 2-фурил-бензофуоро-бензтиазола

(Р е з ю м е)

Исходя из 2-фурил-бензофуоро [2,3-*g*] бензтиазола (I), авторы получили производные II, V и VI, замещенные в положении α фуранового ядра группами Br, NO₂ и пиперидино, соответственно.

BENZOFURO-BENZOTHIAZOLES (IV)

 α -Substituted derivatives of 2-furyl-benzofuro-benzthiazole

(S u m m a r y)

Starting from 2-furyl-benzofuro (2,3-*g*) benzothiazole (I) the derivatives II, V and VI, substituted in the, α position of the furan ring with the Br, NO₂ and piperidino groups were prepared.

RECENZII

L. S. Bark (editor), **Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences**, Society for Analytical Chemistry, London, Vol. I., 1971, 269 pagini.

Literatura de chimie analitică în ultimii ani s-a îmbogățit cu lucrări de sinteză importante, menite să înlesnească orientarea specialiștilor în literatura mereu crescândă ca volum, să înlesnească cunoașterea progresului realizat în diferite domenii ale chimiei analitice moderne. După apariția unei reviste de recenzii noi („Reviews in Analytical Chemistry”, Freund Publishing House, Tel-Aviv, 1971) și al primului volum al serialului *Treatise on Titrimetry* (Editor J. Jordan, M. Dekker, New York, vol. I *Inorganic Titrimetric Analysis: Contemporary Methods*, autorii: Walter Wagner și Clarence J. Hull, 1971) semnalăm apariția serialului editat de L. S. Bark. Editorul și-a propus prezentarea unor subiecte de o actualitate deosebită, consemnând progresul pe o perioadă limitată, de obicei realizările dintre anii 1967–70.

Prima lucrare recapitulativă rezumă noutățile din domeniul cromatografiei pe site moleculare (autori: Anderson, Dea și Hendrie, 40 pagini), discutând teoria, tehnicile experimentale și aplicațiile, mai ales la separarea de macromolecule și de enzime. În articolul următor Bark și Wood prezintă problemele aplicării fenomenului de fotoluminescență și chemiluminescență în chimia analitică anorganică (96 p). Se prezintă teoria proceselor, aparatura și aplicațiile la determinarea diferitelor elemente. În articolul următor, Pierce rezumă progresele în analiza prin activare (42 pagini), prezentând metodele de determinare a activității, tehnicile bazate pe utilizarea de reactivi, acceleratori, radioizotopi, particule încărcate și gamma-fotoni. Spectroscopia de absorbție atomică este trecută în revistă de Platt (57 pagini). Pe lângă aplicațiile pentru dozarea elementelor se discută și probleme de nomen-

clatură și de surse de radiație. Svehla a rezumat metodele catalitice (34 pagini): clasificarea metodelor, determinarea metalelor, nemetalelor și a combinațiilor anorganice. Toate lucrările sunt redactate la un înalt nivel științific.

L. KÉKÉDY

Günther Kraft, Joseph Fischer, **Indikation von Titrationen** (Indicarea titrărilor), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1972, 308 pagini.

Cartea tratează problemele legate de indicarea punctului de echivalență în titrimetrie. Ea este împărțită în opt capitole dintre care primele trei cuprind metodele neelectrice de indicare (radiometrice, termometrice), iar următoarele ciuci, metodele electrice de indicare (potențiometrice, voltametrice, amperometrice, conductometrice și oscilometrice).

Cap. 1: Indicarea optică, cuprinde indicarea sfârșitului titrării cu indicatori de culoare, vizual și fotometric.

Cap. 2: Indicarea radiometrică. Se tratează pe scurt principiul indicării radiometrice și aparatura folosită în titrarea radiometrică.

Cap. 3: Indicarea termometrică. Se descrie principiul indicării, aparatura și se exemplifică această indicare în diferite tipuri de titrare (de precipitare, complexare, neutralizare și redox).

Cap. 4. Indicarea potențiometrică este tratată mai pe larg. Partea teoretică cuprinde discutarea potențialului de electrod, a tipurilor de electrozi indicatori și de referință folosiți în titrări cit și tratarea matematică a curbelor de titrare.

Cap. 5: Indicarea voltametrică. Se tratează în partea teoretică noțiunile de bază ale proceselor de electrod reversibile și ireversibile, curbele curent-

tensiune pentru aceste procese, reacții de electrod și interpretarea curbelor de indicare voltametrică cu un electrod polarizat, respectiv cu doi electrozi polarizați.

Cap. 6: *Indicarea amperometrică*; după partea teoretică se discută indicarea amperometrică (cu un electrod polarizat) și biamperometrică (cu doi electrozi polarizați).

Cap. 7: *Indicarea conductometrică*, cuprinde problemele teoretice ale indicării conductometrice în titrări acido-bazice, de precipitare și de complexare.

Cap. 8: *Indicarea oscilometrică*. Se tratează în partea teoretică componentele celulelor de capacitate și de inducție, metode de măsurare ale capacității celulei precum și curbele de indicare oscilometrice.

Cartea este bogat ilustrată (124 figuri) ușurând astfel asimilarea materialului prezentat. Tratarea teoretică este clară și o bogată bibliografie oferă o sursă prețioasă de informare suplimentară.

Cartea poate fi utilă tuturor celor care în activitatea lor folosesc titrări variate, precum și studenților, doctoranzilor sau cadrelor didactice.

IOVANCA HAIUC

Stig Veibel, *The Determination of Hydroxyl Groups*, (Determinarea grupărilor hidroxil) Academic Press, London and New York, 1972.

Lucrarea face parte din seria monografiilor internaționale referitoare la analiza substanțelor organice (*The Analysis of Organic Materials, An International Series of Monographs*) editate de R. Belcher și D. M. W. Anderson.

Monografia de față cuprinde o sinteză a rezultatelor acumulate în literatura de specialitate relativ la metodele utilizate în identificarea, caracterizarea și determinarea compușilor hidroxilați, cât și experiența a 40 de ani de predare a chimiei organice, incluzând și partea analitică, la Universitatea din Copenhaga și Universitatea Tehnică din Danemarca.

Lucrarea conține 11 capitole împărțite în 3 părți A, B și C, fiecare urmată de indicații bibliografice la zi, referitoare la problema tratată.

Partea A intitulată: *Identificarea grupei hidroxil* (18p) cuprinde 3 capitole referitoare la: hidroxilul alifatic, aromatic și heterociclic, dându-se reacțiile specifice de identificare ale grupării hidroxil, în funcție de natura radicalului hidrocarbonat pe care este grefat, cât și în funcție de numărul grupărilor —OH. Autorul face o sistematizare a acestor reacții calitative cu referiri la alcoolii

primari, secundari, terțiari și polihidroxilați, mono- și trifenoli cât și la hidroxiderivații heterociclici penta- și hexaatomici, pe baza a 32 indicații bibliografice.

Partea B, intitulată *Caracterizarea compușilor hidroxilați* cuprinde 4 capitole (31 p.) referitoare la prepararea de derivați ai compușilor hidroxilați, în scopul caracterizării acestora. Se amintesc diferiți derivați ca: ariluretani, esteri, eteri, pierați de 5-alciltiuroniu, N-alcil benzamide precum și produși de oxidare și bromurare a compușilor hidroxilați. Tot în această parte este dată metoda cromatografică, în toate variantele ei, pe coloană, pe hirtie, în strat subțire, gazoasă, utilizată în caracterizarea compușilor hidroxilați. Această parte a lucrării, pe baza celor 148 indicații bibliografice, dă alături de interpretările teoretice, prețioase date practice și tehnici de lucru ale metodelor propuse.

Partea C intitulată *Determinarea compușilor hidroxilați* constituie de fapt partea importantă a lucrării și este cuprinsă în 3 capitole (72 p.) în care sint date toate metodele cunoscute pentru determinarea compușilor hidroxilați. Autorul sistematizează aceste metode pe baza celor 182 indicații bibliografice în metode directe și indirecte. Dintre primele se recomandă titrările vizuale ale compușilor hidroxilați acizi (fenoli, enoli), în soluții neapoase, titrările termometrice, potențiometrice, ținând cont de influențele grupelor învecinate cu —OH (alcil, electronegativante, etc.). Pentru determinarea alcoolilor slab acizi cât și a fenolilor sterici impiedicați, se recomandă metoda titrării cu dibutil—amidă de Li și Al.

Metodele indirecte, bazate pe dozarea derivaților compușilor hidroxilați, sint descrise cu toate amănuntele, ca: acilarea (în diverse variante) eterificarea, formarea de uretani, metoda bromometrică, metoda de oxidare, metoda K. Fischer, determinarea H mobil cu reactiv Grignard sau cu hidrură de Li și Al, determinarea greutateților echivalente a compușilor hidroxilați, determinări polarografice, metode complexometrice, colorimetrice, fluorimetrice, cromatografice, spectrometrice cât și metode pe bază de spectrometrie IR, de masă și de RMN.

Ultimul capitol al acestei părți cuprinde metodele cele mai recomandabile pentru determinarea compușilor hidroxilați, descriindu-se atât aparatura cât și mersul practic al determinării.

Monografia de față prezintă variate metode de analiză, indicind procedee diferite expunind detaliat tehnicile de lucru.

Lucrarea, pe lângă metodele clasice de identificare și determinare a compușilor hidroxilați, dă totodată și cele mai recente procedee și tehnici analitice, prezentind de asemenea și o serie de metode combinate și multe informații pentru fiecare tip de hidroxiderivat și tehnică de lucru.

Autorul recomandă în multe cazuri metode micro și semimicro, indicându-se și limitele erorii. Se dau scheme de aparaturi cit și diagrame pentru ilustrarea rezultatelor.

Prin conținutul său lucrarea se adresează atât chimiștilor din industria fenolilor, alcoolilor, materiilor plastice, coloranților și laboratoarelor cu profil chimico-farmaceutic, cit și cadrelor didactice din învățământul superior și studenților.

Lucrarea prezintă un interes deosebit pentru analiștii organicieni.

M. VĂGĂONESCU

Hans Jörg Hedinger, **Infrarotspektroskopie. Grundlagen, Anwendungen, Interpretation** (Spectroscopie în infraroșu. Bazele, utilizări, interpretare), Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971.

Lucrarea este volumul II al seriei *Methoden der Analyse in der Chemie* editată de Akademische Verlagsgesellschaft din Frankfurt am Main. Partea teoretică a capitolului introductiv se limitează la acele aspecte care sînt necesare înțelegerii următoarelor probleme: de ce apar spectrele IR, la ce frecvențe se poate aștepta să aibă loc absorbție și de ce benzile nu pot fi de aceeași intensitate. La fel, partea practică tratează numai problemele

cele mai importante, mai ales pregătirea probei.

Capitolul 6 este de importanță primordială. Aici autorul a adunat în forma a 10 tabele frecvențele grupurilor funcționale la substanțele cele mai importante. Domeniile spectrale ale frecvențelor sînt notate cu litere. Mai departe, sub aceleași litere se găsesc „comentarii de bandă” în care se expun probleme spectroscopice legate de gruparea discutată. În majoritatea cazurilor se dau exemple concrete.

Tabelele cuprind următoarele: 1. Hidrocarburi, 2. Derivați halogenați. 3. Alcoolii, eteri, peroxizi, 4. Combinații carbonilice fără azot. 5. Combinații de azot, în afară de cele cu legătură directă N—O. 6. Combinații cu legături directe N—O. 7. Heterocicli. 8. Combinații cu sulf. 9. Combinații cu siliciu. 10. Combinații cu fosfor.

Frecvența caracteristică este discutată detaliat. Problemele principale expuse sînt următoarele: distribuție, intensitate, forma, domeniu spectral, exemple, literatură. Acest mod de tratare a frecvențelor permite o abordare mai detaliată a problemelor, lucrarea fiind unică în această privință. Capitolul 7 conține date bibliografice, din manualele cunoscute și din colecții de spectre. Acest capitol nu este complet. Capitolul 8 conține analiza a 32 de spectre. Capitolul 9 discută unele probleme de vibrație, în mod descriptiv.

Cartea este una dintre cele mai valoroase lucrări apărute mai recent în domeniul spectroscopiei.

L. KÉKEDY

În cel de al XVIII-lea an de apariție (1973) *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 XVIII году издания (1973) *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 XVIII-e année de publication (1973) 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

Abonamentele se fac la oficiile postale, prin factorii postali
și prin difuzorii de presă.

Lei 10