

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

SUBCAB 19 (1) 1-136 (1974)

1974

C L U J

**REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU**

**REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. VL. HANGA,  
prof. GH. MARCU**

**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 – SOMMAIRE – INHALT – CONTENTS

- GH. MARCU, E. FLOREAN, M. TOMUȘ, Derivați de tiosemicarbazidă ca reactivi analitici. Dozarea gravimetrică rapidă a cuprului ● Производные тиосемикарбазида в качестве аналитических реагентов. Быстрое гравиметрическое определение меди ● Dérivés de la thiosemicarbazide comme réactifs analytiques. Dosage gravimétrique rapide du cuivre . . . . . 3
- CONST. GH. MACAROVICI, B. BÖHM, Obținerea unor complexoni derivați ai etilendifosfinei ● Получение некоторых комплексонов производных этилендифосфина . . . . . 9
- C. MAKKAU, M. NAGY, M. IONESCU, Formarea și comportarea oxazolidonelor-(4) (XI). Nitrarea unor 2,5-diariloxazoli ● Образование и поведение оксазolidонов-(4) (XI). Нитрация некоторых 2,5-диарилкоксазолов ● Formation et comportement des oxazolidones-(4) (XI). Nitration de certains 2,5-diaryloxazoles . . . . . 14
- L. CORMOȘ, S. POPICA, Contributions to the Studies of the Catalytic Activity of Some  $n \text{SiO}_2 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Systems upon the Decomposition Reaction of Cumene Hydroperoxide (IV). The Study in Infrared of Synthetic Systems of Aluminosilicates ● Contribuția la studiul activității catalitice a unor sisteme  $n\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  în reacția de descompunere a hidropoxidului de cumen (IV). Studiul în infraroșu al sistemelor sintetice de aluminosilicați ● К исследованию каталитической деятельности некоторых систем  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в реакции разложения гидроперекиси кумола (IV). Исследование в ИК области синтетических систем алюмосиликатов . . . . . 19
- I. OPREAN, C. BODEA, V. FĂRCĂȘAN, Infrared CO Stretching Frequencies in Phenothiazine Derivatives ● Frecvențele vibrațiilor de alungire CO în infraroșu la derivați ai fenotiazinei ● Частоты вибраций удлинения CO в ИК области у производных фенотиазина . . . . . 25
- M. STRĂJESCU, CONST. GH. MACAROVICI, M. BIROU, E. PERȚE, Coprecipitates of the Type Basic Cobalt Carbonate – Hydrated Titanium Dioxide ● Coprecipitate de tipul carbonat bazic de cobalt-oxidacvat de titan ● Копреципитаты типа основной карбонат кобальта-гидратированная окись титана . . . . . 32
- M. STRĂJESCU, CONST. GH. MACAROVICI, E. PERȚE, Thermal Decomposition of coprecipitates of the Type Basic Cobalt Carbonate – Hydrated Titanium Dioxide ● Descompunerea termică a coprecipitatelor de tipul carbonat bazic de cobalt-oxidacvat de titan ● Термическое разложение копреципитатов типа основной карбонат кобальта-гидратированная окись титана . . . . . 38
- L. CORMOȘ, V. NICOARĂ, Descompunerea hidroperoxizilor organici pe catalizatori solizi (I). Descompunerea hidropoxidului de cumen pe bentonite ● Разложение органических гидроперекисей на твердых катализаторах (I). Раз-

- ложение гидроперекиси кумола на бентонитах ● Décomposition des hydroperoxydes organiques sur des catalyseurs solides (I). Décomposition du hydroperoxyde de cumène sur des bentonites . . . . . 47
- M. IONESCU, I. HOPÂRTEAN, I. PANEA, Despre acridone (XLIX). Condensarea 2,4- dinitrobenzaldehydei cu dimetileterul rezorcinei ● Об акридонах (XLIX). Конденсация 2,4-динитробензальдегида с диметилэфиром резорцина ● Sur les acridones (XLIX). Condensation de la 2,4-dinitrobenzaldéhyde avec le diméthyléther de la résorcine . . . . . 53
- M. GIURGIU, Permanganate Ion Reduction with Thiou sulphate in Aqueous Solution. Discussion of Chemical Reactivity ● Reducerea ionului permanganic cu tiou sulfat în soluție apoasă. Discuția reactivității chimice ● Восстановление иона перманганата тиосульфатом в водном растворе. Обсуждение химической реактивности . . . . . 57
- M. SOMAY, CS. VÁRHELYI, Beiträge zur Chemie der Polythionate (VI). Thermogravimetrische und UR-spektroskopische Untersuchungen über einige Metallpolythionate ● Contribuții la chimia politionaților (VI). Studiu termogravimetric și spectroscopic în infraroșu asupra unor politionați metalici ● К химии политионатов (VI). Термогравиметрическое и спектроскопическое исследование в ИК области некоторых металлических политионатов . . . . . 68
- CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, GY. GERGELY, Beiträge zur Chemie der Polythionate (VII). Neue Polythionate der Dioximin-Chelate des Kobalts ● Contribuții la chimia politionaților (VII). Politionați noi ai chelaților dioximino-cobaltici ● К химии политионатов (VII). Новые политионаты диоксимино-кобальтовых хелатов . . . . . 75
- G. SCHMIDT, V. REDIȘ, Komplexverbindungen des Hexa-(o-Hydroxibenzal-hydrazido)-Cyclotriphosphazens ● Combinații complexe ale hexa-(o-hidroxi-benzalhidrazido) ciclotriofazenei ● Комплексные соединения гекса-(o-гидроксибензалгидразидо)-циклотрифосфазена . . . . . 82
- G. SCHMIDT, V. REDIȘ, Über neue Amidocyclotriphosphazene ● Despre unele amidociclotriofazene noi ● О некоторых новых амидоциклотрифосфазенах . . . . . 88
- E. HOPÂRTEAN, E. ȘTEFĂNIȚĂ, Electrodes-membranes liquides (VI). Le comportement des electrodes-membranes de type ester (plastifiant)-fritte envers les ions d'hydrogène ● Electrozi-membrane lichizi (VI). Comportarea electrozilor-membrane de tipul ester (plastifiant)-frită față de ionii H<sup>+</sup> ● Жидкие мембранные электроды (VI). Поведение мембранных электродов типа эстер (пластификатор)-фритта по отношению к ионам H<sup>+</sup> . . . . . 92
- GH. MARCU, V. SĂCELEAN, Détermination de la concentration des solutions chimiques dans le processus de fabrication par la rétrodiffusion des radiations β<sup>-</sup> ● Determinarea concentrației soluțiilor chimice în procesul fabricației prin retrodifuzia radiațiilor β<sup>-</sup> ● Определение концентрации химических растворов в процессе фабрикации при помощи отражения β<sup>-</sup> -лучей . . . . . 97
- I. GANEA, R. ȚĂRANU, N-(p'-Nitrobenzyl)-Derivate des o-Phenylendiamins ● Derivați N-(p'-nitrobenzilați) ai o-fenilendiaminei ● N-(p'-нитробензилро-ванные) производные о-фенилендиамина . . . . . 102
- E. HOPÂRTEAN, M. PREDESCU, Study on the Polymer + Plasticizer Membrane-Electrode (XII). Determination of the Free Acidity (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the Presence of Cu<sup>2+</sup> Ions Using a PVC + Tricresylphosphate Membrane-Electrode ● Studiu asupra electrodului-membrană polimer + plastifiant (XII). Determinarea acidității libere (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) în prezența ionilor Cu<sup>2+</sup> folosind electrodul-membrană PVC + tricrezilfosfat ● Исследование мембранного электрода полимер + пластификатор (XII). Определение свободной кислотности (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в присутствии ионов Cu<sup>2+</sup> при помощи мембранного электрода ПВХ + трикрезилфосфат . . . . . 108
- R. MICU - SIMENIUC, L. SILAGHI - DUMITRESCU, Complex Cyanates and Selenocyanates of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with m- and p- Phenylenediamine ● Cianați și selenocianați complecși de Co(II), Ni(II), Cu(II) cu m- și p- fenilendiamine ● Комплексные цианаты и селеноцианаты Co(II), Ni(II), Cu(II) с m- и p-фенилендиаминами . . . . . 112
- S. MAGER, Probleme ale nomenclaturii stereochemice ● Вопросы стереохимической номенклатуры ● Problèmes de la nomenclature stéréochimique . . . . . 118



# DERIVAȚI DE TIOSEMICARBAZIDĂ CA REACTIVI ANALITICI. DOZAREA GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ A CUPRULUI

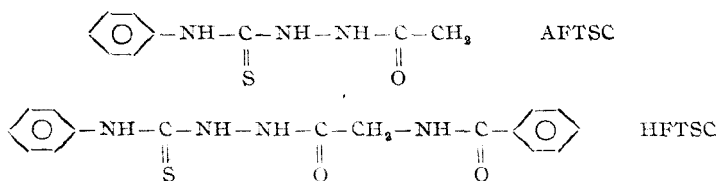
GHEORGHE MARCU, EUGENIA FLOREAN și MINERVA TOMUȘ

Compușii cuprului cu tiosemicarbazida sau derivații săi au fost mult studiați pe plan mondial, atât în vederea elucidării unor probleme de structură a combinațiilor formate [1—7], cât și în scopul utilizării acestor compuși în practica analitică [7—14].

În prezenta lucrare, ne-am propus să studiem reacțiile care au loc între ionul  $\text{Cu}^{2+}$  și doi derivați de tiosemicarbazidă: 1-acetil-4-feniltiosemicarbazida (AFTSC) și 1-hipuril-4-feniltiosemicarbazida (HFTSC), în scopul utilizării lor în analiza chimică.

S-au sintetizat cei doi compuși ai cuprului, care au fost analizați chimic în scopul determinării raportului de combinare metal: ligand. S-au studiat comportările acestor compuși din punct de vedere calitativ, față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali, determinându-se apoi solubilitatea lor în apă, utilizând metoda atomilor marcați. În urma acestui studiu, s-au elaborat două metode gravimetrice rapide de dozare a cuprului.

**Partea experimentală.** 1-acetil-4-feniltiosemicarbazida (AFTSC) și 1-hipuril-4-feniltiosemicarbazida (HFTSC) se prezintă sub forma unor pulberi de culoare albă, solubile în metanol, acetonă, dimetilformamidă, piridină, etc.



Aceste substanțe formează cu ionul  $\text{Cu}^{2+}$  în mediu bazic, la  $\text{pH} \approx 9$ , un precipitat de culoare brună închisă.

Sinteza combinațiilor se face din: soluție 10 M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  care se tratează cu  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. în exces, pînă la formarea hexaminei de cupru (II); se adaugă apoi soluția alcoolică a ligandului de concentrație  $5 \cdot 10^{-1}$  M și se diluează cu etanol 50%. Precipitatul obținut se lasă pe baia de apă 10 min. apoi se filtrează și se spală cu EtOH 50%.

Compușii obținuți au fost analizați chimic, determinându-se conținutul în sulf prin oxidarea acestuia la  $\text{SO}_4^{2-}$  cu  $\text{KMnO}_4$  în mediu alcalin și dozarea sa ca  $\text{BaSO}_4$  [15]. Conținutul în Cu (II) s-a determinat gravimetric rapid sub formă de  $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$  [16]. Rezultatele experimentale obținute sînt redate în tabelul 1.

Tabel 1

## Analiza chimică a combinațiilor CuAFTSC și CuHFTSC

Nr. crt.	Combi-nația	Greuta-tea mo-leculară	S%		Cu%	
			Teoretic	Experim.	Teo-retic	Expe-rim.
1	CuAFTSC	261,72	12,250	12,185	24,28	24,31
2	CuHFTSC	390,93	8,202	8,081	16,25	16,18

Comportarea compușilor CuAFTSC și CuHFTSC față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali este redată în tabelul 2.

Tabel 2

## Comportarea compușilor CuAFTSC și CuHFTSC față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali

Nr. crt.	Compusul	apă		etanol		ace-tonă	DMF	dioxan	piri-dină	HCl dil.		HCl conc.	
		r	c	r	e					r	c	r	c
1	CuAFTSC	i	i	i	i	ps	ps	ps	s	ps	s	s	s
2	CuHFTSC	i	i	i	i	ps	s	s	s	ps	s	s	s

Nr. crt.	$\text{HNO}_3$ dil.		$\text{HNO}_3$ conc.		$\text{NaOH}$ dil.		$\text{NaOH}$ 30%		$\text{NH}_4\text{OH}$ dil.		$\text{NH}_4\text{OH}$ conc.		KCN
	r	c	r	c	r	e	r	e	r	e	r	c	
1	ps	s	s	s	ps	ps	ps	ps	ps	ps	ps	ps	desc
2	ps	s	s	s	s	s	s	s	i	i	ps	ps	desc

Legenda: r = la rece                      i = greu solubil                      s = solubil  
c = la cald                                ps = parțial solubil                desc = descompunere

Determinarea solubilității în apă a celor doi compuși s-a făcut utilizînd metoda atomilor marcați [17].

S-au sintetizat compușii \*CuAFTSC și \*CuHFTSC în modul descris mai sus, marcarea făcîndu-se cu  $^{64}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Precipitatele obținute au fost filtrate și spălate cu apă distilată. O probă s-a păstrat ca etalon, iar celelalte precipitate au fost suspendate în apă distilată timp de 5 ore, la temperatura camerei. După filtrare, în soluția obținută s-a adăugat cantitatea inițială de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  stabil, reactiv și  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Precipitatele obținute, filtrate și uscate, s-au cîntărit și li s-a determinat activitatea.

Solubilitatea exprimată în mol/l, s-a calculat cu ajutorul relației:

$$S = \frac{\Lambda_p}{\Lambda_{sp} P}$$

S = solubilitatea mol/l;

$\Lambda_p$  = activitatea a P grame substanță. imp/min.

$\Lambda_{sp}$  = activitatea specifică a combinației cercetate imp/min.

Rezultatele experimentale sînt redată în tabelul 3.

Tabel 3

Solubilitatea și produsul de solubilitate al compușilor CuAFTSC și CuHFTSC

Nr. crt.	Compusul	Solubilitatea S mol/l	S mediu mol/l	Produsul de solubilitate Ps	Ps mediu
1	CuAFTSC	$2,723 \cdot 10^{-3}$	$2,823 \cdot 10^{-3}$	$7,416 \cdot 10^{-6}$	$7,979 \cdot 10^{-6}$
		$2,844 \cdot 10^{-3}$		$8,089 \cdot 10^{-6}$	
		$2,904 \cdot 10^{-3}$		$8,423 \cdot 10^{-6}$	
2	CuHFTSC	$4,870 \cdot 10^{-4}$	$5,588 \cdot 10^{-3}$	$2,374 \cdot 10^{-7}$	$3,181 \cdot 10^{-7}$
		$6,306 \cdot 10^{-4}$		$3,989 \cdot 10^{-7}$	

Dozarea gravimetrică rapidă a cuprului (II) cu 1-acetil-4-feniltiosemicarbazida și 1-hipuril-4-feniltiosemicarbazida. Cantități diferite de soluție  $5 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  se tratează cu  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. pînă la formarea aminei de cupru (II), se precipită cantitativ la cald cu soluție de AFTSC 0,5% în EtOH 50% sau cu soluție de HFTSC 0,5% în EtOH, se diluează cu EtOH 50%, se lasă pe baia de apă 10–15 min. apoi se filtrează prin creuzet filtrant G<sub>4</sub>. Precipitatele se spală cu EtOH 50%, apoi cu eter și se usucă la vid.

$$\text{Cu \%} = 100 \frac{b}{a} f$$

b = grame precipitat cîntărit;

a = grame substanță luată în lucru;

f = factorul de dozaj; 0,24279 pentru combinația CuAFTSC și 0,16252 pentru combinația CuHFTSC.

Rezultatele experimentale obținute sînt redată în tabelele 4 și 5.

Tabel 4

Dozarea gravimetrică a cuprului cu AFTSC

Nr. crt.	Substanță luată în lucru g	Substanță găsită g	Substanță %	Eroarea față de media determinărilor $\bar{X}$	Rezultatul calculului statistic
1	0,0075967	0,0075683	99,63	-0,19	$\bar{X} = 99,82$ $s = 4,34 \cdot 10^{-1}$ $S_{\bar{X}} = 1,37 \cdot 10^{-2}$ $R = 99,82 \pm 0,30\%$
2	0,0045580	0,0045388	99,58	-0,24	
3	0,0060674 <sup>1</sup>	0,0060906	100,40	+0,58	
4	0,0045580	0,0045388	99,58	-0,24	
5	0,0060674	0,0060604	99,90	-0,08	
6	0,0045580	0,0045877	100,64	+0,82	
7	0,0075967	0,0076130	100,22	+0,40	
8	0,0091161	0,009040	99,88	+0,06	
9	0,0075967	0,0075426	99,29	-0,53	
10	0,0045580	0,0045633	100,12	+0,30	

Dozarea gravimetrică a cuprului cu HFTSC

Nr. crt.	Substanță luată în lucru g	Substanță găsită g	Substanță %	Eroarea față de media determinărilor $\bar{X}$	Rezultatul calculului statistic
1	0,0075967	0,0076255	100,38	+0,72	$\bar{X} = 99,66$ $s = 5,88 \cdot 10^{-1}$ $S_{\bar{x}} = 2,05 \cdot 10^{-1}$ $R = 99,66 \pm 0,48\%$
2	0,0091161	0,0091553	100,43	+0,77	
3	0,0060774	0,0090928	99,76	-0,10	
4	0,0106354	0,0106098	99,76	-0,10	
5	0,0091161	0,0089195	98,94	-0,72	
6	0,0075967	0,0075291	99,11	-0,55	
7	0,0091161	0,0091033	99,86	+0,20	
8	0,0106354	0,0105290	99,00	-0,66	

**Interpretarea rezultatelor.** Cei doi derivați de tiosemicarbazidă studiați AFTSC și HFTSC, formează cu ionul  $\text{Cu}^{2+}$  combinații complexe chelate, stabile, cu raportul de combinare metal: ligand 1:1, raport determinat în urma analizei chimice (tabelul 1). Aceste combinații, de culoare brună închisă, sînt solubile în piridină, dimetilformamidă, acizi și baze, greu solubile în apă și etanol (tabelul 2).

Pentru determinarea cantitativă a solubilității în apă a compușilor studiați, s-a utilizat metoda atomilor marcați, folosind  $^{64}\text{Cu}$ . Rezultatele concordante obținute, redate în tabelul 3, arată că solubilitatea în apă a celor doi compuși este destul de redusă ( $P_s = 7,98 \cdot 10^{-6}$  pentru  $\text{CuAFTSC}$  și  $P_s = 3,18 \cdot 10^{-7}$  pentru  $\text{CuHFTSC}$ ), fapt care ne-a îndreptățit să utilizăm cei doi liganzi la elaborarea unor noi metode gravimetrice rapide de dozare a cuprului. Rezultatele experimentale redate în tablele 4 și 5 arată că metoda gravimetrică propusă este comodă, rapidă, precizia determinărilor încadrîndu-se între limitele admise. Metoda se poate aplica la dozarea cuprului din diferite produse fitofarmaceutice, aliaje, minereuri, etc.

**Concluzii.** În lucrarea de față s-a efectuat un studiu al reacțiilor ce au loc între ionul  $\text{Cu}^{2+}$  și doi derivați de tiosemicarbazidă, cu scopul utilizării acestora în analiza chimică.

S-au sintetizat doi compuși ai cuprului(II) cu 1-acetil-4-feniltiosemicarbazida și 1-hipuril-4-feniltiosemicarbazidă, care s-au analizat chimic, determinîndu-se raportul de combinare metal: ligand, 1:1.

S-au studiat din punct de vedere calitativ comportările celor doi compuși față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali și s-a determinat cantitativ solubilitatea acestor compuși în apă, utilizînd metoda atomilor marcați. Valorile suficient de reduse ale produșilor de solubilitate ( $10^{-6}$  și  $10^{-7}$ ) au condus la elaborarea unor noi metode gravimetrice de dozare a cuprului. Aceste metode fiind suficient de precise, comode și rapide, se pot aplica la analiza diferiților produși fitofarmaceutici, minereuri, aliaje, etc.

## BIBLIOGRAFIE

1. K. A. Jensen, E. Ranke-Madsen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **219**, 243 (1934).
2. K. A. Jensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **221**, 11 (1935).
3. K. A. Jensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **227**, 25 (1936).
4. E. Budeanu, C. Budeanu, C. Ciugureanu, *An. șt. Univ. Al. I. Cuza Iași, sect. I chimie*, **14**, 93 (1968).
5. V. N. Podchainova, *Anal. Khim.*, **8**, 183 (1958), în: *Chem. Abstr.*, **52**, 196977 a (1958).
6. V. N. Podchainova, M. V. Ivanszova, *J. anal. him.*, **13**, 284 (1958).
7. V. N. Podchainova, *Sb. Nauchn. Tr. Uralsk. Politekn. Inst.*, **122**, 120 (1961), în: *Chem. Abstr.*, **59**, 73 b (1963).
8. N. V. Koșkin, *Ref. Zhur. Khim.* 1959, *Trudy Leningrad Teknicol Inst. Pishchevoi Prom.*, **15**, 96 (1958), în: *Chem. Abstr.*, **53**, 19689 a (1959).
9. M. Nardelli, I. Cherici, *Ricerca Sci.*, **30**, 276 (1960), în: *Chem. Abstr.*, **54**, 20610 d (1960).
10. M. R. Bhandari, N. C. Sogani, *Indian J. appl. chem.*, **30**, 178 (1967).
11. T. N. Campbell, E. E. Tomic, *J. Polymer. Sci.* **62**, 279 (1962), în: *Chem. Abstr.*, **60**, 6938 a (1964).
12. P. K. De, N. K. Dutt, *Indian J. appl. Chem.*, **30**, 173 (1967), în: *Analyt. Abstr.*, **16**, 2864 (1969).
13. D. R. Goddard, S. I. Nwankwo, *J. Chem. Soc., (A)*, 1371 (1967).
14. N. N. Abdulaeva, M. K. Akhmedli, E. A. Basirov, *Azerb. Khim. Zh.*, **4**, 106, (1968), în: *Chem. Abstr.*, **70**, 63970 z (1969).
15. N. N. Vorojtov, „Bazele sintezei „produșilor intermediari și ai coloranților”, Ed. Tehnică, 1954, p. 111. Trad. din l. rusă.
16. C. Macarovic, *Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria*, Ed. Tehnică, București, 1956.
17. I. V. Spișin, P. N. Kodorigov, M. M. Galutina, A. F. Kuzina, Z. A. Sokolova, *Metode de lucru cu indicatori radioactivi*, Ed. Tehnică, București, 1957. Traducere din l. rusă.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ. БЫСТРОЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

(Резюме)

В целях введения новых реагентов в химический анализ, авторы изучали образование соединений меди (II) с двумя производными тиосемикарбазида: 1-ацетил-4-фенилтиосемикарбазид (АФТС) и 1-хирурил-4-фенилтиосемикарбазид (НФТС). Отношение металл:лиганд, определенное путем химического анализа, составляет 1:1.

Авторы изучали качественно поведение этих двух соединений по отношению к некоторым улотребительным аналитическим растворителям и реагентам и определили количественно их растворимость в воде, применяя метод меченных атомов. Благодаря довольно ограниченной растворимости в воде этих двух соединений ( $\text{Cu}(\text{АФТС})$ ;  $P_s = 7,98 \cdot 10^{-1}$  и  $\text{Cu}(\text{НФТС})$ ;  $P_s = 3,18 \cdot 10^{-7}$ ) и определенному отношению комбинирования (1:1) было выработано два скоростных гравиметрических метода определения меди.

Так как гравиметрические методы определения меди являются довольно точными ( $\pm 0,3\%$  в случае определения меди при помощи АФТС и  $\pm 0,48\%$  в случае определения при помощи НФТС), они могут применяться для определения меди из различных фитотерапевтических продуктов, руд, сплавов и т. п.

DÉRIVÉS DE LA THIOSEMICARBAZIDE COMME RÉACTIFS ANALYTIQUES.  
DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE RAPIDE DU CUIVRE

(R é s u m é)

Afin d'introduire de nouveaux réactifs dans l'analyse chimique, on a étudié la formation des composés du cuivre (II) à deux dérivés de thiosemicarbazide; 1-acétyl-4-phénylthiosemicarbazide (AFTSC) et 1-hippuryl-4-phénylthiosemicarbazide (HFTSC). Le rapport métal: ligand, déterminé par l'analyse chimique, est de 1 : 1.

On a étudié du point de vue qualitatif les comportements des deux composés en présence des solvants et réactifs analytiques usuels et l'on a déterminé quantitativement leur solubilité dans l'eau, utilisant la méthode des atomes marqués. Grâce à la solubilité assez réduite des deux composés ( $\text{Cu(AFTSC)}$ ;  $P_s = 7,98 \cdot 10^{-6}$  et  $\text{Cu(HFTSC)}$ ;  $P_s = 3,18 \cdot 10^{-7}$ ) et au rapport de combinaison défini (1 : 1), on a élaboré deux méthodes gravimétriques rapides pour le dosage du cuivre.

Les méthodes gravimétriques de dosage étant suffisamment précises ( $\pm 0,3\%$  pour le dosage du cuivre à l'aide de l'AFTSC et  $\pm 0,48\%$  pour le dosage à l'aide du HFTSC), on peut les appliquer au dosage du cuivre dans les différents produits phytopharmaceutiques, minerais, alliages etc.

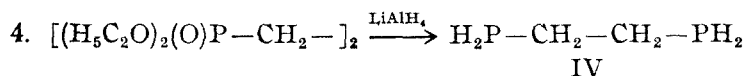
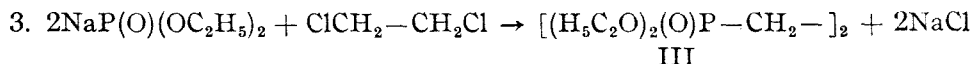
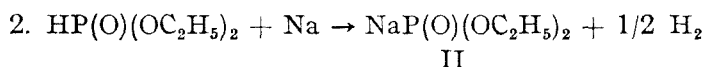
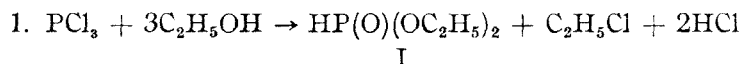
## OBTENTION DE COMPLEXONS DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNEDIPHOSPHINE

CONST. GH. MACAROVICI et B. BÖHM

En partant du fait bien connu que le phosphore peut être donneur aussi bien qu'accepteur d'électrons, on a étudié dans le présent travail les moyens d'obtention de certains dérivés de l'éthylènediphosphine afin de les employer en tant que ligands — de type EDTA — pour la synthèse des composés coordonnés avec certains métaux de transition.

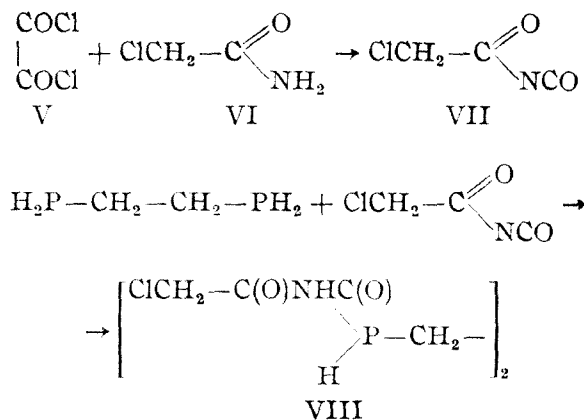
Nous exposons ci-dessous les moyens de synthèse de certains phospho-complexons nécessaires à l'étude de notre objectif, tout en essayant de définir les caractéristiques des complexons obtenus par spectres IR.

En procédant de manière successive — d'après les données de la littérature — à la synthèse de l'ester diéthylphosphorique (I), du diéthylphosphonate de sodium (II) et de l'éthylènebisdiéthylphosphonate<sup>†</sup> (III), nous avons commencé par préparer d'abord l'éthylènediphosphine (IV) conformément aux réactions ci-dessous :

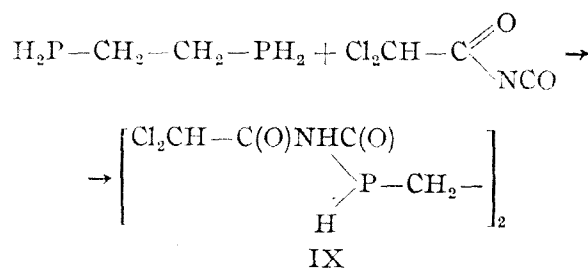


Par ailleurs, en prenant comme point de départ le chlorure d'oxalyl (V) et le chloracétamide (VI), on obtient le chloracétylisocyanate. Dans les

conditions relatées dans la partie expérimentale, on peut synthétiser l'éthylènebis(chloracétylisocyanatephosphine) (VIII) :



En prenant comme point de départ le dichloracétamide (VI'), on obtient le dichloracétylisocyanate (VII') à partir duquel, dans des conditions expérimentales analogues, on peut synthétiser un nouveau phosphocomplexon, à savoir l'éthylènebis(dichloroacétylisocyanatephosphine) (IX) :



Les nouveaux composés obtenus, VIII et IX, sont des substances solides blanches, se dissolvant dans le diméthylsulfoxyde, méthylcélosolv, l'éthylcélosolv, éthanol-eau(1:1).

Pour caractériser ces nouveaux composés nous présentons, dans le Tableau 1, les bandes d'absorption dans le spectre IR, correspondant aux deux nouveaux complexons, comparativement au spectre IR de l'éthylènediphosphine (IV). Les spectres IR des composants VIII et IX se ressemblent entre eux, mais diffèrent du spectre de l'éthylènediphosphine dépourvu de liaisons N-H, C=O, C-Cl ou autres groupes plus complexes, ClCH<sub>2</sub>-C(O)-NH- etc.

L'analyse élémentaire et des spectres IR permet de supposer que les formules structurales des deux phosphocomplexons sont celles que nous avons indiquées.



Tableau 1

Bandes d'absorption des composés IV, VIII et IX dans le spectre IR  
(en  $\text{cm}^{-1}$ )

IV.	VIII.	IX.	
3360	3200	3200	N-H [1]
	2925	2925	C-C, C-H [2]
2900			
2380	2380	2380	P-H [3]
2260			
	1725	1725	C=O (CH <sub>2</sub> Cl-CO-NHR)
	1660	1665	(CHCl <sub>2</sub> -CO-NHR)
		1630	[4]
		1570	
		1500	
	1490	1480	
1415			
	1380	1380	
	1305	1305	
1260			
	1240	1240	
1180			
	1165	1160	
1070			
	975	980	
922	880		
830			
810		810	
	785	780	
		744	
710	710		
668	670	675	P-C [5]
620			
540			

**Partie expérimentale.** 1. *L'ester diéthylphosphonique (I)*,  $\text{HP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  [6]. Dans un ballon à trois goulots 1,5 l muni d'un entonnoir à robinet, d'un réfrigérant ascendant (lié à un dispositif pour capter l'acide chlorhydrique d'un thermomètre et d'un agitateur) on introduit une solution de  $\text{PCl}_3$  (175 g soit 87 ml) récemment distillée et dissoute dans 100 ml de benzène anhydre. Le trichlorure de phosphore y est ajouté une heure durant, à une température maintenue constante entre 5 et 10 °C, après quoi le mélange est introduit dans un autre ballon à trois goulots, muni d'un thermomètre, d'un tube capillaire et d'un déflegmateur continué par un réfrigérant. Pour l'élimination de l'acide chlorhydrique, on introduit de l'air sec dans le tube capillaire, la température étant maintenue à 5-20 °C. Le barbotage de l'air est poursuivi 3 heures durant, période pendant laquelle la plus grande partie du solvant y est entraînée. Le solvant restant (le benzène) est éliminé en augmentant la température jusqu'au point d'ébullition. Dans le ballon il ne reste plus qu'une substance visqueuse incolore que l'on distille au vacuum (14 mmHg), en remassant la fraction qui distille à 74-75 °C.

2. *Le diéthylephosphonate de sodium (II)*,  $\text{NaP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  [7]. On ajoute, sous agitation, 138 g d'ester diéthylphosphonique contenant 1 à 2 ml d'éthanol absolu, dans une

suspension de 23 g de sodium dispersé dans 300 ml de benzène. La dissolution du sodium dure approximativement 30 minutes. La solution jaune obtenue de la sorte est utilisée dans la réaction suivante.

3. *L'éthylène bisdiéthylphosphonate* (III),  $[(H_5C_2O)_2OP-CH_2-]_2$  [8]. 67,3 g de diéthylphosphonate de sodium, chauffé à 55°C sont dégouttés sous agitation dans 31,5 g de dichloréthane sec, chauffé à 55°C, durant 3 heures. Le dégouttement une fois terminé, l'on poursuit l'agitation et le chauffage à 50–55°C encore 6 heures durant. Après cet intervalle, l'on ajoute 5 ml d'eau, l'on filtre et le filtrat séché sur du sulfate de sodium anhydre est distillé au vacuum. Après deux distillations, l'on obtient 6,2 g de  $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$  qui a une température d'ébullition de 83–94°C/9 mm Hg et un  $d_n(20^\circ) = 1,416$ , alors que à 164–165°C/1 mm Hg l'on obtient 36,9 g de  $[(H_5C_2O)_2OP-CH_2-]_2$  avec un  $d_n(20^\circ) = 1,4438$ .

4. *L'éthylène diphosphine* (IV),  $H_2P-CH_2-CH_2-PH_2$  [2]. 100 g de éthylènebisdiéthylphosphonate dissouts dans 150 ml d'éthère anhydre sont ajoutés, trois heures durant, à une suspension de 40 g de  $LiAlH_4$  dans 1000 ml éthère anhydre refroidi sur glace et continuellement agité. Ensuite le mélange est laissé se reposer à la température de la chambre 36 heures durant, après quoi l'on ajoute 800 ml de HCl (1:1) en vue de l'hydrolyse. L'on sépare la phase étherique, on la dessèche avec du sulfate de sodium anhydre et l'on procède à la distillation – à 116–117°C et 725 mmHg. Le rendement est de 16 g (52,7%).

5. *Le chlorure d'oxalyl* (V),  $(COCl)_2$  [9]. 90g d'acide oxalique sont finement pulvérisés, anhydrifiés une heure durant à 98–99°C, puis mélangés avec 420 g de  $PCl_5$  et laissés se reposer à la température de la chambre, 72 heures durant. Le chlorure d'oxalyle qui s'y est formé est distillé à 63–67°C. Le rendement est 72 ml,  $d_n(20^\circ) = 1,488$ .

6. *Le chloracétamide* (VI),  $ClCH_2-C(O)NH_2$  et *le dichloracétamide* (VI') [10] se préparent de manière analogue. Dans un ballon à fond rond prévu d'un agitateur, l'on introduit 1,75 mols de chloracétate d'éthyle, respectivement, dichloracétate d'éthyle. On fait refroidir par glace et pendant 15 minute, sous agitation continue, l'on ajoute 200 ml de solution d'ammoniaque à 25%. L'agitation se poursuit encore 15 minutes, après quoi l'on ajoute encore 200 ml d'ammoniaque à 25%, puis tout est laissé se reposer pendant 30 minutes. Le précipité qui s'y est formé est filtré puis lavé avec 25 ml d'eau froide pour éliminer le  $NH_4Cl$  qui pourrait se former par suite d'une réaction secondaire. On procède à une récrystallisation à l'eau. La chloroacétamide p.t. 117–118°C, rendement 63%. La dichloroacétamide, p.t. 97–98°C, rendement 50%.

7. *Le chloroacétylisocyanate* (VII),  $ClCH_2-C(O)(NCO)$  et *le dichloroacétylisocyanate* (VII')  $Cl_2CH-C(O)(NCO)$ , [11], se préparent de manière analogue. Dans un ballon à trois tubulures (prévu d'un agitateur, thermomètre et réfrigérant) l'on introduit 0,5 mols de chloroacétamide respectivement dichloroacétamide, en suspension dans 120 ml de dichloroéthane. On fait refroidir le mélange au-dessous de 2°C, l'on ajoute 0,8 mol chlorure d'oxalyl, on agite une heure durant puis l'on procède au refluxement 5 heures durant. Après le refluxement, le dichloroéthane est distillé au vacuum, d'abord à 19°C (35–40 mmHg), et finalement tout le dichloroéthane est distillé à 37°C (70 mmHg). Le chlorisocyanate, température d'ébullition = 72°C (70 mmHg), rendement = 51%. Le dichlorisocyanate, température d'ébullition = 42–45°C (14 mmHg), rendement = 24 g.

8. *L'éthylènebis(chloroacétylisocyanatephosphine)* (VIII). 0,5 ml (0,005 mol) d'éthylène diphosphine sont dissouts dans 25 ml de benzène anhydre. En même temps, 1,4 g (0,0117 mol) de chloroacétylisocyanate sont également dissouts dans 25 ml de benzène anhydre. On mélange les deux solutions et l'on agite 3 heures durant. Au bout de 24 heures de repos à la température de la chambre, l'on filtre le produit blanc qui s'est constitué, on le lave 2 à 3 fois avec 10 ml de benzène anhydre chaque fois, et l'on procède au séchage au vacuum. Le rendement est de 2 g (65%). La poudre blanche est soluble dans du méthyle et de l'éthyle-cellosolv, diméthylesulfoxyde, éthanol/eau (1:1).

L'analyse du composé:  $C_8H_{12}O_4N_2Cl_2P_2$  (P.M. = 333,06)

Valeurs calculées :	28,85 C	3,63 H	8,41 N	18,60 P
Valeurs constatées :	28,83	3,66	8,33	18,72.

9. *L'éthylènebis(dichloracétylisocyanatphosphine)* (IX). 0,5 ml (0,005 mol) d'éthylène-diphosphine et 1,57 g (0,01 mol) de dichloracétylisocyanate sont dissouts séparément dans 25 ml de benzène anhydre chacun, puis l'on mélange sous agitation 3 heures. Le précipité blanc qui en résulte est filtré, lavé, de 2 à 3 fois avec 10 ml de benzène anhydre chaque fois, et séché au vacuum. Le rendement est de 1,4 g (68%). La solubilité de ce composé est supérieure à celle du composé ci-dessus, dans les mêmes dissolvants.

L'analyse du composé:  $C_8H_{10}O_4N_2Cl_4P_2$  (P.M. = 401,96)

Valeurs calculées: 23,9 C 2,51 H 6,67 N 15,41 P

Valeurs constatées: 23,9 2,92 7,03 15,37.

(Manuscrit reçu le 31 mai 1973)

#### BIBLIOGRAPHIE

1. M. Davies et A. E. Hallam, *Trans. Faraday. Soc.*, **47**, 1170 (1951).
2. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 842 (1966).
3. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1742 (1967).
4. H. Lefaw Jr. et A. H. Groppe, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1621 (1953).
5. E. J. Rosenbaum, D. J. Rubin et C. R. Sandberg, *J. Chem. Phys.*, **3**, 366 (1940).
6. V. V. Spanova et V. S. Volodinoi, *Preparativnaia organiceskaia himia*, Gosudarstvennoie naucino-tehniceskoe izdatelstvo, Moskva, (1959) 381.
7. Houben Weil, *Organische Phosphorverbindungen*, G. Thieme Verlag Stuttgart, **2**, 38. (1964).
8. K. A. Petrov, F. L. Makliaev, N. K. Blizhiuk, *Zhur. Obsch. Khim.*, **1608** (1960).
9. H. Staudinger, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 3563 (1908).
10. Willm, *Liebigs Ann. Chem.*, **102**, 110 (1857).
11. A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Org. Chem.*, **27**, 3742 (1962).

#### OBȚINEREA UNOR COMPLEXONI DERIVAȚI AI ETILENEDIPOSPHINEI

(Rezumat)

Este descrisă sinteza combinațiilor etilen-bis(chloracetilizocianatfosfină), și etilen-bis(dichloracetilizocianatfosfină).

Pentru elucidarea structurii substanțele au fost studiate prin spectroscopie infraroșu.

#### ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНДИФОСФИНА

(Резюме)

Описан синтез соединений этилен-бис(хлорацетилизороданилатфосфин) и этилен-бис(дихлорацетилизороданилатфосфин).

Для выяснения их структуры вещества были изучены при помощи ИК спектров.

FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR-(4) (XI)  
Nitrarea unor 2,5-diariloxazoli

CLARA MAKKAY, MARTA NAGY și MARIA IONESCU

Continuând studiile asupra 2,5-difeniloxazolilor [1] am urmărit comportarea lor față de agenți nitranți. O primă încercare în acest sens a fost făcută în 1896 [2] când 2,5-difeniloxazolul (I) s-a nitrat cu acid azotic fumans, la 0°C, obținându-se un mononitroderivat cu punct de topire 184° (II). Autorul presupune că gruparea nitro ar fi intrat într-unul din cele două nuclee fenilice, fără alte precizări.

Pentru determinarea poziției și a nucleului în care are loc această reacție de substituție electrofilă, mai întâi am executat-o în diferite condiții, constatând că ea decurge cantitativ la 0° cu acid azotic fumans ( $d = 1,52$ ), respectiv la 40–60° cu HNO<sub>3</sub> concentrat sau cu amestec nitrant, obținându-se de fiecare dată substanța (II).

Menționăm că nitrarea cu acid azotic concentrat la 0° nu are loc, recuperându-se substanța inițială, chiar după 5 ore.

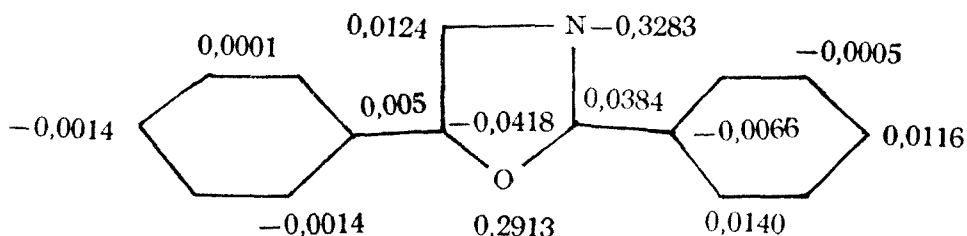
Analiza elementară cantitativă confirmă că derivatul oxazolic (II) cu p.t. 184° este mononitrat.

Spectrul IR prezintă absorbție caracteristică grupării nitro ( $\nu$  sim la 1340 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  asim. la 1530 cm<sup>-1</sup>), iar în domeniul 800–860 cm<sup>-1</sup> apare vibrația caracteristică pentru derivații benzenici p-disubstituiți, ceea ce este un indiciu că reacția de substituție a avut loc în poziția para a unui nucleu benzenic.

De fapt oxidind substanța II cu CrO<sub>3</sub> în acid acetic glacial sau cu KMnO<sub>4</sub> în acid sulfuric se formează acid benzoic și acid p-nitrobenzoic în cantități stoechiometrice.

Luând în considerare distribuția densității electronice la 2,5-difeniloxazol (I) calculată prin metoda LCAO-MO cu aproximația Hückel [3],

pozițiile cele mai reactive față de agenții electrofili sînt cele orto și para ale fenilului grefat la C din ciclul oxazolic:

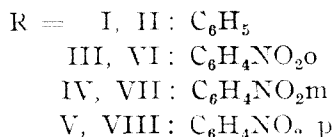
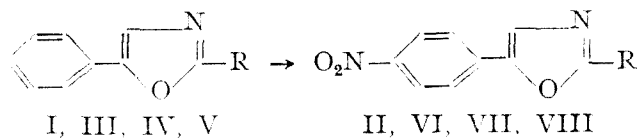


Nitrarea are loc numai în poziția para, deoarece în orto se face simțit un impediment steric pe baza căruia am explicat [4] și imposibilitatea de formare a 2-fenil-5-(o.nitrofenil)-oxazolului la condensarea benzaldehidei cu cianhidrina o.nitrobenzalhidei.

Este de așteptat așadar ca produsul (II) să fie 2-fenil-5-(p.nitrofenil)-oxazolul, în concordanță cu datele spectroscopice în IR, și datorită faptului că, cu izomerul său, 2-(p.nitrofenil)-5-feniloxazolul [4] pe care l-am obținut prin sinteză, cu p.t. 206°, dă depresiune la proba amestecului.

Fiind în posesia acestor date certe, am trecut în continuare la nitrarea oxazolilor (III, IV și V) obținuți prin condensarea benzaldehidcianhidrinei cu o.—, respectiv m.— sau p. nitrobenzaldehydă.

Cu acid azotic fumans ( $d = 1,52$ ) sau cu amestec nitrant la 40, 60, 90° se formează în mod similar dinitrooxazolii (VI, VII și VIII).



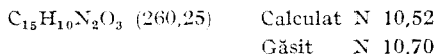
În aceste cazuri nitrarea nu are loc sub 40°, iar la temperaturi mai ridicate se scindează oxidativ heterociclul oxazolic, izolîndu-se astfel din I la 60° fenilgloxilbenzamidă [5], respectiv acidul benzoic, iar III, IV, V peste 90° formează acid benzoic și acidul o.— respectiv m.— sau p. nitrobenzoic.

Încercările de a introduce încă o funcție nitro în molecula 2-fenil-5-(p.nitrofenil)-oxazolului (II) în condiții identice, au condus la rezultat negativ. Astfel chiar și cu acid azotic fumans ( $d = 1,52$ ) ținînd la 90° timp de 30 minute, II se recuperează aproximativ cantitativ, iar încălzind peste

100° se obține un amestec din care alături de substanța inițială (II) se pot identifica cantități mici de acid benzoic și acid p.nitrobenzoic ca rezultat al unei oxidări parțiale.

#### Partea experimentală.

1. *Nitrarea 2,5-difeniloxazolului (I)*. a) 0,5 g I se dizolvă în 5 ml acid azotic conc. ( $d = 1,41$ ) și se încălzește la 40° unde se ține timp de 15 min., apoi se toarnă pe apă gheață. Precipitatul (II) se filtrează, se spală cu multă apă rece, se usucă la aer. Randament 0,5 g. P.t. 184° (etanol). Cu 2-(p.nitrofenil)-5-feniloxazol (p.t. 206°) în amestec se topește la cca 160°.



b) 0,5 g I se adaugă prin agitare puternică într-un amestec de 5 ml acid azotic fumans ( $d = 1,52$ ) și 10 ml acid sulfuric conc., răcit la 0°. După terminarea adăugării se mai agită la această temperatură timp de 10 min. Apoi se prelucrează ca la punctul a). Randament 0,5 g. p.t. 184°.

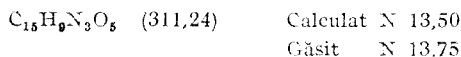
c) 0,5 g I se tratează cu un amestec de 5 ml acid azotic fumans și 10 ml acid sulfuric conc. încălzit la 60°, ca la punctul b). După terminarea adăugării substanței I, imediat se toarnă pe apă cu gheață. Substanța albă se filtrează și se recrystalizează din apă cu cărbune. Randament 0,4 g. p.t. 134°. În amestec cu fenilglioilbenzamidă [5] nu dă depresiune la punct de topire.

d) 0,5 g I se tratează ca la punctul c) lăsind la 60–70° timp de o oră. Se toarnă pe apă, precipitatul se filtrează și se recrystalizează din apă. P.t. 122°, identic cu acid benzoic.

2. *Oxidarea 2-fenil-5-(p.nitrofenil)-oxazolului (II)*. 0,3 g II se dizolvă în 5 ml acid acetic glacial, se amestecă la 40° cu 1 g  $CrO_3$  dizolvat în 5 ml acid acetic glacial. Se ține la această temperatură timp de 10 min. apoi se diluează cu 100 ml apă, se extrage cu benzen. După uscarea pe  $CaCl_2$  benzenul se evaporă la sec, reziduul se recrystalizează din apă. Randament 0,1 g. p.t. 240°, se comportă identic cu acidul p.nitrobenzoic.

Soluția apoasă rămasă după îndepărtarea acidului p. nitrobenzoic se concentrează la jumătate și se extrage cu eter. După evaporarea eterului se obține cca 0,1 g substanță cu p.t. 122°, care se identifică cu acid benzoic.

3. *Nitrarea 2-(o.nitrofenil)-5-feniloxazolului (III)*. a) 0,2 g III se adaugă în cantități mici prin agitare la acid azotic fumans ( $d = 1,52$ ) la 60°. Se ține la această temperatură 20 min. După răcire la temperatura ambiantă se toarnă în apă, se filtrează, se spală cu apă și se recrystalizează din alcool etilic. Randament 0,2 g. p.t. 214°.



b) 0,2 g III se adaugă în porțiuni mici la 5 ml  $HNO_3$  conc. ( $d = 1,41$ ) încălzit la 80°. Se prelucrează ca la punctul a). Randament 0,2 g. p.t. 214°.

c) 0,2 g III se adaugă în 10 ml acid azotic fumans încălzit la 95–100°. Prin agitare se ține la această temperatură timp de 30 min. apoi se răcește se toarnă pe apă-gheață. Precipitatul se filtrează. Randament cca. 0,1 g cu p.t. 145° (se identifică cu acidul o.nitrobenzoic). Filtratul se extrage cu eter, reziduul rămas după evaporarea eterului se recrystalizează de două ori din apă. P.t. 122°. În amestec cu acid benzoic nu dă depresiune la punct de topire.

4. *Oxidarea 2-(o.nitrofenil)-5-(p.nitrofenil)-oxazolului (VI)*. 0,3 g VI se fierbe timp de 2 ore în 25 ml acid sulfuric 10% care conține 1 g  $KMnO_4$ , se filtrează fierbinte, prin răcire se separă din soluție cca. 0,1 g substanță albă cristalină, care după recrystalizare din apă se topește la 242° și nu dă depresiune la punct de topire în amestec cu acidul p.nitrobenzoic.

Prin concentrarea soluției apoase la  $\frac{1}{4}$  părți se separă din soluția apoasă acidul o.nitrobenzoic (cca. 0,1 g) cu p.t. 147° (apă).

5. *Nitrarea 2-(m.nitrofenil)-5-feniloxazolului (IV)*. a) 0,5 g IV se adaugă în cantități mici la 10 ml acid azotic conc. ( $d = 1,41$ ) și se ține timp de 15 min. la 85–90°, apoi se

toarnă pe gheață, se filtrează precipitatul format, se spală cu apă. După uscare se recrystalizează din acid acetic glacial. Răndament 0,5 g, p.t. 254°.

$C_{15}H_9N_3O_6$ (311,24)	Calculat N 13,50	C 57,88	H 2,91
	Găsit N 13,50	C 57,90	H 3,97

b) 0,5 g IV se adaugă în mici porțiuni într-un anestetec de 5 ml  $HNO_3$  ( $d = 1,52$ ) și 10 ml  $H_2SO_4$  conc. și se prelucrează ca la punctul a), Răndament 0,4 g, p.t. 254° (acid acetic glac.).

c) 0,2 g IV se încălzește cu 10 ml acid azotic ( $d = 1,52$ ) la 95–100° și se ține 30 min. la această temperatură. Se toarnă în apă (100 ml). Soluția se concentrează pe baia de apă la jumătate, după răcirea soluției acidul m.nitrobenzoic depus se filtrează, se recrystalizează din apă. P.t. 141° identic cu acidul m.nitrobenzoic preparat pe altă cale.

Soluția apoasă rămasă după filtrarea acidului m.nitrobenzoic se extrage cu eter. Din soluția eterică după evaporare se recuperează acidul benzoic cu p.t. 122° (apă cu cărbune).

6. Oxidarea 2 (*m.nitrofenil*)-5-(*p.nitrofenil*)-oxazolului (VII). 0,25 g VII se fierbe timp de 2 ore cu 1 g  $KMnO_4$  dizolvat în 25 ml acid sulfuric 10%. Se filtrează la cald, prin răcire se separă cristale slab galbene, care prin recrystalizare din apă se topesc la 242° (cca. 0,1 g). Se identifică ca acid p.nitrobenzoic. Din soluția apoasă prin extragere cu benzen se recuperează acidul m.nitrobenzoic (cca. 0,1 g) cu p.t. 141° (apă cu cărbune).

7. Nitrarea 2-(*p.nitrofenil*)-5-feniloxazolului (V). a) 1 g V se adaugă în porțiuni mici prin agitare puternică în 15 ml  $HNO_3$  ( $d = 1,52$ ) la 70° și se lasă la această temperatură timp de 15 min. Se toarnă în apă-gheață, precipitatul se filtrează și se spală cu multă apă. Se obțin 0,8 g VIII cu p.t. 230° (acid acetic glacial).

$C_{15}H_9N_3O_5$ (311,24)	Calculat N 13,50
	Găsit N 13,24

b) 0,5 g V se adaugă în 15 ml  $HNO_3$  ( $d = 1,41$ ) și se lasă la temperatură 90° timp de 20 min. Se prelucrează ca la punctul a). Răndament 0,45 g, p.t. 230° (acid acetic glac.).

8. Oxidarea 2,5-di-(*p.nitrofenil*)-oxazolului (VIII). 0,25 g VIII se fierbe timp de 2 ore cu 1 g  $KMnO_4$  în 25 ml  $H_2SO_4$  10%. Se filtrează la cald, prin răcire se depun cca. 0,2 g substanță cu p.t. 242° (apă) care se identifică cu acidul p.nitrobenzoic.

(Intrat în reacție la 5 iunie 1973)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Nota X. M. Ionescu, și C. Makkaý, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **16** (2), 61 (1971).
2. S. Minovici, Ber. dtsh. Chem. Ges., **29**, 2098 (1896).
3. A. E. Luțkii, A. V. Sepeli, O. P. Svoikh, H. P. Demcenko și G. P. Kiliiani, Khim. Heterocicl. Soed., **1963**, 2, 364.
4. M. Ionescu și C. Makkaý, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8** (1), 283 (1963).
5. E. Fischer, Ber. dtsh. Chem. Ges., **29**, 205 (1896).

#### ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ОКСАЗОЛИДОНОВ-(4) (XI)

*Нитрация некоторых 2,5-диариллоксазолов*

(Резюме)

При нитрации 2,5-дифенилоксазола (I) и 2-(*o*-,*m*-,*p*-нитрофенил) — 5-фенилоксазолов (III, IV, V), соответственно, в различных условиях во всех случаях лишь одна функция нитро входит в положение пара фенильного ядра, присоединенного к  $C_6$  оксазолового кольца, соответственно распределению электронной плотности 2,5-дифенилоксазола (3), вычисленной методом ЛСАО-МО с приближением Хюкеля.

Замещению атомов водорода из положения орто этого бензолового ядра функцией  $\text{NO}_2$  препятствует пространственная конфигурация.

Введение иона нитрония в фенильное ядро, связанное с  $\text{C}_2$  гетерокольца, (нитрация 2-фенил-5-(*p*-нитрофенил)-оксазола II) не имеет место из-за недостатка в электронах этого бензолового кольца (3).

В энергических условиях (свыше  $90^\circ$ ) гетерокольцо претерпевает окислительное расщепление с получением бензойных кислот, происходящих от  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_6$  оксазолового кольца.

#### FORMATION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLIDONES-(4) (XI)

##### *Nitration de certains 2,5-diaryloxazoles*

(R é s u m é)

Lors de la nitration du 2,5 diphenyloxazole (1) respectivement des 2-(*o.*, *m.*, *p.* nitrophényl)- 5- phényloxazoles dans de différentes conditions, pour tous les cas c'est une seule fonction nitro qui entre dans la position para du noyau phénylique greffé au  $\text{C}_6$  du cycle oxazolique, correspondant à la distribution de la densité électronique du 2,5-diphényloxazole (3) calculée par la méthode LCAO-MO avec l'approximation Hückel.

La substitution par  $\text{NO}_2$  des atomes d'hydrogène dans les positions ortho de ce noyau benzénique est stériquement empêchée.

L'introduction du ion nitrone dans le noyau phénylique lié au  $\text{C}_2$  du hétérocycle (la nitration du 2-phényl-5-(*p*.nitrophényl)-oxazole II) ne se fait pas à cause du déficit d'électrons de ce cycle benzénique (3).

Dans des conditions énergiques (au-dessus de  $90^\circ$ ) l'hétérocycle subit une scission oxydative quand ce sont les acides benzoïques, provenant du  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_6$  du cycle oxazolique, qui en résultent.



CONTRIBUTIONS TO THE STUDIES OF THE CATALYTIC  
ACTIVITY OF SOME  $n \text{SiO}_2 \cdot m \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  SYSTEMS UPON  
THE DECOMPOSITION REACTION OF CUMENE  
HYDROPEROXIDE (IV)

The Study in Infrared of Synthetic Systems of Aluminosilicates

LIVIU CORMOȘ and STANA POPICA

In some previous papers [1—3] there was studied the decomposition reaction of cumene hydroperoxide on synthetic alumina-silica systems. In the present work we propose to study, by means of infrared spectroscopy, the synthetic alumina-silica systems which were used as catalysts in the model shown previously, and we shall correlate this data with other remarks, especially kinetic ones. We have established that on trying the decomposition of some cumene hydroperoxide solutions in cumene, of varying concentrations by using alumina catalyst, previously thermally treated at various temperatures, the reaction doesn't take place.

From our results those encountered in the literature [4,5] it may likewise be confirmed that the decomposition occurs only with some more active types of silica gel, the reaction rate being slow and the silica gel being inactivated fast, owing to the side reactions that occur.

For the same purpose we have then used a set of variable ratios of mechanical mixtures of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  either untreated or thermally treated at various temperatures. The heat treatment was carried out either separately on each oxide, or after their mixing in various ratios. In all the cases we have found that the cumene hydroperoxide decomposition was insignificant. Therefore we have resorted to the use as catalyst of gels of aluminium silicates prepared by coprecipitating silicic acid with aluminium nitrate in the presence of ammonium carbonate [1].

The different compositions of the systems thus obtained are shown in table I, these systems having been checked upon their catalytic activity. The catalytic activity of these systems varies according to the chemical composition and the temperature at which the heat treatment has been performed [1].

On the ground of these findings we were able to infer that only the solid systems, obtained by coprecipitation, filtering and drying, heat treated at various temperatures, are effective in the catalytic decomposition. During the synthesis of the catalyst and the heat treating, some interactions between the two oxides occur. That is why we believed that an infrared study on mechanical mixtures of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as compared with synthetic catalysts obtained by coprecipitation is necessary. The study may yield some data upon the structure and surface chemistry of the two oxides.

**Experimental.** Solid systems having various compositions, prepared by coprecipitation were heat treated for 3 hours at  $580^\circ$ . Mechanical mixtures having the same composition as the synthetic ones were also prepared. A fraction of each mixture was heat treated in the same manner as the synthetic catalyst, another fraction being left untreated.

Three series of samples were thus obtained :

- mechanical mixtures, not baked.
- mechanical mixtures baked.
- synthetic catalysts obtained through coprecipitation and baked.

Thus, for each  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio there are three samples. Table I shows the synthetic catalysts and their  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents.

Table I

**Chemical composition, after baking the solid systems used in the decomposition reaction of cumene hydroperoxide**

No.	n	m	Content %	
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	1	0	100.0	—
2	20	1	94.3	5.7
3	8	1	84.7	15.3
4	6	1	80.6	19.4
5	4	1	76.4	23.6
6	3	1	64.9	35.1
7	2.5	1	56.0	44.0
8	2	1	50.1	49.9
9	1	1	34.2	65.8
10	1	5	15.1	84.9
11	0	1	—	100.0

The infrared spectra of the three series of samples were recorded on a UR-10 automatic double beamed spectrophotometer. The KBr pellet technique was used, the pellets being obtained at a  $70 \text{ kgf/cm}^2$  operating pressure. In order to compensate we used a KBr pellet obtained in the same manner.

**Results and discussion.** It is known that the lattice structure of synthetic aluminum silicates is made up of silica tetrahedrons in which, as the aluminium percentage content grows more silicon atoms are replaced by aluminum atoms. The aluminium influenced by the presence of silicon becomes tetracoordinate — Brönsted acidity — or the aluminium atom remains tricoordinate and acts as electron pair acceptor — Lewis acidity.

The main absorption bands of silica are shown in fig. 1, curve a being as follows :

- at  $470\text{ cm}^{-1}$  a stretching vibration  $\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \updownarrow \\ \diagdown \text{O} \end{array}$
- at  $820\text{ cm}^{-1}$  a „skeleton” vibration of silica, the curve inflexion being about  $510\text{--}515\text{ cm}^{-1}$ .
- at  $1115\text{ cm}^{-1}$  a characteristic band for one of the valence vibrations  $\text{Si} - \text{O}$ .

Alumina, fig. 1, curve b, shows a large absorption band between  $450\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . On this band two maxima are visible :

- at  $600\text{ cm}^{-1}$  a pronounced centered maximum, significant for the  $\text{Al}-\text{O}$  bond in the octahedral configuration of the aluminium atom,
- at  $750\text{ cm}^{-1}$  a maximum less outlined significant for the  $\text{Al}-\text{O}$  bond in the tetrahedral configuration of aluminium.

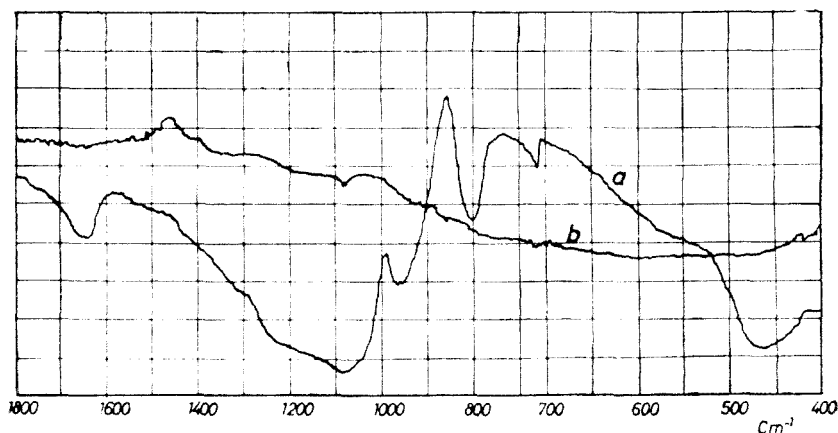


Fig. 1. The IR spectrum of pure alumina and silica: a -- silica, b -- alumina.

In all mechanical mixtures, silica and alumina bands are detected (fig. 2). This confirms the fact that no interaction takes place between the oxides during the mechanical mixing and baking, these being consequently true mechanical mixtures.

Fig. 2. shows as an example, the I. R. spectra of a baked mechanical mixture containing 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 60%  $\text{SiO}_2$ .

This fact confirms our experimental observation that these mixtures are devoid of significant catalytic activity in the decomposition reaction of cumene hydroperoxide. In the I. R. spectra of the catalysts obtained by coprecipitation, fig. 3, a shift of some characteristic bands is being observed. In the spectra of silica, the  $1115\text{ cm}^{-1}$  band, corresponding to the

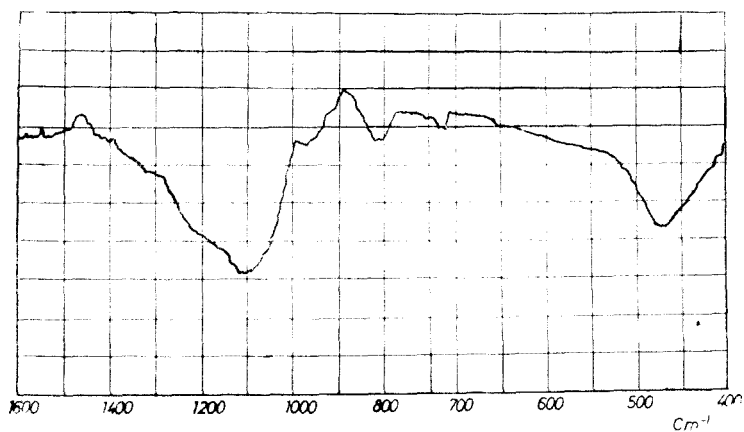


Fig. 2. The IR spectrum of a baked mechanical mixture having the following composition: 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 60%  $\text{SiO}_2$ .

Si—O valence vibration is always larger and so we consider that its position can be identified more easily in the spectrum.

By observing this band in various coprecipitation catalysts, a change of its position depending on the system composition may be noted. In the case of synthetic silica-alumina catalysts having a large alumina content

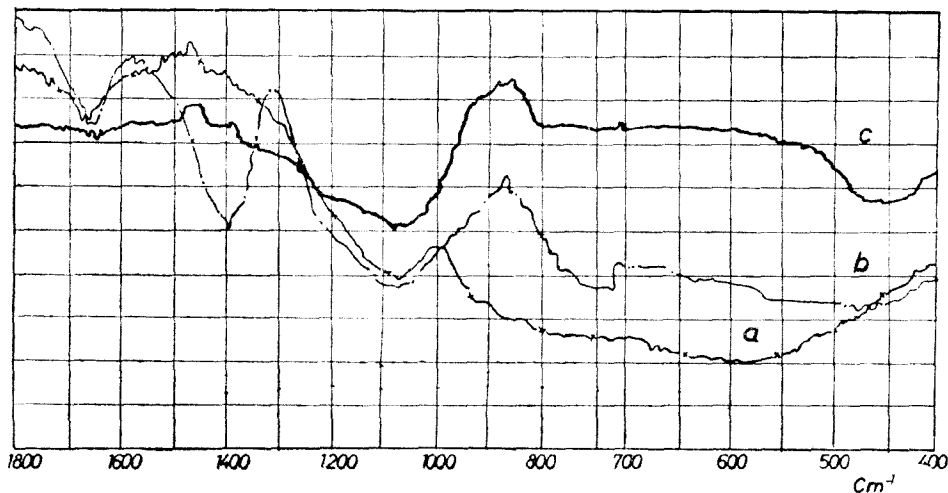


Fig. 3. The IR spectra of the synthetic catalyst obtained through coprecipitation with the following compositions:

- a — 50,1%  $\text{SiO}_2$  and 49,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- b — 34,2%  $\text{SiO}_2$  and 65,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- c — 15,1%  $\text{SiO}_2$  and 84,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

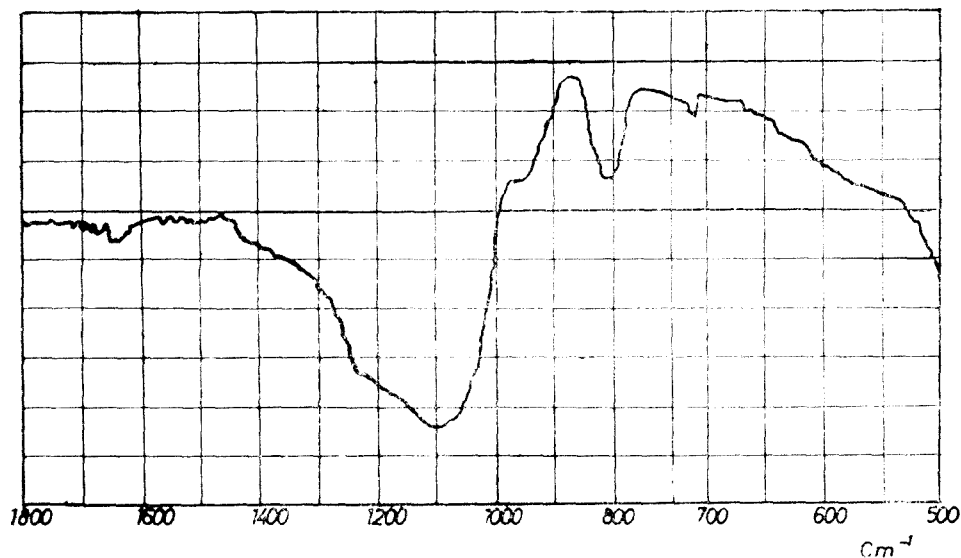


Fig. 4. — The IR spectrum of the coprecipitated catalyst, consisting of 94,3%  $\text{SiO}_2$  and 5,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(above 30%) the  $1115\text{ cm}^{-1}$  band is shifted to lower frequencies, as compared with pure silica. This shift proves some interactions between the two oxides. As the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  percent increases, the structural lattice of silica becomes more disorganized, and gradually, the tetrahedral coordination of aluminium in the silica lattice is accomplished owing to the interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with  $\text{SiO}_2$ . In the systems containing less than 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the  $1115\text{ cm}^{-1}$  band is not shifted (fig. 4).

It should be outlined that we have experimentally found the most pronounced catalytic activity of these synthetic coprecipitation catalysts, in the splitting reaction of cumene hydroperoxide in the systems containing 30–33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Conclusions.** 1. The infrared spectroscopic absorption of synthetic systems of aluminium silicates have been studied at large interval of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio.

2. It is ascertained that the mechanical mixtures of the two oxides do not catalyze the decomposition reaction of cumene hydroperoxide.

3. The shift of the characteristic bands of the two oxides is shown, only beginning with a catalyst ratio of 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 70%  $\text{SiO}_2$ .

4. This fact is correlated with the kinetic consideration ascertaining that in the model reaction under consideration, the most active synthetic system is the one containing 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

(Received March 1, 1973)

## REFERENCES

1. A. Pop, P. Kröbl, L. Cormos and Gh. Lengyel, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12** (2), 89 (1967).
2. A. Pop and L. Cormos, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **16** (1), 61 (1971).
3. A. Pop and L. Cormos, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **16** (2), 101 (1971).
4. P. V. Kucher and V. A. Soroka, Zhur. priklad. Khim. **34**, 1753 (1961).
5. A. Pop, L. Cormos and Letiția Dulămiță, Rev. Roumaine Chim., **17** 1917 (1972).

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

*Studiul în infraroșu al sistemelor sintetice de aluminosilicați*

(Rezumat)

În această lucrare se studiază spectrele IR ale sistemelor sintetice de aluminosilicați, într-un domeniu larg al raportului  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , comparativ cu spectrele amestecurilor mecanice ale celor doi oxizi. Se urmărește apoi acțiunea catalitică a acestora în reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen. Se constată că amestecurile mecanice de oxizi de  $\text{SiO}_2$  și  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nu sînt buni catalizatori în reacția amintită, pe cînd sistemele sintetice au efecte catalitice bune. Astfel datele cinetice ale reacției de descompunere au fost corelate cu spectrele IR ale sistemelor solide, care indică anumite interacții între cei doi oxizi.

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

*Исследование в ИК области синтетических систем алюмосиликатов*

(Резюме)

В работе изучаются ИК спектры синтетических систем алюмосиликатов в широкой области отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , сравнительно со спектрами механических смесей этих двух окисей. Прослеживается затем их каталитическое действие в реакции разложения гидроперекиси кумола. Установлено, что механические смеси окисей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не являются хорошими катализаторами в упомянутой выше реакции, в то время как синтетические системы обладают хорошими каталитическими эффектами. Таким образом, кинетические данные реакции разложения были соотнесены с ИК спектрами твердых систем, которые указывают на определённые взаимодействия между двумя исследуемыми окисями.

# INFRARED CO STRETCHING FREQUENCIES IN PHENOTHIAZINE DERIVATIVES

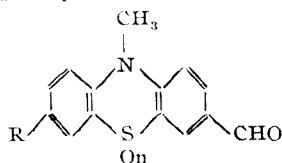
IOAN OPREAN\*, CORNEL BODEA\*\* and VALER FĂRCĂȘAN

It is well known that the effect of substituents can be investigated by monitoring the infrared frequency shift of a polar group like the carbonyl frequency [1]. In order to explore such effects in the phenothiazine series we investigated the IR spectra of the aldehydes, acids and azlactones summarized in Tables 1, 2 and 3.

The values listed in Table 1 show that the CO stretching frequencies of the phenothiazine aldehydes fall in the range 1665–1700  $\text{cm}^{-1}$ , charac-

*Table 1*

**C=O Stretching Frequencies of Phenothiazine Aldehydes\***



Compound	R	n	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$
I	H	0	1665
II	Cl	0	1696
III	CHO	0	1685
IV	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}=\text{N}-\text{N} \\   \\ (\text{NO}_2)_2\text{H}_3\text{C}_6 \end{array}$	0	1690
V	$\text{NO}_2$	1	1700
VI	H	2	1690

\* Recorded as KBr pellets.

\* Institute of Chemistry, str. Donath 65, Cluj, Romania.

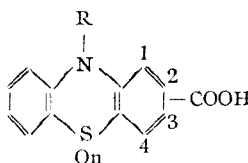
\*\* Agriculture Institute, Cluj, Romania.

teristic for benzaldehydes with electron releasing substituents [2], pointing out the same effect exhibited by the position 3 of the phenothiazine ring. The oxidation of the sulfur atom as expected, shifts the frequencies to higher values. Comparison of the data obtained for compounds II, III and V with those observed for I indicates that the electron attracting nature of the chlorine and the carbonyl or nitro groups in position 7 is felt in position 3.

The CO stretching frequencies of certain carboxylic acids (see Table 2) permit additional conclusions. If the values for compounds VII and IX

Table 2

## C=O Stretching Frequencies of Phenothiazine Carboxylic Acids\*



Compound	R	Position of the carboxy group	n	$\nu$ CO $\text{cm}^{-1}$
VII	H	2	0	1685
VIII	H	2	2	1710
IX	CH <sub>3</sub>	2	0	1690
X	CH <sub>3</sub>	2	2	1720
XI	CH <sub>3</sub>	3	2	1700

\* Recorded as KBr pellets.

or VIII and X are compared, it may be concluded that the presence of the methyl group in position 10 lowers the electron density in the phenothiazine ring. This fact was observed also by other ways [3, 4, 5] and may be explained by the folded structure of the phenothiazine molecule, which for sterical reasons imposes the methyl group a position outside the dihedron. Thus the conjugation possibility for the unshared electron pair of the nitrogen atom with the electrons of the benzene ring is restricted. The values obtained for X and XI indicate a lower electron density in position 2 as compared to position 3.

The azlactones are characterized by a band at 1780–1850  $\text{cm}^{-1}$  described as a CO stretching vibration [6]. This range is characteristic also for the carbonyl group of  $\beta,\gamma$ -unsaturated  $\gamma$ -lactones [7].

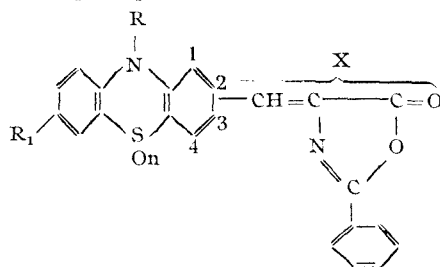
By comparing the data summarized in Table 3, we can observe the same effects exerted, by the substituents on the  $\nu_{\text{CO}}$  band as in the case of phenothiazine aldehydes or carboxylic acids, but the shifts are less important.

The single absorption band expected for the stretching vibration of the azlactone carbonyl (compounds XII...XIX) is replaced by two bands (A and B). The stronger band A is most sensitive to the nature



Table 3

## C=O Stretching Frequencies of Phenothiazine Azlactones\*



Compound	R	R <sub>1</sub>	n	Position of X	ν CO cm <sup>-1</sup>	
					Band A	Band B
XII	CH <sub>3</sub>	H	0	3	1790	1770
XIII	CH <sub>3</sub>	H	2	3	1800	1760
XIV	CH <sub>2</sub>	H	0	2	1796	1770
XV	H	H	0	2	1790	1775
XVI	CH <sub>3</sub>	Cl	0	3	1813	1787
XVII	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	1	3	1795	1760
XVIII	CH <sub>3</sub>	Cl	2	3	1799	1770
XIX	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	2	3	1805	1769

\* Recorded as KBr pellets.

of the phenothiazine ring. This feature of the IR spectra in the azlactone series was not yet observed and the necessity of a more elaborated insight in the problem is obvious. Therefore the spectra of compounds XII and XIV were recorded in chloroform and carbon tetrachloride. From the data listed in Table 4 it may be concluded that the position of band A and the relative intensities of the two bands are sensitive to the solvent polarity; this applies

Table 4

## The Influence of the Solvent on the Spectra of Azlactones XII and XIV

Compound	νC=O cm <sup>-1</sup> (intensity*)						νC=N cm <sup>-1</sup>	
	CCl <sub>4</sub>		i <sub>A</sub> /i <sub>B</sub> **	CHCl <sub>3</sub>		i <sub>A</sub> /i <sub>B</sub>	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>
	Band A	Band B		Band A	Band B			
XII	1800 (7.2)	1770 (3.6)	2	1793 (6.3)	1770 (4.8)	1.3	1655	1655
XIV	1800 (8)	1770 (4.2)	1.9	1795 (7)	1770 (4.5)	1.5	1655	1655

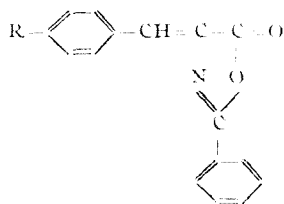
\* Relative intensities are given on a scale ranging 1-10 (the strongest band in the spectrum).

\*\* i<sub>A</sub> and i<sub>B</sub> are the intensities of bands A and B.

to the range of concentrations used by us: 0.02–0.001 M. It is worthy to mention that the position of the C=N band is not affected under the same conditions. With the aim to find out if the observed characteristics of the IR spectra of compounds XII...XIX can be generalized for all azlactones, we registered the spectra of some aromatic azlactones presented in Table 5. The acquired data point out the generality of the phenomenon. Jones

Table 5

The Influence of the Solvent on the Spectra of Some Aromatic Azlactones



Compound	R	$\nu_{C=O}$ (intensity*)						$\nu_{C=N}$ cm <sup>-1</sup>	
		CCl <sub>4</sub>		$\frac{i_A^{**}}{i_B}$	CHCl <sub>3</sub>		$\frac{i_A}{i_B}$	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>
		Band A	Band B		Band A	Band B			
XX	H	1802 (9.3)	1773 (5.3)	1.8	1798 (8.7)	1773 (5.7)	1.5	1660	1660
XXI	NO <sub>2</sub>	1811 (4.4)	1775 (1.3)	3.2	1772 (4)	1772 (1.8)	2.2	1663	1663
XXII	CH <sub>3</sub> O	1800 (9)	1775 (4.8)	1.9	1793 (5.3)	1773 (4.2)	1.3	1660	1660
XXXIII	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	1795 (4.3)	1773 (2.8)	1.5	1790 (5.2)	1770 (6.2)	0.8	1655	1655

\* Relative intensities are given on a scale ranging from 1 to 10 (the strongest band in the spectrum).

\*\*  $i_A$  and  $i_B$  are the intensities of bands A and B.

and all [8] observed a similar behaviour for  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -lactones and explained the presence of the two „carbonyl” bands by a Fermi type resonance between the true CO stretching vibration and a second vibration, possibly an overtone of a low fundamental frequency. The structural relationship between azlactones and  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -lactones suggests an identical origin of the two bands.

#### Experimental\*

7-Nitro-5-oxi-3-formyl-10-methyl-phenothiazine (I). To 250 ml of a mixture of glacial acetic acid-nitric acid (d = 1.48) 1:1, cooled at 10°C, 5 g I [9] were added during 1 minute,

\* The melting points were determined in capillaries and are uncorrected. For recording the IR spectra a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used.

under stirring. After 5 minutes the brown solution was poured into water, and the yellow precipitate filtered. Recrystallization from aqueous acetic acid afforded 3g (48%) pure product, m.p. 191–192°C.

$C_{14}H_{10}N_2O_4S$  (303.3)

Calcd.	C	55.62	H	3.35	N	9.27
Found	C	55.3	H	3.3	N	9.2

*2-Carboxy-5,5-dioxi-phenothiazine methyl ester (XXIV)*. To a solution of 10.7 g 2-carboxy-phenothiazine methyl ester [10] in 200 ml glacial acetic acid heated on a steam bath, 25 ml 30% hydrogen peroxide were added, under stirring during 3 hours in five portions. The heating was continued for 1.5 hours and then 200 ml water added. After cooling 11 g (91.6%) pure cream crystals precipitated. M.p. 254–256°C.

$C_{14}H_{11}NO_4S$  (289.3)

Calcd.	C	58.12	H	3.84
Found	C	58.3	H	3.9

*2-Carboxy-5,5-dioxi-phenothiazine (VIII)*. 1 g XXIV, 6 ml methanol, 0.3 ml water and 0.3 ml of a 8% solution of sodium methoxyde in methanol were boiled for 1 hour. Then was filtered and the solution acidified with hydrochloric acid. 0.9 g (95%) VIII precipitate. After recrystallization from DMFA-water, m.p. 370°C.

$C_{13}H_9NO_4S$  (275.3)

Calcd.	C	56.71	H	3.30
Found	C	56.7	H	3.3

*2-Carboxy-10-methyl-phenothiazine methyl ester (XXV)*. 2 g 2-carboxy-phenothiazine (VII) [11], 4 ml methanol and 1 ml methyl iodide, were heated at 110–120°C during 10–12 hours in a sealed tube. After cooling, the oil layer was separated and macerated with petroleum ether. The solid residue was dissolved in acetone and filtered through an alumina (Brockmann III) column. The acetone was evaporated and 1.5 g (71%) ester was obtained as yellow leaves m.p. 90–91°C (lit. [12] 94°C).

*2-Carboxy-10-methyl-phenothiazine (IX)* 1 g XXV, 6 ml methanol, 0.3 ml water and 0.3 ml of a 8% solution of sodium methoxyde in methanol were boiled for 2 hours. Then was filtered, the solution poured into 30 ml water and 5 ml concentrated hydrochloric acid added. 0.9 g (95%) yellow-green product, m.p. 244–245°C (lit. [13] 242°C) were obtained.

*2-Carboxy-5,5-dioxi-10-methyl-phenothiazine (X)*. 3 g XXV were suspended in 50 ml 20% potassium hydroxyde and to the boiling mixture 5 g potassium permanganate were added under stirring. After 30 minutes it was filtered and the solution acidified with hydrochloric acid. 2.5 g (86%) crude X precipitated. After recrystallization from ethanol, m.p. 261°C (lit. [14] 262°C).

*Azlactone of 3-formyl-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (XVI)*. XVI was prepared from 3-formyl-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (II) [16] by the method described for XI [9]; yield 58%. Red prismatic needles (from dimethyl formamide), m.p. 226–227°C.

$C_{23}H_{15}ClN_2O_2S$  (418.9)

Calcd.	C	65.94	H	3.62	N	6.70
Found	C	66.1	H	3.8	N	6.8

*Azlactone of 3-formyl-5-oxi-7-nitro-10-methyl-phenothiazine (XVII)*. From V, under the conditions described above for XVI. Yield 65%. Orange needles (from dimethyl formamide) m.p. 290–292°C.

$C_{23}H_{16}N_3O_5S$  (445.4)

Calcd.	C	62.01	H	3.39	N	9.45
Found	C	62.2	H	3.2	N	9.7

*Azlactone of 3-formyl-5,5-dioxi-7-chloro-10-methyl-phenothiazine (XVIII)*. 1 g XVI was dissolved in 200 ml boiling glacial acetic acid 0.3 ml hydrogen peroxide were added, boiling

continued for 30 minutes and this operation repeated. After cooling XVIII precipitated. Yield 31%. Recrystallized from dimethyl formamide, m.p. 270–271°C.

$C_{23}H_{15}ClN_2O_4S$  (434.9)

Calcd. C 63.50 H 3.48 N 6.44

Found C 63.8 H 3.2 N 6.7

*Azlactone of 3-formyl-5,5-dioxi-7-nitro-10-methyl-phenothiazine (XIX)*. From XVII in the conditions described above for the obtention of XVIII. Yield 24%. Recrystallized from dimethyl formamide m.p. 310–312°C.

$C_{23}H_{15}N_3O_6S$  (461.4)

Calcd. C 59.87 H 3.29 N 9.12

Found C 60.1 H 3.4 N 9.4

The substances I[9], II[16], III[16], IV[16], VI[9], VII[11], XI[15], XII[9], XIII[9], XIV[17], XV[17], XX[18], XXI[19], XXII[20], XXIII[21] were prepared by literature methods.

(Received May 14, 1973)

#### REFERENCES

1. M. Avram and Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*, Ed. tehnică, București, 1966, p. 407, 462.
2. Ref. 1, p. 407, 416.
3. N. I. Leonard and L. E. Sutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1564 (1948).
4. J. P. Malrieu and B. Pullman, *Theoret. Chim. Acta.*, **2**, 293 (1964).
5. M. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1589 (1972).
6. J. W. Cornforth, *The Chemistry of Penicillin*, Princeton University Press, 1949, p. 730. C. W. Smith and R. S. Rasmussen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1080 (1949). C. W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1854 (1950). F. Micheel and B. Schleppinghoff, *Chem. Ber.*, **88**, 763 (1955). R. Filler and L. M. Hebron, *J. Org. Chem.*, **23**, 1815 (1958). A. Silberg, I. Simiti and H. Mantsch, *Studii și Cercet. Chim. Fil. Cluj*, **12**, 315 (1961). P. K. Sharma and S. S. Dave, *J. Pharm., Sci.*, **56**, 1178 (1967).
7. Ref. 1, p. 490.
8. R. N. Jones, C. L. Angell, T. Ito and R. J. D. Smith, *Canad. J. Chem.*, **37**, 2007 (1959). R. N. Jones and B. S. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5242 (1959).
9. C. Bodea, V. Fărcășan and I. Oprean, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1103 (1956).
10. S. P. Massie, P. K. Kadaba and C. Smith, *J. Org. Chem.*, **21**, 1006 (1956).
11. S. P. Massie, P. K. Kadaba and C. Smith, *J. Org. Chem.*, **24**, 251 (1959).
12. G. Cauquil and A. Cassadevall, *Compt. rend.*, **238**, 908 (1954).
13. G. Cauquil and A. Cassadevall, *Compt. rend.*, **240**, 538 (1955).
14. G. Cauquil and A. Cassadevall, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 768.
15. A. Burger and A. C. Schmalz, *J. Org. Chem.*, **19**, 1841 (1954).
16. V. Fărcășan, I. Oprean and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1433 (1970).
17. V. Fărcășan, I. Oprean and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 647 (1968).
18. E. Erlenmeyer, *Liebigs Ann.*, **275**, 1 (1893).
19. S. I. Lurie and E. G. Ciaman, *Reacții i metodî issledovania organiscekih soedinenii*, vol. 9, Goshimizdat, Moskva 1959, p. 1959.
20. E. Erlenmeyer and F. Wittenberg, *Liebigs Ann.*, **337**, 294 (1904).
21. F. W. Schueler and G. C. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2220 (1950).

FRECVENȚELE VIBRAȚIILOR DE ALUNGIRE CO ÎN INFRAROȘU LA DERIVAȚI  
AI FENOTIAZINEI

(R e z u m a t)

Se înregistrează spectrele IR ale unor aldehide, acizi și azlactone din clasa fenotiazinelor. Urmărind poziția benzii  $\nu_{CO}$  se pune în evidență și pe această cale efectul donor de electroni manifestat de poziția 3 a nucleului fenotiazinic, densitatea de electroni mai mare a poziției 3 față de 2, scăderea densității de electroni în nucleu determinată de oxidarea la sulf sau metilarea în 10, ca și interacțiunile dintre pozițiile 3 și 7. În cazul azlactonelor se constată prezența a două benzi (A și B) corespunzând vibrației de alungire a carbonilului, explicat printr-o rezonanță Fermi. Fenomenul s-a dovedit a fi general în seria azlactonelor aromatice.

ЧАСТОТЫ ВИБРАЦИЙ УДЛИНЕНИЯ СО В ИК ОБЛАСТИ У ПРОИЗВОДНЫХ  
ФЕНОТИАЗИНА

(Р е з ю м е)

Авторы зарегистрировали ИК спектры некоторых альдегидов, кислот и азлактонов класса фенотиазинов. Прослеживая положение полосы  $\nu_{CO}$ , авторы выявили и этим путем донорный эффект электронов, проявляемый положением 3 фенотиазинового ядра, большую плотность электронов положения 3 по сравнению с 2, снижение плотности электронов в ядре, обусловленное окислением серой или метилированием в 10, а также взаимодействия положений 3 и 7. В случае азлактонов отмечено присутствие двух полос (А и В), соответствующих вибрации удлинения карбонила, что объясняется резонансом Ферми. Явление оказалось общим в ряде ароматических азлактонов.

## COPRECIPITATES OF THE TYPE BASIC COBALT CARBONATE - HYDRATED TITANIUM DIOXIDE

M. STRĂJESCU\*, CONST. GH. MACAROVICI, M. BIROU\* and E. PERȚE\*

A convenient mode to obtain double oxides of cobalt and titanium is the thermolysis of certain mixed chemical compounds [1,2] or coprecipitates of cobalt and titanium. The coprecipitation permits the preparation of a much larger series of double oxides of cobalt and titanium.

The cobalt (II) ion cannot be completely precipitated from aqueous solutions but by alkaline hydroxides or carbonates [3, 4], the precipitate remaining impurified with the alkaline metal cations. The ammonium hydroxide or carbonate do not precipitate totally the cobalt (II) ion and the resulted precipitate is partially dissolved in an excess of these reagents or in the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution which is simultaneously formed with the rise of the pH of the solution, above the value 7,5 [5]. In this case, all the impurities can be removed from the precipitates, by washing, especially if the precipitation is made in the warm [6].

In accordance with the literature data [5, 6, 7, 8], as a result of the precipitation of the cobalt (II) ion, from aqueous solutions, by the ammonium carbonate, basic cobalt carbonates are obtained, of various compositions, such as  $(\text{HOCO})_2\text{CO}_3$  or  $2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , while in the warm, the Ti(IV) ion is precipitated as a hydrated titanium dioxide,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . If at the end of the precipitation, oxalic acid is added and if one works with concentrated solutions [9], one may achieve the complete precipitation of the Co(II) ion. This fact makes the composition of the coprecipitates to be more complex.

Based on these reasons we utilized the continuous mixtures method (P. Job) and we prepared thus 9 mixtures of 0,1M  $\text{TiCl}_4$  and 0,1M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solutions, in the ratios given in Table I. These mixtures had initially the  $\text{pH} \sim 1,5$ .

To each of these mixtures, a 1M solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  was slowly and uniformly added, under vigorous stirring and heating at  $40-45^\circ$ , until the pH of the solution reached the value 7.

Voluminous, green-violaceous coloured coprecipitates were obtained which decant rapidly. With the rising cobalt content of the mixtures, the volume of the coprecipitates diminishes, the colour becomes more intense, the decantation and the filtration occur more rapidly.

After coprecipitation, the solutions remain coloured, if in the latter the Co : Ti ratio was more than 4 : 1, a fact that indicates that the precipitation of the cobalt is not total.

The coprecipitates were filtered off and washed free of the chlorine ion, with cold water. Then, the coprecipitates were dried several days in air, ground and maintained at  $65^\circ$ , for 24 hours, in a drying chamber, with a view to decompose the possible traces of

\* Institute of Chemistry, Cluj, str. Donáth, 65-103.

Table 1

## Ti: Co ratios in the initial solutions and in the coprecipitates

No. of sample	Ti: Co ratio	
	Initial solutions	Coprecipitates*
0	10:0	10:0
1	9:1	9,3 : 1
2	8:2	8:2
3	(4:1)	(4:1)
	6,66:3,33	6,66:3,33
4	(2:1)	(2:1)
	6:4	6,6:4
5	(3:2)	(3,3:2)
	5:5	5:5
6	(1:1)	(1:1)
	4:6	4:6
7	(2:3)	(2:3)
	3,33:6,66	3,33:6,
8	(1:2)	(1:1,8)
	2:8	2:7,6
9	(1:4)	(1:3,8)
	1:9	1:6,5
10	0:10	0:10

\* Calculated on the basis of the data of chemical analysis (Table 2).

Table 2

## Results of chemical analysis of precipitates and coprecipitates

No. of sample	Carbon %		Hydrogen %		Titanium %		Cobalt %	
	Calculated*	Found	Calculated*	Found	Calculated*	Found	Calculated*	Found
0	—	traces	2,38	2,43	47,25	47,38	—	—
1	0,60	0,66	1,71	1,80	44,83	44,90	5,94	5,97
2	1,26	1,19	1,38	1,48	40,25	40,10	12,40	12,55
3	2,06	1,98	1,30	1,40	32,85	32,65	20,30	20,36
4	2,30	2,27	1,34	1,50	30,40	30,32	22,60	22,70
5	2,95	2,86	1,47	1,56	23,50	23,60	23,85	23,95
6	3,42	3,50	1,47	1,50	18,22	18,26	33,55	33,46
7	3,67	3,57	1,48	1,61	16,33	16,41	36,19	36,00
8	5,08	4,96	1,23	1,30	9,22	9,18	43,15	43,10
9	5,71	5,65	1,31	1,37	5,70	5,75	45,55	45,50
10	6,66	6,53	1,44	1,36	—	—	49,10	49,06

\* Calculated from the chemical formulas assumed on the basis of the data of chemical analysis.

ammonium carbonate [6, 10] and exposed again in air, for several days, to equilibrate the humidity.

The results of the chemical analysis of the coprecipitates are given in Table 2.

Thus, coprecipitates with a high excess of titanium (the samples 1 and 2) or, of cobalt (the samples 8 and 9) were obtained, the other samples (3, 4, 5, 6 and 7) having the Ti:Co

ratio identical or close to that of the known double oxides of cobalt and titanium (the titanates). The values of the Ti:Co ratio in the solutions which were subjected to coprecipitation and in the respective coprecipitates were the same or with very slight difference, for the samples 1–8. This suggests that, in the case of the coprecipitation of cobalt and titanium from the aqueous solutions of their chlorides, with ammonium carbonate, the precipitation of the cobalt is not due to the formation of a basic cobalt carbonate only, but probably also to a reaction by which the two metal cations are chemically bound. Otherwise (Table 1 and 2), it becomes evident that, in the case of sample no. 9, only 70% of the amount of cobalt was precipitated from the solution subjected to the coprecipitation, while in the case of the previous sample (no. 8), 95% of the initial amount of cobalt was precipitated.

From the infrared absorption spectra (Fig. 1) of the precipitates and coprecipitates, the existence of the same chemical compound for all the coprecipitates may be ascertained. Characteristic bands at 1450, 1500, 1650, 1060, 950 and 850  $\text{cm}^{-1}$  which are specific to the basic carbonates [11,12] are to be found in the spectra. If the coprecipitates consist of mixtures of hydrated titanium dioxide and basic cobalt carbonate, the infrared spectra of the component which is present in a high excess, would cover the band of the other component. This fact has not been ascertained in our case, irrespective of the ratio of two components in the coprecipitates, which confirms the assumption that in the latter, the titanium and the cobalt are chemically bound.

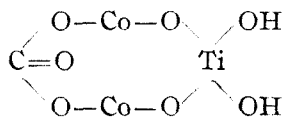
The comparison of the IR spectra of the physical mixtures of hydrated titanium dioxide and basic cobalt carbonate with those of the coprecipitates with the same Ti:Co ratio, was not possible, because of the differences and of the chemical composition.

There are also differences between the obvious and clear course of the thermal processes in the case of the coprecipitates, on the one hand, and of the physical mixtures, on the other hand (Fig. 2).

One may draw the conclusions that, in this type of coprecipitates, the titanium and the cobalt are chemically bound or, at least that there is an extremely intimate mixture of the two components.

From the chemical analysis (Table 2) it results that in the coprecipitates no. 1 to no. 7, the ratio  $\text{Co}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  is of 2:1. In the coprecipitates no. 8 and no. 9, to the amount of the cobalt which exceeds the ratio  $\text{Co}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  of 2:1, corresponds a value of 3:2, that is the same as in the basic cobalt carbonate itself (the sample no. 10).

These facts allow us to consider that a compound of the type



is possibly formed in the coprecipitates, that is a basic cobalt and titanium carbonate, uniformly distributed in the excess either of hydrated titanium dioxide, or of basic cobalt carbonate, by the case. The formation of this compound is possible because of the amphoteric character of the „metatitanic



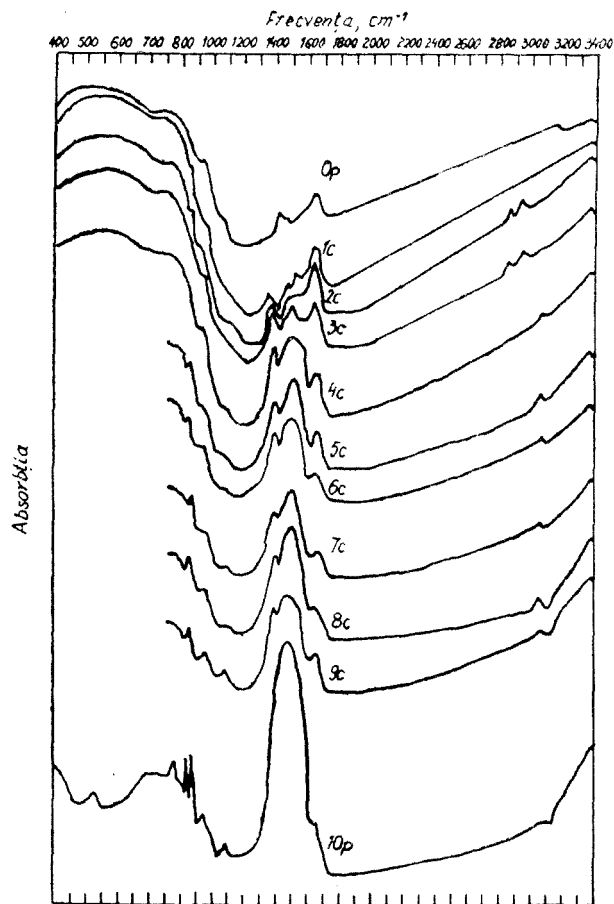


Fig. 1. Infrared absorption spectra of the precipitates and coprecipitates. (The corresponding compositions are given in Table 3).

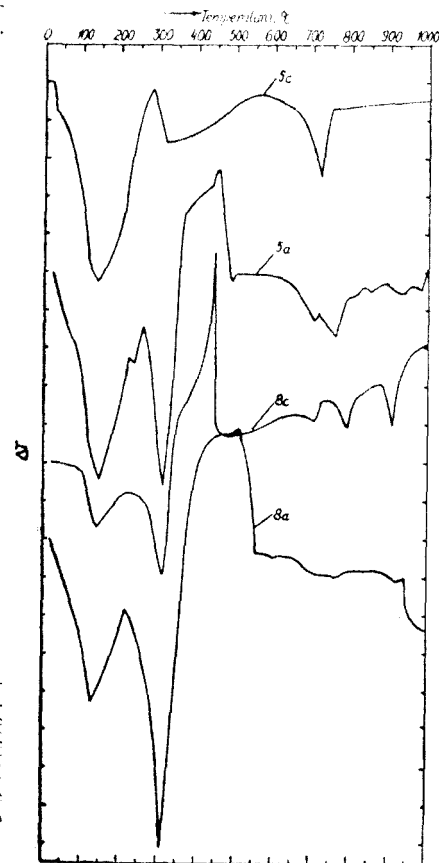


Fig. 2. Thermal differential curves of two coprecipitates (5c and 8c) and of two physical mixtures of basic cobalt carbonate and hydrated titanium dioxide (5a and 8a). (The Ti:Co ratio for 5c and 5a is 1:1 and for 8c and 8a is 1:3,8).

Table 3

## Chemical compositions of the precipitates and coprecipitates

No. of sample	Chemical composition
0	$\text{TiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
1	$9,3\text{TiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CoCO}_3$ $[\text{8,8TiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
2	$4\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CoCO}_3$ $[3,5\text{TiO}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
3	$2\text{TiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CoCO}_3$ $[1,5\text{TiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
4	$3,3\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCO}_3$ $[2,3\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]$
5	$2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCO}_3$ $[\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]$
6	$\text{TiO}_2 \cdot 1,36\text{H}_2\text{O} \cdot 0,75\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,75\text{CoCO}_3$ $[0,25\text{TiO}_2 \cdot 1,36\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,75}$
7	$\text{TiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,9\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0,9\text{CoCO}_3$ $[0,1\text{TiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,9}$
8	$\text{TiO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O} \cdot 1,6\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2,2\text{CoCO}_3$ $[(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3] \cdot [\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3]_{0,6} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{1,6}$
9	$\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CoCO}_3$ $[(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3] \cdot [\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3]_{1,6} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_3$
10	$[\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{1,6}$

(The second formulation of each sample is for the assumption of the chemical binding between Ti and Co).

acid" and of the basic character of the cobalt hydroxide [13]. The possibility to form chemical compounds as a result of the coprecipitation of certain transition metal hydroxides is presented also in other published works [14].

Table 3 gives the chemical formulas of the precipitates and coprecipitates which were obtained. For each case, the second formulation takes into consideration the assumption of the chemical binding of the titanium and the cobalt in the coprecipitates.

The coprecipitates of the basic cobalt carbonate-hydrated titanium dioxide are substances with crystalline lattices so weakly organized that, at the X rays appear amorphous, the  $\text{Ti}^{4+}$  cations lying in octahedral sites and  $\text{Co}^{2+}$  cations in octahedral respectively tetrahedral sites, coordinating  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  anions or  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

(Received May 19, 1973)

## REFERENCES

1. C. Gh. Mrcarovici and M. Străjescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1601 (1968)
2. M. Străjescu, *Anal. Sti. Univ. Timișoara*, (1972) — under press.
3. S. M. Chernobrov and N. P. Kolonina, *Zhur. priklad. Khim.*, **29**, 704 (1956).
4. A. Krause and W. Wojciechowska, *Roczniki Chem.*, **31**, 1137 (1957).
5. R. Ripan, E. Popper and C. Liteanu, *Chimie analitică calitativă*, Ed. de Stat didactică și pedagogică, București, 1961, p. 160.
6. K. A. Buzdov, *Zhur. neorg. Khim.*, **11**, 1251 (1966).
7. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, IX, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 30—110.
8. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, XVII, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 1—536.
9. L. Schlecht and G. Trageser, U. S. Pat. 2826499, 11 mar. 1958.
10. P. D. Garn, *Anal. Chemistry*, **32**, 1563 (1960).
11. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen et Co Ltd, London, 1960, p. 345.
12. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, John Wiley et Sons, Inc., New-York, London, 1963, p. 109—111, 214—217 and 219.
13. B. V. Nekrasov, *Curs de chimie generală*, ed. a 2-a, Ed. tehnică, București, 1955, p. 711.
14. I. N. Beliaev and S. A. Artamanova, *Zhur. neorg. Khim.*, **11**, 464 (1966).

COPRECIPITATE DE TIPUL CARBONAT BAZIC  
DE COBALT-OXIDACVAT DE TITAN

(Rezumat)

Prin coprecipitarea ionilor  $Ti^{4+}$  și  $Co^{2+}$ , din soluțiile apoase ale clorurilor lor, cu carbonat de amoniu, se obțin coprecipitate de tipul carbonat bazic de cobalt-oxidacvat de titan. Cîteva observații legate de obținerea coprecipitatelor, analizele chimice și interpretarea lor rațională, spectrele de absorbție în infraroșu, precum și caracterul curbelor termodiferențiale, conduc la presupunerea că, în aceste coprecipitate, cobaltul și titanul sînt probabil legați chimic sub forma unui carbonat bazic de cobalt și titan.

КОПРЕЦИПИТАТЫ ТИПА ОСНОВНОЙ КАРБОНАТ  
КОБАЛЬТА-ГИДРАТИРОВАННАЯ ОКИСЬ ТИТАНА

(Резюме)

Путем соосаждения ионов  $Ti^{4+}$  и  $Co^{2+}$  из водных растворов их хлоридов карбонатом аммония получают копреципитаты типа основной карбонат кобальта-гидратированная окись титана. Некоторые замечания, связанные с получением копреципитатов, химические анализы и их рациональная интерпретация, спектры поглощения в ИК области, а также характер термодифференциальных кривых приводят к предположению, что в этих копреципитатах кобальт и титан вероятно связаны химически в виде основного карбоната кобальта и титана.

# THERMAL DECOMPOSITION OF COPRECIPITATES OF THE TYPE BASIC COBALT CARBONATE—HYDRATED TITANIUM DIOXIDE

M. STRĂJESCU\*, CONST. GH. MACAROVICI AND E. PERȚE\*

By coprecipitating the cobalt(II) and the titanium ions, from the mixtures of their aqueous chlorides, with ammonium carbonate, substances with the two cations chemically bound are obtained [1]. Because of this fact, that chemical composition of the coprecipitates can be written as in Table 1, having in common the basic cobalt and titanium carbonate, uniformly distributed into the mass of hydrated titanium dioxide or basic cobalt carbonate, by the case.

Table 1

Chemical composition of the precipitates and coprecipitates

No.	Chemical composition
0	$\text{TiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
1	$[8,8\text{TiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
2	$[3,5\text{TiO}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
3	$[1,5\text{TiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,5}$
4	$[2,3\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]$
5	$[\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]$
6	$0,25\text{TiO}_2 \cdot 1,36\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,75}$
7	$0,1\text{TiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3]_{0,9}$
8	$(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3] \cdot [\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3]_{0,6} \cdot \text{H}_2\text{O}]_{1,6}$
9	$(\text{HO})_2\text{Ti}(\text{OCO})_2\text{CO}_3] \cdot [\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3]_{1,6} \cdot \text{H}_2\text{O}]_3$
10	$[\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CoCO}_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,6}$

The thermal decomposition of the coprecipitates was studied by thermogravimetric (T.G.A.) and differential thermal (D.T.A.) analysis, over a temperature range between room temperature and 1000°, using a heating rate of 6°/minute. The identification of the existing phases during the decomposition was made utilizing the chemical methods of analysis, the infrared absorption spectrophotometry and the X-ray powder analysis.

Figure 1 gives the curves of the thermogravimetric analysis and Figure 2a and 2b, the curves of the differential thermal analysis.

\* Institute of Chemistry, Cluj, str. Donath nr. 65-103.

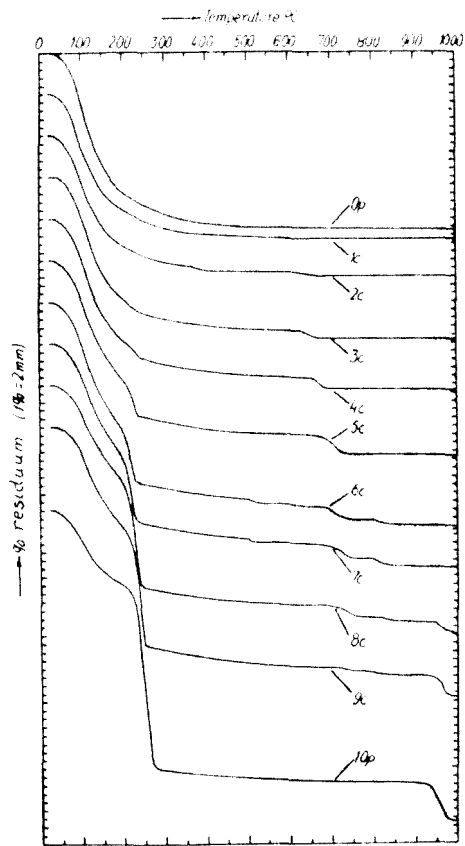


Fig. 1. Thermogravimetric analysis curves of the precipitates and coprecipitates.

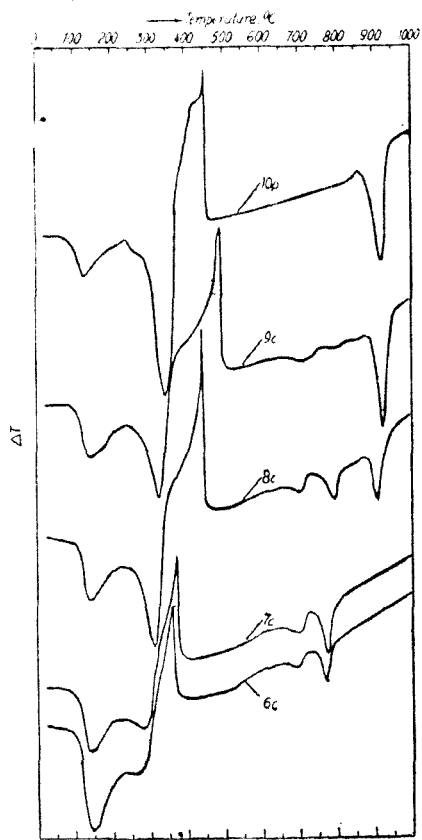


Fig. 2 a. Differential thermal analysis curves of the precipitates and coprecipitates.

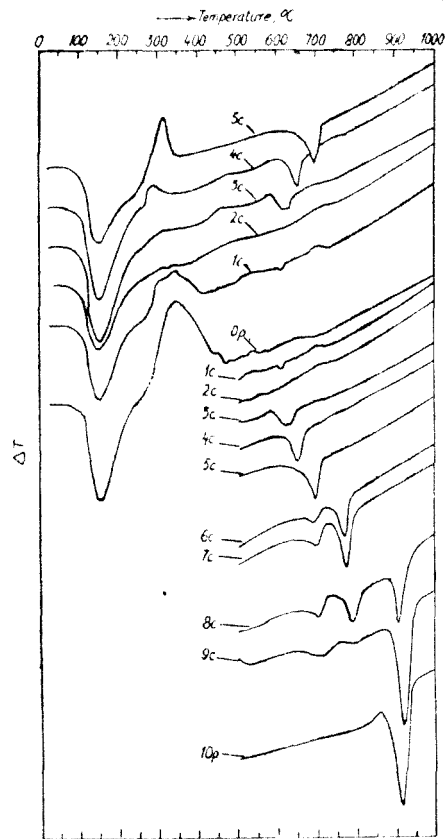


Fig. 2 b. Differential thermal analysis curves of the precipitates and coprecipitates.

Table 2

Thermoanalytical data of the dehydration processes

No.	Composition of the dehydrated product	Temperature, °C	
		T.G.A.	D.T.A.-peak of endothermic effect
0	TiO <sub>2</sub>	25–500	150
1	0,5CoO · 0,5CoCO <sub>3</sub> · 9,3TiO <sub>2</sub>	25–260	150
2	0,5CoO · 0,5CoCO <sub>3</sub> · 4TiO <sub>2</sub>	25–178	150
3	0,5CoO · 0,5CoCO <sub>3</sub> · 2TiO <sub>2</sub>	25–155	150
4	CoO · CoCO <sub>3</sub> · 3,3TiO <sub>2</sub>	25–193	150
5	CoO · CoCO <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	25–173	150
6	0,75CoO · 0,75CoCO <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	25–184	145
7	0,9CoO · 0,9CoCO <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	25–195	140
8	1,6CoO · 2,2CoCO <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	25–192	140
9	2,5CoO · 4CoCO <sub>3</sub> · TiO <sub>2</sub>	25–190	145
10	CoO · 2CoCO <sub>3</sub>	25–234	130

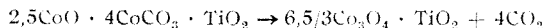
Further on we shall describe the consecutive steps of the thermal decomposition processes of the coprecipitates which are shown in Table 1. As a model, we shall make use of the thermal decomposition process of the coprecipitate no. 9, which includes almost all the steps existing in the cases of the other coprecipitates.

The thermal decomposition processes begin with the dehydration of the coprecipitates. This stage appears on the T.G.A. curves as a weight loss with a netter individuality for the coprecipitates with a higher cobalt content. On the D.T.A. curves, the dehydration causes an endothermic effect which is superposed over that of the next step, for the coprecipitates with a sub-unitary Co/Ti ratio. In the case of the chosen example, the dehydration ends at 190°C, and is correlated with the endothermic effect that has the peak at 145°C and is expressed by the following chemical equation:



The composition of the products obtained as a result of the dehydration, the temperature ranges that correspond on the T.G.A. curves, as well as the temperatures of the peaks of the endothermic effects (actual or resulted from the interference with the thermic effect of the following step, by case) are given in Table 2.

Further on, the decomposition of the carbonate existing in the product resulted from the dehydration takes place. On the T.G.A. curve this step occurs as a weight loss, which becomes very marked for the coprecipitates with a larger cobalt content. The associate endothermic effect of this step is identical with that of the dehydration for the coprecipitates with a sub-unitary Co/Ti ratio whereas it is separated and distinct for the coprecipitates with an over-unitary ratio. With the coprecipitate no. 9, to the decomposition of the carbonate corresponds an abrupt loss of weight on the T.G.A. curve, between 200° and 260°C, a strong endothermic effect with the peak at 325°C, on the D.T.A. curve, and the following chemical equation:



The products obtained as a result of this step are given in Table 3.

The discrepancies between the temperature range in which the decomposition of the carbonate is recorded on the T.G.A. curve and the temperature of the peak of the corresponding thermal effect, on the D.T.A. curve are due to the superposition, or interference of several chemical and physical processes over this interval. Thus, the end of the dehy-

Table 3

Data of thermoanalysis for the step of decompositions of the systems which have cobalt carbonate

No.	Composition of the resulted product	Temperature, °C			
		T.G.A.		D.T.A.-peak of thermic effect	
		Real*	Apparent**	Endo-***	Exo-****
0	TiO <sub>2</sub>	—	—	—	345
1	1/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 9,3TiO <sub>2</sub>	200–260	260–460	150	340
2	1/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 4TiO <sub>2</sub>	200–250	178–385	150	340
3	1/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 2TiO <sub>2</sub>	200–240	155–370	150	330
4	2/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 3,3TiO <sub>2</sub>	200–230	193–430	150	290
5	2/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 2TiO <sub>2</sub>	200–225	173–575	150	315
6	1/2Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · TiO <sub>2</sub>	200–225	184–500	265	370
7	1,8/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · TiO <sub>2</sub>	200–240	195–505	280	370
8	3,8/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · TiO <sub>2</sub>	200–250	192–455	315	440
9	6,5/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · TiO <sub>2</sub>	200–260	190–500	325	490
10	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	200–260	234–600	345	450

\* The temperature range deduced from the characteristic shape of the T.G.A. curve for the decomposition of the carbonate.

\*\* The temperature range calculated from the T.G.A. curve, presuming that the dehydration and the decomposition of the carbonate are consecutive reactions.

\*\*\* The temperature of the apparent peak of the endothermic effect which is correlated with the decomposition of the carbonate.

\*\*\*\* The temperature of the peak of the endothermic effect which is correlated with the formation of the crystalline lattice of the oxides.

dration process is superposed over the decomposition of the carbonate. The endothermic effect which is due to the decomposition of the carbonate is affected by the exothermic effect caused by the formation of the crystalline lattice of the oxide system that appears. In its turn, this first oxide system is very reactive and chemisorbs or physically adsorbs, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> molecules that, with rising temperature are removed from the system, causing the modification of the T.G.A. and D.T.A. curves. This last fact is confirmed by the infrared absorption spectra of the products of the decomposition between 100–400°C, (Fig. 3 and Fig. 4), which contain the characteristic bands [2] of these molecules in the 1650–1400 cm<sup>-1</sup> and 850 cm<sup>-1</sup> absorption range.

The data of the thermal, chemical and i.r. analysis show that at 600°, the residues of the thermal decomposition processes are oxide systems, having the chemical composition given in Table 3. These oxide systems are homogeneous mixtures of TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, although it is not out of question to be non-equilibrium solid solutions or even double oxides with a crystalline arrangement on very narrow domains, disordered and with many defects, that makes them not give X-ray diffraction spectra. The infrared absorption spectra of the oxide systems which were obtained between 400° and 1000° (Fig. 3) do not allow to draw a conclusion in this respect, on the basis of the bands at 800–400 cm<sup>-1</sup>. Thus, the presence of the bands of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [3], at 575 and 665 cm<sup>-1</sup>, evidently superposed over those of the rutile (Fig. 3, 400°–1000°), supports the assumption of the existence of physical mixtures of cobalt oxide and titanium dioxide. The differences between the spectra of the oxides which resulted from the decomposition of the coprecipitate no. 9 (Fig. 3) and of those resulted from the decomposition of the basic cobalt carbonate (Fig. 4), seems to support the assumption of the existence of the non-equilibrium solid solutions and of the double oxides of cobalt and titanium [4]. The latter assumption is also supported by the data of the thermal, chemical and X-ray analysis.

Based on these facts, one may affirm that, the first system of metal oxides, with a composition consisting of TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, having O<sub>2</sub> and other molecules physically retained,

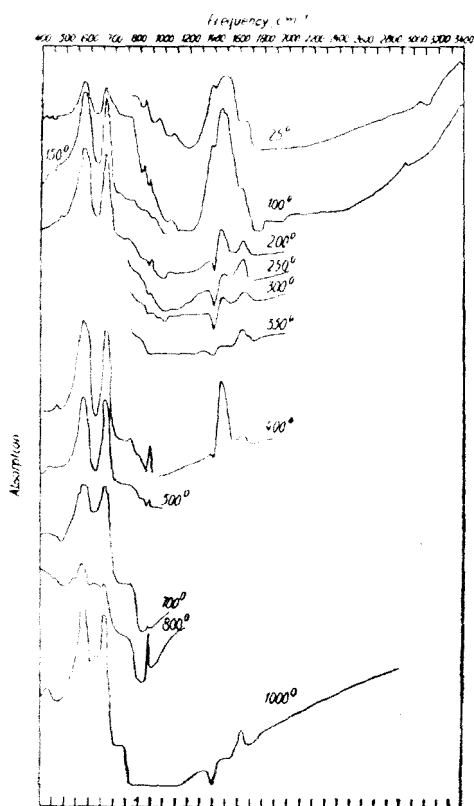


Fig. 3. Infrared absorption spectra of the coprecipitate no. 9 and of some thermal decomposition products.

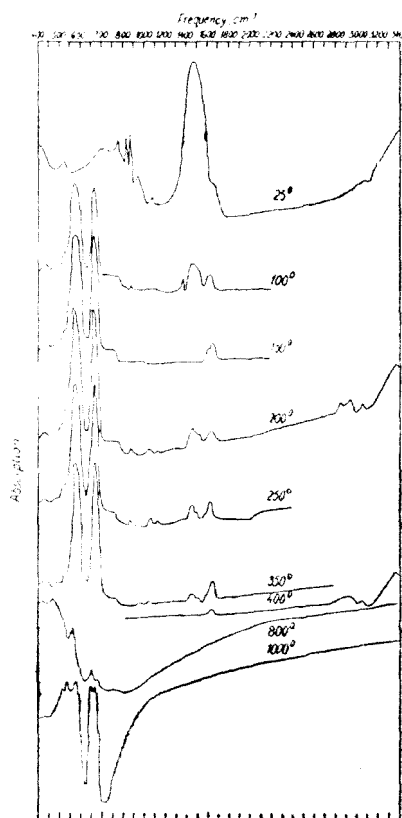
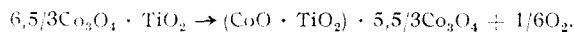


Fig. 4. Infrared absorption spectra of the precipitate no. 10, i.e. of the basic cobalt carbonate.

is obtained, in all the cases, immediately after the decomposition of the systems containing carbonate, i.e. between 225° and 300°. At 600°, the oxide systems have a composition consisting of TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, without other components.

The rise of the temperature of these systems above 600°, causes visible step by step losses of oxygen, occurring in 1 to 3 steps, depending on the ratio of the two constituent oxides in the given system.

The first step in which oxygen is lost, appears on the T.G.A. curves as a weight loss which is associated on the D.T.A. curves with an endothermic effect. For example, in the case of the coprecipitate no. 9, the loss on the T.G.A. curve is recorded between 650° and 750°, the associated endothermic effect, on the D.T.A. curve, having the peak at 710°. The chemical equation corresponding to this decomposition process is the following:



In all cases, in this step, corresponding to the TiO<sub>2</sub> amount which exists in the system, such a quantity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is decomposed to CoO that an amount as large as possible of oxide having the composition CoO · TiO<sub>2</sub> can be formed. This composition is that existing



in the double oxide of cobalt and titanium, known as cobalt metatitanate, with the  $\text{CoTiO}_3$  formula. The X-ray diffraction spectra showing very diffuse lines on a dark background, do not allow the identification of all crystalline phases which are present in the system, but the lines of the metatitanate [5] are to be found. The infrared absorption spectra show the presence of the double oxides of cobalt and titanium, although their absorption range is superposed over that of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{TiO}_2$ .

The composition of the oxides which were obtained as a result of this step are presented in Table 4.

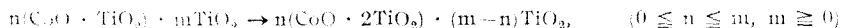
Table 4

Thermoanalytical data for the step of the formation of the metatitanate

No.	Composition of the resulted product	Temperature, °C		Phases composition
		T.G.A.	D.T.A.-peak of the endothermic effect	
0	$\text{TiO}_2$	—	—	rutile*
1	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 8,3\text{TiO}_2$	580—650	610	metatitanate + rutile
2	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 3\text{TiO}_2$	590—660	—	..
3	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot \text{TiO}_2$	590—660	620	..
4	$2(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 1,3\text{TiO}_2$	630—700	660	..
5	$\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$	650—750	695	metatitanate**
6	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 1/6\text{Co}_3\text{O}_4$	650—750	690	metatitanate + spinel
7	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 0,8/3\text{Co}_3\text{O}_4$	650—750	700	..
8	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 2,8/3\text{Co}_3\text{O}_4$	650—750	700	..
9	$(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 5,5/3\text{Co}_3\text{O}_4$	650—750	710	..
10	$\text{Co}_3\text{O}_4$	—	—	spinel***

\*  $\text{TiO}_2$  has a rutile structure [12]; \*\*  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  (cobalt metatitanate) has an ilmenite structure [8, 9, 10, 11]; \*\*\*  $\text{Co}_3\text{O}_4$  has a spinel structure [13].

Depending on the Co/Ti ratio, the oxide systems containing metatitanate evolve differently. With systems with a sub-unitary Co/Ti ratio, the thermoanalytical curves do not record any modification up to 1000°, although the X-ray and I.R. absorption spectra of the oxides at this temperature are different of those of the systems resulted from the step of the metatitanate formation. They show the presence of the cobalt dititanate [6] having the composition  $\text{CoO} \cdot 2\text{TiO}_2$  and which results from the solid state reaction of the metatitanate with the titanium dioxide, according to an equation of the following form:



Depending on the n value, the resulted oxide system contains besides dititanate, titanium dioxide or metatitanate, as is shown in Table 5.

In the system no. 5 in which the CoO/TiO<sub>2</sub> ratio is equal to one, no chemical or physical modification takes place, after the formation of the metatitanate at 750° (Table 4 and 5). The X-ray diffraction spectra show just an improvement of the crystalline organization simultaneously with the rise of the temperature above 750°.

The oxide systems comprising metatitanate and an excess of cobalt (no. 6 to no. 9), lose oxygen, in a second step, visible on the T.G.A. curve and correlated with an endothermic effect on the D.T.A. curve. In the case of the sample no. 9, the weight loss takes place on the T.G.A. curve, between 750° and 870°, the peak of the endothermic effect is at 790°, and the equation of the thermal decomposition process is the following:

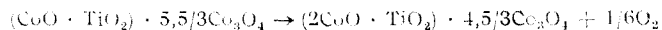


Table 5

## The products resulted from the step of the formation of the dititanate

No.	Composition of the resulted product	Temperature, °C		Phases composition
		T.G.A.	D.T.A.	
0	TiO <sub>2</sub>	—	—	rutile
1	(CoO · 2TiO <sub>2</sub> ) · 7,3TiO <sub>2</sub>	650—1000	—	dititanate + rutile
2	(CoO · 2TiO <sub>2</sub> ) · 2TiO <sub>2</sub>	660—1000	—	„
3	CoO · 2TiO <sub>2</sub>	660—1000	—	dititanate*
4	1,3(CoO · 2TiO <sub>2</sub> ) · 0,7(CoO · TiO <sub>2</sub> )	700—1000	—	dititanate + metatitanate
5	CoO · TiO <sub>2</sub>	650—1000	—	metatitanate

\* CoO · 2TiO<sub>2</sub> (cobalt dititanate) has the pseudobrucite structure [12, 14, 15].

The Roentgeno-structural analysis of the resulted product shows that the cobalt orthotitanate (2CoO · TiO<sub>2</sub>) [7] is formed in this step, by the reaction of the metatitanate, which was formed in the previous step, with the cobalt oxide. For the oxide systems in which the formation of the orthotitanate is possible, the experimental data are given in Table 6.

Table 6

## Experimental data for the step of the formation of the orthotitanate

No.	Composition of the resulted product	Temperature, °C		Phases composition
		T.G.A.	D.T.A.-peak of the endothermic effect	
6	1/2[(2CoO · TiO <sub>2</sub> ) · (CoO · TiO <sub>2</sub> )]*	750—850	770	orthotitanate + metatitanate
7	1,8CoO · TiO <sub>2</sub> **	750—870	775	orthotitanate
8	(2CoO · TiO <sub>2</sub> ) · 1,8/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	750—870	790	orthotitanate + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
9	(2CoO · TiO <sub>2</sub> ) · 4,5/3Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	750—870	790	„
10	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

\* The coefficient 1/2 before the square brackets was added for the correlation with the composition of the substance no. 6 from Table 4.

\*\* The X-ray spectrum shows the presence of the orthotitanate, merely that is in accordance with the findings of the other authors [4]. 2CoO · TiO<sub>2</sub> (cobalt orthotitanate) has an inverse spinel structure [16, 17, 18].

A third and final step of thermal decomposition takes place in the systems in which, after the orthotitanate formation, Co<sub>3</sub>P<sub>4</sub> is still present. During this step the last quantity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is decomposed, a fact which is recorded on the T.G.A. curve as a weight loss and on the D.T.A. curve as an endothermic effect. Because the sample no. 9 reveals a loss between 870° and 1000° on the T.G.A. curve, the peak of the corresponding endothermic effect is at 920° and the corresponding chemical equation of the thermal decomposition process is the following:

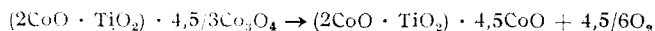


Table 7 shows the experimental data for the oxide systems in which such a process may take place.

Table 7

Experimental data for the step of the decomposition of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  which is in excess

No.	Composition of the resulted product	Temperature, °C		Phases composition
		T.G.A.	D.T.A.-peak of the endothermic effect	
8	$(2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 1,8\text{CoO}$	870–1000	910	Orthotitanate + CoO*
9	$(2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) \cdot 4,5\text{CoO}$	870–1000	920	"
10	CoO	900–1000	920	CoO

\* CoO has a structure of face centered cIna [13].

From the data presented in this work one may draw the conclusion that, by the thermal decomposition of the coprecipitates of the basic cobalt carbonate — hydrated titanium dioxide, oxide systems are obtained at temperatures of the most  $300^\circ$ , which have a chemical composition consisting of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with physically retained oxygen. With the rise of the temperature up to about  $1000^\circ$ , the formation of the double oxides of cobalt and titanium takes place. In all the cases, the cobalt metatitanate with the  $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  formula is primarily formed. Then, starting with this compound and depending on the oxidic composition of the given system, the other double oxides are formed, that is the dititanate with the  $\text{CoO} \cdot 2\text{TiO}_2$  formula or orthotitanate with the  $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$  formula. This fact is in accordance with Fin k's statements [19].

Also important to be noticed are the much lower temperatures required for the formation of double oxides, by this method, in comparison with the temperatures exceeding  $1200^\circ$ , required for the solid state reactions of the mixtures of CoO and  $\text{TiO}_2$ .

(Received May 29, 1973)

## REFERENCES

1. M. Străjescu, Const. Gh. Macarovici, M. Birou and E. Perțe, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., (In this number).
2. C. N. R. Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New-York and London, 1963, p. 342.
3. Const. Gh. Macarovici and M. Străjescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18**, (1), 67 (1973).
4. Y. Billiet, P. Poix and A. Michel, Bull. Soc. chim. France, **10**, 2196 (1963).
5. Index ASTM 15–866.
6. Index ASTM 9–238.
7. Const. Gh. Macarovici, M. Străjescu, E. Perțe and M. Birou, Bul. Șt. Inst. Pedagogic Baia-Mare, (1973), under press.
8. T. F. W. Barth and E. Posnjak, Z. Krist., **33**, 265 (1934).
9. W. P. Osmond, Brit. J. Appl. Phys., **15**, 1377 (1964).

10. Y. Ishikawa and S. Akimoto, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1110, 1298 (1958).
11. R. E. Newnham, J. H. Fang and R. P. Santoro, Acta Cryst., **17**, 240 (1964).
12. G. S. Zhdanov and A. A. Rusakov, Trudy Inst. Krist., Akad. Nauk S.S.S.R., **9**, 165 (1954).
13. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, XVII, Masson et Cie, Paris, 1964, p. 481-482, 290-322.
14. A. Ohtsuka, Bull. Fac. Eng., Yokohama Natl. Univ., **11**, 15 (1962).
15. Goro Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 204 (1953).
16. F. C. Romeijn, Philips Res. Repts., **8**, 304 (1953).
17. N. Sakamoto, J. Phys. Soc. Japan, **17**, 99 (1962).
18. P. Poix, Ann. Chim. (France), **10**, 49 (1965).
19. G. Fink, Z. phys. Chem. (Frankfurt), **44**, 122 (1964).

## DESCOMPUNEREA TERMICĂ A COPRECIPITATELOR DE TIPUL CARBONAT BAZIC DE COBALT - OXID ACVAT DE TITAN

(Rezumat)

Prin descompunerea termică a coprecipitatelor de oxid acvat de titan-carbonat bazic de cobalt, la circa 300°, se obțin sisteme oxidice constând din TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și oxigen reținut fizic. Până la 600° oxigenul reținut fizic se pierde, după care încep procesele de formare a oxizilor dubli. Primul oxid dublu care se formează indiferent de raportul oxizilor reactanți (TiO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), este metatitanatul de cobalt (CoO · TiO<sub>2</sub>) care, până la 1000°, în funcție de compoziția oxidică, poate trece în orto- (2CoO · TiO<sub>2</sub>) sau di-titanat (CoO · 2TiO<sub>2</sub>).

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОПРЕЦИПИТАТОВ ТИПА ОСНОВНОЙ КАРБОНАТ КОБАЛЬТА-ГИДРАТИРОВАННАЯ ОКИСЬ ТИТАНА

(Резюме)

Термическим разложением копреципитатов типа основной карбонат кобальта — гидратированная окись титана при температуре приблизит. в 300° получаются окисные системы, состоящие из TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и физически задержанного кислорода. До 600° физически задержанный кислород теряется и затем начинаются процессы образования двойных окисей. Первая двойная окись, которая образуется, независимо от отношения реагирующих окисей (TiO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), — это метатитанат кобальта (CoO · TiO<sub>2</sub>), который, до 1000°, в зависимости от окисного состава, может перейти в орто-(2CoO · TiO<sub>2</sub>) или дититанат (CoO · 2TiO<sub>2</sub>).

## DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIZILOR ORGANICI PE CATALIZATORI SOLIZI (I)

Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe bentonite

L. CORMOȘ și V. NICOARĂ

Folosirea în practica industrială a unor catalizatori solizi pentru descompunerea hidroperoxidului de cumen, ar putea avea o deosebită importanță practică și economică.

Astfel s-ar elimina consumul de acid sulfuric care ar putea fi dirijat în alte sectoare de activitate, s-ar elimina operațiile de spălare care micșorează considerabil producția de fenol, (apele fenolice rezultate poluind râurile în care se deversează) s-ar înlătura formarea rășinilor datorită prezenței acidului sulfuric și s-ar evita coroziunea aparaturii în care se lucrează.

Datorită acestor cauze în ultimul timp au fost încercați alături de alți catalizatori solizi [1] și diferiți aluminosilicați naturali [2-4].

Noi ne-am propus să urmărim reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen pe o bentonită naturală tratată termic și chimic.

Bentonitele sînt varietăți de argile montmorilonitice, formate dintr-un amestec de silicați de aluminiu, care conțin cantități variabile de oxizi de calciu, magneziu și alcalii. Un component de seamă al bentonitelor este chiar montmorillonitul, care este un silicat de aluminiu hidratat.

În bentonite ionii de oxigen sînt dispuși în jurul ionilor  $Al^{3+}$  prezentînd aceeași coordinare de ordinul patru ca și în jurul ionului  $Si^{4+}$ . Posibilitatea înlocuirii tetraedrelor de siliciu-oxigen cu tetraedre de aluminiu-oxigen reiese din considerente geometrice [5]. Dar această înlocuire a  $Si^{4+}$  cu  $Al^{3+}$  are consecințe foarte importante, care se răsfrîng în mod simțitor asupra structurii și proprietăților bentonitelor. Astfel în timp ce într-un tetraedru de  $SiO_4$  avem un număr de patru valențe nesaturate, într-un tetraedru de  $AlO_4$  acest număr se ridică la cinci. În acest fel sarcina negativă a radicalului anionic complex se mărește. Acest fapt reclamă o compensare a excesului de sarcini negative cu sarcini pozitive, aduse de diferiți cationi. Prezența acestora determină o anumită aciditate și activitate a bentonite-  
or.

**Partea experimentală.** S-a urmărit descompunerea unei soluții de 10% hidroperoxid de cumen în cumen pe o bentonită indigenă, provenită de la exploatarea din Orașul Nou. Bentonita utilizată are următoarea compoziție chimică:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,35%
SiO <sub>2</sub>	62,98%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,13%
CaO	2,31%
MgO	4,08%
Na <sub>2</sub> O	1,86%
K <sub>2</sub> O	0,94%
Pierderi la calcinare	6,81%

Determinarea compoziției chimice a bentonitei s-a efectuat prin metoda dezintegrării acesteia cu carbonat de sodiu și borax în raportul 2 : 1. Proba a fost apoi reluată pe baie de apă cu HCl și evaporată la sec de trei ori. Conținutul a fost apoi reluat cu apă distilată la balon cotelat și s-a dozat diferul, calciul, magneziul și aluminiul complexometric.

Asupra bentonitei s-au făcut determinări de suprafețe specifice atât înainte de tratamentul chimic, cînd se obține o suprafață medie de 15,1 m<sup>2</sup>/g. cit și după tratamentul chimic al ei, cînd suprafața specifică a crescut la 85,9 m<sup>2</sup>/g.

Determinarea suprafeței specifice s-a efectuat printr-o metodă BET, cu un aparat sorbtomat construit la catedră. Amestecul de gaze folosit a fost azot și hidrogen, iar probele de bentonită luate în lucru au fost între 0,02—0,04 g. Probele au fost activate 3—4 ore la temperatura de 300° în curent de amestec azot-hidrogen.

Suprafața specifică s-a determinat cu ajutorul ecuației :

$$S_0 = \frac{1,5620}{T \cdot m} \cdot \frac{A_{des}}{A_{pip}} \cdot V_p (1-x) \cdot P_{at}$$

în care :

- $T$  este temperatura camerei, în °K.
- $m$  — cantitatea de bentonită cîntărită, în g.
- $V_p$  — volumul pipetei, în ml.
- $x$  — procentul de azot din amestecul de azot-hidrogen,
- $S_0$  — suprafața specifică calculată, în m<sup>2</sup>/g.
- $P_{at}$  — presiunea atmosferică, în mm.col. Hg.
- $A_{des}$  — aria de desorbție,
- $A_{pip}$  — aria de desorbție a pipetei.

Activarea chimică a bentonitei s-a făcut prin tratarea ei cu acid sulfuric 25%, timp de 6 ore, la temperatura de 100°. Consumul de acid sulfuric a fost de 75% din greutatea bentonitei uscate luate în lucru. Bentonita astfel activată a fost spălată pînă la liber de ionul SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, iar apoi uscată în etuvă la 105°. După uscare bentonita a fost calcinată la 410° timp de trei ore și i s-a determinat din nou suprafața specifică.

Bentonita astfel tratată a fost utilizată în reacția model de descompunere a hidroperoxidului de cumen. În toate experiențele s-a utilizat clasa între 0,2—0,3 mm, pentru a fi siguri că rezultatele experimentale nu sînt influențate de granulația catalizatorului.

S-a făcut apoi un studiu al descompunerii hidroperoxidului de cumen pe această bentonită urmărindu-se cinetica descompunerii hidroperoxidului de cumen la temperaturile de lucru de 29, 31 și 49°.

Experiențele s-au efectuat într-un reactor din sticlă [6], în regim static. Reactorul este prevăzut cu răcire interioară și exterioară pentru a se putea prelua cit mai bine căldura rezultată în timpul reacției de descompunere. S-au folosit cite 25 ml soluție de concentrație 10% hidroperoxid de cumen în cumen și 2,2 g de bentonită. Amestecul de reacție a fost puternic agitat cu un agitator magnetic, pentru o mai bună contactare a partenerilor de reacție.

Variația conversiei în timp s-a determinat prin dozarea hidroperoxidului rămas nedescompus, folosind metoda iodometrică [7].

**Rezultate și discuții.** În tabelele 1—3 sînt prezentate datele experimentale pentru cele trei temperaturi de lucru, care s-au obținut ca medie a trei serii de experiențe efectuate pentru fiecare temperatură. În aceste tabele este calculată și conversia reacției de descompunere.

Pe baza datelor experimentale, utilizînd metoda celor mai mici patrate, se calculează dreapta cea mai probabilă cu ajutorul ecuației:

$$k = \frac{n \Sigma XY - \Sigma X \Sigma Y}{n \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$$

Tabel 1

Datele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe bentonită,  
la temperatura de  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Nr. exp. <i>n</i>	Timpul în minute <i>X</i>	Conversia în % $\alpha$	$100 - \alpha$	$\lg(100 - \alpha)$	$\lg\left(\frac{100}{100 - \alpha}\right)$ <i>Y</i>
1	5	0,35	99,65	1,99848	0,00087
2	20	0,84	99,16	1,99634	0,00346
3	60	3,55	96,45	1,98430	0,01578
4	90	4,57	95,43	1,97968	0,02036
5	120	5,75	94,25	1,97428	0,02572
6	150	7,70	92,30	1,96520	0,03503
7	180	9,33	90,67	1,95746	0,04258
8	210	10,33	89,67	1,95265	0,04727
9	240	12,54	87,46	1,94181	0,05805

Tabel 2

Datele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe bentonită,  
la temperatura de  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Nr. exp. <i>n</i>	Timpul în minute <i>X</i>	Conversia în % $\alpha$	$100 - \alpha$	$\lg(100 - \alpha)$	$\lg\left(\frac{100}{100 - \alpha}\right)$ <i>Y</i>
1	5	0,33	99,67	1,99856	0,00130
2	20	2,37	97,63	1,98958	0,01030
3	60	6,61	93,39	1,97030	0,02995
4	90	9,66	90,34	1,95588	0,04415
5	120	12,21	87,79	1,94345	0,05652
6	150	15,42	84,58	1,92727	0,07298
7	180	18,65	81,35	1,91036	0,08955
8	210	22,37	77,63	1,89003	0,10968
9	240	25,08	74,92	1,87460	0,12548

**Datele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe bentonită,  
la temperatura de  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$**

Nr. exp. n	Timpul în minute X	Conversia în % $\alpha$	$100 - \alpha$	$\lg(100 - \alpha)$	$\lg\left(\frac{100}{100 - \alpha}\right)$ Y
1	5	1,18	98,82	1,99484	0,00518
2	20	4,23	95,77	1,98123	0,01870
3	60	11,52	88,48	1,94685	0,05308
4	90	16,96	83,05	1,91934	0,08063
5	120	22,30	77,70	1,88649	0,11361
6	150	27,11	72,89	1,86267	0,13735
7	180	31,01	68,99	1,83879	0,16137
8	210	35,08	64,92	1,81245	0,18752
9	240	38,98	61,02	1,78547	0,21484

În acest fel au fost calculate vitezele specifice de reacție pentru cele trei temperaturi și anume:  $k_{20} = 0,84 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $k_{30} = 1,97 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$  și  $k_{40} = 3,16 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Reprezentând grafic  $\lg \frac{100}{100 - \alpha}$  în funcție de timp, fig. 1, se constată o cinetică de ordinul întâi în raport cu hidroperoxidul, pentru același raport reactant/catalizator și pentru conversii de până la 40%.

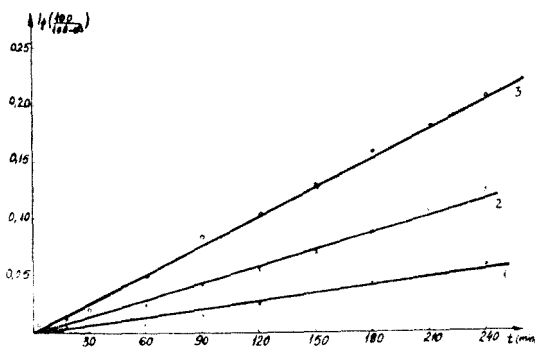


Fig. 1. Cinetica descompunerii hidroperoxidului de cumen pe bentonită. 1 — la temperatura de  $20^\circ$ , 2 — la temperatura de  $30^\circ$ , 3 — la temperatura de  $40^\circ$ .

Prin reprezentarea grafică a lui  $\lg k$  în funcție de  $1/T$ , fig. 2, s-a calculat energia de activare de 16 kcal/mol, care concordă cu datele obținute la descompunerea acestui hidroperoxid în fază omogenă [8].



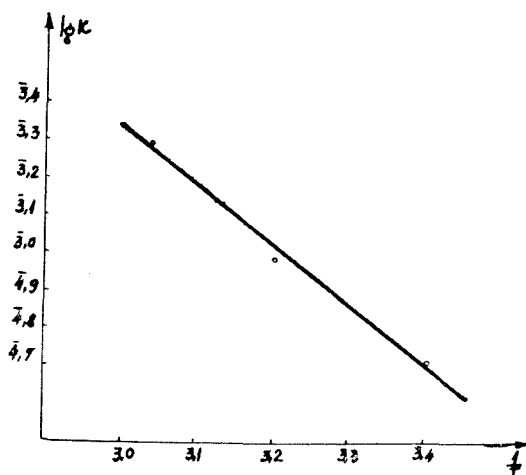


Fig. 2. Determinarea grafică a energiei de activare pe baza ecuației lui Arrhenius.

**Concluzii:** Se studiază descompunerea hidroxidului de cumen pe o bentonită indigenă tratată termic și chimic.

Se urmărește cinetica reacției la trei temperaturi de lucru, determinându-se vitezele specifice de reacție și energia de activare.

Se constată că reacția de descompunere a hidroxidului de cumen pe bentonite se petrece după o cinetică de ordinul întâi în raport cu hidroxidul, pentru același raport reactant/catalizator.

(Intrat în redacție la 31 mai 1973)

#### BIBLIOGRAFIE

1. A. Pop și L. Cormoș, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **20** (1), 95 (1972).
2. Société des usines chimiques Rhone-Poulenc. *Pat. Brit.*, 724.009, 16 febr. 1955. *Chem. Abstr.*, **50**, 4214b (1956).
3. H. Sodomann, B. Hanschultz și M. Hanke, *Pat. Germ.*, 1.136.713, 20 sept. 1962, *Chem. Abstr.*, **58**, 4471c (1963).
4. S. Carra, *Chimica e Industria*, **45**, 1087 (1963).
5. S. Solacolu, *Chimia fizică a silicaților*, Ed. Tehnică, București 1968, p. 53.
6. A. Pop, P. Kröbl, L. Cormoș și Gh. Lengyel, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **12** (2), 89(1967).
7. H. Hook și H. Kropf, *Angew. Chem.*, **69**, 313 (1957).
8. A. Pop și L. Cormoș, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **18**, 1009 (1970).

РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ  
НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (I)*Разложение гидроперекиси кумола на бентонитах*

(Резюме)

Изучалась реакция разложения гидроперекиси кумола на отечественных бентонитах. Прослеживалась кинетика реакции разложения при трех различных температурах. Путем ее линеаризации установлено, что реакция имеет место по кинетике первого порядка. Вычисляется затем энергия активации реакции.

Бентонит, использованный в качестве катализатора, был обработан химически и термически, затем определена его удельная поверхность.

DÉCOMPOSITION DES HYDROPEROXYDES  
ORGANIQUES SUR DES CATALYSEURS SOLIDES (I)*Décomposition du hydroperoxyde de cumène sur des bentonites*

(Résumé)

L'étude traite de la réaction de décomposition du hydroperoxyde de cumène sur des bentonites indigènes.

On a étudié la cinétique de la réaction de décomposition pour trois températures différentes. Par sa linéarisation on constate que la réaction a lieu selon une cinétique de premier ordre. On calcule ensuite l'énergie d'activation de la réaction.

La bentonite utilisée comme catalyseur a été traitée chimiquement et thermiquement, ensuite on a déterminé sa surface spécifique.

## DESPRE ACRIDONE (XLIX\*)

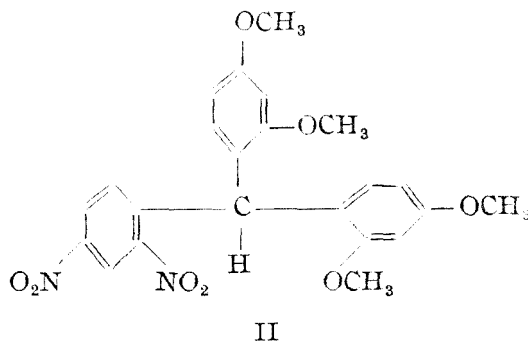
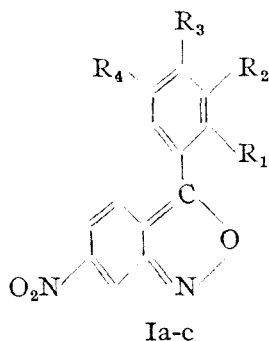
Condensarea 2,4--dinitrobenzaldehydei cu dimetileterul rezorcinei

MARIA IONESCU, IONEL HOPĂRTEAN și IOAN PANEA

Prođușii obținuți la condensarea o-nitrobenzaldehydelor cu compuși aromatici în mediu acid, datorită interacțiunii grupelor învecinate [1-5], sînt, în mod obișnuit, 3-fenilantranilii, 9-hidroxiacridin-N-oxizii și acridonele [2, 3, 5-7].

Trifenilmetanii se formează în această condensare doar pentru acele componente aromatice care au substituenți puternic electronodonori ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ) [3, 5, 8] cînd se obțin însă, de obicei [3,9], și 3-fenilantranilii corespunzători.

Prin condensarea 2,4-dinitrobenzaldehydei cu anisol [10], dimetileterul hidrochinonei [11] și dimetileterul pirocatechinei [12] noi am obținut 3-fenilantranilii Ia-c.



a:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

b:  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$

c:  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

$\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}$

$\text{R}_3 = \text{OCH}_3$

$\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{OCH}_3$

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OCH}_3$

$\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OCH}_3$

\*Acridone (XLVIII): M. Ionescu, I. Hopărtean și M. Kezdi, Stud. Uni. Babeș-Bolyai, Chem., **18**(1), 25 (1973).

Rezultate diferite de cele menționate am obținut prin condensarea 2,4-dinitrobenzalhidei cu dimetileterul rezorcinei. În acest caz condensarea decurge cu randament mai bun, la un raport molar 1 : 3 între 2,4-dinitrobenzalhidă și dimetileterul rezorcinei. Reacția are loc la temperatura ambiantă, timp de 24 de ore, folosind ca agent de condensare acidul sulfuric conc. ( $d = 1,84$ ), iar ca solvent acidul acetic glacial. Ca produs principal al reacției am separat 2,4-dinitro-2',2'',4',4''-tetrametoxitri-fenilmetanul (II).

Structura produsului II a fost lămurită cu ajutorul datelor microanalitice, fizice și chimice. Obținerea la dozarea azotului a valorii de 6,01% a fost un prim indiciu că reacția a decurs spre formarea unui derivat trifenilmetanic, întrucât 3-fenilantranilul corespunzător are un % de azot de 9,33. Determinarea masei moleculare prin metoda Rast ( $M = 452$ ) și cu ajutorul spectrului de masă (masa picului molecular de bază  $M = 454$ ) a confirmat structura trifenilmetanică a produsului de condensare II (a cărui masă moleculară calculată este 454,4).

Prin tratarea produsului II cu nichel (din formiat) și hidrat de hidrazină, grupele nitro se reduc și se obține 2,4-diamino-2',2'',4',4''-tetrametoxitri-fenilmetanul (III), care cu clorura de benzoil în mediu bazic duce la formarea 2,4-dibenzoilamino-2',2'',4',4''-tetrametoxitri-fenilmetanului (IV).

Formarea produșilor III și IV s-a urmărit cu ajutorul spectrelor IR. În urma reducerii nitroprodusului II cu obținerea lui III, se constată dispariția benzilor de absorbție  $\nu_{NO_2}$  asim. și sim. care apar la 1544, respectiv 1352  $cm^{-1}$  (în produsul II) și apariția benzilor de vibrație  $\nu_{NH_2}$  asim. la 3450  $cm^{-1}$  și sim. la 3372  $cm^{-1}$ , caracteristice vibrațiilor de valență ale aminelor primare aromatice.

În compusul IV rezultat prin benzoilarea produsului III dispar benzile de absorbție corespunzătoare grupelor  $-NH_2$  aromatice primare, manifestându-se în schimb benzile de absorbție caracteristice:  $\nu_{NH}$  din aminele secundare la 3440  $cm^{-1}$ , vibrației de valență  $\nu_{C=O}$  (banda amidă I) la 1692  $cm^{-1}$  și vibrației de deformație  $\nu_{NH}$  (banda amidă II) la 1537  $cm^{-1}$ .

Analiza completă a spectrelor IR și de masă a compușilor discutați, precum și implicațiile datelor obținute mai sus asupra mecanismului sintezei Tănăsescu a acridonelor vor constitui obiectul unei note viitoare.

### Partea experimentală

a) 2,4-Dinitro-2',2'',4',4''-tetrametoxitri-fenilmetanul (II). Într-un flacon cu dop rodat se introduc 0,5g 2,4-dinitrobenzalhidă, 0,96 ml dimetileterul rezorcinei, 3 ml acid acetic glacial. Se agită pînă la obținerea unui amestec omogen. Se continuă agitarea și se adaugă în picături 0,3 ml acid sulfuric conc. ( $d = 1,84$ ). Amestecul de reacție se menține la temperatura camerei 24 de ore la întuneric. Se observă închiderea culorii amestecului de reacție, cu separarea unui precipitat de culoare găbenă. Prin adăugarea a 100 ml de apă precipitarea este completă. Precipitatul se filtrează și se usucă, obținându-se 0,6–0,7 g produs brut. Produsul brut se extrage de 4 ori cu câte 30 ml eter etilic. Substanța solidă rămasă se recrystalizează de două ori din acid acetic glacial, cînd se obține o substanță slab gălbuie p.t. 195–6°, randament 52,6%, greu solubilă în benzen, alcool, ușor solubilă în dioxan și dimetilformamidă.

Extractele eterice reunite se concentrează și din substanța separată se recuperează o cantitate mică de 2,4-dinitrobenzaldehydă nereacționată.

$C_{23}H_{22}N_2O_8$  (454,4) calculat C 60,79 H 4,88 N 6,16  
găsit C 60,50 H 4,61 N 6,01

b) *Separarea trifenilmetanului II* se poate efectua și în modul următor: se introduce în sinteză aceleași cantități de substanțe ca la punctul a). Precipitatul depus din amestecul de reacție, după 24 de ore se filtrează, se spală pe filtru cu apă și eter, apoi se recrystalizează din acid acetic glacial. Se obține produsul II, identic cu cel obținut la punctul a). În soluția mămă se adaugă apă, când precipită o substanță galbenă, care după separare și uscare se macerează cu eter. Din substanța rămasă după filtrarea eterului, prin recrystalizare din acid acetic glacial se mai separă o cantitate mică de produs II (0,08 g). Soluția eterică se prelucurează ca la punctul a). (Randament în produsul II 54%).

2,4-Diamino-2',2'',4',4''-tetrametoxitriphenilmetanul (III). Se refluxează 0,2 g dinitrotrifenilmetan II în 5 ml etanol 96%, 2-3 minute. (Produsul II nu se solvă în etanol.) Se adaugă un virf de spatulă nichel (din formiat), 0,6 ml hidrat de hidrazină 85% și se refluxează 1 oră. Se mai adaugă 0,3 ml hidrat de hidrazină, continuând încălzirea încă 1 oră. Soluția se filtrează, se concentrează când se separă o substanță de culoare albă, care se filtrează, usucă și recrystalizează din etanol apos, p. t. 146-7° randament 90%.

$C_{23}H_{16}N_2O_1$  (394,4) calculat C 70,03 H 6,64 N 7,10  
găsit C 69,80 H 6,40 N 6,85

2,4-Dibenzoilamino-2',2'',4',4''-tetrametoxitriphenilmentanul (IV). Se suspendă 0,1 g din produsul III în 20 ml hidroxid de sodiu 20%. Apoi se adaugă 0,5 ml clorură de benzoil. Se agită mecanic 3 ore. Se formează o substanță viscoasă care se depune pe fundul vasului. Se decantează soluția și se fierbe de 2 ori cu 40 ml apă. Substanța obținută se macerează cu acetonă. Soluția acetonică se filtrează peste cărbune animal, și se adaugă apă, când precipită o substanță de culoare albă, care se filtrează, se spală cu eter pe filtru și se recrystalizează din etanol apos, p.t. 235-6°.

$C_{37}H_{34}N_2H_6$  (602,6) calculat C 73,74 H 5,68 N 4,65  
găsit C 73,50 H 5,35 N 4,40

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

*Intrat în redacție la 2 august 1973)*

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, [4] **39**, 1443 (1923), **41**, 1468 (1927).
2. I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, [4] **41**, 528 (1927); I. Tănăsescu și M. Macarovică, idem., **49**, 1295 (1931), **53**, 372 (1933). I. Tănăsescu și E. Ramonțianu, idem., [5] **1**, 547 (1934). I. Tănăsescu și Z. Frenkel, Studii și cercetări chim. Fil. Cluj, **4**, 227 (1956).
3. J. D. Ludon și G. Tennant, J. Chem. Soc., **1962**, 3092, Quart. Rev., **18** 389 (1964); J. D. Ludon și I. Wellings, J. Chem. Soc., **1960**, 3470; P. N. Preston și G. Tennant, Chem. Rev., **72**, 627 (1972).
4. W. Ried și M. Wilk, Liebigs. Ann. Chem., **590**, 91, 111 (1954).

5. I. Panea, I. Hopârtean și M. Ionescu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **21**, (1973), sub tipar.
6. A. Guyot și A. Haller, Bull. Soc. chim. France, [3] **31**, 530 (1904); Th. Zincke și W. Prentzell, Ber. dtsh. chem. Ges., **38**, 4116 (1905); K. Siebert, *Dissert.* Marburg, 1903 (din precedentele).
7. A. Kliegl și A. Fehrele, Ber. dtsh. chem. Ges., **47**, 1629 (1914).
8. E. Renouf, Ber. dtsh. chem. Ges., **16**, 1305 (1883); O. Fischer, idem., **15**, 676 (1882); I. Tănăsescu, Bull. Soc. chim. France, [4] **39**, 1718 (1926); I. Tănăsescu și T. Simionescu, J. prakt. Chem., **141**, 311 (1934); I. E. Driver și S. F. Mok, J. Chem. Soc., **1955**, 3914.
9. I. Tănăsescu și A. Silberg, Bull. Soc. chim. France, [4] **51**, 1357 (1932); I. Tănăsescu și M. Sucișu, idem., [5] **3**, 1753 (1936); O. E. Schultz și I. Geller, Arch. Pharm., **288**, 234 (1955); I. Tănăsescu, C. Anghel și A. Popescu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **9** (1), 89 (1964).
10. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (1), 117 (1971).
11. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **15** (1), 77 (1970); idem., **15** (2), 67 (1970).
12. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **17** (2), 69 (1972)

## ОБ АКРИДОНАХ (XLIX)

*Конденсация 2,4-динитробензальдегида с диметилэфиром резорцина*

(Резюме)

В работе обсуждается реакция конденсации 2,4-динитробензальдегида с фенольными эфирами и приводятся результаты, полученные при этой конденсации для диметилэфира резорцина. Основным продуктом конденсации в этом случае был 2,4-динитро-2', 2'', 4' 4''-тетраметокситрифенилметан II. В качестве агента конденсации использовалась концентрированная серная кислота в ледяной уксусной кислоте.

Соединение II переходит путем восстановления никелем (из формиата) и гидратом гидразина в 2,4-диамино-2', 2'', 4', 4''-тетраметокситрифенилметан III, который путем бензоилирования с бензоилловым хлоридом приводит к получению дибензоилпроизводного IV

## SUR LES ACRIDONES (XLIX)

*Condensation de la 2,4-dinitrobenzaldéhyde avec le diméthyléther de la résorcine*

(Résumé)

L'étude traite de la réaction de condensation de la 2,4-dinitrobenzaldéhyde avec les éthers phénoliques et l'on présente les résultats obtenus lors de cette condensation pour le diméthyléther de la résorcine. Le produit de condensation principal a été le 2,4-dinitro-2', 2'', 4', 4''-tétramétoxytriphénylméthane II. L'agent de condensation utilisé a été l'acide sulfurique conc. dans de l'acide acétique glacial.

Le produit II passe, par réduction avec du nickel (du formiate) et de l'hydrazine, en 2,4-diamino-2', 2'', 4', 4''-tétramétoxytriphénylméthane III, qui par benzoilation avec du chlorure de benzoyl conduit à la formation du dibenzoïldérivé IV.

PERMANGANATE ION REDUCTION WITH THYOSULPHATE  
IN AQUEOUS SOLUTION.  
DISCUSSION OF CHEMICAL REACTIVITY

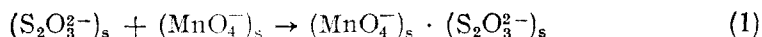
MARILENA GIURGIU

**Introduction.** Our kinetic studies have shown that permanganate ion reduction with thiosulphate in alkaline media involves an outer-sphere mono-electronic transfer mechanism for the rate-determining step of the redox process [1, 2].

In this paper it is shown how the polyelectronic perturbation equations [3] can be used to describe the outer-sphere reactivity in the reactant system:  $S_2O_3^{2-} - MnO_4^-$  in aqueous solution. On the other hand, we try in this context to discuss the stability of the possible complexes of the type  $(O_3Mn \cdot X)^{n-}$  in acidic media. Thus it is not necessary to perform a complete SCF-MO calculation for such reactive species in order to discover the factors controlling the reaction rate. It is possible, in this way, to explain the reactivity of the different ligands (donors) to the same acceptor centre, in connection with the concept of hardness and softness character of acids and bases [4].

**Discussion of the chemical reactivity in the system:  $MnO_4^- - S_2O_3^{2-}$**   
When two reactant ions,  $S_2O_3^{2-}$ , the nucleophile reagent and the  $MnO_4^-$  ion, the electrophile reagent approach each other, a mutual perturbation of the molecular orbitals of both reactants occurs. The resulting change in the energy can be estimated from SCF-MO calculations when the bonds are completely formed. In the case of the weak interaction such an outer-sphere one, a polyelectronic perturbation treatment can be performed which permits to describe the various phenomena which occur during the process.

The total perturbation energy is the sum of two contributions. First, the neighboring effect which accounts for the interaction due to the formation of an ion-pair without any charge or electron-transfer, may be represented by:



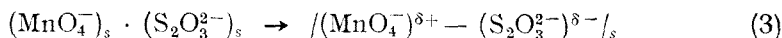
Neglecting all intermolecular ion-pair interactions involving atoms others than  $b$  (S. II) and  $a$  (Mn. VII) in the species  $B$  and  $A$ , the corresponding energy change is of the form :

$$\Delta E(1) = -q_b q_a \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta E_s(1) \quad (2)$$

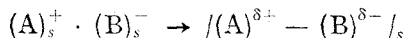
including some partial desolvation  $\Delta E_s(1)$  energy. Here  $q_b, q_a$  are the total initial charges respectively of the atoms  $b$  and  $a$ ;  $\Gamma = 1/r_{ab}$  is the Coulomb repulsion term [5] between  $b$  and  $a$ .

We must note that in our case the atoms  $b$  and  $a$  are at a large distance from one another, because they are not directly connected but via the oxygen atom bridge in the outer-sphere circumstances. We must thus conclude that the first energetic term in eq. (2) is of minor importance.

The second effect controlling the process is the partial charge-transfer accompanying the partially covalent bonding in the transition state. It is illustrated by the process (3) :



or :



The charge-transfer effects are produced by the direct interaction between overlapping molecular orbitals involved in the electron transfer and are responsible for the decrease of the ionicity of the reactants. They also account for some desolvation of initially charged species,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  and  $\text{MnO}_4^-$ .

It may be calculated separately the perturbation produced on each orbital  $\psi_m$  of  $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  by each orbital  $\psi_n$  of  $(\text{MnO}_4^-)$  species. Such a perturbation involves new partially perturbed molecular orbitals  $\psi_{mn}$ . For two interacting orbitals :

$$\psi_{mn} = c\psi_m + d\psi_n \quad (4)$$

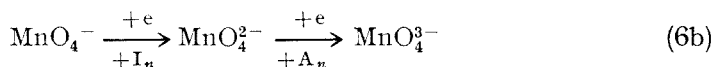
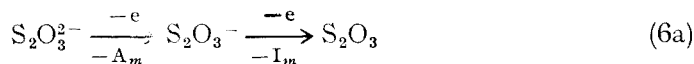
$c$  and  $d$  are the variational parameters.

Thus the energy change due to the partial electron-transfer from an initially double occupied orbital  $\psi_m$  of  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  to the empty orbital of  $\text{MnO}_4^-$  is of the form (calculated for the general case [3b]) :

$$\begin{aligned} \Delta E_{mn} = & 2d^2 \left[ I_n - A_m + (C_a^n)^2 \frac{\Gamma}{\epsilon} (q_b + 2(C_b^n)^2) - (C_b^n)^2 q_a \frac{\Gamma}{\epsilon} - \right. \\ & \left. - (C_b^n)^2 (C_a^n)^2 \Gamma \left( \frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \right] + \\ & + 4cd(C_b^m C_a^n \beta) - d^4 \left[ I_n - A_n + I_m - A_m - 2(C_b^m)^2 (C_a^n)^2 \cdot \right. \\ & \left. \Gamma \left( \frac{2}{\epsilon} - 1 \right) \right] + \Delta E_s(mn). \end{aligned} \quad (5)$$



$C_b^m$ ,  $C_a^n$  are the coefficients of atomic orbitals for the S(II) and Mn(VII) atoms in the unperturbed orbitals  $\psi_m$  and  $\psi_n \cdot C_b^m$  for S(II) in  $S_2O_3^{2-}$  species are unknown, the last  $C_a^n$  have been calculated [6]. The values,  $I_m$ ,  $I_n$ ,  $A_m$ ,  $A_n$  are the energies of ionization of electron for the following processes:



The interactions between other pairs of orbitals can be found by a similar manner.

The desolvation energy due to the partial charge-transfer [7, 8] has been calculated by Klopman [7] for a set of anions and cations in aqueous solution in accordance with:

$$\Delta E_s(mn) = \frac{|q_b + 2d^2(C_b^m)^2\alpha|^2 - q_b^2}{2R_b} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{|q_a - 2d^2(C_a^n)^2\alpha|^2 - q_a^2}{2R_a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (7)$$

where  $\alpha$  is a parameter depending on the charge  $q$ .

The value of  $\beta$  (the resonance integral) is small for small orbital overlapping.

By applying the variational principle the perturbation energy becomes:

$$\Delta E_{mn} = E_n - E_m + d^2 [(E_m - E_n)^2 - (E_m - E_n)_{d^2=0}] + \sqrt{(E_m - E_n)^2 + 4(C_b^m)^2 (C_a^n)^2 \beta^2} \quad (8)$$

The values  $E_m$  and  $E_n$  may be associated with the energy of molecular orbitals  $\psi_m$  and  $\psi_n$  of the  $S_2O_3^{2-}$  and  $MnO_4^-$  reactant species under their mutual influence and in the interaction with the solvent. They may be calculated in terms of the previous discussed values:  $I_n$ ,  $A_n$ ,  $I_m$ ,  $A_m$ ,  $C_b^m$ ,  $C_a^n$ ,  $q_b$ ,  $q_a$ ,  $R_b$ ,  $R_a$ . The absolute calculations cannot be now performed. Not all the parameters are known up to the present.

Thus we have limited our discussion of the chemical reactivity to the evaluating the controlling effects in the permanganate-thyosulphate ions interaction of the outer-sphere type. When the perturbations are small, i.e.  $4\beta^2 \ll |E_m - E_n|$ , the last equation can be reduced and approximated by:

$$\Delta E_{mn} = \frac{2(C_b^m)^2 (C_a^n)^2 \beta^2}{E_m - E_n} \quad (9)$$

By the consideration of both effects, of charge and of frontiers and taking in calculations the interaction of all molecular orbitals which can contribute to the change of energy, it results:

$$\Delta E_{tot} = -q_b q_a \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta E_s(1) + \sum_m \sum_n \frac{2(C_b^m)^2 (C_a^n)^2 \epsilon^2}{E_m - E_n} \quad (10)$$

occ. unocc.

as the small perturbations approximation.

The discussion of the chemical reactivity in the system under consideration is based on the limits of the last equation (10) for small perturbations. There are two limits. It follows essentially from the consideration of the difference in energy ( $E_m - E_n$ ), between the highest occupied orbital of the nucleophile (species  $S_2O_3^{2-}$ ) and the lowest empty orbital of the electrophile (species  $MnO_4^-$ ), i.e. the frontier orbitals [9].

The equation (10) allows to explain the factors determining the type of interaction, as the first approximation to relate the stability of the outer-sphere complex to the reactant species properties and their electronic structure. When the difference between  $E_m$  and  $E_n$  for the frontier orbitals is large, then  $E_m - E_n$  corresponding for all pairs of orbitals will be large and very little charge-transfer occurs. It is a charge-controlled reaction. It is not our reaction case.  $E_m$  is a very low value, that is the donor species is difficult to ionize or polarize,  $E_n$  is very high, the acceptor has a low tendency to accept electrons. And both reactants are strongly solvated.

When the difference ( $E_m - E_n$ ) is nearly 0, the interaction of the frontier orbitals is predominant and strong electron-transfer occurs between them. This type of interaction is essentially between nucleophiles with low electronegativity and electrophiles of high electronegativity.

In our reactant system,  $S_2O_3^{2-}$  ion the donor, is a „soft” base of low electronegativity and high polarizability. The highest occupied molecular orbital in  $S_2O_3^{2-}$  is a doubly occupied  $5a_1$  level [10] having an energy of  $-58.01 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , relatively high comparatively with the corresponding values for the „hard” bases as  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ , etc. The acceptor centre, Mn(VII) in  $MnO_4^-$  is a „hard” acid, the lowest empty molecular orbital is a  $2e$  level [11] after Ballhausen and Gray, or a  $t_2(3)$  level [12] in accordance with Wolsberg-Helmholtz scheme. The energies are respectively,  $-72.98 \times 10^3$  and  $-69.00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

We have calculated a value of  $-65.76 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  for  $2e$  level of  $MnO_4^-$  by using the Wolsberg-Helmholtz semi-empirical method. In Figure 1 is represented a model of the two oxyanions interaction in context with the previous discussion. There are shown the highest occupied molecular orbital levels for the  $S_2O_3^{2-}$  species ( $5a_1$ ,  $5e$ ,  $4e$ ) and the lowest unoccupied level for  $MnO_4^-$  ion ( $2e$ ).

The difference in energy of the molecular orbitals probably involved in the mono-electronic transfer from S(II) atom to the Mn(VII) atom,  $E_{5a_1} - E_{2e}$ , respectively,  $E_{5a_1} - E_{t_2(3)}$ , corresponding to the

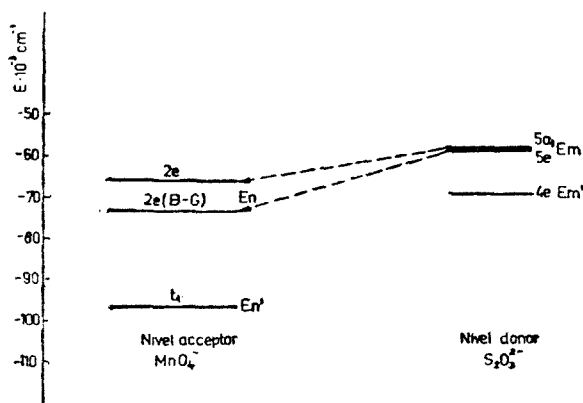


Fig.1. Frontier molecular orbitals interaction. The reactant system:  $S_2O_3^{2-} - MnO_4^-$ .

values of  $14.97 \times 10^3$ , and  $11.00 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , may be essentially for the high electron-transfer probability in this reactant system. It precedes at a higher rate than the oxygen ligand substitution in the oxyanions occurs. This difference in energy of the frontier orbitals is rather small. The reaction under study may thus be considered of the frontier controlled-type rather than a charge controlled one. The charge effects are not important for the reactivity. Our calculations have given a difference in energy of  $7.75 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  which may better support the above conclusion on the high electron-transfer probability.

It is possible to establish a theoretical scale for the reactivity of different ligands having various donor properties, relative to the same electrophilic centre, Mn(VII) in the complexes  $(O_3Mn \cdot X)^{n-}$ . The quantities  $E_m$  and  $E_n$  have been given as algebraic expressions and can thus be evaluated directly in terms of the discussed parameters. Their evaluation requires the knowledge of the molecular Coulomb interactions  $\Gamma$  which will vary from molecule to molecule. It has been defined [3b] a quantity  $E^\ddagger$  the „softness“ of the reagent, independent from the other reagent, by setting  $\Gamma = 0$  for all acids or bases. Thus, the electronegativity in solution may be written as:

$$E_m^\ddagger = I_m - c^2(I_m - A_m) - \frac{\kappa(C_b^m)^2}{R_b} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) (q_b + 2d^2 \kappa(C_b^m)^2) \quad (11)$$

$$E_n^\ddagger = I_n - d^2(I_n - A_n) - \frac{\kappa(C_a^n)^2}{R_a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) (q_a - 2d^2 \kappa(C_a^n)^2)$$

A soft base as  $S_2O_3^{2-}$  is characterized by a high value for the energy of the occupied frontier orbital, a high  $E_m^\ddagger$  value. The softness increases

with the increase of  $E_m^\ddagger$  value. A hard acid, as Mn(VII) in  $\text{MnO}_4^-$  has a high value for the energy of the empty frontier orbital, a high  $E_n^\ddagger$  value.

The change in the softness character of the bases  $X$  in the mono-substituted complexes  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot X)^{n-}$  from „hard” ( $\text{F}^-$ ) to „soft” bases ( $\text{SH}^-$ ) is much more important than the ligand  $X$  perturbation on the hardness character of the Mn(VII) centre. The substitution of  $\text{O}^{2-}$  with  $X$  in the  $\text{MnO}_4^-$  ion results in a change of the  $I_n$  and  $A_n$  values and therefore in  $E_n^\ddagger$  but this has a minor importance.

Some conclusions concerning the reactivity of the intermediate-complexes  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot X)^{n-}$  taking into account the donor properties of the various ligands  $X$  ( $I_m$ ,  $A_m$ , etc. [3]) are presented in *Table 1*. We may note that  $E_m^\ddagger$  quantities show a systematically decrease with the nature of ligand  $X$  (the nucleophile, the reductant) from hard to soft bases.

In conclusion we may say that difference in the ionic electronegativities ( $E_m^\ddagger - E_n^\ddagger$ ) may be used as a measure for the intermediate-complex stabilities to the intramolecular electron-transfer from  $X$  to the central Mn(VII) atom. The rate constant of the complexes decomposition is expected to increase when this difference decreases, due to the higher electron-transfer probability.

For the  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$  species (the reactant in acidic media) we may expect a still lower  $E_m^\ddagger$  value than that for  $\text{SH}^-$ .

In acidic media as the first approximation, chemical reactivity may be related to the electronic structures of the intermediate-complexes and to the energies of the electronic transitions in a quantitative fashion, using the SCF—MO calculations. However, other effects may be important in determining the reactivity. We have selected two compounds,  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot\text{Cl})$  and  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{H})$ , in which the ligands  $X$  have very different donor properties.

The first compound has been prepared in 1966 [13] and its electronic spectrum is shown in the *Figure 2*. The protonated species  $(\text{HOMn}\cdot\text{Cl})^+$  is probably an intermediate in the  $\text{Cl}^-$  oxidation with permanganate in aqueous  $\text{HCl}$  solution [14].

A MO calculation using the Wolsberg-Helmholtz method has been carried out for the  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot\text{Cl})$  species. The necessary integrals have been evaluated semi-empirically. We have assumed a tetrahedral geometrical structure for this molecule ( $C_{3v}$  local symmetry). The Coulomb integrals  $H_{ii}$  have been approximated with the experimental valence state ionization ener-

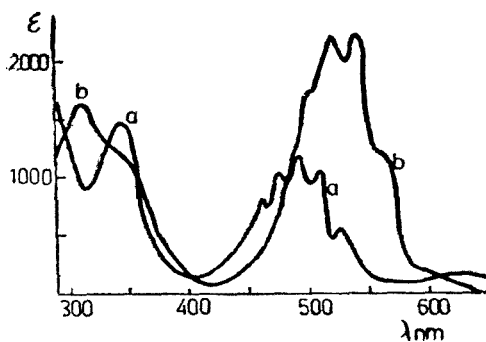


Fig.2. Electronic absorption spectrum of  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  species (b) and  $\text{MnO}_4^{2-}$  ion (a).

Table 1

Permanganic ion reactivity in acidic media. Intermediate-complexes  $(O_3Mn \cdot X)^{n-}$ 

X donor	Complex species	$I_m$ $10^{-3}cm^{-1}$	$A_m$ $10^{-3}cm^{-1}$	Desolvation energies $10^{-3}cm^{-1}$	Orbital energies $10^{-3}cm^{-1}$	$E_m^\ddagger$ calculated eV (softness)	Neutral atoms electroneg. eV	Conclusions on stability to the electron transfer
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$F^-$	$MnO_3F$	140.54	28.07	42.11	56.15	-12.18	11.48	stable at low temperatures
$OH^-$	$MnO_3 \cdot OH$	105.69	22.59	40.90	43.45	-10.45	(0:9.10)	stable in very acidic media
$Cl^-$	$MnO_3Cl$	104.96	29.77	31.62	48.57	-9.94	8.94	stable at low temperatures
$Br^-$	—	95.52	28.16	29.37	45.02	-9.22	8.28	unstable
$CN^-$	—	117.79	25.82	22.03	48.81	-8.78	—	unstable
$SII^-$	—	89.55	20.97	79.55	38.16	-8.59	(S:7.16)	unstable
$I^-$	—	84.31	25.90	26.54	40.50	-8.31	7.53	unstable

Table 2

Valence state ionization energies of Manganese atom in  $\text{MnO}_3\text{Cl}$ 

VSIE	Electronic initial configuration of Mn atom	$\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$		
		$q_{\text{Mn}}=0.7280$	$q_{\text{Mn}}=0.7970$	$q_{\text{Mn}}=1.0000$
d. VSIE	$d^n$	104.777	111.957	133.500
d. VSIE	$d^{n-1}p$	143.318	151.283	174.600
d. VSIE	$d^{n-1}s$	154.245	162.273	185.800
s. VSIE	$n^{n-1}s$	103.577	108.667	123.800
s. VSIE	$d^{n-2}s^2$	121.009	126.757	143.800
s. VSIE	$d^{n-2}sp$	128.684	133.977	149.700
p. VSIE	$d^{n-1}p$	68.833	73.065	85.700
p. VSIE	$d^{n-2}p^2$	82.723	87.368	101.200
p. VSIE	$d^{n-2}sp$	83.323	87.968	101.800

gies (*VSIE*), which depend strongly upon the charge  $q$  at the central atom Mn.

$$H_{ii} = -VSIE(q) \quad (12)$$

The choice of the oxidation state of the central atom influences the order of the levels, the electronic distributions, and the transition energies. It is necessary to take into account those values of one-centre integrals which correspond to the oxidation state of the atom in molecule. We have postulated three values of  $q$  for manganese atom in ( $\text{MnO}_3\text{Cl}$ ): 0.7280, 0.7970 and 1.000.

The valence state ionization energies for Mn in  $\text{MnO}_3\text{Cl}$  have been calculated for different initial electronic configurations of the manganese atom. These are presented in *Table 2*.

By using the last values we have calculated the  $H_{ii}$  elements for the central atom (Mn) (*Table 3*). Two  $q$  values have been taken into account: 0.7280 and 1.000. The first value is more reasonable chemically for the substitution of an oxidic ligand  $\text{O}^{2-}$  with  $\text{Cl}^-$  in  $\text{MnO}_4^-$  (here  $q_{\text{Mn}} = 0.6568$ ). The decrease of negative total charge by substitution may result in a decrease of the fractional positive charge on the central atom.

The  $H_{ii}$  elements for ligand are independent of the charge. These values are presented in *Table 3(b)*.

The  $H_{ij}$  elements have been approximated to be proportional to the overlap in accordance with:

$$H_{ij} = -F_{ij} \cdot G_{ij}(H_{ii} \cdot H_{jj})^{1/2} \quad (13)$$

Table 3. a

$H_{ii}$  values for Mn atom in  $MnO_3Cl$

$H_{ii}$	Calculated values with the Ballhausen method [6]		Corrected values $H_{ii}$ for the substitution of $O^{2-}$ with $Cl^-$ $MnO_4^- \rightarrow MnO_3Cl$	$H_{ii}$ values for $MnO_4^-$ (Ballhausen-Gray) [6] $q=0.6568$
	$q=0.728$	$q=1.000$		
Hii	-128.51	-157.50	-125.31	-121.28
Hii	-62.27	-77.45	-62.43	-58.40
Hii	-97.81	-114.85	-97.44	-93.41

\* All energies are in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  units.

Table 3. b

$H_{ii}$  values for the ligands in  $MnO_3Cl^*$

$H_{ii}$	Values for $O^{2-}$ in $MnO_4$ [6]	Corrected $H_{ii}$ values for the substitution of $O^{2-}$ with $Cl^-$ $MnO_4^- \rightarrow MnO_3Cl$
$H_{2p}(0) \sigma$	-101.70	-105.73
$H_{2p}(0) \pi$	-91.70	-95.73
$H_{2s}(0)$	-260.80	-264.83
$H_{3p}(Cl) \sigma$	-	-111.0a
$H_{3p}(Cl) \pi$	-	-101.0a

\* All energies are in  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  units.

a) these values correspond to the neutral atoms of ligands (taken from Ballhausen's tables [6]).

where  $F_x$  parameter is a function of bond character. We have used the following values :

$$\begin{aligned}
 F_x &= 1.96 \text{ (Mn-O, sigma)} \\
 F_x &= 1.65 \text{ (Mn-Cl, sigma)} \\
 F_x &= 2.10 \text{ (pi)}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

The bond distances used in our calculations were :

$$\begin{aligned}
 r_{Mn-O} &= 1.59 \text{ \AA (MnO}_4^-) \\
 r_{Mn-Cl} &= 2.46 \text{ \AA [15]}
 \end{aligned}$$

By solving the two secular equations we may find the energies and coefficients of the molecular orbitals, the electronic populations of the levels in  $\text{MnO}_3\text{Cl}$ . These will be compared with those for  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{H})$  in order to explain the difference in the electron-transfer reaction probabilities.

**Conclusions.** We have shown the importance of charge and frontier-controlled effects in the outer-sphere interaction between  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  and  $\text{MnO}_4^-$  ions in aqueous solution by using the polyelectronic perturbation equations. The general theory of the chemical reactivity has thus been extended to an inorganic reactant system. The reaction under study may be considered of the frontier-controlled type.

In acidic medium, probably involving the intermediate-complexes  $(\text{O}_3\text{Mn}\cdot\text{X})^n$ , the difference in the electronegativities  $(E_m^\ddagger - E_n^\ddagger)$  may be considered as a measure for the complex stability relative to the intramolecular electron-transfer from ligand X to the Mn(VII) atom. It is expected an increase of the rate constant for the complex decomposition with the decrease of this difference.

(Received August 31, 1973)

#### REFERENCES

1. M. Giurgiu and G. Niac, *Kinetics and Mechanism of the Permanganate Reduction with Thyosulphate*, Proceedings of the 3<sup>th</sup> Conference on General and Applied Physical Chemistry, București, 1972.
2. M. Giurgiu, *Kinetics and Mechanism of the Permanganate Reduction with Thyosulphate in Aqueous Solution*, Doctoral Thesis, Cluj, 1973.
3. G. Klopman and R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 165 (1967). G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
4. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45**, 581, 643 (1968).
5. G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4550 (1964).
6. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin Inc. New York, 1965, 101, 111.
7. G. Klopman, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 5 (1967).
8. R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 513 (1962).
9. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952); *J. Chem. Phys.* **22**, 1433 (1954). K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 1 (1970).
10. D. M. Bishop, M. Randic and J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **45**, 1880 (1966).
11. C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, *J. Mol. Spectroscopy*, **2**, 342 (1958).
12. M. Wolsberg and L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
13. D. Michel and A. Doiwa, *Naturwissenschaften*, **53**, 129 (1966). T. S. Briggs, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **30**, 2866 (1968).
14. K. J. Liu, H. Lester and N. C. Peterson, *Inorg. Chem.* **5**, 2128 (1966).
15. *Interatomic Distances*, Special Publ. **11**, Chem. Soc. London, 1958.



REDUCEREA IONULUI PERMANGANIC CU TIOSULFAT ÎN SOLUȚIE APOASĂ.  
DISCUȚIA REACTIVITĂȚII CHIMICE

(Rezumat)

După cum am arătat în lucrările anterioare, reducerea ionului permanganic cu cel tiosulfuric în mediu alcalin decurge după un mecanism de sferă-exterioară. Cinetica de reacție, stoechiometria și alte fapte experimentale vin în sprijinul acestei concluzii. Mecanismul cel mai probabil este transferul unui electron de la specia  $S_2O_3^{2-}$  la  $MnO_4^-$  prin intermediul punții de oxigen. Produșii imediați ai etapei determinate de viteză sînt  $S_2O_3^-$  și  $MnO_4^{2-}$ .

Aici se discută reactivitatea acestui sistem în aproximația orbitalelor moleculare de frontieră, a căror interacțiune devine importantă în determinarea probabilității mari a transferului de electron. Se face uz de ecuațiile lui Klopman luînd în considerare interacțiunea mutuală a ionilor reactanți, cit și cea cu solvenul, pe baza unui calcul polielectronic al reactivității chimice.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНА ПЕРМАНГАНАТА ТИОСУЛЬФАТОМ В ВОДНОМ  
РАСТВОРЕ. ОБСУЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКТИВНОСТИ

(Резюме)

Восстановление иона перманганата тиосульфидным ионом в щелочной среде имеет место по механизму внешней сферы. Реакционная кинетика, стехиометрия и другие экспериментальные факты подтверждают этот вывод. Наиболее вероятным механизмом является перенос одного электрона от вида  $S_2O_3^{2-}$  к  $MnO_4^-$  посредством кислородного мостика. Непосредственными продуктами определяющего этапа скорости являются  $S_2O_3^-$  и  $MnO_4^{2-}$ .

Далее обсуждается реактивность этой системы в аппроксимации пограничных молекулярных орбиталей, взаимодействие которых становится важным при определении большой вероятности электронного переноса. Применяются уравнения Клопмана, учитывая взаимодействие реагирующих ионов, а также взаимодействие с растворителем на основе полиэлектронного вычисления химической реактивности.

## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER POLYTHIONATE (VI)\*

Thermogravimetrische und UR-spektroskopische Untersuchungen  
über einige Metallpolythionate

MAGDA SOMAY und CSABA VÁRHELYI

Die Polythionate der Alkali- und Erdalkalimetalle entstehen im allgemeinen aus  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_3$ , bzw.  $\text{Me}^{\text{II}}\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$  in Anwesenheit von Katalysatoren. Das Pentathionat der Reihe wird mit Arsentrioxyd [1] und das Hexathionat mit  $\text{NaNO}_2$  [2] erhalten. Zur Darstellung der Trithionate verwendet man eine Oxydationsreaktion mit Perhydrol [3]. Die reinen Tetrathionate bilden sich durch die wohlbekannte Oxydation der Thio-sulfate mit Jod [4].

Bezüglich der Darstellung von Metaldithionaten kann entweder die direkte elektrochemische Oxydation des Sulfit oder die chemische Oxydation, unter Verwendung von freien Halogenen, Bichromat, Permanganat, usw. angewendet werden. Höhere Alkalipolythionate mit mehr als sechs Schwefelatomen im  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ -Anion wurden auch in der Literatur beschrieben [5].

Die Kinetik und der Mechanismus der Bildungs- und Umwandlungsreaktionen dieser Anionen wurden vor vielen Autoren mit mannigfaltigen Forschungsmethoden untersucht. Zur Klärung dieser sehr komplizierten Vorgänge kommen die Papier- und Radiochromatographie mit markierten  $\text{S}^x$  und  $\text{O}^x$ -Atomen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , usw.) und die Ionenaustauschertechnik im Betracht [6–8]. Die Salze der Polythionsäuren zersetzen sich im allgemeinen in Lösung sowie im festen Zustand unter Abgabe von Schwefel und Schwefeldioxid [9–12].

Im Gegensatz zu den Polythionaten der Kobalt (III) — amine können wir zur Darstellung der Metallpolythionate keine doppelten Umsetzungsreaktionen verwenden. Die thermische Stabilität dieser Substanzen wurde nur sehr wenig untersucht. Torikai Eichirii und Mitarbeiter [13], bzw. Pavlyuchenko und Mitarbeiter [14] haben die thermische

\* V. Mitt. M. Somay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **13**, (2), 129 (1968).

Zersetzung einiger Dithionate untersucht ( $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , usw.) und den Verlauf dieses Prozesses auch röntgenographisch verfolgt.

Die Ultrarotspektren von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , im Vergleich mit jenem des  $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$ , wurden von Palmer [15] untersucht. Einige Erdalkali-tetrathionate wurden von Lecomte und Mitarbeiter [16], bzw. von Schmidt und Sand [17] ultrarotspektroskopisch untersucht.

In vorliegender Arbeit haben wir die Pyrolyse einiger Metaldithionate und Polythionate thermogravimetrisch untersucht und ihre UR-Spektren erörtert.

Der termische Abbau dieser Substanzen ist im allgemeinen ein komplizierter Prozess. Zwischen den Abbauprodukten finden wir Schwefeldioxid, Wasser, elementaren Schwefel und Sulfate der entsprechenden Metalle in verschiedenen Verhältnissen, in Funktion der Zahl der Schwefelatome in den  $\text{S}_x\text{O}_6$  - Radikalen, und der Natur des Metallions. Die Zersetzungstemperaturen der Polythionate mit identischen  $\text{S}_x\text{O}_6$  - Anionen sind, im Zusammenhang mit ihren Polarisations-eigenschaften, von der Natur der Metalle beeinflusst.

In Abb. 1 und 2 sind die thermogravimetrischen Kurven einiger Dithionate dargestellt.

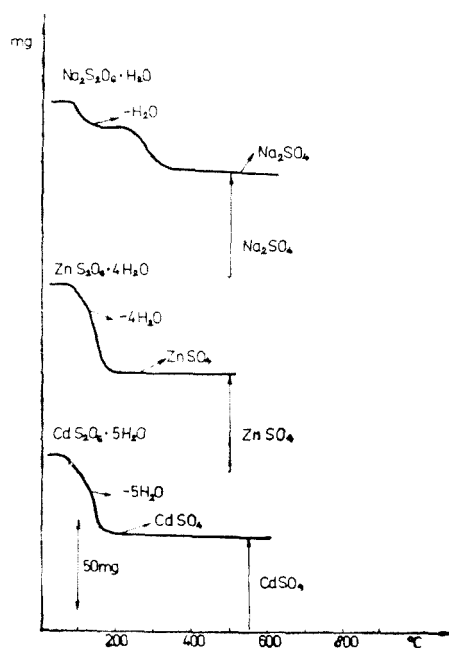
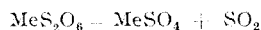


Fig. 1. Thermogramme einiger Dithionate der Metalle.

Wie aus diesen Thermogrammen hervorgeht, verlieren die untersuchten Substanzen bis  $130-150^\circ\text{C}$  ihr Kristallwasser. Die Alkali- und Erdalkali-dithionate sind bis  $220-280^\circ\text{C}$  beständig und zersetzen sich über diese Temperatur unter Abgabe von Schwefeldioxid:



Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass die thermische Stabilität der Dithionate in der Reihe



zunimmt. Am beständigsten sind die Magnesium- und Calciumderivate. Im Falle der Natrium- und Erdalkalidithionate sind die zur Kristallwasserabgabe entsprechenden Stufen von diejenigen der Schwefeldioxidentwicklung von wohlbestimmten horizontalen Teilen getrennt. Beim  $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CdS}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tritt im Zersetzungstemperaturgebiet nur ein Knickpunkt auf. Die Schwefeldioxidentwicklung ist in thermogravimetrischen Experimentierbedingungen ein schnell ablaufender Prozess. Die Entwässerung findet im allgemeinen viel langsamer statt. Diese Entwässerungsstufe kann zur kinetischen Analyse herangezogen werden. Bei Anwendung der von Zsakó modifizierten Ozawa'schen Rechenmethode [18,19] haben wir die kinetischen Parameter des Entwässerungsprozesses des  $\text{MgS}_2\text{O}_6 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ermittelt. Der Zersetzungsgrad der

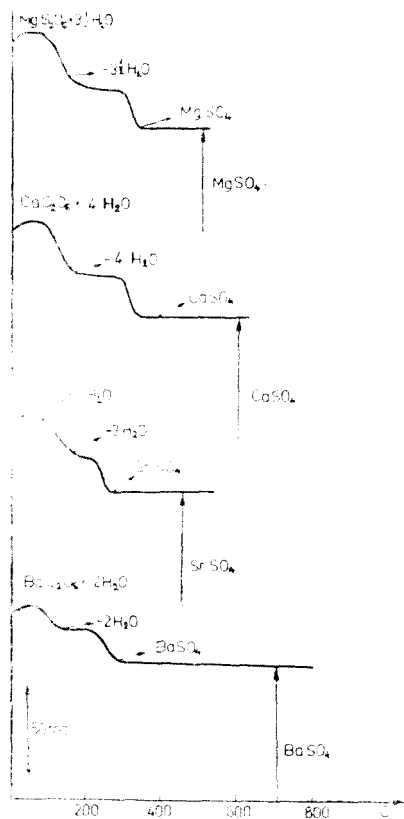


Fig. 2. Thermogramme einiger Dithionate der Metalle.

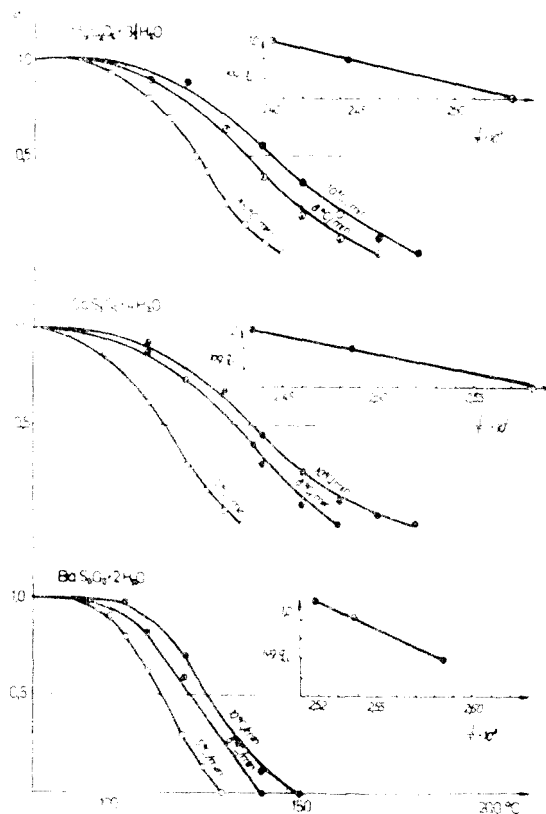


Fig. 3. Zersetzungsgrad ( $\alpha$ ) einiger Dithionate in Funktion der Zeit bei verschiedenen Heizgeschwindigkeiten  $\alpha$  Änderung der  $\log q_1$  in Funktion der rezipr. Temperatur  $q_1$  Aufheizgeschwindigkeit °C/Min.

obenerwähnten Verbindungen in Abhängigkeit von der Zeit, unter Verwendung von verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (5,8 und 10°C/Min), sind in Abl. 3 wiedergegeben.

Die kinetischen Parameter sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Die thermische Zersetzung der Trithionate und der höheren Polythionate ist ein komplizierter Prozess. Die Aufspaltung der S-S-Ketten in den  $S_xO_3^{2-}$ -Anionen beim Erwärmen wird von Ausscheidung von elementarem Schwefel und Schwefeldioxid — entwicklung begleitet. Diese sukzessive, oder vielleicht simultane Vorgänge finden schnell statt und können nicht auf den Thermogrammen getrennt werden. Durch eine derivatographische Untersuchung können wahrscheinlich einige Zersetzungsreaktion auch in diesem Gebiete besser erklärt werden.

Tabelle 1

Kinetische Parameter für die Entwässerung einiger Dithionate			
Verbindung	Heizungsgeschwindigkeit Grade/Min	T <sub>0,5</sub>	Aktivierungsenergie Kcal/Mol
MgS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 3 1/2 H <sub>2</sub> O	5	395	9.6
	8	409	
	10	416	
CaS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 4H <sub>2</sub> O	5	387	27.7
	8	402	
	10	410	
BaS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	5	387	19.7
	8	394	
	10	397	

Probemenge: 100 ± 2 mg; T<sub>0,5</sub> = Temp. bei = 0,5 α

Die Thermogramme der K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> und BaS<sub>3</sub>O<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O zeigen, dass die entwässerten Substanzen bis 210–230 °C beständig sind und gehen bis 270–300 °C in die entsprechenden Sulphate über. (Abb.4.)

Die thermogravimetrischen Kurven einiger Tetra- und Pentathionate (Abb.5) zeigen einen ähnlichen Ablauf. Mit der Verlängerung der S-S-Ketten der Polythionate nimmt die thermische Stabilität der Salze ab. Der Gewichtsverlust der Tetrathionate beginnt schon bei 190–200 °C und bis 300–320 °C wandeln sich diese Derivate in die entsprechenden Sulfate um.

Tabelle 2

## Ultrarot Spektraldata einiger Polythionate der Metalle und der Kobalt (III)-amine

Vibrationsfrequenz	Verbindung					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
νN–H	3240m	3254s	3244s	—	—	—
	3100s	3100s	3110– 3130m	—	—	—
νC–H	2970m	2970m	2970m	—	—	—
	δ CH <sub>2</sub>	1450s	1450s	—	—	—
νS–O(ν <sub>7</sub> )	1240ss	1240 Schult.	1250ss	1280ss	1260ss	1260s
	1205ss	1230s	1230ss	1228ss	1200s	1240s
νS–O(ν <sub>8</sub> )	1050–	—	—	—	—	—
	1060ss	1055ss	1040–	1005ss	1060ss	1040ss
νS–O(ν <sub>11</sub> )	995ss	—	1055ss	—	1030s	1025s
	787m	730sch	732ss	763s	670ss	640ss
νS–O(ν <sub>9</sub> )	563ss	675 Schult	—	—	—	—
	—	575s	643ss	555–	630–	—
νS–O(ν <sub>6</sub> )	—	—	615ss	560m	590ss	610s
	—	—	587ss	—	—	—
	535m	527m	535s	510m	560ss	545m
νS–O(ν <sub>8</sub> )	515m	510m	525m	—	535ss	535m

I. tr-[Co(en)<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>]<sub>1</sub> · S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; II. trans-[Co(en)<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>]<sub>1</sub> · S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; III. trans-Co(en)<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub> · S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; IV. SrS<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 3H<sub>2</sub>O;  
V. K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>; VI. Cs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

ss = sehr stark, s = stark, m = medium, sch = schwach.

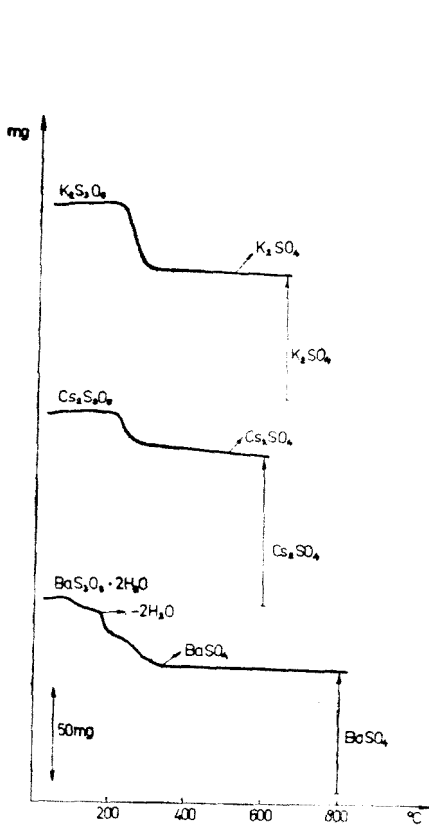


Fig. 4. Thermogramme einiger Trithionate der Metalle.

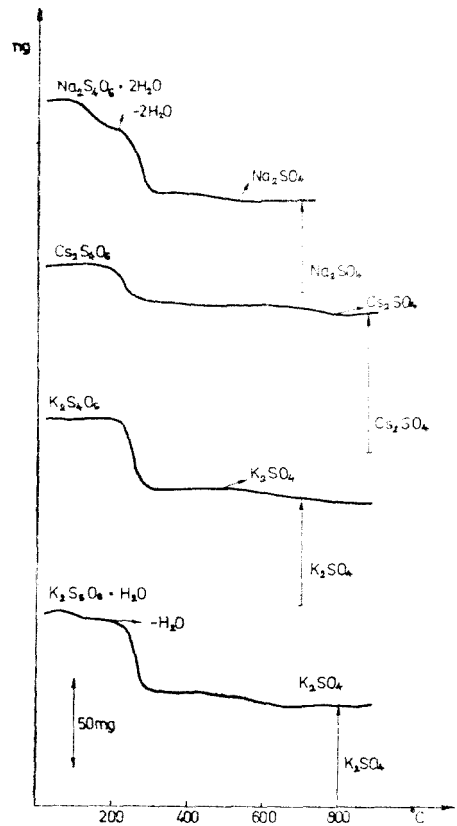


Fig. 5. Thermogramme einiger Tetra- und Pentathionate.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass sich die thermische Beständigkeit in den Reihen  $K_2S_3O_6 > K_2S_4O_6 > K_2S_5O_6$ ;  $Na_2S_4O_6 > K_2S_4O_6 > Cs_2S_4O_6$ ;  $K_2S_3O_6 > Cs_2S_3O_6$  abnimmt

Die UR-Spektren einiger Alkali- und Erdalkalipolythionate, bzw. von einigen Kobalt(III)-amin-polythionaten ( $[Co(en)_2Cl_2]_2S_xO_6$ ) in KBr Presslingen aufgenommen, wurden analysiert und diskutiert.

Die charakteristischen UR-Frequenzen der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Für das  $S_2O_6^{2-}$ -Ion können wir 11 Schwingungsfrequenzen auf Grund der  $D_{3d}$  - Symmetrie nach Herzberg [20] zuschreiben.

Von diesen Schwingungsfrequenzen treten in den IR-Spektren nur die  $\mu_5$  und  $\mu_7$  S—O Valenzschwingungsfrequenzen, die  $\mu_6$  und  $\mu_8$   $\delta S-O_3$  Deformationsfrequenzen, bzw. die  $SO_3-SO_3$ -Torsionsvibrationen auf. Die  $SO_3$ -Gruppen bewahren ihren Individualität auch in den Polythionaten und ihre charakteristische UR-Frequenzen verändern sich nur ein

wenig in der Polythionat-Reihe. ( $\mu_5 = 1000-1050 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_6 = 580-620 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_8 = 510-530 \text{ cm}^{-1}$ ). Die charakteristischen UR-Frequenzen einiger Alkali- und Erdalkalipolythionate im Vergleich mit diejenigen der trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_x\text{O}_6$  sind in der Tabelle 2 zusammengestellt

Die Schwingungsfrequenzen der Metall-polythionate und Kobalt (III) -amin-polythionate erscheinen bei annähernd gleichen Wellenzahlen. Es wird oft eine parallele Verschiebung der  $\mu_5$ ,  $\mu_6$  und  $\mu_8$  Werte mit der Zahl der Schwefelatomen in  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ -Anionen beobachtet. Einige Abweichungen sind bei den  $\text{S-O}_3$ -Deformationsschwingungen erkennbar. Es ist bemerkenswert, dass sich die Valenzschwingungsfrequenzen der S-S-Ketten in den UR-Spektren nicht auftreten können.

**Experimenteller Teil.** Die Darstellung der Polythionate der Alkali- und Erdalkalimetallen wurde nach Literaturangaben durchgeführt.

Einige Dithionate wurden durch die Ionenaustauschertechnik erhalten. 20 mMol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  im 60–80 ml wässriger Lösung wurden durch eine mit Amberlit-IR-120 R-H-Form gefüllte chromatographische Säule durchfließen gelassen. Die entstehende freie  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ -Lösung wurde mit äquimolekularer  $\text{MeCO}_3$  Me = Zn, Cd, Mg, Sr, usw. Menge behandelt und auf dem Wasserbade eingengt. Die entstehenden Dithionate wurden durch umkristallisieren gereinigt. Mit  $\text{NiCO}_3$  und  $\text{CoCO}_3$  konnten keine einheitlichen beständigen Dithionate erhalten werden.

(Eingegangen am 3 July 1973)

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

1. F. Raschig, Z. angew. Chem., **33**, 260 (1920).
2. E. Weitz und H. Spohn, Chem. Ber., **89**, 2332 (1956).
3. R. Willstätter, Ber. dtsh. chem. Ges., **36**, 1831 (1903).
4. A. Kurtenacker, Z. anorg. Chem., **148**, 256 (1925).
5. E. Weitz, Chem. Ber., **89**, 2353 (1956).
6. Akiva-Iguchi, Bull. Chem. Soc. Japan., **31**, 597 (1958).
7. E. Blasius und L. Burmeister, Z. analyt. Chem., **168**, 1 (1959).
8. E. Blasius und R. Krämer, J. Chromatog., **20**, 367 (1965).
9. R. K. Eremenko und A. J. Brodskii, Zhur. obschei Khim., **25**, 1241 (1955).
10. H. Stamm und M. Goehring, Naturwiss., **27**, 317 (1939).
11. H. Stamm und M. Goehring, Z. anorg. Chem., **242**, 413 (1939).
12. H. Stamm, Z. angew. Chem., **58**, 52 (1945).
13. Torikai Eichirii, Maeda Hideko und Kawai Yoiji, Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho, **22**, 173 (1971); Chem. Abstr. **76**, 9992 (1972).
14. M. M. Pavlyuchenko, M. P. Gilevich, A. K. Potapovich und V. J. Baranovskaya, Vestnik Akad. Nauk Beloruss. SSSR, Ser. Khim. Nauk., **1966**, 105.
15. W. G. Palmer, J. Chem. Soc., **1961**, 1552.
16. J. Lecomte, C. Duval und R. Franck, Compt. rend., **257**, 326 (1963).
17. M. Schmidt und T. Sand, J. Inorg. Nuclear Chem., **26**, 1179 (1964).
18. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan., **38**, 1881 (1965).
19. J. Zsakó, J. Chim. Phys., **66**, 104 (1969).
20. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Comp. New-York, 1946, p. 170.

## CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR (VI)

*Studiu termogravimetric și spectroscopic în infraroșu asupra unor politionați metalici*

( R e z u m a t )

S-au obținut o serie de ditionați și politionați metalici de tipul  $Me_2^I S_x O_6$  și  $Me^{II} S_x O_6$  pe baza datelor din literatură și prin folosirea rășinilor schimbătoare de ioni (Amberlit IR—120).  $Me^I = Na, K, Cs$ ,  $Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd$ . S-a studiat piroliza acestor săruri pe cale termogravimetrică, calculind și parametrii cinetici de deshidratare în cazul unor cristalohidrați, pe baza metodei Ozawa-Zsakó. S-au interpretat spectrele lor infraroșii în comparație cu complecși cobalt (III)-aminici ai politionaților.

## К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (VI)

*Термогравиметрическое и спектроскопическое исследование в ИК области некоторых металлических политионатов*

( Р е з ю м е )

Получен ряд металлических дитионатов и политионатов типа  $Me_2^I S_x O_6$  и  $Me^{II} S_x O_6$  на основе данных, имеющих в литературе, и путем использования ионообменных смол (Amberlit IR—120).  $Me^I = Na, K, Cs$ ,  $Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd$ . Авторы изучали пиrolиз этих солей термогравиметрическим методом, вычисляя и кинетические параметры дегидратации в случае некоторых кристаллогидратов на основе метода Озава-Жако. Интерпретировались их инфракрасные спектры по сравнению с кобальт (III)-аминными комплексами политионатов.



## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER POLYTHIONATE (VII)\*

Neue Polythionate der Dioxim-Chelate des Kobalts

CSABA VÁRHELYI, MAGDA SOMAY und GYÖRGY GERGELY

Wie aus unseren früheren Arbeiten [1–5] hervorgeht, bilden die Polythionate kristallisierte, einheitliche Komplexsalze mit Kobalt (III)-aminen. Die Polythionate der Hexamine und Monoacidopentamine sind leicht lösliche Substanzen. Die Löslichkeit der analogen Derivate des Diacidotetramin-Kobalt (III) Typs ist viel geringer. Wir haben beobachtet, dass die Löslichkeit der Polythionate mit identischen Komplexkationen in der Reihe:



Diese Verbindungen sind alle normale Salze, entstehen durch doppelte Umsetzungsreaktionen, und in Gegensatz zu den Polythionaten der Übergangsmetalle, zersetzen sie sich beim Aufbewahren nicht.

In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir die Wechselwirkung der Alkalipolythionate mit Dioximin-Chelaten des Kobalts:  $[Co(Diox.H)_2(Amin)_2]^{2-}$  untersucht. Nach unseren Beobachtungen fallen diese Chelate die  $S_xO_6^{2-}$ -Anione aus wässrigen-alkoholischen Lösungen als normale Salze mit der Zusammensetzung  $[Co(Diox.H)_2(Amin)_2]_2S_xO_6 \cdot (Diox.H)_2$  = Dimethylglyoxim:  $DH_2$  und Methyl-isopropyldioxim: Propox.  $H_2$  · Amin-verschiedene aromatische Amine mit pk-Werten: 9–11 bzw. Thioharnstoff.

In Tabelle I sind 16 neue Polythionaten des  $[Co(Diox.H)_2(Amin)_2]_2S_xO_6$ -Typs charakterisiert.

Diese Komplexsalze sind in Wasser schwer löslich und lösen sich leicht in Methanol, Ethanol und Dimethylformamid.

Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass diese Verbindungen bis 170–190°C beständig sind und zersetzen sich bei höheren Temperaturen

---

\* VI. Mitt. M. Somay und Cs. Várhelyi, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem. Vorstehende Arbeit.

Neue Polythionate des Typs  $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$ 

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Anilin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$	1259,2	Braune, kleine Nadelchen	Co 9,36 S 7,64	9,45 7,50
2	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Anilin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1327,2	Braune mikrokrist. Masse	Co 9,88 S 9,64	8,60 9,32
3	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Toluidin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1351,1	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,72 S 7,10	8,75 6,90
4	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Toluidin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1351,1	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,72	8,68
5	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Toluidin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1383,2	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,52 S 9,25	8,81 9,10
6	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Toluidin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1383,2	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,52	8,40
7	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1463,1	Dunkelbraune krist. Masse	Co 8,05 S 4,38	7,90 4,20
8	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1463,1	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,05 S 4,38	8,08 4,20
9	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6$	1459,2	„ „	Co 8,08 S 6,59	8,21 6,30
10	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1477	„ „	Co 7,98 S 6,49	7,85 6,30
11	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1527,2	„ „	Co 7,72 S 8,39	7,95 8,15
12	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1527,2	Braune Nadeln	Co 7,72 S 8,39	7,55 8,14
13	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1559,2	Braune Nadelchen	Co 7,56	7,69
14	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1559,2	Braune mikrokrist. Masse	Co 7,56	7,57
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$	1042,9	Braune mikrokrist. Masse	Co 11,70 S 18,44	11,75 18,10
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]_2\text{S}_4\text{O}_6$	1107	Braune kleine Nadelchen	Co 10,80 S 23,12	11,20 22,85

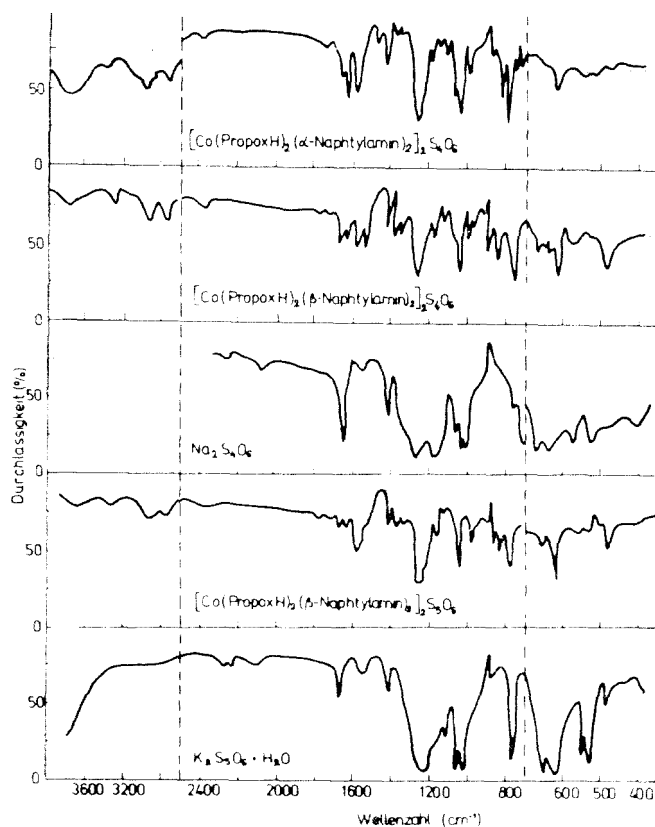


Abb. 1 Die UR-Spektren einiger Polythionate.

ohne Bildung von stöchiometrischen Abbauzwischenprodukten. Das Endprodukt der Pyrolyse um  $900^{\circ}\text{C}$  ist  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Die Ultrarotspektren der  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2 \text{S}_4\text{O}_6$ ,  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2 \text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$  und  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2 \text{S}_5\text{O}_6$  sind in Abb. 1 dargestellt.

Die wichtigsten Spektraldaten einiger Polythionate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die UR-Spektren der  $[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$  sind viel komplizierter als diejenigen der einfachen Metall-polythionaten. Neben den Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen der  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ -Gruppen treten im Bereiche  $700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  auch diejenigen der koordinierten aromatischen Aminen und Dioximen auf. Bei niedrigeren Wellenzahlen:  $500\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  sind aber die  $\text{S-O}_3$ -Deformations-schwingungsfrequenzen der Polythionate durch die organischen Komplexbildner nicht beeinflusst.

## Ultrarotspektraldata einiger Polythionate

Vibrationsfrequenz	Verbindung					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\nu\text{N}-\text{H}$	3240 m	3220–40 m	3240 m	3330 schult.	—	—
	3070 m	3070 s	3070–90 s	3200 m		
$\nu\text{C}-\text{H}$	2990 s	2980 s	2980 m	—	—	—
$\delta\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$	1740 sch	1760–80 m	1760–80 m	1720–40 sch		
		1730–50 m	1700–1740 m			
$\nu\text{C}=\text{N}$	1560 s	1560 s	1565 s	1585 s	—	—
$\delta\text{CH}_2$	1370 m	1370 m	1370 m	1380 m	—	—
$\nu\text{N}-\text{O}$	1240 ss	1240 ss	1240 ss	1240 ss	1240 60	1200 —
$\nu\text{S}-\text{O}(\nu_7)$			1230 Schult.		ss	1260 ss
$\nu\text{N}-\text{O}$	1090 ss	1130 m	1130 sch.	1090 ss	1135ss	1020 —
$\nu\text{S}-\text{O}(\nu_5)$	1025 s	1010 ss	1025 ss	1030 ss	1030s	1050 s
$\nu\text{S}-\text{O}(\nu_{11})$	780 ss	755 s	755 ss	740 m	680ss	740 —
+ $\nu_8$	740 m					755 s
$\nu\text{S}-\text{O}(\nu_6)$	610–620s	635 m	615 ss	655–640 s	635–640	630 s
					m	
$\text{S}-\text{O}(\nu_9)$	535–45 sch	560 m	550–65 m	540 schult	530 m	535 —
					560 m	540 s

I.  $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_8$ ; II.  $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_8$ ; III.  $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2]_2\text{S}_4\text{O}_8$ ; IV.  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thioharnst})_2]_2\text{S}_4\text{O}_8$ ; V.  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$ ; VI.  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_8$ .

Die starken Banden bei 2950–2980  $\text{cm}^{-1}$  gehören zu den  $\nu\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Dioxime. Die  $\nu\text{N}-\text{H}$ - und  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Banden der koordinierten Aminen und Dioximen bei 3230, 3080  $\text{cm}^{-1}$ , bzw. um 1560–1570  $\text{cm}^{-1}$  sprechen für einen hohen kovalenten Charakter der  $\text{Co}-\text{N}(\text{Amin})$  und  $\text{Co}-\text{N}(\text{Oxim})$ -Bindungen. Die  $\nu\text{N}-\text{O}$  und  $\nu\text{N}-\text{OH}$ -Frequenzen der Dioxime um 1220–40 und 1050–1100  $\text{cm}^{-1}$  sind wegen Überlagerung der  $\text{S}-\text{O}$ -Frequenzen bedeckt.

Für die starken  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, bzw. für die trans geometrische Konfiguration der  $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]^+$ -Chelate charakteristischen  $\delta\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ -Frequenzen erscheinen bei 1720–1750  $\text{cm}^{-1}$  als schwache, breite Banden.

Die UR-Absorptionsbanden der Polythionate der Metalle und der Dioximin-Komplexe liegen bei gleichen Wellenzahlen. Einige Abweichungen sind bei den  $\text{S}-\text{O}_3$ -Deformationsschwingungen erkennbar.

In einer anderen Reihe von Versuchen haben wir einige Anationsreaktionen der Aquo-amin-kobalt (III)-Komplexe mit Polythionaten untersucht.

Von der Oxysäuren des Schwefels bilden die schweflige Säure und die Thioschwefelsäure leicht Sulfito- und Thiosulfato-Komplexe mit Kobalt (III). So wurden  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SO}_3)_2]^-$  [6, 7] erhalten. Ablov und Mitarbeiter [8—11] haben auch Sulfito- und Thiosulfato- bis- dimethylglyoximin- und benzylidioximin-Chelate des Kobalts von verschiedenen Typen  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XSO}_3]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ ) beschrieben und charakterisiert. [8—11].

Die ultrarotspektroskopischen Messungen bestätigen dass die Co—SO<sub>3</sub> Bildung durch das Schwefelatom verwirklicht wird.

Im Vergleich mit dem Sulfition sind die Elektronendonoreigenschaften der  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ -Ione viel schwächer. Diese Donoreigenschaften nehmen wahrscheinlich parallel mit der S—S Kettenlänge zu, in derselben Richtung wachsen auch die sterischen Hindernisse. Im Vergleich mit dem  $\text{SO}_3^{2-}$  haben dann die  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ -Anionen verminderte nukleophile Eigenschaften.

Für die Anationsreaktionen verwendeten wir Rozeo- und Dirozeo-Salze:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ , als auch Acido-aquo-bis-dimethylglyoximatokobalt (III)-Nichtelektrolyte:  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NCS}]$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCSe})]$  und  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NCO}]$ .

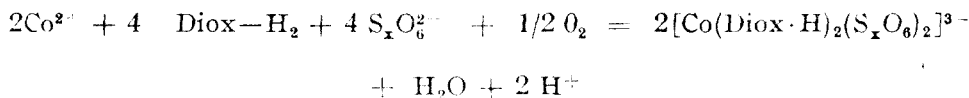
Der Austausch der Wassermoleküle in diesen Aquo-Komplexen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  findet leicht statt. Die entstehenden Sulfito-Salze:  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XSO}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ , usw.) können aus den wässrigen Lösungen isoliert werden. Die analoge Anationsreaktionen mit  $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$  führen nicht zur Ausscheidung von  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}\text{S}_x\text{O}_6]$ , bzw.  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_x\text{O}_6)_2]$ . Die  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$  bleiben unverändert beim Behandeln mit  $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$  auf dem Wasserbade.

In einer anderen Reihe von Versuchen haben wir  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{NO}_3$  mit  $\text{BaS}_x\text{O}_6$  in wässriger Suspension mehrere Stunden gekocht. Es scheidet sich allmählich  $\text{BaCO}_3$ , aber  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{S}_x\text{O}_6]\text{NO}_3$  konnte nicht isoliert werden.

Es ist bemerkenswert, dass eine analoge Substitutionsreaktion mit  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  sich leicht vollzieht [12].



Eine direkte Synthese der  $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{S}_x\text{O}_6)\text{Y}]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{Diox—H})_2(\text{S}_x\text{O}_6)_2]^{3-}$  durch Oxydation der Komponente mit Luftsauerstoff nach der Gleichung:



gibt keine positiven Ergebnisse.

Das Selenit-Ion mit stark nukleophilen Eigenschaften koordiniert sich leicht zu Kobalt (III) und deshalb ist die Bildung von verschiedenen Selenito-Komplexen, wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SeO}_3]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}(\text{SeO}_3)]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SeO}_3)_2]^{3-}$  zu erwarten. Diese präparative Versuche werden in einer künftigen Arbeit beschrieben.

**Experimenteller Teil.** Die  $[\text{Co}(\text{Diox-H})_2(\text{Amin})_2]$  acetate wurden nach der klassischen Oxydationsmethode aus den Komponenten mit Luftsauerstoff erhalten. Für die Synthese verwendeten wir Dimethylglyoxim, Propoxim, Kobaltacetat, bzw. Thioharnstoff, Toluidine, Naphthylamine in einem Molarverhältnis: 2:1:3 in verd. Äthanol.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen verwendeten wir 10 mMol  $[\text{Co}(\text{Diox-H})_2(\text{Amin})_2]$  acetat in 100 ml verd. Äthanol 1:1 und überschüssige 5–10 proz-e  $\text{Na}_2\text{S}_x\text{O}_6$ -Lösungen. Die ausgeschiedenen kristallinen Salze wurden an der Luft getrocknet.

*Analyse:* Der Kobaltgehalt der Proben wurde komplexometrisch nach Zerstören der organischen Bestandteile der Salze mit heisser konz. Schwefelsäure und krist.  $\text{KNO}_3$ , bestimmt. Der Schwefelgehalt wurde als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Die Ultrarotspektren der untersuchten Substanzen wurden in KBr-Presslingen aufgenommen, und die Absorptionsbanden nach Angaben von Palmer [13], bzw. von Lecomte und Mitarbeiter [14] diskutiert.

(Eingegangen am 23 September 1973)

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

1. I. Soos, Cs. Várhelyi und M. Somay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8** (2), 52 (1963).
2. I. Soos, M. Somay und Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **9**, (2), 45 (1964).
3. I. Soos, M. Somay und Cs. Várhelyi, Anal. Şti., Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I., **10**, (2), 149 (1964).
4. I. Soos, M. Somay und Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12**, (1), 55 (1967).
5. M. Somay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **13**, (2), 129 (1968).
6. A. Werner und H. Gröger, Z. anorg. Chem., **16**, 398 (1898).
7. H. Siebert, Z. anorg. Chem., **293**, 51 (1959).
8. A. V. Ablov und G. P. Syrzoza, Zhur. neorg. Khim., **5**, 1221 (1960).
9. G. P. Syrzoza, A. V. Ablov und L. N. Korletyanu, Zhur. neorg. Khim., **11**, 1124 (1966).
10. G. P. Syrzoza, L. N. Korletyanu, Zhur. neorg. Khim., **13**, 2161 (1968).
11. G. P. Syrzoza, Nguen Zui Liung, Zhur. neorg. Khim., **15**, 470 (1970).
12. J. Duff, J. Chem. Soc., **121**, 450 (1922).
13. W. G. Palmer, J. Chem. Soc., **1961**, 1552.
14. J. Lecomte, C. Duval und R. Franck, Compt. rend., **257**, 326 (1963).

#### CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR (VII)

##### *Politionați noi ai chelaților dioximino-cobaltici*

(R e z u m a t)

S-au studiat posibilitățile de introducere a radicalilor politionici în acvo-complecși cobaltici de diferite tipuri:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ,

NCS, NCSe, NCO) prin reacții de anatație cu politionații metalelor alcaline, sau prin reacții de substituție cu liganzi bidentați. Nu s-au obținut politionato-complecși micști cobaltici.

S-au descris 16 politionați de tipul  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2 - \text{S}_x\text{O}_6$ , resp.  $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$ , și s-au interpretat spectrele lor infraroșii în comparație cu cele ale politionaților metalici.

## К ХИМИИ ПОЛИТИОНАТОВ (VII)

### *Новые полиитонаты диоксимино-кобальтовых хелатов*

#### (Резюме)

Изучались возможности введения полиитоновых радикалов в кобальтовые аквокомплексы различных типов:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}, \text{NCSe}, \text{NCO}$ ) посредством реакций анатации с полиитонатами щелочных металлов или посредством реакций замещения бидентатных лигандов. Авторы не получили смешанных кобальтовых полиитонатокомплексов.

Авторы описали 16 полиитонатов типа  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$ , соответственно  $[\text{Co}(\text{Пророx.H})_2(\text{Amin})_2]_2 \text{S}_x\text{O}_6$ , и интерпретировали их инфракрасные спектры по сравнению со спектрами металлических полиитонатов.

# KOMPLEXVERBINDUNGEN DES HEXA — (O-HYDROXIBENZALHYDRAZIDO)-CYCLOTRIPHOSPHAZENS

GERHARD SCHMIDT und VASILE REDIS

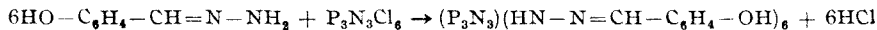
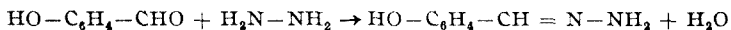
Hexahydrazidocyclotriphosphazen,  $P_3N_3(HN-NH_2)_6$ , wurde 1968 von R. J. A. Otto und L. F. Audrieth [1] durch Versetzen einer ätherischen Hexachlorocyclotriphosphazen-Lösung mit einer ätherischen wasserfreien Hydrazinsuspension erhalten. Zur Charakterisierung dieser Substanz versetzten die Autoren die wässrige Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd bzw. Salizylaldehyd, wobei sie folgende zwei Derivate erhielten: Hexabenzaldehydazidocyclotriphosphazen,  $(P_3N_3)(HN-N=CH-C_6H_5)_6$ , bzw. Hexa(o-hydroxibenzaldehydazidocyclotriphosphazen,  $(P_3N_3)(HN-N=CH-C_6H_4-OH)_6$ .

Da Otto und Audrieth das Verhalten dieser Verbindungen Metallionen gegenüber nicht untersuchten, fanden wir es interessant eine Untersuchung von diesem Standpunkt aus durchzuführen, dieses um so mehr da ja diese Verbindungen durch das Vorhandensein von 6 Hydrazidgruppen mehrere Koordinationspunkte im Molekül enthalten. In vorliegender Arbeit untersuchen wir das Verhalten von Hexa(o-hydroxibenzaldehydazidocyclotriphosphazen zweiwertigen Übergangsmetallionen gegenüber. Dabei konnten wir bis jetzt 6 neue Komplexverbindungen mit den Ionen  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  synthetisieren und charakterisieren. Wie jedoch qualitative Versuche zeigten, geben mit diesem Liganden auch andere Metallionen Komplexverbindungen.

**Experimenteller Teil.** Um Hexa(o-hydroxibenzaldehydazidocyclotriphosphazen zu erhalten, arbeiteten wir eine neue Methode aus. Nach dieser Methode werden zuerst 25 g Salizylaldehyd in 50 ml Äthanol mit 10 g einer 90%-igen wässrigen Hydrazinhydratlösung versetzt [3]. Das so entstandene Hydrazon wird durch Waschen mit Wasser gereinigt. 24 g des reinen Hydrazons werden mit 10,2 g Hexachlorocyclotriphosphazen,  $P_3N_3Cl_6$  [2] in 250 ml Äther behandelt. Um den freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden, werden zum Reaktionsgemisch noch 10 g 90%-ige Hydrazinhydratlösung gegeben. Nach einstündigen Rühren entsteht eine gelbe Kristallmasse die nach 48 stündigem Stehen von der Lösung durch Filtrieren getrennt wird. Das Reaktionsprodukt wird durch Lösen in Dioxan und Fällen mit Wasser gereinigt. Stickstoffbestimmung sowie das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigten, daß sie



mit der von Otto und Audrieth hergestellten identisch ist. Die von uns vorgeschlagene Methode kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Ber. 22,21%

Gef. 22,17%

Von dieser Verbindung ausgehend konnten wir zwei Typen von Komplexverbindungen erhalten. Beim ersten Typ handelt es sich um die Verbindung  $\text{Cu}_6(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_6 \cdot 3\text{Dioxan}$ . Um diese Verbindung zu erhalten, wird Hexa(o-hydroxibenzalhydrazido)cyclotriphosphazen in Dioxan gelöst und in die Lösung  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach Auflösen des KupfERNITRATS wird allmählich Äther hinzugefügt, wobei die Komplexverbindung als brauner kristalliner Niederschlag ausfällt.

Um die Komplexverbindungen zweiten Typs zu erhalten, werden äthanolische Metallazetatlosungen mit festem Hexa(o-hydroxibenzalhydrazido)cyclotriphosphazen in stochiometrischen Mengen am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion fällt die Komplexverbindung in Form eines Niederschlages aus. Tabelle 1 enthält die Reaktionsbedingungen sowie die Analysendaten dieser Verbindungen.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Ausführung der Analysen, wahrscheinlich wegen dem Phosphorgehalt, viel Schwierigkeiten bereitete. Aus diesem Grunde sind auch die Analysendaten nicht gerade die besten, jedoch ausreichend genau um die Zusammensetzung dieser Verbindungen einwandfrei zu bestimmen.

Um einige Strukturfragen der von uns hergestellten Verbindungen zu klären, wurden IR-Absorptionsspektren von Hexa(o-hydroxibenzalhydrazido)cyclotriphosphazen, Metallazetaten und den Komplexverbindungen aufgenommen. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers UR 20 Carl Zeiss Jena im Bereich  $3600-400 \text{ cm}^{-1}$  unter Anwendung der KBr-Preßtechnik registriert. Tabelle 2 enthält einige charakteristische Frequenzen der untersuchten Verbindungen.

Um zu beweisen daß in der Verbindung II und somit auch in den anderen Verbindungen dieses Typs keine Lösungsmittelmoleküle gebunden sind, haben wir die themische Zersetzung von Verbindung II untersucht. Dabei stellten wir fest, daß sich diese Verbindung erst zwischen  $175$  und  $500^\circ\text{C}$  zersetzt was das Vorhandensein einer flüchtigen Komponente im Molekül ausschließt.

**Auswertung der Ergebnisse und Diskussionen.** Wie aus den experimentellen Daten hervorgeht, bestehen zwei Möglichkeiten bezüglich der Bindung des Metallions an das Ligandmolekül. Im ersten Fall, wenn nicht von Metallazetaten ausgegangen wird, ersetzt das zweiwertige Metallion die Wasserstoffatome der Phenolhydroxylgruppe bzw. der Hydrazidgruppe. Es wäre zu erwarten, daß dieses auch bei den anderen, von uns hergestellten Komplexverbindungen der Fall sei, jedoch tritt diese Art von Verbindung nur bei Komplex I auf. Kupfer-, Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen, sowie das Fehlen im IR-Spektrum der charakteristischen  $\nu\text{NH}$  bzw.  $\nu\text{OH}$  Frequen-

Tabelle 1

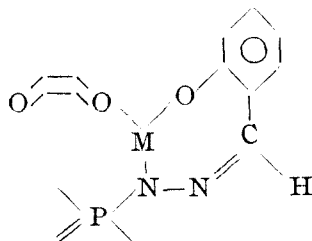
Nr.	Verbindung (Ber. Molekulargewicht)	Reaktionsbedingungen Es werden vermisch:		Farbe	Analysen	
					Ber.	Gef.
I.	$\text{Cu}_6(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_6 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1578,45)	0,6g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,36 g Ligand in 25 ml Dio- xan	Braun	C 41,05 H 3,42 N 13,31 Cu 24,15	40,80 3,29 13,66 24,57
II.	$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6 \cdot (\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$ (3280,88)	0,8g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Äthanol.	0,3 g Ligand 30–40 Min. Kochen	Gelb	U 43,61 N 6,41	45,94 6,22
III.	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6 \cdot (\text{P}_3\text{N}_3)(\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2012,70)	0,63 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 15 ml Äthanol	0,4 g Ligand	Grün- lichgelb	Ni 17,52 N 10,47	18,72 10,80
IV.	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6 \cdot (\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$ (2035,64)	0,50g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Äthanol	0,4 g Ligand	Braun	Cu 18,72 N 10,31	19,80 10,03
V.	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6 \cdot (\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$ (2008,04)	0,9g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Methanol	0,8 g Ligand	Hell- braun	Co 17,61 N 10,46	17,29 10,71
VI.	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6 \cdot (\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$ (2046,87)	0,62 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Methanol	0,45 g Ligand	Gelb	Zn 19,19 N 10,31	19,31 10,01

LIGAND = Hexa (o-hydroxibenzalhydrazido) cyclotriphosphazen.

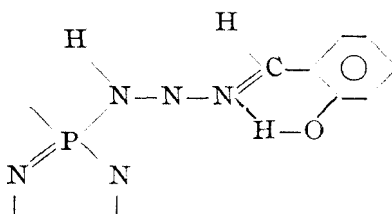
Tabelle 2

Nr.	Verbindung	$\nu$ -OH Phenol	$\nu$ -NH	$\delta$ NH	$\nu_{\text{asy}}$ COO	$\nu_{\text{sy}}$ COO	$\nu_{\text{P}=\text{N}}$ [4]	$\text{P}_3\text{N}_3$ Ring- schwingung	$\text{P}_3\text{N}_3$ Streck- schwingung des Ringes.	$\text{UO}_2^{2+}$	$\nu_{\text{asy}}$ CO Dioxan	$\nu_{\text{sy}}$ CO Dioxan
1	$(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3225	3055	1578	—	—	1205	551	900	—	—	—
2	$\text{Cu}_6(\text{P}_3\text{N}_3)_3 (\text{N}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O})_6$ 3. Dioxan	—	—	—	—	—	1205	548	910	—	1135	—
3	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	1550	1490	—	—	—	942	—	—
4	$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6$ $(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}=\text{N}=\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3340	3055	1578	1530	1492	1210	554	900	930	—	—
5	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	1580	1420	—	—	—	—	—	—
6	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6$ $(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3430	3055	—	1545	1453	1196	553	908	—	—	—
7	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	1610	1450	—	—	—	—	—	—
8	$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6$ $(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{NH}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3450	3058	1580	1545	1450	1202	553	912	—	—	—
9	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6$ $(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3455	3058	1618	1545	1450	1196	553	908	—	—	—
10	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_6$ $(\text{P}_3\text{N}_3)(\text{HN}=\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_6$	3455	3058	1580	1554	1450	1198	553	908	—	—	—

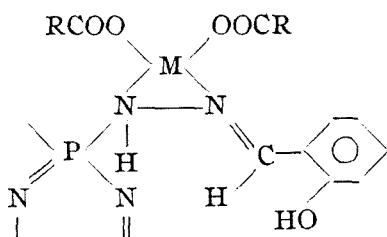
zen bei 3050 bzw. 3400  $\text{cm}^{-1}$ , sind ein Beweis für diese Bindungsweise. Die Struktur dieser Verbindung wird durch das Anlagern von drei Molekülen Dioxan noch einigermaßen kompliziert. Demnach ist das Metallatom triskordiniert wobei je ein Stickstoffatom und zwei Sauerstoffatome die Rolle von Ligandatomen spielen, wie aus nebenstehender Formel ersichtlich ist.



Wird von Metallazetaten ausgegangen, wird keines der beiden Wasserstoffatome ( $-\text{NH}$  und  $-\text{OH}$ ) ersetzt. Hier lagern sich offensichtlich die sechs Metallazetatmoleküle an das Ligandmolekül an und koordinieren durch je zwei Stickstoffatome der Hydrazidgruppen. Im IR-Spektrum dieser Verbindungen treten die Valenzschwingungsbanden der  $\text{NH}$ -Gruppe bei 3050  $\text{cm}^{-1}$  sowie der  $\text{OH}$ -Gruppe bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dabei ist die  $\nu_{\text{OH}}$  Bande von Interesse. Diese erscheint im Spektrum der Komplexverbindungen als eine verhältnismäßig scharfe Bande, was ein Zeichen ist, daß in diesen Verbindungen das Phenolhydroxyl keine oder nur sehr schwache Wasserstoffbrücken bildet. Diese Bande ist im Spektrum des freien Ligandmoleküls nur schwer zuzuordnen. Hier erscheint bei 3225  $\text{cm}^{-1}$  eine schwache Bande, die auf kräftige Wasserstoffbrücken zwischen dem Phenolhydroxyl und dem doppelgebundenem Stickstoffatom der Hydrazidgruppe deutet. Es bildet sich dabei ein Sechser Ring, was das Schwingen der  $\text{OH}$ -Gruppe stark behindert. Durch die Koordination des Stickstoffatoms an



das Metallion, wird die Wasserstoffbrücke zerstört und die  $\text{OH}$ -Gruppe kann frei schwingen, was im IR-Spektrum durch Auftreten bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  einer wohldefinierten Bande gekennzeichnet ist. Dieses Verhalten führt zum Schluß, daß in diesen Metallazetatkomplexen das Metallion zwei Stickstoffatome des Ligandmoleküls und zwei Sauerstoffatome des Azetations koordiniert.



Abgesehen von der Art der Bindung des Metallatoms an die Ligandatome, fest steht, daß ein Ligandmolekül höchstens sechs zweiwertige Metallatome binden kann. Wir nehmen an, daß auch andere Verbindungen, mit weniger als sechs Metallatomen im Molekül erhaltbar sind.

(Eingegangen am 23 September 1973)

L I T E R A T U R

1. R. J. A. Otto und L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3575 (1958).
2. R. Schenk und G. Römer, Ber. dtsh. chem. Ges. **57 B**, 1343 (1924).
3. H. Cajar, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2806 (1898).
4. L. W. Daasch, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3403 (1954).

COMBINAȚII COMPLEXE ALE HEXA (O-HIDROXIBENZALHIDRAZIDO)  
CICLOTRIFOSFAZENEI

(R e z u m a t)

S-au sintetizat și caracterizat un număr de 6 combinații complexe noi ale hexa-(o-hidroxibenzalhidrazido) ciclotrifosfazenei, cu ionii  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$ . Pe baza spectrelor IR înregistrate se discută structura posibilă a acestor combinații, clasificându-le în două tipuri diferite. Hexa (o-hidroxibenzalhidrazido)ciclotrifosfazena a fost obținută după o nouă metodă, elaborată de autori.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСА(О-ГИДРОКСИБЕНЗАЛГИДРАЗИДО)  
ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

(Р е з ю м е)

Авторы синтезировали и охарактеризовали 6 новых комплексных соединений гекса (о-гидроксибензалгидразида) циклотрифосфазена с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . На основе ИК спектров авторы обсуждают возможную структуру этих соединений, отнеся их к двум различным типам. Гекса(о-гидроксибензалгидразида)циклотрифосфазен получен при помощи нового метода, выработанного авторами.

## ÜBER NEUE AMIDOCYCLOTRIPHOSPHAZENE

GERHARD SCHMIDT und VASILE REDİŞ

Durch teilweises oder völliges Ersetzen von Chloratomen im Hexachlorocyclotriphosphazenenmolekül mit Aminresten, entstehen Amidocyclotriphosphazene. Die große Zahl der in der Literatur beschriebenen Verbindungen dieser Klasse wird durch die Möglichkeit verschiedene Verbindungstypen erhalten zu können, erklärt. Viele dieser Verbindungen haben praktischen Wert in dem sie, zum Beispiel, als Härter für Polymere, als Insektizide, Fungizide, Pestizide, Insektensterilierungsmittel, Pflanzenwuchsregulatoren, Düngemittel u.a., Anwendung finden. [1].

In vorliegender Arbeit werden zwei neue Amidocyclotriphosphazene beschrieben, und zwar das Trichlorotriureocyclotriphosphazene,  $P_3N_3Cl_3$  (HN—CO—NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und das Tris (diphenyl-2,2'-diamino) cyclotriphosphazene,  $P_3N_3(HN-C_6H_4-C_6H_4-NH)_3$ .

Beide Verbindungen entstehen durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von Hexachlorocyclotriphosphazenen in Tetrahydrofuran mit Harnstoff, bzw. 2,2'-Diaminodiphenyl. In beiden Fällen wird als HCl-Akzeptor Triäthylamin verwendet. Die Synthesebedingungen sind denen von H. R. A l l c o c k und R. L. K u g e l [2] für das Tris(o-phenylendiamin)-cyclotriphosphazene angegeben, ähnlich. Stickstoffbestimmungen, Eigenschaften sowie IR-Spektren, beweisen die Zusammensetzung dieser Verbindungen.

**Experimenteller Teil.** Trichlorotriureocyclotriphosphazene. 1,5 g (0,024 Mol) Harnstoff werden in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 3,4 ml (cca 2,5 g) Triäthylamin sowie eine Lösung von 1,4 g (0,004 Mol) Hexachlorocyclotriphosphazene [3],  $P_3N_3Cl_6$ , in 10 ml Tetrahydrofuran hinzugegeben. Das Gemisch wird drei Stunden lang unter ständigem Rühren refluxiert. Nach Erkalten wird die gebildete weisse Kristallmasse (5g) von der Lösung getrennt und zwecks Beseitigung der festen Nebenprodukte mehrmals mit Chloroform behandelt. Dabei werden der unreaktierte Harnstoff und das Triäthylaminchlorhydrat entfernt. Der Rückstand, ungefähr 1,7 g bildet eine weisse hygroskopische Masse, die an der Luft bald kebrig wird. Die Verbindung schmilzt bei 155°C unter Zersetzung. Sie löst sich in Wasser sehr gut wobei Hydrolyse eintritt und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Da Luftfeuchtigkeit die Verbindung rasch hydrolysiert, muß sie sofort analysiert werden.

$P_3N_3Cl_3$  (HN—CO—NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (418,47) Ber. N 30,12 Cl 25,41 Gef. N 30,33 Cl 24,00

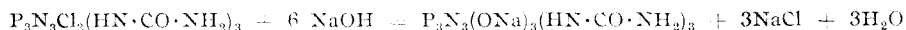
Tabelle 1

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{CN}}$	$\delta_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{P}=\text{N}}$	$\delta_{\text{NH}_2^+}$ $\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{CO}}$ $\delta_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{asyNH}}$	$\nu_{\text{asyNH}}$
1	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1010	1160	—	1620	1680	3352	3460
2	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	—	—	1220	—	—	—	—
3	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 \cdot$ $(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$	1043	1178	1240	1635	1675	3350	3450

Um die Zusammensetzung dieser Verbindung auch auf physikalischem Weg zu beweisen, wurden die IR-Absorptionsspektren von Harnstoff, Hexachlorocyclotriphosphazen und Trichlorotriureocyclotriphosphazen im Bereiche von  $3600-400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Dabei bedienten wir uns eines Spektralphotometers UR 20 Carl Zeiss Jena und der KBr-Preßtechnik. Tabelle 1 enthält einige charakteristische Frequenzen dieser Verbindungen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, enthält das Trichlorotriureocyclotriphosphazen sowohl die Banden des Harnstoffs als auch die des Cyclotriphosphazeneringes ( $\nu_{\text{P}=\text{N}}$  bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$ ) [4], was ein Beweis für die Zusammensetzung:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 \cdot (\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$  ist.

Einen weiteren Beweis für diese Zusammensetzung liefert auch die Titration der Verbindung mit alkalischer Lösung. Wird nämlich mit 0,1 normaler NaOH-Lösung titriert, so verbraucht 1 Mol der Substanz 6 Mole Natriumhydroxid, was durch folgende globale Reaktion erklärt werden kann:



Die Stellungen der Chloratome im Molekül wurde bis jetzt noch nicht untersucht, es ist jedoch wahrscheinlich, daß eine vicinale Form vorliegt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das durch Hydrolyse mit KOH erhaltliche K-Salz als N,P,K-haltige Verbindung als Düngemittel von Interesse wäre; dieses umso mehr da verschiedene Untersuchungen bewiesen haben, daß die Pflanzen Verbindungen mit kovalenten N-P Bindungen leicht assimilieren [6].

*Tris (2,2'-diaminodiphenyl)cyclotriphosphazen.* 2,3 g (0,012 Mol) 2,2'-Diaminodiphenyl [5] und 3,4 ml (0,024 Mol) Triäthylamin werden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g (0,004 Mol) Hexachlorocyclotriphosphazen in 8 ml Tetrahydrofuran vermischt. Dieses Gemisch wird unter ständigem Rühren 18 Stunden lang refluxiert, wobei schon nach 1–2 Stunden aus der Lösung weisse Kristalle ausscheiden. Nach Erkalten wird

Tabelle 2

Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{P}=\text{N}}$	Aromatisches $\nu_{\text{CC}}$	Aromatisches CC	$\delta_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{asyNH}}$	$\nu_{\text{asyNH}}$	$\nu_{\text{NH}}$
1	2,2'-Diaminodiphenyl	—	1450	1491	1622	3400	3490	—
2	Tris (2,2'-diaminodiphenyl)cyclotriphosphazen	1219	1450	1490	—	—	—	2900 3300

die Kristallmasse von der Lösung getrennt und mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Nun wird das Filtrat mit 5 Teilen Äther verdünnt wobei 0,6 einer hellbraunen Flockigen Substanz ausfällt-Letztere wird abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Die Verbindung schmilzt bei 360°C noch nicht, ist in Äthanol, Methyl-äthylketon, Eisessig, löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Mit einigen Übergangsmetallsalzen entstehen Niederschläge.

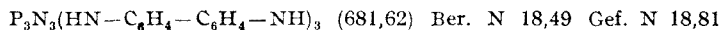


Tabelle 2 enthält einige charakteristische Frequenzen des 2,2'-Diaminodiphenyls und des Tris (2,2'-diaminodiphenyl)cyclotriphosphazens.

Wie aus dem Spektrum ersichtlich ist, enthält das Tris(2,2'-diaminodiphenyl)cyclotriphosphazens die bei 1219 auftretende  $\nu$  P=N Bande, ein Beweis daß während der Synthese der  $P_3N_3$ -Ring unzerstört bleibt. Andererseits liefert die aromatische CC Bande einen Beweis, daß das Diphenylskelett in unserer Verbindung vorhanden ist.

Im Spektrum erscheint zwischen 3300 und 2900  $cm^{-1}$  eine breite Bande was darauf hinweist, daß im Molekül dieser Verbindung wahrscheinlich kräftige Wasserstoffbindungen bestehen. Wegen der Atropisomerie des 2,2 - Diaminodiphenyls, besteht bei dieser Verbindung die Möglichkeit einer Stereoisomerie. Demnach müssten vier Stereoisomere existieren. Untersuchungen in dieser Richtung wurden jedoch von uns bis jetzt noch nicht unternommen.

(Eingegangen am 22 October 1973)

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

1. S. Pantel, M. Becke - Goehring, *Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. New York 1969, S. 174-232.
2. H. R. Allcock und R. L. Kugel, *Inorg. Chem.* **5**, 1016 (1966).
3. R. Schenk und G. Römer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57** B, 1343 (1924).
4. R. A. Shaw, *Chem. and Ind.* **1959**, 52.
5. W. Niementowski, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 3327 (1901).
6. L. Onráček, I. Hampl, W. Wanek, *Biologia plantarum* **12**, 71, (1970).

#### DESPRE UNELE AMIDOCICLOTTRIFOSFAZENE NOI

(R e z u m a t)

Pornind de la hexaclorociclotrifosfazană și uree respectiv 2,2'-diaminodifenil, se obțin două amidociclotrifosfazene noi și anume: tricolorotriureociclotrifosfazena,  $P_3N_3Cl_3(HN-CO-NH_2)_3$  și tris(2,2'-diaminodifenil)ciclotrifosfazena,  $P_3N_3(HN-C_6H_4-C_6H_4-NH)_3$ . Condițiile de sinteză sînt asemănătoare cu cele indicate de H. R. Allcock și R. L. Kugel, pentru obținerea tris(o-fenilendiamin)ciclotrifosfazena. Pe baza analizelor chimice, unor comportări chimice precum și spectrelor IR se trag unele concluzii asupra acestor substanțe.



## О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ АМИДОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНАХ

(Резюме)

Исходя из гексахлорциклотрифосфазена и мочевины, соответственно из 2,2'-диаминодифенила, авторы получили два новых амидоциклотрифосфазена, а именно: трихлортри-мочевиноциклотрифосфазен,  $P_3N_3Cl_3(HN-CO-NH_2)_3$  и трис (2,2'-диаминодифенил) циклотрифосфазен,  $P_3N_3(HN-C_6H_4-C_6H_4-NH)_3$ . Условия синтеза сходны с условиями, указанными Х. Р. Аллкокком и Р. Л. Кугелем для получения трис-о-фенилендиаминциклотрифосфазена. На основе химических анализов, некоторых химических поведений, а также ИК спектров авторы сделали ряд выводов об этих веществах.

## ÉLECTRODES-MEMBRANES LIQUIDES (VI)

Le comportement des électrodes-membranes de type ester (plastifiant)  
— fritte envers les ions d'hydrogène

ELENA HOPIRTEAN et EUGENIA ȘTEFĂNIȚĂ

**1. Introduction.** Dans un travail antérieur nous avons présenté l'électrode-membrane  $H^+$ -sensible obtenue de polychlorure de vinyle (PVC) et tricrésylphosphate [1]. En étudiant le mécanisme de fonctionnement de l'électrode on est arrivé à la conclusion que le tricrésylphosphate est le composant électrode actif [2]. Les recherches sur les électrodes-membranes liquides de type PVC + plastifiants ont été étendues sur une série entière des esters [3]. On a obtenu aussi l'électrode membrane tricrésylphosphate-fritte [4] utilisé avec de bons résultats dans le titrage potentiométrique de précipitation.

Dans cet exposé on a poursuivi la réalisation des électrodes-membranes liquides  $H^+$ -sensibles de type ester (plastifiant)-fritte ainsi que leur valorification analytique dans le titrage potentiométrique acido-basique.

**2. Partie expérimentale.** 2.1. *L'obtention de l'électrode-membrane.* L'électrode, réalisée pareillement à celle utilisée dans un ouvrage antérieur [5], est illustrée dans la figure 1. Dans l'espace entre les parois des deux tubes de verre concentriques, qui ont, collée à leur extrémité, la fritte de verre  $G_4$  (1), on introduit le composant électrode actif (2). Après avoir imprégné la fritte avec le composant électrode actif, on introduit dans le tube central la solution interne (3) et l'électrode intérieure de référence (5). Par cette manière de réalisation de l'électrode on assure une permanente alimentation du support avec le composant électrode actif.

2.2. *Les fonctions électrode  $E-pH$ .* En utilisant le pH-mètre MV-11 on a mesuré la f.e.m. de la chaîne électrolytique :

E.S.C. || solution interne | membrane | solution externe || E.S.C.

Le mesurage s'est fait à la température de la chambre et en condition de non agitation.

Pour obtenir les fonctions électrode on a utilisé les solutions de  $HCl-KCl$ ,  $KOH-KCl$  de pH connu et de force ionique constante ( $J=0,1 M$ ). Le pH de la solution a été déterminé avec l'électrode de verre. On a obtenu les fonctions électrode  $E-pH$  pour les suivants composants actifs : tricrésylphosphate, dibutylphosphate, dibutylsébacate, phtalates  $C_6-C_8$ ,  $C_7-C_9$ ,  $C_{10}-C_{11}$ , diisooctylphtalate, diisooctylsébacate, benzylbutylphtalate et bis (2 éthyl-hexyle) phtalate.

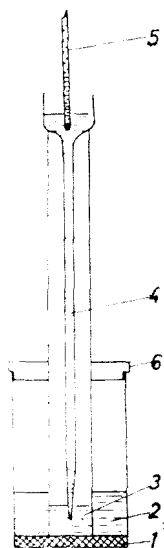


Fig. 1. Électrode-membrane liquide. 1—fritte de verre  $G_4$ ; 2—composant électrochimique actif; 3—solution interne; 4—siphon électrolytique; 5—électrode de référence; 6—couvercle.

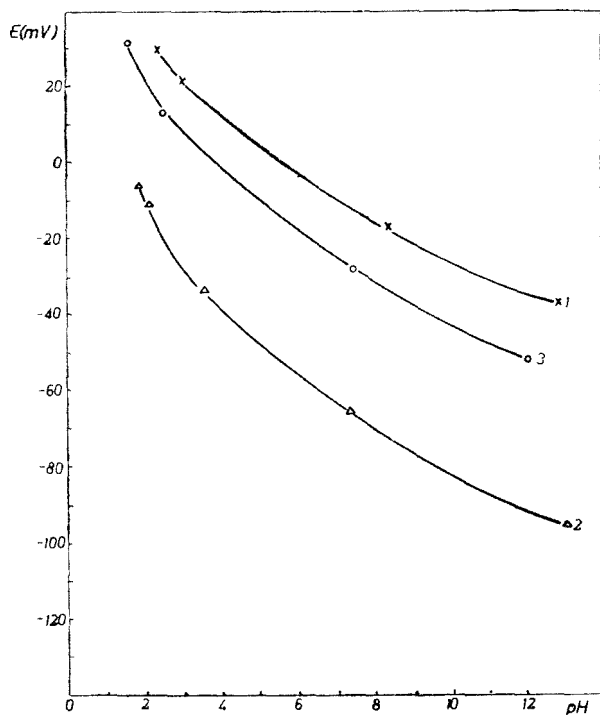


Fig. 2. Fonctions électrochimiques  $E$ — $pH$ . 1—tricrésylphosphate; 2—diisooctylphthalate; 3—dibutylsébacate.

Dans la fig. 2 sont présentées les fonctions électrochimiques obtenues pour tricrésylphosphate, diisooctylphthalate et dibutylsébacate.

On constate un comportement pratiquement similaire du diisooctylphthalate et du dibutylsébacate. Entre  $pH=2-4$  le tricrésylphosphate manifeste une sensibilité plus élevée envers les ions de  $H^+$  en comparaison des autres deux esters. Dans le cas des autres esters testés on a obtenu des fonctions électrochimiques semblables.

2.3. *Titrages potentiométriques.* On a effectué des titrages potentiométriques du  $HCl$   $10^{-1}N$  avec  $KOH \sim 10^{-1}N$ . Les courbes des titrages obtenus en utilisant comme composant électrochimique actif le tricrésylphosphate, respectivement le tributylphosphate, sont représentées dans la fig. 3. La courbe de titrage obtenu en utilisant le tributylphosphate se caractérise par la modification du sens de variation du potentiel en domaine alcaline. Les courbes des titrages obtenus avec les électrodes de phthalate  $C_9$  et phthalate  $C_7-C_9$  sont présentées dans la fig. 4.

La courbe de titrage obtenue avec l'électrode ayant comme composant électrochimique actif diisooctylsébacate, représentée dans la fig. 5, a la forme d'une courbe classique potentiométrique possédant une variation nette du potentiel à l'équivalence. Parmi les autres esters testés: le diisooctylphthalate, le benzylbutylphthalate et le bis-(2 éthyl-hexyle)phthalate, ont eu un faible comportement électrochimique.

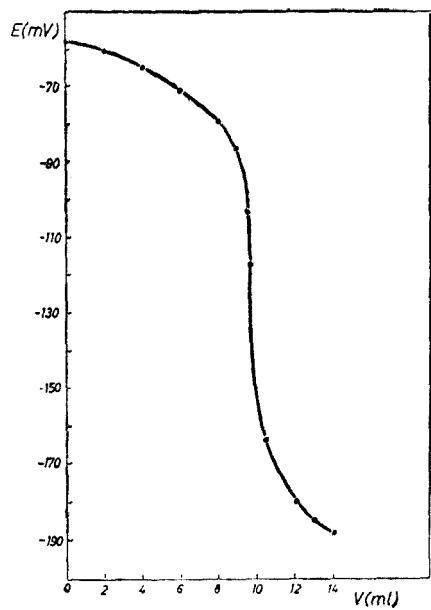


Fig. 5. Titration potentiometric of  $\text{HCl } 10^{-1}\text{N}$  with  $\text{KOH} \sim 10^{-1}\text{N}$ ; component active diisooctylsebacate.

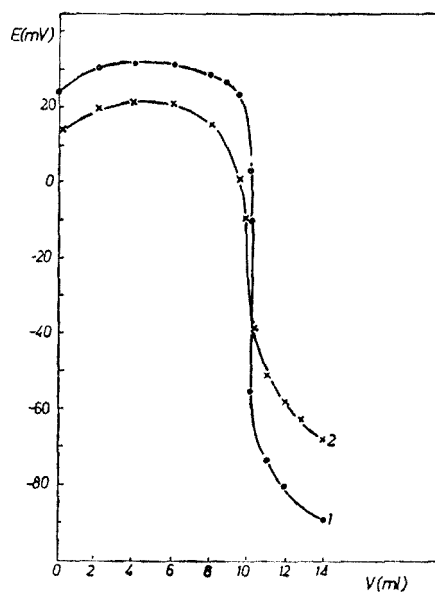


Fig. 4. Titration potentiometric of  $\text{HCl } 10^{-1}\text{N}$  with  $\text{KOH} \sim 10^{-1}\text{N}$ . 1—phthalate  $\text{C}_8$ ; 2—phthalate  $\text{C}_7-\text{C}_9$ .

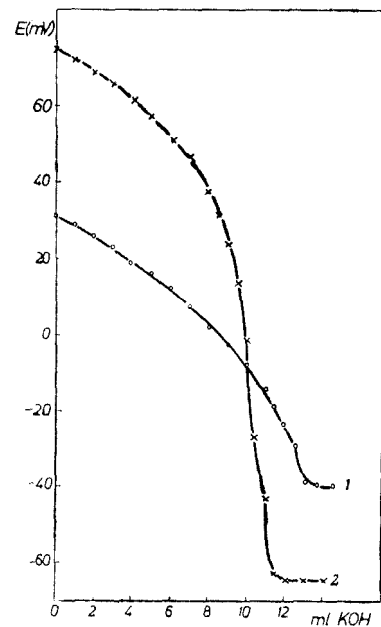


Fig. 3. Titration potentiometric of  $\text{HCl } 10^{-1}\text{N}$  with  $\text{KOH} \sim 10^{-1}\text{N}$ . 1—tricresylphosphate; 2—tributylphosphate.

Tableau 1

Résultats des titrages potentiométriques de HCl  $10^{-1}$  N avec KOH  $\sim 10^{-1}$  N

Composant électrodiq. actif	$V_e$ (ml)		$\Delta E_{\pm 1\%}$ (mV)	e(%)
	verre	membrane		
Tricrésylphosphate	9,92	9,88	31	-0,4
Dibutylphthalate	9,92	9,73	21	-1,9
Tributylphosphate	9,92	9,95	22	+0,3
Dibutylsébacate	9,92	9,64	21	+2,8
Phtalate $C_5-C_6$	10,10	10,22	31	+1,2
Phtalate $C_7-C_9$	10,10	10,13	26	+0,3
Phtalate $C_9$	10,10	10,10	36	0
Diisooctylphthalate	10,10	10,12	11	+0,2
Diisooctylsébacate	10,10	10,08	41	-0,02
Benzylbutylphthalate	10,10	10,12	12	+0,2
Bis(2 éthyl-hexyle)phtalate	10,10	10,14	8	+0,4

La variation du potentiel autour du point d'équivalence pour la précision de  $\pm 1\%$ , ( $\Delta E_{\pm 1\%}$ ), et l'exactitude des titrages effectués, par l'erreur obtenue envers l'électrode de verre, sont données dans le tableau 1.

L'exactitude des déterminations est bonne. En exceptant le dibutylphthalate, le dibutylsébacate et le phtalate  $C_5-C_6$ , les erreurs obtenues sont sous  $\pm 0,5\%$ . On remarque une variation nette du potentiel autour du point d'équivalence spécialement dans le cas du phtalate  $C_9$ , du tricrésylphosphate et du tributylphosphate.

En conclusion, tous les esters testés manifestent une sensibilité envers les ions  $H^+$ ; on remarque particulièrement le comportement électrodiq. du tricrésylphosphate, du phtalate  $C_9$ , du phtalate  $C_7-C_9$  et du diisooctylsébacate.

(Manuscrit reçu le 22 octobre 1973)

## BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et E. Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 749 (1970).
2. C. Liteanu et E. Hopîrtean, Chem. Analit. Warszawa, **17**, 859 (1972)
3. E. Hopîrtean, C. Liteanu et A. Maşa, Rev. Roumaine Chim., en cours de publication.
4. E. Hopîrtean, A. Tîrşar et C. Liteanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **17** (2), 99 (1972).
5. E. Hopîrtean et E. Ştefănişă, Rev. Roumaine Chim., en cours de publication.

## ELECTROZI-MEMBRANE LICHIZI (VI)

*Comportarea electrozilor-membrane de tipul ester (plasiifiant)-frită față de ionii  $H^+$*

(R e z u m a t)

Lucrarea se ocupă de obținerea electrozilor-membrane lichizi  $H^+$ -sensibili avind ca și component electrodic activ unul dintre esterii: tricrezilfosfat, tributilfosfat, dibutilftalat, diizooctilsebacat, etc. imbibați în frită de sticlă  $G_4$ . S-a stabilit funcția electrodică de pH a fiecărui electrod și a fost testată valorificarea analitică a acestora în titrarea potențio-metrică acido-bazică a HCl cu KOH. Exactitatea titrărilor s-a exprimat prin eroarea obținută față de electrodul de sticlă.

## ЖИДКИЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (VI)

*Поведение мембранных электродов типа эстер (пластификатор)- фритта по отношению к ионам  $H^+$*

(Р е з ю м е)

Авторы занимались получением  $H^+$ -чувствительных жидких мембранных электродов, имеющих в качестве активного электродного компонента один из эстеров: трикрезилфосфат, трибутилфосфат, дибутилфталат, диизооктилсебакат и т.п., пропитанных в стеклянной фритте  $G_4$ . Авторы установили электродную функцию pH каждого электрода и тестировали аналитическое применение этих электродов при кислотноосновном потенциометрическом титровании HCl с помощью KOH. Точность титрований выражена погрешностью, полученной по отношению к стеклянному электроду.

# DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS CHIMIQUES DANS LE PROCESSUS DE FABRICATION PAR LA RÉTRODIFFUSION DES RADIATIONS $\beta^-$ \*

GH. MARCU et V. SĂCELEAN

Les recherches théoriques sur la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  ont permis de conclure que ce phénomène peut être appliqué avec succès dans la pratique analytique, spécialement dans l'industrie, constituant une méthode d'analyse nondestructive remarquable pour la rapidité et pour la possibilité d'automatisation du contrôle des matières premières, des produits semi-ouvrés ou finis.

La modernisation des unités productrices réclame une intervention aussi prompte que possible dans le contrôle du flux technologique en vue d'écartier les inconvénients accidentaux qui pourraient périlcliter la qualité des produits. Le contrôle au moyen de la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  s'est avéré particulièrement utile dans ce cas.

Parmi les nombreux travaux qui appliquent la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  à l'analyse des solutions nous ne ferons mention que d'une partie de nos travaux, à savoir : l'analyse des solutions de NaOH pur et en mélange avec du NaCl [1], l'analyse des solutions de  $H_2SO_4$  [2], l'analyse des solutions de  $UO_2(NO_3)_2$  pur et en présence d'autres nitrates métalliques [3, 4], la détermination de la concentration des solutions de  $Na_2CrO_4$ , de  $Na_2Cr_2O_7$  [5] ou de  $CuSO_4$  [6] etc.

*Appareillage.* Le schéma général d'une installation plus fréquemment utilisée en pratique pour l'étude et l'application analytique de la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  este présenté dans la figure 1.

Dans cette construction, la source active, de forme annulaire, encercle le détecteur de manière que l'enregistrement des radiations  $\beta^-$  directes soit pratiquement impossible ; le matériel rétrodiffusant est placé sous la fenêtre du détecteur, parallèlement avec celui-ci.

*Le principe de la méthode.* A la base de la méthode d'analyse par la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  se trouve la dépendance qui existe entre

---

\* Travail présenté au XXIV<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Hamburg, 2-8 septembre 1973.

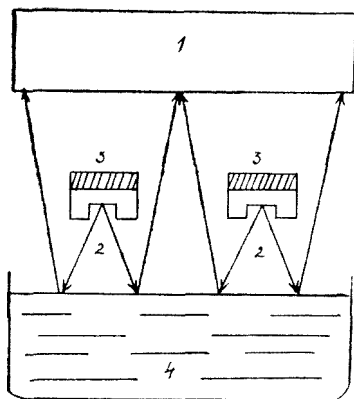


Fig. 1 Montage pour l'étude de la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$ . 1 -- détecteur de radiations, 2 -- source radioactive, 3 -- écran et support pour la source, 4 -- matériel rétrodiffusant.

l'intensité des radiations rétrodiffusées et la substance poursuivie dans le milieu à analyser.

Ainsi qu'il est connu, le pouvoir de rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées dépend des facteurs suivants : la nature [7–28] et l'épaisseur [13] du matériel rétrodiffusant et la position géométrique de l'ensemble source–rétrodiffusant–détecteur [13, 29–32].

R. H. Müller [7–9] établit que, dans des conditions opératoires identiques, le pouvoir de rétrodiffusion à la saturation ( $\eta_{\text{sat}}$ ) est une fonction strictement linéaire du nombre atomique  $Z$  du rétrodiffusant, dans chacune des périodes du système périodique. À la fin de chaque période, la courbe de dépendance de  $\eta_{\text{sat}} = f(Z)$  présente une cassure brusque, correspondant à un gaz rare.

Cette propriété se maintient aussi pour les composés chimiques, pour les solutions et les mélanges homogènes, à condition qu'on leur associe un nombre atomique effectif ( $\bar{Z}$ ), pour lequel R. H. Müller [7] a établi la formule empirique suivante :

$$\bar{Z} = \frac{\sum_i c_i Z_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i n_i A_i Z_i}{\sum_i n_i A_i} \quad (1)$$

où  $c_i$  représente les concentrations pondérales des constituants du rétrodiffusant ( $\sum_i c_i = 1$ ) dont les nombres atomiques sont  $Z_i$ ,  $n_i$  – le nombre d'atomes de l'élément  $i$  du composé et  $A_i$  – le poids atomique de l'élément  $i$ .

L. Danguy [13] a constaté, à la suite d'une étude minutieuse, que l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées varie en rapport directement proportionnel avec le facteur de rétrodiffusion de l'échantillon ( $R$ ). Pour un élément chimique le facteur de rétrodiffusion  $R$  est :

$$R = \sqrt{\frac{Z(Z+1)}{A}} \quad (2)$$

Dans le cas des composés chimiques, des alliages, des solutions ou des mélanges homogènes on calcule le facteur de rétrodiffusion à l'aide de la relation :

$$R = \sqrt{\frac{\sum_i c_i R_i^2}{\sum_i c_i}} = \sqrt{\frac{\sum_i n_i Z_i (Z_i + 1)}{\sum_i n_i A_i}} \quad (3)$$



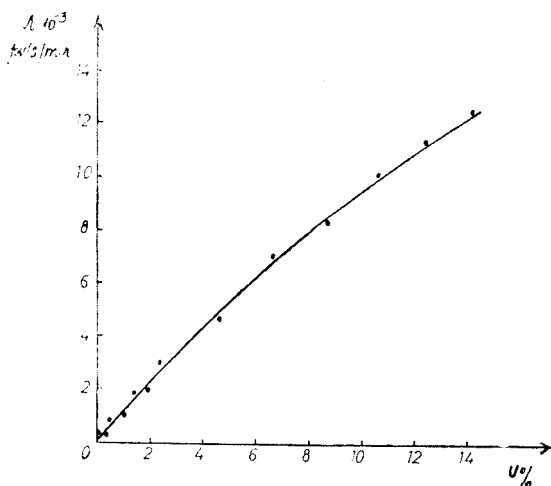


Fig. 2 Variation de l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées en fonction de la concentration en pour-cent de l'uranium dans les solutions de  $UO_2(NO_3)_2$ .

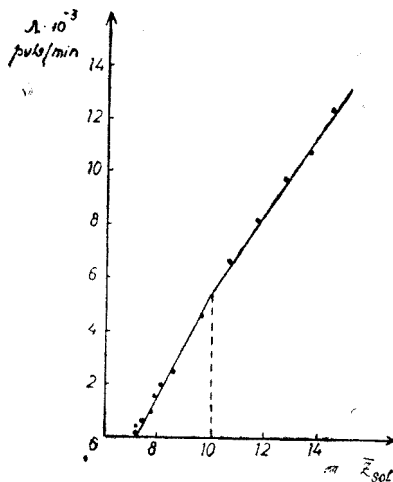


Fig. 3 Variation de l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées en fonction du nombre atomique effectif ( $Z_{sol}$ ) des solutions de  $UO_2(NO_3)_2$ .

Considérations sur l'analyse des solutions par la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$ . Au cours des recherches sur la rétrodiffusion des radiations  $\beta^-$  (source 204 Tl) par les solutions aqueuses de  $UO_2(NO_3)_2$  [3] on a remarqué que l'intensité des radiations rétrodiffusées présente une variation linéaire seulement en fonction du facteur de rétrodiffusion des solutions (fig. 2—4).

L'allure des courbes des figures 2—4 nous permet de considérer que, pour la pratique analytique il est beaucoup plus convenable d'utiliser la relation  $A = f(R)$ , étant donné que celle-ci est linéaire pour tout domaine de concentration des solutions à analyser.

De cette manière si l'on se propose à analyser une solution aqueuse du sol  $A_m B_n$ , l'un des étalons peut être l'eau et l'autre un solvant quelconque ou une solution à titre connu. La seule restriction qui s'impose est celle que les facteurs de rétrodiffusion des étalons soient différents.

De la condition de colinéarité

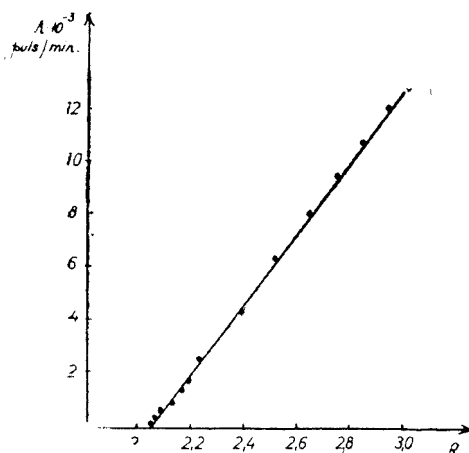


Fig. 4 Variation de l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées en fonction du facteur de rétrodiffusion (R) des solutions de  $UO_2(NO_3)_2$ .

des trois points on déduit le facteur de rétrodiffusion de l'échantillon qu'on analyse :

$$\begin{vmatrix} R_{\text{H}_2\text{O}} & \Lambda_{\text{H}_2\text{O}} & 1 \\ R_{\text{Et}} & \Lambda_{\text{Et}} & 1 \\ R_x & \Lambda_x & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

d'où

$$R_x = \frac{R_{\text{H}_2\text{O}}(\Lambda_{\text{Et}} - \Lambda_x) + R_{\text{Et}}(\Lambda_x - \Lambda_{\text{H}_2\text{O}})}{\Lambda_{\text{Et}} - \Lambda_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

où  $R_x$  est le facteur de rétrodiffusion de la solution à analyser,  $R_{\text{H}_2\text{O}}$  — le facteur de rétrodiffusion de l'eau,  $R_{\text{Et}}$  — le facteur de rétrodiffusion de l'étalon choisi, et  $\Lambda_x$ ,  $\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\Lambda_{\text{Et}}$  sont les intensités des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées correspondant à ces facteurs.

Conformément à l'équation (3) nous avons :

$$R_x = \sqrt{c_x R_{A_m B_n} + (1 - c_x) R_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

Les valeurs de  $R_x$  étant connues de la relation (5) la concentration pondérale de l'échantillon inconnu  $c_x$  est :

$$c_x = \frac{R_x - R_{\text{H}_2\text{O}}}{R_{A_m} - R_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

**Conclusions.** 1. Entre la concentration des solutions et l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées il y a une dépendance linéaire seulement dans un domaine limité.

2. L'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées varie linéairement avec le nombre atomique effectif des solutions, mais subit une cassure brusque au niveau des gaz rares.

3. Une dépendance linéaire existe entre l'intensité des radiations  $\beta^-$  rétrodiffusées et le facteur de rétrodiffusion de la solution à analyser, pour toute concentration de cette dernière.

(Manuscrit reçu le 23 octobre 1973)

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Gh. Marcu et Gh. Murgu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8**, (1), 107 (1963).
2. Gh. Marcu et Fl. Tolea, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11** (1), 7 (1966).
3. Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săceleanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **12** (1), 51 (1967).
4. Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săceleanu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 653 (1967).
5. Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săceleanu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1365 (1968).

6. G. h. Marcu et L. Ciora, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **11** (1), 125 (1966).
7. R. H. Müller, Phys. Rev., **93**, 891 (1954).
8. R. H. Müller, Analyt. Chem., **29**, 2969 (1957).
9. R. H. Müller, Progress in Nuclear Energy, Ser. IX (2), 313 (1961).
10. L. Danguy et R. Quivi, J. phys. radium, **17**, 320 (1956).
11. D. C. Müller, Analyt. Chem., **29**, 975 (1957).
12. J. Holló, A. Vécher et J. Szejtli, Magyar Kém. Folyóirat **67**, 18 (1961).
13. L. Danguy, *Contribution à l'étude de la rétrodiffusion  $\beta^-$* , I.I.S.N., Monographie 10, Bruxelles (1962).
14. L. Yaffe et K. M. Justus, J. Chem. Soc., London, Supp 2, 341 (1949).
15. H. H. Seliger, Phys. Rev., **88**, 408 (1952).
16. V. L. Buys, Z. Physik., **157**, 478 (1960).
17. L. E. Glendenin et A. K. Solomon, Science, **112**, 623 (1950).
18. A. Hettler, J. phys. radium, **19**, 923 (1958).
19. D. W. Engelkemeier, J. A. Seiler, E. P. Steinberg et T. B. Noverly, Nat. Nuclear Energy Ser., Div. IV, **9**, 66 (1951).
20. H. Kanter, Ann. Physik., **20**, 144 (1956).
21. R. L. Zumwald, Nucleonics, **12**, 558 (1954).
22. M. S. L. a fleur, S. Kahana, T. F. Morris et L. Yaffe, Canad. J. Chem., **41**, (9), 2283 (1963).
23. H. Mori et S. Taira, Nippon Isotope Kaigi Hobunshu, **4**, 238 (1961); Nucl. Sci. Abstre., **17**, 29, 893 (1963).
24. R. Jirkovsky, Mikrochim. Acta, (1-2), 186 (1966).
25. L. M. Boiarshinov et M. M. Seniiavin, Zhur. Eksp. Teor. Fiz., **51**, 1609 (1966).
26. L. M. Boiarshinov, At. Energ., **22**, 405 (1967).
27. C. L. De Ligny, T. Levering et Miss H. De Hoyer, Rec. Trav. Chim., **84**, 503 (1965).
28. J. Saldick et A. O. Allen, J. Chem. Phys., **22**, 438 (1954).
29. T. Creţu et G. h. Macarie, Studii şi cercetări Fiz. Acad. R.S.R. **20**, 303 (1968).
30. W. H. Thümmel, Nukleonics **6**, 65 (1964)
31. S. Koch et P. Jugelt, Isotopenpraxis, **6**, 251 (1966).
32. T. S. Bustard et J. Silverman, Nuclear Sci. Eng., **28**, 55 (1967).

#### DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR CHIMICE ÎN PROCESUL FABRICAȚIEI PRIN RETRODIFUZIA RADIAȚIILOR $\beta^-$ .

(R e z u m a t)

Luind în considerare unele lucrări din domeniul retrodifuziei radiațiilor  $\beta^-$  s-a dovedit că, pentru analiza soluțiilor prin această metodă, este mai indicat să se urmărească variația intensității radiațiilor  $\beta^-$  retrodifuzate în funcție de factorul de retrodifuzie al soluțiilor, deoarece între aceste mărimi există totdeauna o relație de liniaritate.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ФАБРИКАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ОТРАЖЕНИЯ $\beta^-$ -ЛУЧЕЙ

(Резюме)

Учитывая некоторые работы из области отражения  $\beta^-$ -лучей, авторы доказали, что для анализа растворов при помощи этого метода более целесообразно прослеживать изменение силы  $\beta^-$ -лучей, отраженных в зависимости от фактора отражения растворов, так как между этими величинами всегда существует линейное соотношение.

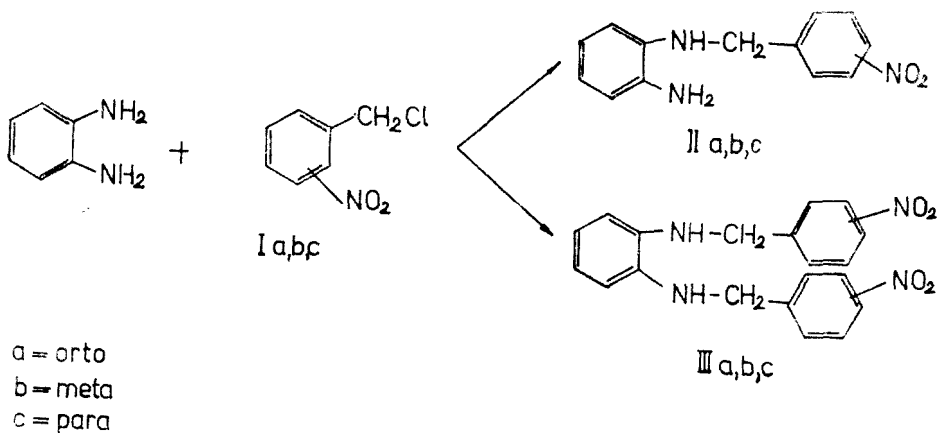
## N-(P'-NITROBENZYL)-DERIVATE DES O-PHENYLENDIAMINS

ILEANA GANEA und RUXANDRA ȚĂRANU

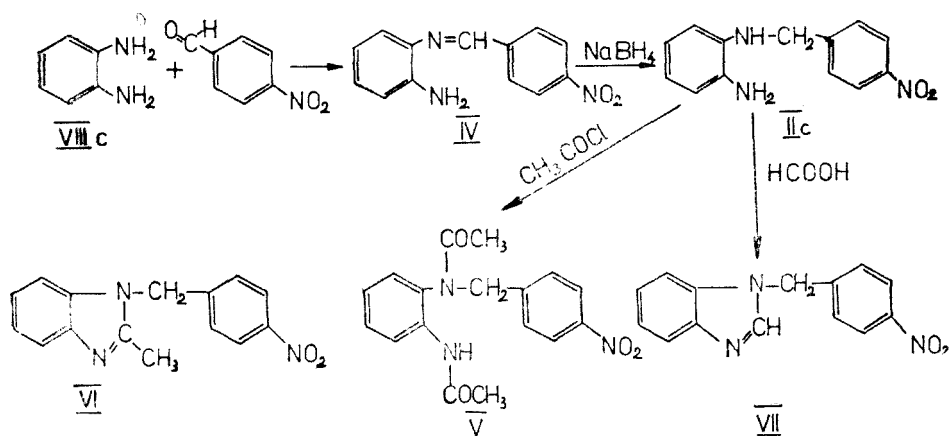
Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Reaktionsprodukte zwischen Nitrobenzylchloriden und o-Phenyldiamin [1, 2]. Sie bezieht sich auf die Reaktion zwischen p-Nitrobenzylchlorid und o-Phenyldiamin.

In der Literatur [3] wird als Reaktionsprodukt dieser Reaktion das N-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (II c) von Schmelzpunkt 136–139° angegeben.

Als wir diese Reaktion in gleichen Arbeitsbedingungen reproduzierten, erhielten wir neben der Verbindung II c (in reinerem Zustand, Schm. um 10° höher) auch ein di-p-Nitrobenzylderivat, III c.



Die Struktur von N-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (II c) wurde durch die Synthese aus dem entsprechenden Azomethinderivat (IV), durch die Bildung des diacylierten Derivats (V), sowie der Benzimidazole VI und VII bewiesen.



Aus N-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (II c) und p-Nitrobenzaldehyd (VIII c) erhielten wir das Azomethin-derivat (IX c), welches, in Anwesenheit von Luft, dehydrocyklisiert wurde, und in das in der Literatur bekannte [4], aber auf andere Weise erhaltene, 1-p-Nitrobenzyl-2-p-Nitrophenyl-Benzimidazol (X) überging.

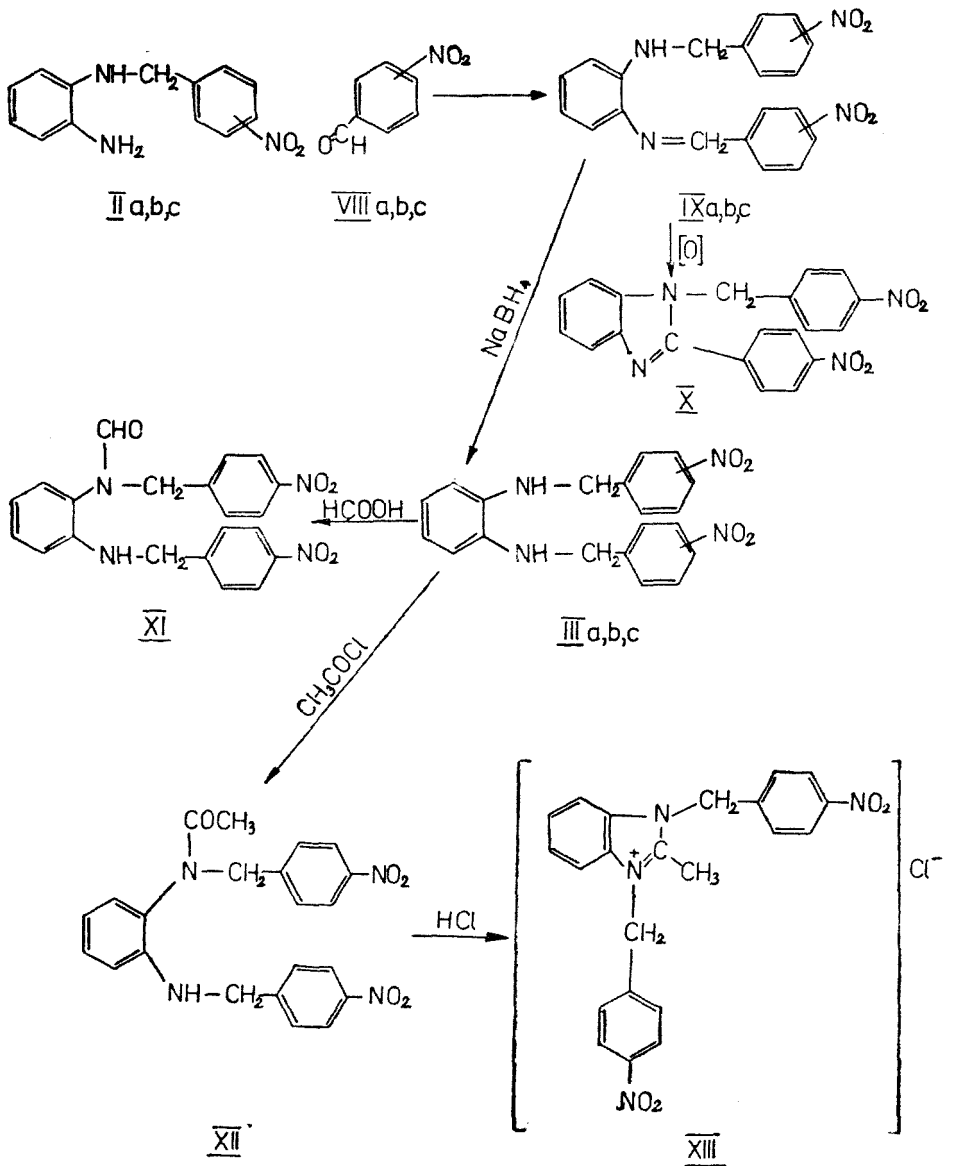
Durch Reduktion des Azomethinderivats IX c mit Natriumhydridoborat erhielten wir das N,N'-di-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (III c), welches identisch mit dem von uns, aus o-Phenyldiamin und p-Nitrobenzylchlorid (I c) erhaltene Amin, ist. Der Vergleich der Dünnschichtchromatogramme und der IR Spektrum zeigte, dass es sich um eine und dieselbe Verbindung handelt.

Verbindung III c zeigt die erwarteten Eigenschaften. So erhält man durch Formylierung und Acetylierung ein Formyl-, bzw. ein Acetylderivat XI, XII. Aus dem Acetylderivat XII erhält man, durch kochen mit HCl 1/1 das Chlorid des 1,3-di-p-Nitrobenzyl-Benzimidazols (XIII).

Die oben beschriebene Synthese, die die Struktur von III c bestätigt, erlaubte uns eine endgültige Antwort auf die Frage der Struktur der Dinitroderivate III a und III b, welche wir durch die Kondensation von o-Phenyldiamin mit o-, bzw. m-Nitrobenzylchlorid (I a,b) erhielten, zu geben.

Für die Verbindung III a und III b haben wir in anderen Arbeiten [1, 2] auf Grund ihrer Eigenschaften eine asymmetrische Struktur vorgeschlagen.

Um dieses zu beweisen stellten wir aus N-(o'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (II a) und N-(m'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (II b) mit o- bzw. m-Nitrobenzaldehyd (VIII a, b) die Schiffschen Basen IX a und b her, welche dann mit Natriumhydridoborat reduziert wurden. Die Eigenschaften der so erhaltenen symmetrischen Verbindungen N,N'-di(o'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (III a) und N,N'-di(m'-Nitrobenzyl)-o-Phenyldiamin (III b) sind mit denjenigen der in früherer Arbeiten als asymmetrische Dinitroderivate beschrieben identisch.



So konnte die symmetrische Struktur von III a und III b eindeutig bewiesen werden.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Herstellungsmethode der drei beschriebenen N,N'-disubstituierten o-Phenyldiaminen über die betreffenden Azomethinderivate, einheitliche und leicht in reiner Form

erhaltbare Produkte liefert. Im Gegensatz zu dieser Methode erhält man bei direkter Kondensation von o-Phenylendiamin mit den betreffenden Nitrobenzylchloriden Gemische die nur schwer gereinigt werden können.

**Experimenteller Teil.** *N,N*-Di(*p'*-Nitrobenzyl)-*o*-Phenylendiamin (III c). a) 2,4 g o-Phenylendiamin werden in 30 ml warmen Methanol gelöst. Man versetzt die Lösung mit 3,7 g *p*-Nitrobenzylchlorid und siedet 2 Stunden. Während der Reaktion bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Er wird gleich nach Abkühlen der Lösung abgesaugt. Nach einer umkristallisierung aus Toluol erhält man ungefähr 1 g einer Verbindung von Schmp. 190°. Zum Reinigen wird die Substanz in 10 ml heissem Äthanol, dem man einige Tropfen konz. Salzsäure gibt, suspendiert. Durch Reiben mit dem Glasstab scheidet sich in der kalten Lösung das Chlorhydrat des *N,N'*-di(*p'*-Nitrobenzyl)-*o*-Phenylendiamins (III c) in Form eines weisse, kristalline Niederschlag ab. Nach Absaugen wird der Niederschlag in siedendem Äthanol gelöst und einige Tropfen einer 30%-igen NaOH Lösung hinzu gegeben. Durch Verdünnen mit Wasser und nachfolgendem Abkühlen, scheidet sich ein Niederschlag ab, der filtriert wird. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man ziegelrote Kristalle von Schmp. 198°.

b) 1,5 g *N*-(*p'*-Nitrobenzyl)-(*p''*-Nitrobenzyliden)-*o*-Phenylendiamin (IX c) wurden in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst. Innerhalb von 30' wird eine Lösung von 1,5 g NaBH<sub>4</sub> in 60 ml Methanol, unter Umschütteln hinzu gefügt. Nach beendigten Reaktion giesst man das Reaktionsgemisch in Wasser, worauf der Niederschlag abfiltriert wird. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man ziegelrote Kristalle von Schmp. 198°. Die Mischprobe mit der Verbindung von a) ergibt keine Schmelzpunktniedrigung.

In IR-Spektrum dieser Substanz tritt bei 3387 cm<sup>-1</sup> eine starke Absorptionsbande auf, die wir der Valenzschwingung νNH einer nicht assoziierten NH-Gruppe zuorden. Andererseits zeigt das Spektrum bei 3355 cm<sup>-1</sup> eine für die assoziierte NH-Gruppe charakteristische Valenzschwingungsbande.

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (378,2) Ber: C, 63.47 H, 4.80 N, 14.82  
Gef: C, 63.85 H, 5.03 N, 14.68

*N*-(*p'*-Nitrobenzyl)-*o*-Phenylendiamin (II c). a) Aus der methanolischen Lösung erhält man nach Entfernen der Verbindung III c, durch Abkühlen, etwa 3 g eines grauen Niederschlags, welcher zum grössten Teil aus dem Chlorhydrat des *N*-(*p'*-Nitrobenzyl)-*o*-Phenylendiamin besteht. Nach Trocknen wird dieser in Toluol suspendiert und kurze Zeit gekocht. Das Chlorhydrat löst sich nicht. Man saugt den Niederschlag ab und bringt ihn in heissen Äthanol. Die Lösung wird alkalisiert, mit Wasser verdünnt, und der erhaltene Niederschlag aus Toluol umkristallisiert. Man erhält ungefähr 1 g orangefarbener Kristalle vom Schmp. 149°. Nach Entfernen des Chlorhydrats erhält man aus der Mutterlauge, durch Abkühlen noch eine kleine Menge der Verbindung II c.

b) 1 g *N*-(*p'*-Nitrobenzyliden)-*o*-Phenylendiamin (IV) werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter häufigen Umschütteln lässt man eine Lösung von 0,5 g NaBH<sub>4</sub> in Äthanol hinzufließen (0,5 Stunden). Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, abfiltriert, und nach der oben angeführten Methode gereinigt.

Im IR Spektrum erschienen 2 Banden, welche den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen des primären Amins bei 3255 und 3370 cm<sup>-1</sup>, und dem sekundären bei 3410 cm<sup>-1</sup> zuzuordnen sind.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (243,1) Ber: C, 64.16 H, 5.39 N, 17.28  
Gef: C, 64.32 H, 5.85 N, 17.24

*N*-(*p'*-Nitrobenzyliden)-*o*-Phenylendiamin (IV). Äquivalente Mengen von o-Phenylendiamin und *p*-Nitrobenzaldehyd (VIII c) in Äthanol werden 5 Minuten gekocht. Nach Erkalten der Lösung scheidet sich ein roter Niederschlag aus. Umkristallisierung aus Äthanol. Schmp 134°. Die Verbindung ist mit der in der Litteratur beschriebenen identisch. Sie wurde auf eine andere weise erhalten [5].

1-*p*-Nitrobenzyl-Benzimidazol (VII). 1 g *N*-(*p'*-Nitrobenzyl)-*o*-Phenylendiamin (II c) werden mit 10 ml 80%-iger Ameisensäure 1 Stunde gekocht. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zur alkalischen Reaktion versetzt und der erhaltene Nie-

derschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Weisse Kristalle vom Schmp. 102°. Die Verbindung ist mit der in der Literatur beschriebenen identisch. Sie wurde auf eine andere Weise erhalten [6].

$C_{14}H_{11}N_3O_2$  (253,3) Ber: N, 16.60 Gef: N, 16.00

*N-(p'-Nitrobenzyl)-N,N'-Diacetyl-o-Phenylendiamin (V)*. 1 g N-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenylendiamin (II c) werden in 10 ml Pyridin gelöst. Die Lösung wird unter Kühlen und Rühren mit 3 ml Acetylchlorid versetzt. Nach 6-Stündigen Stehen bei Zimmertemperatur giesst man das Gemisch in Wasser, sauert mit  $H_2SO_4$  an und filtriert den erhaltenen Niederschlag. Nach einer Umkristallisierung aus Äthanol erhält man weisse Kristalle vom Schmp. 190°.  $C_{17}H_{17}N_3O_4$  (327,1) Ber: C, 62.35 H, 5.24 N, 12.84 Gef: C, 62.79 H, 5.68 N, 13.10

*1-(p'-Nitrobenzyl)-2-Methyl-Benzimidazol (VI)*. 1 g Diacetylderivat (V) wird 0,5 Stunden mit 15 ml HCl 1/1 gekocht. Man dampft die Lösung ein. Zum Rückstand wird ein wenig Wasser zugesetzt und darauf wird die Lösung mit  $Na_2CO_3$  alkalisch gemacht. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nachher aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Hellrote Kristalle von Schmp. 125°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$  (267,3) Ber: C, 67.40 H, 4.90 N, 15.72 Gef: C, 67.97 H, 5.20 N, 15.85

*N-(p'-Nitrobenzyl)-N'-(p''-Nitrobenzyliden)-o-Phenylendiamin (IX c)*. 2 g N-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenylendiamin (II c) und 1,2 g p-Nitrobenzaldehyd (VIII c) werden in 50 ml Äthanol 10 Minuten gekocht. Man erhält einen dunkelroten, kristallinen Niederschlag, der aus Äthanol umkristallisiert, bei 161° schmilzt.

$C_{20}H_{16}N_4O_4$  (376,2) Ber: N, 14.82 Gef: N, 15.07

*1-(p'-Nitrobenzyl)-2-(p-Nitrophenyl)-Benzimidazol (X)*. Man leitet 48 Stunden einen Luftstrom durch eine auf dem Wasserbade siedende Lösung von 1 g N-(p'-Nitrobenzyl)-N'-(p''-Nitrobenzyliden)-o-Phenylendiamin (IX c) in 30 ml Äthanol. Die Lösung entfärbt sich. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Kristalle vom Schmp. 210° aus. Die Verbindung ist mit der in der Literatur beschriebenen identisch. Sie wurde auf eine andere Weise erhalten [4].

*N,N'-Di-(p'-Nitrobenzyl)-N-Formyl-o-Phenylendiamin (XI)*. Diese Verbindung wird wie Verbindung VII erhalten. Umkristallisierung aus Toluol. Gelbe Kristalle vom Schm. 155°.

$C_{21}H_{19}N_4O_6$  (406,2) Ber: C, 62.04 H, 4.43 N, 13.79 Gef: C, 62.50 H, 4.79 N, 14.17

IR Spektrum weist eine starke Absorptionsbande bei  $3385\text{ cm}^{-1}$ , auf welcher wir der Valenzschwingung der NH-Bindung zuordnen. Die starke Bande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  entspricht der CO-Schwingung („Amidbande I").

*N,N'-Di-(p'-Nitrobenzyl)-N-Acetyl-o-Phenylendiamin (XII)*. Man verfährt wie bei Verbindung V, nur geht man in diesem Fall von N,N'-di-(p'-Nitrobenzyl)-o-Phenylendiamin (III c) aus. Nach umkristallisieren aus Äthanol erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 210°.

$C_{22}H_{20}N_4O_5$  (420,2) Ber: C, 62.83 H, 4.80 N, 13.34 Gef: C, 63.25 H, 5.17 N, 12.98

IR Spektrum weist eine starke Absorptionsbande bei  $3380\text{ cm}^{-1}$ , auf welcher wir der Valenzschwingung der NH-Bindung zuordnen. Die starke Bande bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  entspricht der CO-Schwingung („Amidbande I").

*1,3-Di-(p-Nitrobenzyl)-2-Methyl-Benzimidazol Chlorid (XIII)*. 1 g der Verbindung XII kocht man 1 Stunde mit HCl 1/1. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand aus wenig Äthanol kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 283°.

$C_{22}H_{19}N_4ClO_4$  (438,9) Ber: C, 60.02 H, 4.36 N, 12.77 Cl, 8.08  
Gef: C, 60.49 H, 4.70 N, 13.05 Cl, 8.70

*N-(m'-Nitrobenzyl)-N'-(m''-Nitrobenzyliden)-o-Phenylendiamin (IX b)*. Man erhält die Verbindung wie IX c, nur verwendet man als Ausgangstoffe II b und VIII b. Durch Umkristallisierung aus Äthanol erhält man orangefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 145°.

$C_{20}H_{16}N_4O_4$  (376,2) Ber: N, 14.82 Gef: N, 15.19



*N-(o'-Nitrobenzyl)-N'-(o'-Nitrobenzyliden)-o-Phenylendiamin (IX a)*. Man erhält es wie IX c, nur in diesem Fall aus II a und VIII a. Umkristallisieren aus Äthanol. Rote Kristalle vom Schmp. 125°.

$C_{20}H_{16}N_4O_4$  (376,2) Ber: N, 14.82. Gef: N, 14.95.

*N,N'-Di-(m'-Nitrobenzyl)-o-Phenylendiamin (III b)*. Man erhält die Verbindung wie III c, durch Methode b, nur verwendet man als Ausgangstoff IX b. Gelbe Kristalle von Schm. 145°.

Die Verbindung ist mit der in der Literatur beschriebene [2] identisch.

*N,N'-Di-(o'-Nitrobenzyl)-o-Phenylendiamin (III a)*. Ausgehend von IX a erhält man es analog III c durch die Methode b. Gelbe Kristalle vom Schmp. 125°. Identisch mit in der Literatur beschriebenen [1].

Die IR Spektrum der Verbindungen III b und III a zeigen die charakteristischen Schwingungen der sekundären Amine und zwar bei 3380  $cm^{-1}$  für III b (in  $CH_2Cl_2$ ) und 3325  $cm^{-1}$  und 3340  $cm^{-1}$  für die nichtassoziierte  $\nu NH$  und assoziierte  $\nu NH$  für III a (in KBr).

(Eingegangen am 27 Oktober 1973)

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

1. I. Ganea, R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **11** (2), 89 (1966).
2. I. Ganea, R. Țăranu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15**(1), 67, 73, (1970).
3. A. Schering, G. Belg, 667, 333 Jan 24, 1966; Chem. Abstr. **65**, 7185h (1966).
4. Subba Rao, C. V. Ratnam, Proc. Indian Acad. Sci, Sect. A, **43**, 173 März 1956; Chem. Zentr. 8180 (1960).
5. M. Ruccia, A. Arcoleo, S. Cusmano, Atti Accad. Sci. Lettere Arti Palermo; Chem. Abstr. **62** 13138d (1965).
6. D. Ben-Ishai, E. Babad, Z. Bernstein, Israel J. Chem, **6**, 551 (1968); Chem. Abstr. **70**, 96715f (1969).

#### DERIVAȚI N-(p'-NITROBENZILAȚI) AI O-FENILENDIAMINEI

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

Prin condensarea o-fenilendiaminei cu clorură de p-nitrobenzil s-au obținut un mono și un di-p-nitrobenzilderivat (II c și III c). Substanța III c s-a obținut și din azometin derivatul corespunzător (IX c) prin reducere cu hidridoborat de sodiu.

Prin aplicarea ultimei metode s-a lămurit constituția di-o- și di-m-nitrobenzilderivaților o-fenilendiaminei (III a și III b) cărora, în lucrări anterioare li s-a atribuit o altă structură.

#### N-(p'-NITROBENZИЛИРОВАННЫЕ) ПРОИЗВОДНЫЕ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

##### (Резюме)

Путем конденсации о-фенилендиаминa с хлоридом п-нитробензила авторы получили моно- и ди-п-нитробензилпроизводное (IIc и IIIc). Вещество IIIc было получено и из соответствующего азометинпроизводного (IXc) путем восстановления гидридоборатом натрия.

Применением последнего метода авторы выяснили состав ди-о- и ди-м-нитробензилпроизводных о-фенилендиаминa (IIIa и IIIб), которым в предыдущих работах приписывалась другая структура.

## STUDY ON THE POLYMER + PLASTICIZER MEMBRANE-ELECTRODE (XII)

Determination of the free acidity ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions  
using a PVC + tricresylphosphate membrane-electrode

ELENA HOPIRTEAN and MIHAELA PREDESCU

**1. Introduction.** The plastic electrode based on PVC + tricresylphosphate [1] was analytically used in a series of acid-base potentiometric titrations [2–7] and of precipitation potentiometric titrations [8, 9].

The present paper extends the analytical use of the PVC + tricresylphosphate membrane-electrode to the determination of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, by potentiometric titration.

**2. Experimental section.** 2.1. *Experimental device.* A membrane-electrode constructed as described in an earlier paper was utilized [1]. A MV-11 pH-meter was employed for measuring the e.m.f. of the following electrolytic chain:

ESC || internal solution | membrane | solution for titration || ESC

The internal solution used was  $\text{HCl } 10^{-3}\text{N}$ . Potential measurements were performed at room temperature under conditions of magnetic stirring.

2.2. *Working procedure.* A correct determination of the free acidity ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions requires the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from the system. One of the following approaches were taken to this end.

1. Complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  with  $\text{Na}_4\text{Y}$ , a reaction which is not accompanied by the change in the pH of the solution ( $\text{Cu}^{2+} + \text{Na}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-} + 4\text{Na}^+$ ).

2. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from the system by precipitating under the form of  $\text{CuI}$  ( $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{NaI} = 2\text{CuI} + \text{I}_2 + 4\text{Na}^+$ ), a reaction which is not accompanied by the change in the pH of the solution, either. Before titrating  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with  $\text{KOH}$ , the iodine resulted from the reaction was reduced with sodium thiosulphate.

Titration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were performed at two concentration levels of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $10^{-1}\text{M}$  and  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . For each  $\text{Cu}^{2+}$  concentration level determinations were performed at different concentration levels of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ranging within  $2 \cdot 10^{-1}\text{N} - 2 \cdot 10^{-2}\text{N}$ .  $\text{Na}_4\text{Y } 2 \cdot 10^{-1}\text{M}$  and  $\text{NaI } 2 \cdot 10^{-1}\text{M}$  solutions were used. The equivalence point was detected both by PVC + tricresylphosphate membrane-electrode and by glass-electrode, in view of characterizing the accuracy of the determinations.

2.3. *Results.* 2.3.1. Titration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with  $\text{KOH}$  after complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  with  $\text{Na}_4\text{Y}$ . One of each titration curves obtained in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  of a  $10^{-1}\text{M}$  and  $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$  concentration, respectively, is listed in fig. 1.



Fig. 1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with KOH titration. 1— $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$   $\text{CuSO}_4$ ),  $\sim 10^{-1}\text{N}$  KOH; 2— $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$   $\text{CuSO}_4$ ),  $\sim 2 \cdot 10^{-1}\text{N}$  KOH.

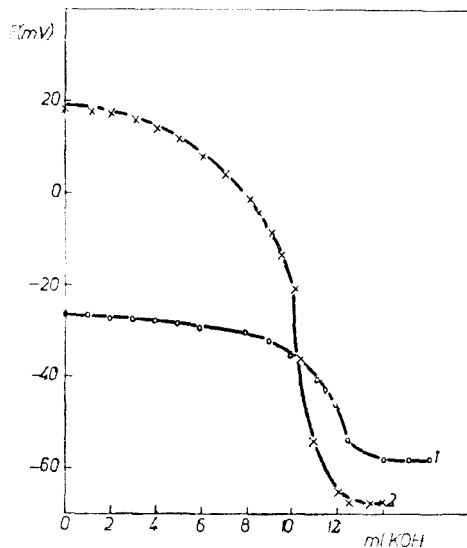


Fig. 2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with KOH titration. 1— $10^{-1}\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$   $\text{CuSO}_4$ ),  $\sim 10^{-1}\text{N}$  KOH; 2— $2 \cdot 10^{-1}\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$   $\text{CuSO}_4$ ),  $\sim 2 \cdot 10^{-1}\text{N}$  KOH.

Similar titration curves were obtained for titrations performed at different concentrations of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at the two concentration levels of  $\text{Cu}^{2+}$ . Data referring to the accuracy of titrations performed by this method are listed in table 1. The equivalence volumes were calculated according to the Hahn-Weiler method [10]. With one single exception, the errors recorded are below  $\pm 0.78\%$ .

Table 1

Accuracy of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  with KOH titrations performed after complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  with  $\text{Na}_4\text{Y}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$ concentration	$\text{CuSO}_4$ concentration	KOH concentration	$V_e(\text{ml})$		Error (%)
			glass electrode	membrane electrode	
$2 \times 10^{-1}\text{N}$	$10^{-1}\text{M}$	$\sim 2 \times 10^{-1}\text{N}$	12.72	12.70	-0.15
$10^{-1}\text{N}$	$10^{-1}\text{M}$	$\sim 10^{-1}\text{N}$	12.33	12.33	0.00
$5 \times 10^{-2}\text{N}$	$10^{-1}\text{M}$	$\sim 5 \times 10^{-2}\text{N}$	7.20	7.16	-0.55
$2 \times 10^{-2}\text{N}$	$10^{-1}\text{M}$	$\sim 2 \times 10^{-2}\text{N}$	12.37	12.33	-0.33
$2 \times 10^{-1}\text{N}$	$2 \times 10^{-2}\text{M}$	$\sim 2 \times 10^{-1}\text{N}$	11.84	11.75	-0.78
$10^{-1}\text{N}$	$2 \times 10^{-2}\text{M}$	$\sim 10^{-1}\text{N}$	10.75	10.83	+0.74
$2 \times 10^{-2}\text{N}$	$2 \times 10^{-2}\text{M}$	$\sim 2 \times 10^{-2}\text{N}$	12.20	12.35	+1.22

Table 2

Accuracy of the  $H_2SO_4$  with KOH titrations performed after precipitation of  $Cu^{2+}$  as CuI

$H_2SO_4$ concentration	$CuSO_4$ concentration	KOH concentration	$V_e$ (ml)		Error (%)
			glass electrode	membrane electrode	
$2 \times 10^{-1}N$	$10^{-1}M$	$\sim 2 \times 10^{-1}N$	12.60	12.72	+ 0.5
$10^{-1}N$	$10^{-1}M$	$\sim 10^{-1}N$	12.17	12.25	+ 0.65
$5 \times 10^{-2}N$	$10^{-1}M$	$\sim 5 \times 10^{-2}N$	7.18	7.12	- 0.83
$2 \times 10^{-2}N$	$10^{-1}M$	$\sim 2 \times 10^{-2}N$	12.20	12.33	+ 1.06
$2 \times 10^{-1}N$	$2 \times 10^{-2}M$	$\sim 2 \times 10^{-1}N$	11.68	11.70	+ 0.17
$10^{-1}N$	$2 \times 10^{-2}M$	$\sim 10^{-1}N$	11.75	11.77	+ 0.17
$2 \times 10^{-2}N$	$2 \times 10^{-2}M$	$\sim 2 \times 10^{-2}N$	12.21	12.35	+ 1.14

2.3.2. Titration of  $H_2SO_4$  with KOH after precipitation of  $Cu^{2+}$  under the form of CuI. One of each titration curves obtained through this method at a  $10^{-1}M$  and  $2 \cdot 10^{-2}M$  concentration level, respectively is plotted in fig. 2.

An inspection of titration curves in fig. 2 reveals a much larger potential variation at the equivalence point in the titration performed in the presence of  $Cu^{2+}$  of a  $2 \cdot 10^{-2}M$  concentration than in the case of the titration conducted in presence of  $Cu^{2+}$  of a  $10^{-1}M$  concentration. As previously found [2], the electrode worsens its pH electrodic behaviour on a strongly saline background. Results referring to the accuracy of titrations performed are listed in table 2. In this case too, most determinations are accompanied by a less than  $\pm 1\%$  error.

In conclusion, good results were obtained by using the PVC + tris-cresylphosphate membrane-electrode in the determination of the free acidity in the presence of  $Cu^{2+}$  ions both by the method in which the titration of  $H_2SO_4$  is preceded by  $Cu^{2+}$  complexation with  $Na_4Y$  and by that preceded by the  $Cu^{2+}$  removal from the system under the form of CuI. The methods developed may serve to determine the free acidity in the solution involved in the baths of copper electrolytic refinement. Both glass-electrode and plastic electrode may be used as an indicator electrode. The method by which  $Cu^{2+}$  is complexed with  $Na_4Y$  is particularly recommended when using a plastic electrode.

(Received November 3, 1973)

## REFERENCES

1. C. Liteanu and E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 749 (1970).
2. C. Liteanu and E. Hopirtean, Talanta, **17**, 1067 (1970).
3. C. Liteanu and E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **15**, 1331 (1970).
4. C. Liteanu and E. Hopirtean, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15** (2), 41 (1970).
5. C. Liteanu and E. Hopirtean, Rev. Roumaine Chim., **16**, 55 (1971).

6. C. Liteanu and E. Hopîrtean, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **16** (1), (1971).
7. E. Hopîrtean, M. Radu and O. Gabor, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **18** (1), 111 (1973).
8. C. Liteanu and E. Hopîrtean, Rev. Roumaine Chim., **16**, 559 (1971).
9. C. Liteanu and E. Hopîrtean, Talanta, **19**, 971 (1972).
10. F. L. Hahn and G. Weiler, Z. analyt. Chem., **69**, 417 (1926).

## STUDIUL ASUPRA ELECTRODULUI-MEMBRANĂ POLIMER + PLASTIFIANT (XII)

*Determinarea acidităţii libere (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) în prezenţa ionilor Cu<sup>2+</sup> folosind  
electrodul-membrană PVC + tricrezilfosfat*

(R e z u m a t)

Lucrarea cuprinde rezultatele obţinute în valorificarea analitică a electrodului-membrană PVC + tricrezilfosfat la determinarea acidităţii libere (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) în prezenţa ionilor Cu<sup>2+</sup>. Titrarea se efectuează fie după complexarea ionilor de Cu<sup>2+</sup> cu Na<sub>4</sub>Y, fie după scoaterea din sistem a ionilor de Cu<sup>2+</sup> sub forma de CuI. Rezultatele obţinute prin metoda în care titrarea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> este precedată de complexarea Cu<sup>2+</sup> cu Na<sub>4</sub>Y sînt superioare celor obţinute prin cealaltă metodă, atît în privinţa variaţiei de potenţial înregistrată în decursul titrării cit şi a exactităţii determinării.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОДА  
ПОЛИМЕР + ПЛАСТИФИКАТОР (XII)

*Определение свободной кислотности (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в присутствии ионов Cu<sup>2+</sup> при помощи  
мембранного электрода ПВХ + трикрезилфосфат*

(Р е з ю м е)

Работа содержит результаты, полученные при аналитическом использовании мембранного электрода ПВХ + трикрезилфосфат при определении свободной кислотности (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в присутствии ионов Cu<sup>2+</sup>. Титрование производится или после комплексации ионов Cu<sup>2+</sup> с Na<sub>4</sub>Y, или после удаления из системы ионов Cu<sup>2+</sup> в виде CuI. Результаты, полученные при помощи метода, в котором титрованию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> предшествует комплексация Cu<sup>2+</sup> с Na<sub>4</sub>Y, стоят выше результатов, полученных при использовании другого метода, как в отношении изменения потенциала, отмеченного при титровании, так и в отношении точности определения.

# COMPLEX CYANATES AND SELENOCYANATES OF Co(II), Ni(II) AND Cu(II) WITH *m*- AND *p*-PHENYLENEDIAMINE

RODICA MICU-SEMENIUC and LUMINIȚA SILAGHI-DUMITRESCU

The complex compounds of transition metals with *m*- and *p*-phenylenediamines have been discussed in the literature [1–12]. Compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pd(II) have been synthesized for the case when the inorganic ligands (anions) were  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [1–12]. Combination ratios of 1M : nL, with  $n=1$ ; 2 and seldom  $n=3$  (only for Ni(II), have been obtained [10]. Aromatic diamines can act as both mono- and bidentate ligands, depending on the working conditions [1–12]. From spectral data on Co(II) and Ni(II) compounds [8, 9] it follows that Ni(II) has a six-coordinate, tetragonally distorted configuration, and Co(II) in complex halides has tetrahedral configuration. The compounds with bidentate inorganic ligands have octahedral configuration, with various degrees of distortion.

In this paper we will discuss the results obtained in the investigation of complex cyanates and selenocyanates of Co(II), Ni(II), Cu(II) with *m*- and *p*-phenylenediamine.

**Experimental Part.** Potassium selenocyanate was prepared according to the literature data [13] and *m*- and *p*-phenylenediamine (abbreviated *m*-phda and *p*-phda) were commercial products. They were recrystallised from diethyl ether and ethanol, respectively.

*Preparation.* The complex compounds were obtained in absolute ethanol (the selenocyanates), or in aqueous solution as well (the cyanates); these complexes were prepared by simple mixing of the reagents in stoichiometric amounts, with intermediate separation of the potassium salt, in the case of selenocyanates. After filtration, the precipitate with combination ratio 1 M : n L ( $n=1$ ; 2) was washed with ethanol and diethyl ether. For the compounds with  $n > 2$  petroleum ether was used instead of diethyl ether. The use of other solvents for washing the precipitates results in the loss of the coordinated amine, with the formation of compounds with lower combination ratios, as described in literature for similar compounds [14]. A failure of an attempt to prepare Cu(II) complex halides with *m*- and *p*-phda was mentioned in the literature [9]. We succeeded in synthesizing the Cu(II) complex cyanates with both isomers. The attempts to prepare complex cyanates of Co(II) and Ni(II) with *m*-phda give the simple cyanates of these metals, as with other aromatic amines [15]. The experimental data concerning combination ratios, elemental analyses and some properties are listed in Table 1.

Table 1

Elemental analysis and some physical properties of complex cyanates and selenocyanates of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with *m*- and *p*-phenylenediamine

No. crt.	Compound	% metal		% X <sup>-</sup> (Se)		Color	M.p. °C (dec.)	$\mu_{BM}$
		calc.	found	calc.	found			
I.	Co(pphda)(NCO) <sub>2</sub>	23.56	23.92			brown	204	4.69
II.	Co(mphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	12.10	12.18	33.06	32.84	brown	(216)	5.17
III.	Co(pphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	12.10	12.48	33.06	32.70	brown	(193)	5.19
IV.	Co(pphda)(NCSe) <sub>2</sub>	15.57	15.14	41.53	40.89	brown	(245)	4.72
V.	Ni(pphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	16.45	16.64			grey	183–191	3.33
VI.	Ni(mphda)(NCSe) <sub>2</sub>	14.10	13.82	42.21	41.78	green	(259–263)	3.38
VII.	Ni(mphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	12.13	12.76	32.67	32.29	green	(176)	3.16
VIII.	Ni(mphda) <sub>4</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	9.92	9.76	26.70	26.90	grey	148	2.89
IX.	Ni(pphda)(NCSe) <sub>2</sub>	14.10	14.85	42.21	42.34	greenish	(226–240)	3.28
X.	Ni(pphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	12.13	12.60	32.67	32.29	green	(168)	3.14
XI.	Ni(pphda) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	8.39	8.77	22.65	22.96	grey	210	—
XII.	Ni(pphda) <sub>6</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	6.41	6.45	18.80	19.21	grey	191	3.03
XIII.	Cu(mphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	17.50	18.09			mustard	188	—
XIV.	Cu(pphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	17.50	17.84			brown	196	—

*Physical measurements.* Magnetic susceptibility was done at room temperature, with a Faraday-type balance, calibrated with the aid of HgCo(NCS)<sub>4</sub>. Magnetic moments were calculated with the relation  $\mu = 2.84 (X_{MC} T)^{1/2}$ . The results are given in Table 1.

The ESR spectra were recorded on polycrystalline samples with a JEOL-JES 3 B spectrometer at room temperature. The data are given in Table 2.

IR spectra were recorded with an UR-10 Carl Zeiss-Jena apparatus, in the range 3600–400 cm<sup>-1</sup>, in KBr pellets. Some absorption bands and assignments are listed in Table 3.

Table 2

ESR spectra of the Cu(II) complex compounds

Compound	H <sub>w</sub> g <sub>ss</sub>	$\nu_{MC}$	g <sub>II</sub> g <sub>⊥</sub>	$\Delta H_{12}$ g <sub>ss</sub>	$\Delta h$ g <sub>ss</sub>	I <sub>II</sub> /I <sub>⊥</sub>
XIII. Cu(mphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	3255	9395	2.06 2.19	49.9	20.6	76/134
XIV. Cu(pphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	3243	9392	2.06 2.18	52	—	56/111

**Results and Discussion.** The combination ratios between the components in the title compounds and some properties were determined. It can be seen from Table 1 that the combination ratio can vary.

Some of the compounds prepared (I, V, VIII, XI, XII, XIII, XIV) have definite, sharp melting points, which suggest a monomeric structure.

while others (II, III, IV, VI, VII, IX, X) decompose without melting, thus suggesting a polymeric structure.

The magnetic properties of the Ni(II) ion depend upon the symmetry of the ligand field around it: for a square planar configuration the compounds are diamagnetic, for tetrahedral symmetry  $\mu = 3.3 - 4$  BM, whereas the values observed for octahedral configuration are in the range  $\mu = 2.9 - 3.4$  BM [16-18]. The values found for our Ni(II) complexes are in the range corresponding to the six-coordinate ion (Table 1). The values higher than the spin only value occur because of spin-orbit coupling between the singlet ground state and the immediately superior triplet state [16, 17]. For selenocyanates (except for the compounds VI and IX) lower values than for cyanates were observed, which are closer to the value suggesting tetrahedral configuration.

The magnetic moments for a six-coordinate configuration of the Co(II) ion have values between 4.8-5.6 BM [16, 19, 20]. In a field of tetrahedral symmetry the magnetic moments are in the range 4.3-4.8 BM [21]. We found magnetic moments suggesting a six-coordinate configuration of the central ion in compounds II and III, whereas for compounds I and IV the value of the magnetic moment corresponds to a tetrahedral symmetry (Table 1).

The magnetic properties of the Cu(II) ion were investigated with the aid of ESR spectra. The experimental results are shown in Table 2. The half-width wave of the spectral line has characteristic values for the Cu(II) ion. The spectra exhibit axial symmetry, and the corresponding two values of the  $g$  factor for the Cu(II) ion were calculated. The spectral line from the parallel band of the magnetic field is shorter, thus indicating a tetragonal elongation distortion, as found in other similar Cu(II) complexes [22].

With the aid of IR spectra we followed the occurrence and the shift of the characteristic bands of the amines and anions, compared with the spectra of the uncoordinated ligands (Table 3).

The bifunctional coordination ability of the pseudohalides and/or the possibility to form bridges between two metal atoms are well known [23-26]. Both anions have characteristic frequencies which occur in three ranges of the three fundamental IR active vibrations and have various values, depending on the bonding type achieved [25, 27-29].

In the case of our compounds the spectra are complicated by the overlap of the bands of the organic and inorganic ligands. The vibration most sensitive to the bonding type of the pseudohalides is  $\nu_{CX}$  ( $X = S, Se$ ); because of the above mentioned overlap not always certain assignments could be made. Therefore the bonding type of the anions are estimated from the  $\nu_{CN}$  values. Thus the occurrence of an intense band at  $\sim 2150$   $\text{cm}^{-1}$  in compounds II, IV, VI, VII, IX suggests a bridging bond of the selenocyanate. [28]. The occurrence of two bands in the same range, at  $\sim 2150$  and  $\sim 2116$   $\text{cm}^{-1}$  indicates the presence of two types of bonding of the selenocyanate group in compounds X and XI: bridging and terminal (via selenium). The hypothesis of coordination via selenium does not seem unli-



Table 3

IR spectra of complex cyanates and selenocyanates of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with *m*- and *p*-phenylenediamine ( $\text{cm}^{-1}$ )

No.	Compound	$\nu_a$	$\nu_s$	$\nu_{CN}$	$\delta_{tw}$	$\nu_{CN}$	$\nu_{CX}$
I.	Co(ppda)(NCO) <sub>2</sub>	3360	3295	1250	1031	2232	1307
II.	Co(mphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3325	3298	1260	1040	2140	—
III.	Co(pphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3310	3258	1253	1000	2116	—
IV.	Co(pphda)(NCSe) <sub>2</sub>	3322	3252	1230	1035	2140	—
V.	Ni(pphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	3372	3320	1250	1015	2221	1321
		3340	3280	1260	1030		
VI.	Ni(mphda)(NCSe) <sub>2</sub>	3328	3261	1230	1042	2150	600
VII.	Ni(mphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3338	3265	1288	1032	2149	602
VIII.	Ni(mphda) <sub>4</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3345	3275	1307	1025	2110	612
		3430	3345	1320			
IX.	Ni(pphda)(NCSe) <sub>2</sub>	3328	3261	1230	1042	2150	600
X.	Ni(pphda) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3344	3265	1250	1058	2117	601
					2150		
XI.	Ni(pphda) <sub>3</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3322	3262	1259	1065	2110	602
		3420	3332	1239	1016	2150	
XII.	Ni(pphda) <sub>6</sub> (NCSe) <sub>2</sub>	3335	3270	1230	1040	2116	600
		3430	3335	1270	1060		
XIII.	Cu(mphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	3330	3250	1259	1080	2255	1330
XIV.	Cu(pphda) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub>	3340	3275	1242	1089	2244	1325

kely in the case of Ni(II), since the thiocyanate group can be coordinated via sulphur atoms with elements situated at the end of the first transition series [30]. In compounds III, VIII, XII a single band occurs at  $2110 \text{ cm}^{-1}$  which also corresponds to a selenocyanate group coordinated via selenium.

The cyanates bands occur for  $\nu_{CN}$  at  $2250\text{--}2220 \text{ cm}^{-1}$  and for  $\delta_{NCO}$  at  $625\text{--}610 \text{ cm}^{-1}$ , which indicates coordination via nitrogen. The Fermi doublet, occurring in the IR spectrum of the free cyanate ion, disappears after coordination and  $\nu_{CO}$  cannot be assigned unequivocally.

In the spectroscopic behaviour of the coordinated amines, a bands shift is observed generally toward lower wave numbers. Thus, in the range of  $\nu_{NH_2}$  vibration, the occurrence of two bands corresponding to  $\nu_{aNH_2}$  and  $\nu_{sNH_2}$  shifted towards lower wave numbers (compared to the free amine), indicate the equivalence of the two amine groups, which are coordinatively bonded in the compounds I–IV, VI, VII, IX, X, XIII and XIV. The presence of several bands in the range mentioned can be correlated with the simultaneous existence of both coordinated and free amino groups (VIII, XI, XII). In compound V the bands can be correlated with the presence of coordinated amino groups, whereas the free amino groups are hydrogen bonded. In the latter case the bands are situated at wave numbers intermediate between those of free and coordinated  $-\text{NH}_2$  groups.

The stretching vibration frequency  $\nu_{\text{C-phenyl-N}}$  in the range 1300–1200  $\text{cm}^{-1}$  follow exactly the behaviour of the frequencies in the range 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$ . In compounds in which the amine exhibits two bonding types, reflected in the values of the  $\nu_{\text{NH}_2}$  bands in the range mentioned ( $\nu_{\text{CN}}$ ), two bands occur.

With regard to other ranges characteristic for amines, the occurrence of a band between 1100–1000  $\text{cm}^{-1}$ , of remarkable intensity is observed; this band is not present in the spectra of the free amines. This band is assigned to a skeleton vibration [31, 32] or to a infrared inactive deformation band of the free amine and activated by coordination [32].

An interesting case is shown by  $\text{Ni}(p\text{-phda})_6(\text{NCSe})_2$ . The infrared spectrum suggests that both free and coordinated amino groups are present. These experimental data suggest that  $\text{Ni}(p\text{-phda})_6(\text{NCSe})_2$  may have a chelate structure of the type  $\text{Ni}(p\text{-phda})_4(\text{NCSe})_2$ . 2  $p\text{-phda}$ , similar to other Ni(II) compounds with pyridine, aniline or  $p$ -substituted anilines [14].

With the aid of IR spectra and magnetic properties we proved that the complex pseudohalides of Co(II), Ni(II), Cu(II) with  $m$ - and  $p$ -phda are monomeric compounds, with the cyanate and selenocyanate groups bonded in trans position, via the nitrogen atom, respectively selenium (I, V, VIII, XII, XIII, XIV) or with the anion and amine acting as bridges (II, IV, VI, VII, IX). In compounds X and XI the amine acts as bridge and the selenocyanate occurs both as bridging and terminal groups, bonded via selenium. In the compound III the amine acts as a bridge and the terminal anion is bonded through selenium.

(Received November 21, 1973)

#### REFERENCES

1. A. Gutbier, Z. anorg. allgem. Chem., **47**, 23 (1905).
2. W. Hieber and K. Ries, Z. anorg. allgem. Chem., **180**, 105 (1929).
3. R. Lematescu, Ann. scient. Univ. Iassy, **18**, 404 (1933).
4. M. Papafil, Ann. scient. Univ. Iassy, **20**, 139 (1934).
5. I. A. Fedorov and T. A. Balakaeva, Zhur. neorg. Khim., **2**, 790 (1957).
6. I. A. Fedorov and M. Zaitsev, Zhur. neorg. Khim., **2**, 1812 (1957).
7. S. Prasad and V. Krishnan, J. Indian Chem. Soc., **35**, 352 (1958); Chem. Abstr., **53**, 2920i (1959).
8. M. S. Barvinok and I. S. Bukhareva, Zhur. neorg. Khim., **10**, 861 (1965).
9. E. J. Duff, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 861 (1968); **30**, 1257 (1968).
10. A. V. Savitski and L. M. Kuznetsov Zhur. neorg. Khim., **15**, 3011 (1970).
11. E. M. Belousova and I. I. Seifulina, Zhur. neorg. Khim., **16**, 151 (1971).
12. I. S. Maslennikova, Zhur. fiz. Khim., **45**, 1796 (1971).
13. W. Muthmann and E. Schröder, Ber. dtsh. Chem. Ges., **33**, 1765 (1900).
14. A. V. Butcher, D. J. Phillips and J. P. Redfern, J. Chem. Soc., A **1971**, (1640).
15. R. Micu-Semeniuc and C. Gh. Macarovici, Rev. Roumaine Chim., **17**, 981 (1972).

16. E. K. Barefield, D. H. Busch and S. M. Nelson, *Quart. Rev.*, **22**, 457 (1968).
17. A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **4**, 763, (1965).
18. N. S. Gill and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3997.
19. N. B. Figgis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 13; **1959**, 338.
20. M. Geloh, P. N. Quested and R. C. Slade, *J. Chem. Soc.*, **A 1971**, 3741.
21. F. A. Cotton and M. Goodgame, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1777 (1961).
22. B. J. Hathaway and Billing, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 143 (1970).
23. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, **1**, 565 (1962).
24. Iu. Ia. Kharitonov and G. V. Tsintsadze, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1191 (1965).
25. J. Nelson and S. M. Nelson, *J. Chem. Soc.*, **A 1969**, 1957.
26. A. Iu. Tsivadze, G. V. Tsintsadze, Iu. Ia. Kharitonov, A. M. Golub and A. M. Mamulashvili, *Zhur. neorg. Khim.*, **15**, 1818 (1970).
27. Iu. Ia. Kharitonov and V. V. Skopenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1803 (1965).
28. A. Turco, C. Pecile and M. Nocolini, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3008.
29. A. Sabatini and I. Bertini, *Inorg. Chem.*, **4**, 959 (1965).
30. P. C. H. Mitchel and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1012.
31. M. Kobayashi and J. Fujita, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1354 (1955).
32. M. E. Baldwin *Spectrochim. Acta*, **18**, 1455 (1962).

CIANAȚI ȘI SELENOCIANAȚI COMPLECȘI DE Co(II), Ni(II), Cu(II) CU  
m-ȘI p-FENILENDIAMINE

(Rezumat)

Se comunică sinteza și structura cianaților și selenocianaților complecși de Co(II), Ni(II), Cu(II) cu m- și p-fenilendiamine (m-, p-phda). Au fost obținuți compuși de tipul  $NiL_n(NCX)_2$  unde  $L = m\text{-phda}$  ( $n = 1; 2; 4$ ),  $L = p\text{-phda}$  ( $n = 1; 2; 3; 6$ ) cind  $X = Se$  și  $L = p\text{-phda}$  ( $n = 2$ ) cind  $X = O$ ;  $CoL_n(NCX)_2$  unde  $L = m\text{-, p-phda}$  ( $n = 1; 2$ ) pentru  $X = Se$ , iar  $n = 1$  pentru  $X = O$ ;  $CuL_2(NCO)_2$  unde  $L = m\text{-, p-phda}$ . S-au studiat proprietățile magnetice (susceptibilități magnetice și R.E.S.) și s-au înregistrat spectrele IR ale compuşilor sintetizați. Compușii sînt cu spin înalt avînd momente magnetice caracteristice pentru un ion central hexacoordinat sau/și tetracoordinat. Unii compuși sînt monomeri, alții polimeri; liganzii, atît cei organici ca și cei anorganici sînt monodentați sau/și bidentați formînd punți între doi ioni metalici.

КОМПЛЕКСНЫЕ ЦИАНАТЫ И СЕЛЕНОЦИАНАТЫ Co (II), Ni(II), Cu(II)  
С m- И p-ФЕНИЛЕНДИАМИНАМИ

(Резюме)

Приведены результаты исследования синтеза и структуры комплексных цианатов и селеноцианатов Co (II), Ni(II), Cu(II) с m- и p-фенилендиаминами (m-, p-phda). Получены соединения типа  $NiL_n(NCX)_2$  где  $L = m\text{-phda}$  ( $n = 1; 2; 4$ ),  $L = p\text{-phda}$  ( $n = 1; 2; 3; 6$ ), когда  $X = Se$  и  $L = p\text{-phda}$  ( $n = 2$ ) когда  $X = O$ ;  $CoL_n(NCX)_2$  где  $L = m\text{-, p-phda}$  ( $n = 1; 2$ ) для  $X = Se$ , а  $n = 1$  для  $X = O$ ;  $CuL_2(NCO)_2$  где  $L = m\text{-, p-phda}$ . Авторы изучали магнитные свойства (магнитные восприимчивости и ЭПР) и зарегистрировали ИК спектры синтезированных соединений. Соединения имеют высокий спин и характерные магнитные моменты для центрального гексакоординированного или/и тетракоординированного иона. Одни соединения являются мономерами, другие — полимерами; лиганды — как органические, так и неорганические — являются монодентатными или/и бидентатными и образуют мостики между двумя металлическими ионами.

## PROBLEME ALE NOMENCLATURII STEREOCHIMICE

SORIN MAGER

1. **Introducere.** Perfecționarea într-un ritm deosebit de accelerat a noilor metode fizico-chimice de investigare a structurii compușilor organici a contribuit într-un mod substanțial și la dezvoltarea vertiginoasă a stereochemiei moderne. Datorită în bună parte lucrărilor lui O d d H a s s e l și D e r e k B a r t o n, care au pus bazele analizei conformaționale, a fost posibilă trecerea atât de rapidă de la formulele bidimensionale ale chimiei organice clasice la cele tridimensionale utilizate cu atâta succes de chimia modernă și de la interpretarea evasi-empirică a reactivității compușilor organici la interpretarea rațională a reactivității acestora.

Printre realizările de vîrf din ultimii 20—25 de ani în domeniul stereochemiei se numără stabilirea configurației absolute, determinarea configurațiilor unui mare număr de produși naturali, confirmate prin sinteze stereoselective, sinteza unor compuși macromoleculari cu o structură sterică regulată, studiile conformaționale în clasa biopolimerilor cu implicații deosebite în domeniul biochimiei și biologiei moleculare, etc.

Evoluția rapidă în domeniul stereochemiei a dus la dezvoltarea unui vocabular specializat și a unor definiții specifice, la revizuirea și unificarea nomenclaturii și la unele modificări în terminologia stereochemică și în clasificarea tipurilor de stereoizomerie.

Ca urmare, se face simțită nevoia prezentării celor mai importante aspecte legate de utilizarea termenilor comuni limbajului stereochemic și de felul în care aceștia pot fi încorporați în denumirile raționale ale compușilor chimici individuali.

2. **Tipuri de stereoizomerie** (clasificarea stereoizomerilor) *Stereoizomerii* sînt izomerii care diferă între ei doar prin aranjamentul atomilor lor în spațiu.

*Configurația* unei molecule cu constituție definită este aranjamentul atomilor săi în spațiu (în raport cu un centru de referință sau cu o unitate structurală considerată rigidă) fără a ține cont de aranjamentele care diferă ca urmare a unei rotații în jurul uneia sau mai multor legături simple. Moleculele ce diferă prin configurație sînt *izomeri configuraționali*.

*Conformațiile* unei molecule cu o configurație definită sînt diversele aranjamente ale atomilor săi în spațiu ca rezultat al rotației mai mult sau mai puțin libere în jurul legăturilor simple. Moleculele care diferă prin conformație sînt *izomeri conformaționali*. Referitor la problema definiției noțiunilor de configurație și conformație, noi amănunte și completări sînt aduse în continuarea textului.

Una dintre cele mai importante modificări din cadrul noțiunilor legate de stereoisomerie o reprezintă noua clasificare a stereoisomerilor în două mari clase: *enantiomeri* (antipozii optici) și *diastereoizomeri*. Dacă în ceea ce privește conținutul noțiunii de enantiomer nu apare nici un fel de modificare, fiind vorba de cunoscuta stereoisomerie caracteristică moleculelor care sînt una față de alta imagini de oglindire, în schimb noțiunea de diastereoizomer are un conținut mult mai larg decît cel atribuit de stereochemia clasică, incluzînd toți stereoisomerii care nu sînt enantiomeri [1].

Diastereoizomerii diferă între ei prin valorile distanțelor interatomice dintre atomii nelegați direct, fiind de fapt „*izomeri de distanță*”. Ca urmare a acestei noi definiții, în cadrul diastereoizomeriei se încadrează atît *izomeria cis-trans* (la combinațiile cu dublă legătură C=C, C=N, N=N, și la cele ce conțin în moleculă cicloalcani), cît și *izomeria conformațională* și *izomeria substanțelor cu două sau mai multe centre de asimetrie*. (Vechea semnificație a noțiunii de diastereoizomerie includea doar acest ultim caz).

Caracteristica tuturor diastereoizomerilor este aceea că ei diferă unul de altul prin proprietăți ca punctul de topire și fierbere, indicele de refracție, spectrele IR și RMN, etc. pe cînd la enantiomeri toate aceste proprietăți sînt identice; aceștia din urmă diferă doar în ceea ce privește sensul rotației planului luminii polarizate. Diferențierea dintre enantiomeri și diastereoizomeri devine astfel extrem de clară în contrast cu cea veche dintre „*izomeri optici*” și „*izomeri geometrici*”. În cazul hidrocarburilor aliciclice substituie, de exemplu, noțiunea de izomer optic și izomer geometric se suprapune (*cis* și *trans* 3-metilciclohexanolul de exemplu, sînt în același timp izomeri geometrici și optici, dar după noua interpretare ei sînt clar diastereoizomeri și nu enantiomeri).

**3. Enantiometria** (izomeria optică, de oglindire). O importantă schimbare de concepție și de terminologie în ceea ce privește problema activității optice o constituie legarea fenomenului de activitate optică cu noțiunea de *chiralitate* și nu în mod obligatoriu cu cea de asimetrie. S-a arătat într-adevăr că asimetria nu este o condiție necesară pentru existența activității optice într-o moleculă. Noțiunea de asimetrie implică absența oricărui element de simetrie, ca: centru de simetrie, plan de simetrie, axă de simetrie. Molecula acidului (+) — tartric de exemplu, deși conține o axă de simetrie de ordinul doi ( $C_2$ ) și deci nu este asimetrică, prezintă activitate optică. S-a propus de aceea inițial utilizarea termenului de „*disimetrie*” pentru desemnarea absenței unui plan de simetrie care duce de fapt la apariția activității optice. Ulterior însă C a h n, I n g o l d și P r e l o g au introdus în nomenclatura stereochemică termenul de *chiralitate* [2, 3, 4] definit ca proprietatea de neidentitate a unui obiect cu imaginea sa în oglindă.

O moleculă într-o configurație sau conformație dată este *chirală* când nu este identică cu imaginea sa în oglindă. Toate moleculele asimetrice sînt chirale, dar nu toate moleculele chirale sînt asimetrice. Condiția pentru apariția activității optice este deci chiralitatea și nu asimetria. Chiralitatea unei molecule poate fi apreciată doar dacă se face referire la structuri considerate (cel puțin temporar) rigide. De exemplu, molecula etanului este configurațional achirală, deși multe din configurațiile sale ca de ex. (a) sînt chirale (Fig. 1). Configurația unei molecule mobile este chirală

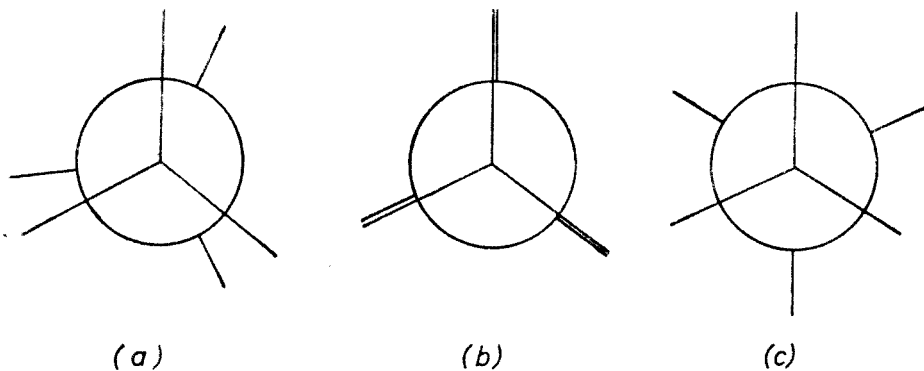
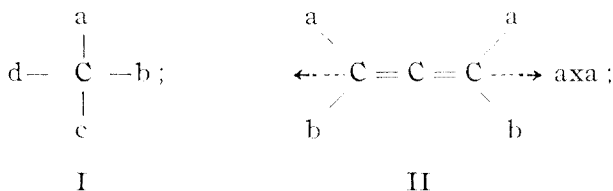


Fig. 1. Conformații chirale (a) și achirale (b, c) ale etanului.

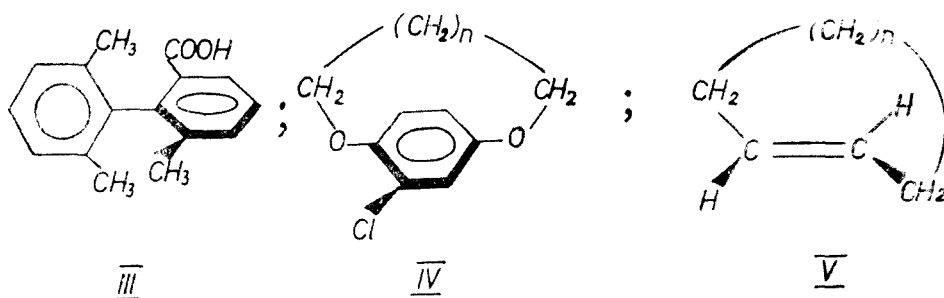
numai în cazul în care toate conformațiile posibile sînt chirale, or, în cazul etanului, conformațiile (b) și (c) sînt achirale.

Ca urmare a introducerii noțiunii de chiralitate vechile denumiri de „centru asimetric” sau „atom asimetric” trebuie înlocuite prin denumirea de „centru chiral” sau „centru de chiralitate”.

În cazul diverselor tipuri de substanțe organice chirale există trei feluri de elemente de chiralitate: *centru chiral*, cel mai uzual, întâlnit în cazul substanțelor de tipul (I), *axă chirală* în cazul

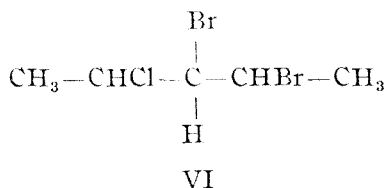


substanțelor de genul alenelor (II) sau biarilderivaților substituiți (III) și *plan chiral* constituit din ciclul benzenic și atomii de clor și oxigen în compusul chiral (IV) sau de atomii coplanari, implicați în duble legături, ai cicloalchenei (V).



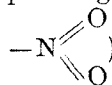
Diferențierea enantiomerilor, prin specificarea configurației elementului de chiralitate (centru, axă, plan), se realizează prin utilizarea prefixelor *R* și *S* conform convenției universale a lui Cahn, Ingold și Prelog [5, 6] pentru specificarea chiralității (introdusă în 1951 și completată în 1956 și 1966). Prefixele *R* și *S* se utilizează în cazul compușilor a căror configurație absolută este cunoscută, iar pentru compuși cărora li se cunoaște doar configurația relativă se utilizează prefixele *R\** și *S\**. Sistemul de nomenclatură *R* și *S* este utilizat și pentru specificarea configurației diastereoizomerilor care conțin în moleculă două sau mai multe centre de chiralitate.

Regula lui Cahn, Ingold și Prelog, stabilește o ordine de succesiune (regula standard de succesiune) a liganzilor atașați la elementul de chiralitate, care atribuie prioritate liganzilor după numărul de ordine *Z* al elementului legat direct de centrul de chiralitate. După stabilirea priorității liganzilor modelul este privit dinspre partea opusă ligandului de ultim rang și dacă ordinea succesiunii celorlalți liganzi corespunde sensului acelor ceasornicului configurația este desemnată prin simbolul *R* (rectus); dacă succesiunea este inversă sensului acelor ceasornicului configurația se notează cu *S* (sinister). În cazul în care atomii atașați direct de centrul de chiralitate sînt identici, pentru stabilirea priorității se ține cont de substituenții legați de atomii identici. Pentru a stabili de exemplu prioritatea liganzilor în molecula VI se aranjează atomii atașați de cei doi atomi

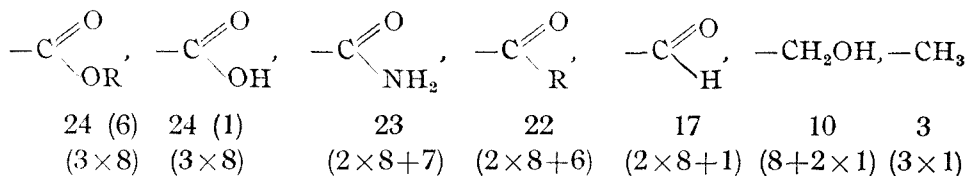
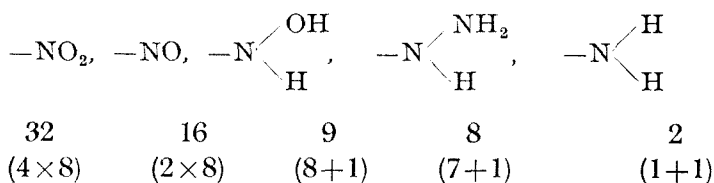
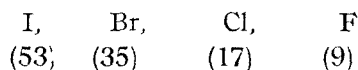


de carbon în discuție în ordinea priorității —C(Br, C, H) și —C(Cl, C, H) și se atribuie prioritate grupării —CBrCH. În mod similar se poate decide în cazuri ca —C(Cl, O, H) și —C(Cl, H, H) sau —C(Cl, O, C) și —C(Cl, O, H).

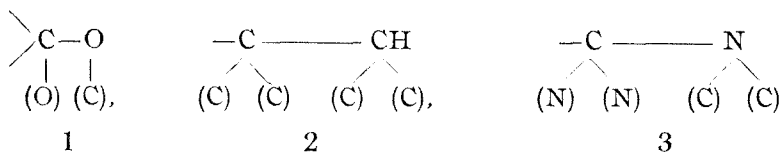
În cazul legăturilor multiple atomul legat de C se ia în calcul proporțional cu multiplicitatea legăturii. Pentru gruparea  $-\text{NO}_2$ , de exemplu, se va calcula de patru ori numărul de ordine al O deci  $4 \times 8 = 32$  pe cînd pentru gruparea  $-\text{NO}$  doar  $2 \times 8 = 16$ . (Se utilizează formulele clasice



). Din exemplele de mai jos, care stabilesc prioritățile diversilor atomi sau grupe de atomi, aplicarea regulii standard de succesiune\* se poate înțelege cu ușurință:



În legătură cu regula de succesiune (regula secvenței) se cere menționată o modificare adusă în 1966 cu privire la legăturile multiple. Pentru grupările  $\text{>C=O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  și  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , de exemplu, se folosesc reprezentările „*duplicative*” 1, 2 și 3 în care (O), (C) și (N)

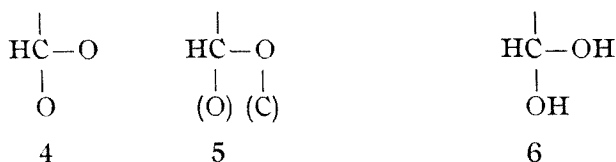


reprezintă duplicarea atomilor cu atomul corespunzător de la celălalt capăt al legăturii multiple. Modificarea este importantă pentru că duce, de exemplu, la schimbarea ordinei de prioritate în cazul unei aldehide, com-

\*Trebuie remarcat faptul că se acordă întotdeauna prioritate grupărilor care au legate de atomul în discuție un atom cu prioritate mai mare, indiferent de faptul că totalizarea valorilor Z pentru toți atomii legați de atomul în cauză ar duce eventual la o cifră mai mare. Gruparea  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , de exemplu, are prioritate față de gruparea  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  în ciuda faptului că în primul caz totalizarea ar duce la valoarea  $10(8+1+1)$ , iar în al doilea caz la valoarea  $18(3 \times 6)$ .



parativ cu aldehida hidratată corespunzătoare. După procedeul vechi (1956) gruparea —CHO se reprezenta sub forma 4 pe cînd după procedeul nou („duplicativ”, 1966) sub forma 5, astfel că după acesta din urmă



gruparea aldehydică are prioritate asupra aldehydei hidratate (6).

Cunoscînd criteriile de stabilire a priorității liganzilor și luînd ca exemplu cei doi enantiomeri (antipozi optici), aldehida D-glicerică (VII) și aldehida L-glicerică (VIII), nomenclatura celor doi enantiomeri după sistemul R—S va fi cea reprezentată în fig. 2.

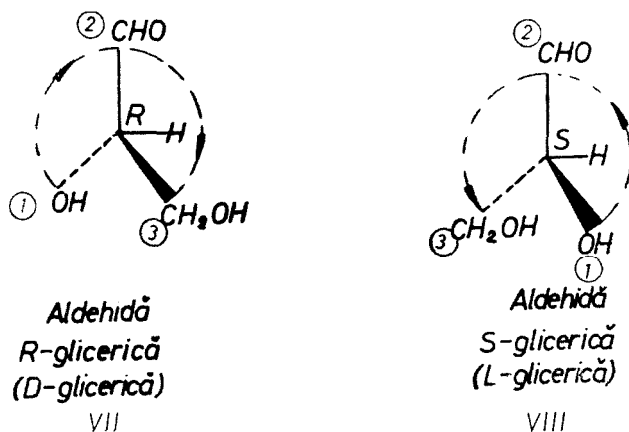


Fig. 2. Configurațiile aldehydei R-glicerice (VII) și S-glicerice (VIII).

Analizînd în mod similar configurația fiecărui din cele patru centre de chiralitate din molecula D-glucozei, de exemplu, se poate stabili cu ajutorul reprezentărilor IX, a, b, c, d din fig. 3 nomenclatura rațională 2(R), 3(S), 4(R), 5(R), 6 pentahidroxihexanal în care este precizată configurația fiecărui centru chiral (atom „asimetric”) din moleculă.

Stabilirea configurațiilor se poate realiza și mai simplu utilizînd proiecțiile Fischer în locul formulelor perspective sau a modelelor. Dacă în formula Fischer atomul cu cea mai joasă prioritate (în majoritatea cazurilor H) nu este plasat în partea de jos a moleculei, se schimbă poziția lui cu a atomului din partea de jos a moleculei și se ține cont de faptul că orice modificare a două grupări între ele aduce cu sine inversia configurației absolute. Pentru cazul aldehydei D-glicerice, de exemplu, făcîndu-se sub-

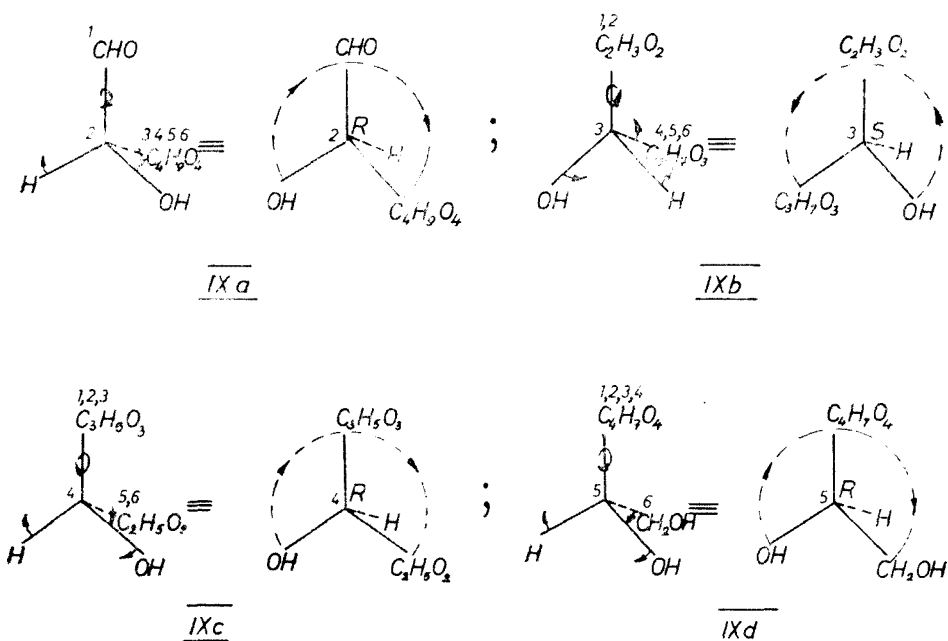
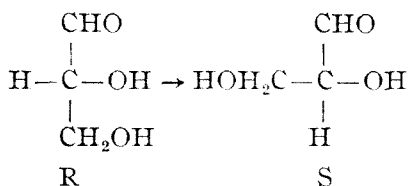


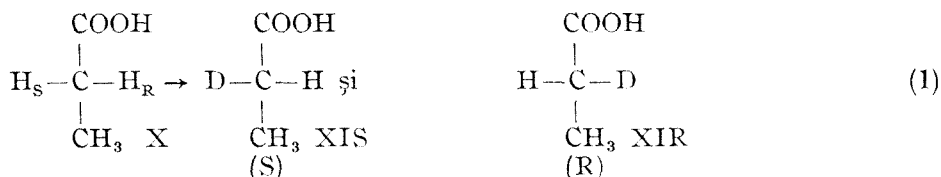
Fig. 3. Deducerea configurației absolute a D-glucozei după sistemul R-S.

stituirea  $\text{CH}_2\text{OH}$  cu H s-a ajuns la o configurație S; se atribuie deci aldehidei D-glicerice configurația inversă, adică R.

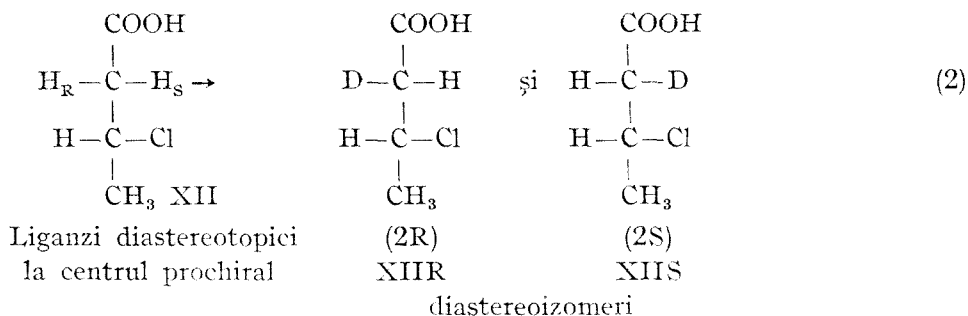


Pe lângă noțiunea de chiralitate cu semnificația deja cunoscută, nomenclatura stereochemică face uz și de termenul de *prochiralitate* care se atribuie unui centru de tipul C aabc care posedă doi liganzi diferiți și o pereche de liganzi identici. Dacă această pereche de liganzi identici dau naștere prin substituția lor separată cu o altă grupare la o pereche de enantiomeri, liganzii poartă numele de *enantiotopici* [7], iar dacă această operațiune duce la o pereche de diastereoizomeri, liganzii se numesc *diastereotopici*. În ambele cazuri centrul prochiral devine centru chiral.

În compușii X și XII atomii de hidrogen ai grupărilor metilen se leagă la un centru prochiral.



Liganzi enantiotopici  
la centrul prochiral enantiomeri

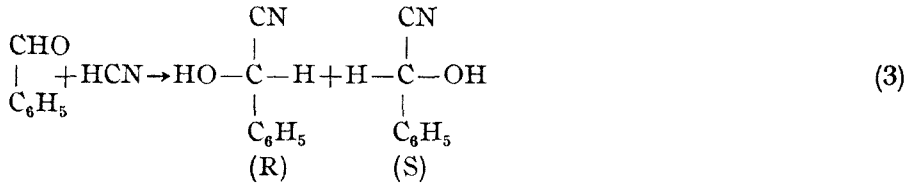


În primul caz (1) prin înlocuirea pe rînd cu un atom de deuteriu se obține o pereche de antipozii astfel că cei doi hidrogeni sînt enantiotopici pe cînd în al doilea caz (2), obținîndu-se diastereoizomeri, hidrogenii sînt diastereotopici. Dacă substituirea unui ligand de la centrul prochiral are ca rezultat apariția unei chiralități R, acel ligand este denumit ligand „*pro-R*” și este notat  $H_R$  (sau în cazul general  $L_R$ ); în cazul în care se ajunge la chiralitate S ligandul se numește „*pro-S*” și se notează  $H_S(L_S)$ .

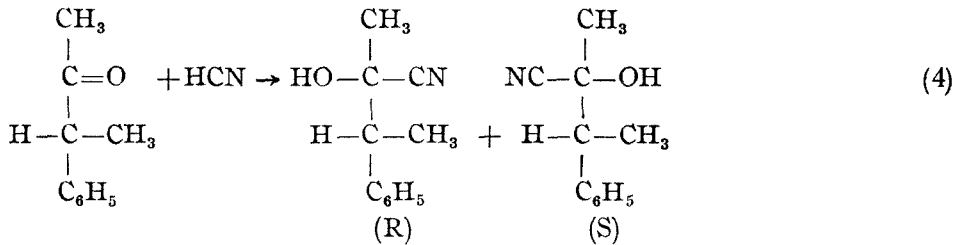
Liganzii enantiotopici și diastereotopici se numesc în general „heterotopici” (sau stereotopici)\*, Cazul atomilor de hidrogen diastereotopici prezintă importanță în spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, deoarece ei pot fi adesea deosebiți unul de altul prin deplasările lor chimice deosebite (cei enantiotopici nu pot fi diferențiați). Problema prezintă importanță și în reacțiile biochimice, deoarece enzimele care pot fi considerate ca reactivi chirali pot face diferențieri atît între grupările enantiotopice, cît și între cele diastereotopice din molecula substratului [8].

Nomenclatura utilizată în cazul liganzilor atașați la un centru chiral se aplică și pentru fețele unei duble legături care sînt și ele heterotopice (enantiotopice sau diastereotopice). Cele două fețe ale benzaldehidei sînt de exemplu enantiotopice pentru că adiția acidului cianhidric duce la obținerea a doi enantiomeri (3).

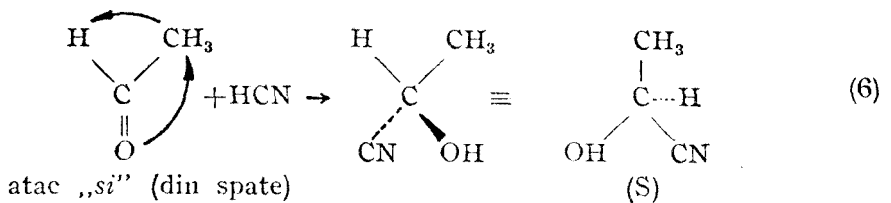
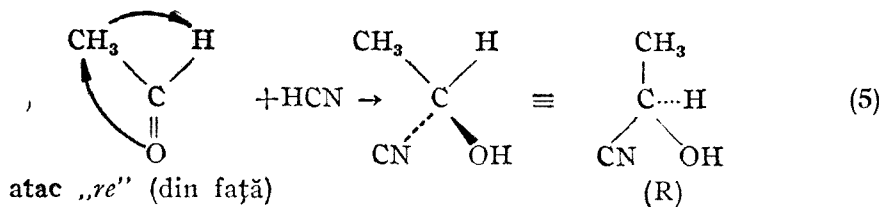
\*Dacă liganzi identici prin înlocuire separată dau naștere unor compuși identici, liganzii se numesc „homotopici”, de exemplu, înlocuirea separată a atomilor de H din  $\text{CH}_2\text{Cl}$  cu brom dă un singur produs,  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ , deci cei trei atomi de H sînt homotopici.



Cele două fețe ale grupării carbonil din  $\alpha$ -fenil butanonă sînt în schimb diastereotopice, pentru că dau naștere la doi diastereoizomeri (4):

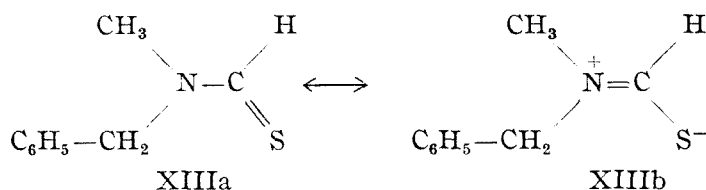


Pentru diferențierea fețelor heterotopice se folosește regula secvenței lui Cahn-Ingold-Prelog în două dimensiuni (în plan) [9]. Dacă liganzii în ordinea secvenței au un aranjament în sensul acelor ceasornicului, fața este denumită „re” (tot de la *rectus*) în cazul opus „si” (sinister), așa cum se observă în cazul concret al benzaldehidei care poate fi atacată de reactiv (5), (6) fie din față (fața „re”) fie din spate (fața „si”)



**4. Izomeria cis-trans.** Izomeria *cis-trans* (denumită în stereochemia clasică izomerie geometrică) reprezintă un aspect particular al diastereoizomeriei, care se referă atât la cazul substanțelor cu dublă legătură C=C, C=N și N=N, cât și la cazul derivaților substituiți ai hidrocarburilor ciclice saturate. Nomenclatura *cis-trans* poate fi de asemenea utilizată în cazuri

care implică existența unei legături cu caracter parțial de dublă legătură dacă una din structurile limită prezintă o pondere suficientă pentru a impune o rigiditate apreciabilă legăturii respective. În cazul concret al N-(metil, benzil)-tioformamidei, de exemplu, reprezentată prin structurile limită XIIIa și XIIIb a fost posibilă separarea izomerului „*trans*”, mai stabil, în stare pură, și a izomerului „*cis*” în proporție de 75%.



Referitor la utilizarea termenilor *cis* și *trans*, trebuie menționat faptul că aceștia pot fi utilizați și pentru denumirea unor izomeri conformaționali existenți ca urmare a rotației mai mult sau mai puțin limitate în jurul legăturilor simple. În acest caz se utilizează însă denumirile de „*s-cis*” și „*s-trans*”, ca în cazul conformerilor butadienei reprezentați prin formulele XIVa și XIVb, pentru a evidenția faptul că e vorba de o rotație în jurul unei legături simple (s).



În legătură cu cele două exemple prezentate mai sus se cer aduse unele completări în ceea ce privește însăși noțiunea de configurație și conformație.

În accepțiunea obișnuită a definițiilor celor două noțiuni, se consideră configurații acele aranjamente ale atomilor care pentru a fi transformate una în alta necesită *ruperea și reformarea* legăturilor iar conformații, acelea care pot fi interconvertite doar prin *rotații* în jurul legăturilor simple. Acest punct de vedere aduce cu sine asocierea unor substanțiale energii de activare pentru trecerea de la o configurație la alta, (de ex. aproximativ 60 kcal/mol pentru ruperea unei duble legături) care în consecință vor fi separabile. Interconversiunea diferitelor conformații necesită o energie considerabil mai mică (abia aproximativ 3 kcal/mol pentru rotația în jurul legăturii C—C din molecula etanului, de ex.) și diverșii conformeri vor fi în marea majoritate a cazurilor neseparabili.

Diferențieri nete pe baza criteriilor energetice sînt însă practic imposibil de realizat, deoarece aceasta ar necesita o separare arbitrară a unei serii de valori continue.

Cazul biarililor enantiomeri este semnificativ din acest punct de vedere. Ei pot fi considerați ca izomeri conformaționali separați prin bariere energetice suficient de mari ca cei doi enantiomeri (conformerii) să fie separabili. Dificultatea rotației în jurul legăturii 1,1' depinde de mărimea substituenților, aceasta putîndu-se efectua fie prin devierea și întinderea legăturilor, fie prin ruperea acestora dacă volumul substituenților este prea mare.

Cazul rotațiilor în jurul legăturilor cu ordin de legătură fracționar între unu și doi (amide, tioamide) incluse în cadrul izomeriei conformaționale, a ridicat din partea unora obiecțiunea că este nelogic să se excludă din cadrul izomeriei conformaționale rotirea în jurul legăturilor duble clasice, cu atît mai mult cu cît stilbenul și unii azoderivați, de exemplu, pot fi cu ușurință interconverși prin simplă iradiere.

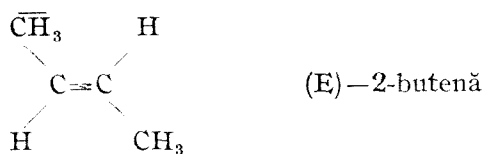
O altă interpretare a diferențierii dintre izomerii configuraționali și conformaționali consideră ca izomer configurațional orice stereoisomer separabil (după unii autori doar detectabil prin metode fizice), toate celelalte aranjamente reprezentînd izomeri conformaționali. Acest punct de vedere face însă imposibilă diferențierea configurațiilor de conformații fără a implica și precizarea condițiilor de observație și a sensibilității aparatului utilizate, ceea ce ar duce în mod evident la complicații suplimentare.

Într-o accepțiune mult mai largă a noțiunii există tendința de a considera ca și conformație o geometrie particulară a moleculei definită prin poziția în spațiu a atomilor în funcție de lungimea legăturilor, unghiurile legăturilor și unghiurile diedre.

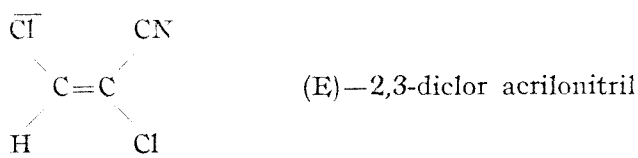
Rezultă din considerentele expuse mai sus că este dificil a stabili criterii și definiții absolute pentru diferențierea noțiunilor de configurație și conformație. În mod obișnuit, dacă nu se iau în considerare cazurile extreme de interferență, se pot utiliza pe deplin satisfăcător noțiunile de configurație și conformație în accepțiunea lor „clasică”, așa cum au fost prezentate anterior (paragraful 2).

*Nomenclatura compuşilor cu duble legături* a suferit o modificare esențială prin introducerea sistemului *E-Z* care are marele avantaj de a exclude orice ambiguitate în cazul derivaților trisubstituiți ai olefinelor și de a oferi o nomenclatură simplă și clară pentru derivații tetrasubstituiți la care vechea nomenclatură *cis-trans* nu mai era aplicabilă. Sistemul constă în stabilirea ordinei de prioritate (după Cahn, Ingold, Prelog) a celor doi substituenți de la fiecare capăt al legăturii duble și compararea substituenților cu cei de la celălalt capăt. Dacă de aceeași parte a legăturii duble se află substituenții cu prioritate, nomenclatura adoptată va fi „*seccis*”, iar în caz contrar „*sectrans*”. (prefixul „*sec*” arată că e vorba de nomenclatura stabilită pe baza regulii secvențiale). Pentru simplificare, în loc de *seccis* se utilizează litera *Z* (de la germanul *zusammen*=împreună) iar pentru *sectrans* litera *E* (de la *entgegen*=opus, împotriva).

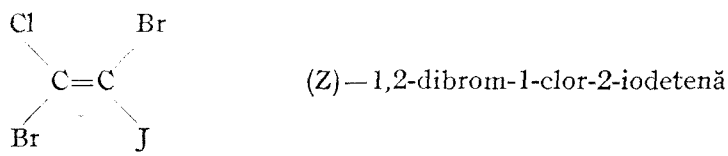
Cele câteva exemple prezentate în continuare scot în evidență eficacitatea și simplitatea sistemului



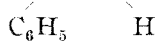
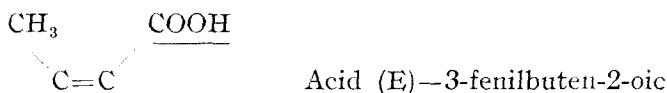
XV



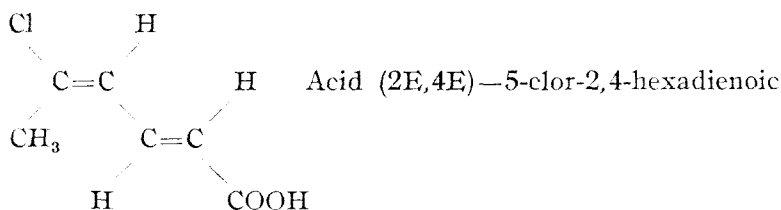
XVI



XVII



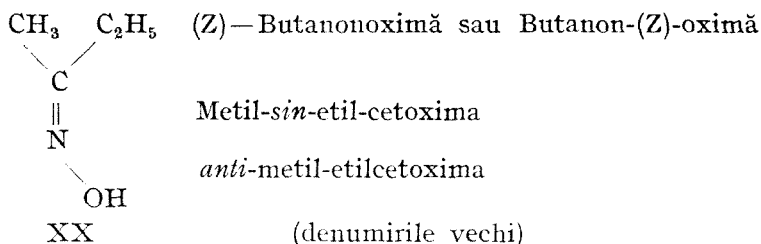
XVIII



XIX

De remarcat faptul că în noua nomenclatură Z nu corespunde întotdeauna cu *cis* din vechea nomenclatură și nici E cu *trans*. În cazul (Z)-1,2-dibrom-1-clor-2-iodetenei (XVII), de exemplu, vechea nomenclatură ar fi indicat prefixul *trans*.

Sistemul E-Z aduce și o mare simplificare în nomenclatura oximelor eliminând prefixele *sin* și *anti* care duceau la două alternative de nomenclatură după cum se observă din exemplul de mai jos :



În legătură cu utilizarea noii nomenclaturi E-Z, singura aplicabilă în toate cazurile, ar fi desigur de dorit, în principiu, aplicarea ei în exclusivitate odată cu renunțarea la vechea nomenclatură *cis-trans*. Pentru cazurile derivaților 1,2-disubstituiți ai olefinelor nomenclatura *cis-trans* rămâne însă totuși extrem de utilă.

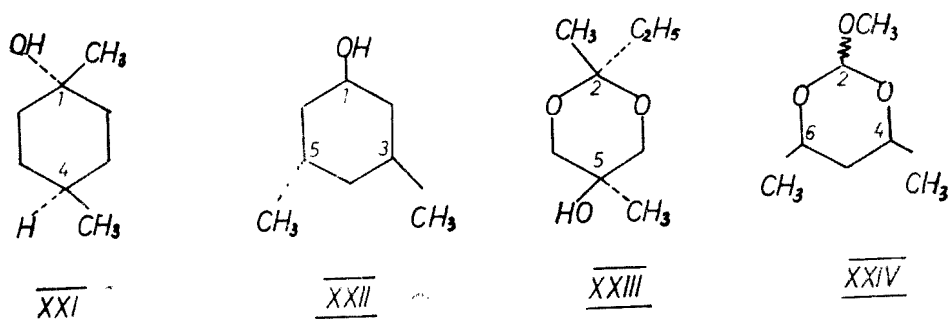
Nomenclatura cicloalkanilor substituiți utilizează clasicele prefixe *cis* și *trans* pentru a stabili poziția substituenților de o parte sau alta a ciclului care este considerat în forma sa cea mai extinsă (pentru ciclurile mai largi). În cazul compușilor optic activi poate fi utilizată și nomenclatura R—S.

În timp ce simpla nomenclatură *cis-trans* este pe deplin satisfăcătoare (neechivocă) în cazul derivaților disubstituiți, odată cu creșterea numărului grupărilor și mai ales pentru cazurile în care la același atom de carbon din ciclu se află doi substituenți, această nomenclatură trebuie completată prin introducerea grupării de referință *r* care este legată la atomul din ciclu cu cea mai joasă numerotare (sistemul Beilstein). Prefixele *cis* și *trans* pot fi notate prin prescurtările *c* și *t*.

În cazul în care ar fi posibilă o numerotare echivalentă mergând în ambele sensuri ale ciclului, se alege aceea care dă o poziție *cis* a substituentului următor.

Conform acestor principii compusul XXI se numește 1,*trans*-4-dimetilciclohexan-*r*-1-ol, iar compusul XXII *cis*-3-*trans*-5-dimetilciclohexan-*r*-1-ol. (Se observă că numerotarea s-a făcut în așa fel încât în poziția 3 substituentul să fie în *cis*). Pentru exemplul XXIII nomenclatura este *r*-2, *t*-5-dimetil-2-etil-1,3-dioxan-*c*-5-ol. Sistemul de nomenclatură poate fi utilizat fără dificultate și dacă poziția stereochemică a ligandului legat la atomul cu cel mai mic număr de ordine este necunoscută. În acest caz punctul de referință se deplasează la atomul următor (în ordinea numerotării) care poartă un substituent. Astfel denumirea compusului XXIV este 2-metoxi-*r*-4, *cis*-6-dimetil-1,3-dioxan, în care poziția grupării metoxi a rămas nespecificată.





**5. Izomeria conformațională.** Izomeria conformațională se încadrează în cazul general al diastereoizomeriei, deoarece toți izomerii conformaționali se diferențiază prin distanțele atomilor sau grupelor de atomi nelegați direct între ei. Moleculile care diferă prin conformație se numesc *izomeri conformaționali*.

Din infinitatea izomerilor conformaționali posibili, doar un număr restrâns sînt favorizați relativ din punct de vedere energetic; moleculele unui compus cu configurație determinată vor adopta aceste conformații cu stabilitate mai mare, care reprezintă *conformerii*. Se poate defini ca și conformer o moleculă într-o conformație în care atomii ei revin în mod spontan după mici deplasări (rotații în jurul legăturilor simple).

În fig. 4 sînt reprezentați, ca exemplu, doi conformeri ai butanului, XXVa și XXVb (reprezentare perspectivică și proiecție Newman).

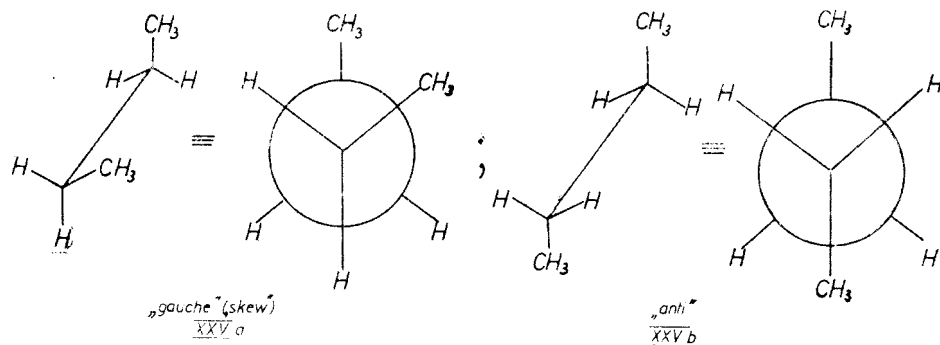


Fig. 4. Conformerii *gauche* (XXVa) și *anti* (XXVb) ai butanului.

Conformațiile unei molecule aciclice (în cadrul unei rotații complete de 360°) sînt denumite *sinperiplanar* (sp), *sinclinal* (sc), *anticlinal* (ac) și *antiperiplanar* (ap) în funcție de unghiul de torsiune (tabelul 1).

Conformațiile 1, 3 și 5 sînt *eclipsate*, iar 2, 4 și 6 sînt *intercalate*. Dintre cele trei conformații intercalate, în mod uzual conformația 4 este denumită

Tabel 1

Conformațiile unei molecule aciclice și simbolizarea lor în funcție de unghiul de torșiune  $\tau$ 

$\tau$	Conformație	Denumire	Simbol
$-30^\circ \rightarrow +30^\circ$		$\pm$ sinperiplanar (sin eclipsat)	$\pm$ sp.
$+30^\circ \rightarrow +90^\circ$		$+$ sinclinal (gauche) (sin intercalat)	$+$ sc.
$+90^\circ \rightarrow +150^\circ$		$+$ anticlinal (anti eclipsat)	$+$ ac.
$+150^\circ \rightarrow +210^\circ$ ( $-150^\circ$ )		$\pm$ antiperiplanar (anti)	$\pm$ ap.
$-150^\circ \rightarrow -90^\circ$		$-$ anticlinal (anti eclipsat)	$-$ ac.
$-90^\circ \rightarrow -30^\circ$		$-$ sinclinal (gauche) (sin intercalat)	$-$ sc.

simplicu *anti*, iar conformațiile 2 și 6 echivalente, sînt denumite „*gauche*” sau „*skew*” (vezi și fig. 4).

În cazul ciclohexanului, molecula acestuia poate adopta două forme lipsite de tensiune angulară: forma *rigidă* sau *scaun* (s) și forma *flexibilă*\* [10]. Cele două forme își justifică pe deplin denumirea, deoarece prin construirea modelelor se poate observa cu ușurință că pentru a trece de la o conformație scaun (care este rigidă) la cealaltă (echivalentă în lipsa substituenților) e nevoie să se treacă în mod forțat (cu consum de energie) peste

\*Termen utilizat în locul celui de bae; forma bae (barcă) reprezintă una din conformațiile posibile ale formei flexibile.

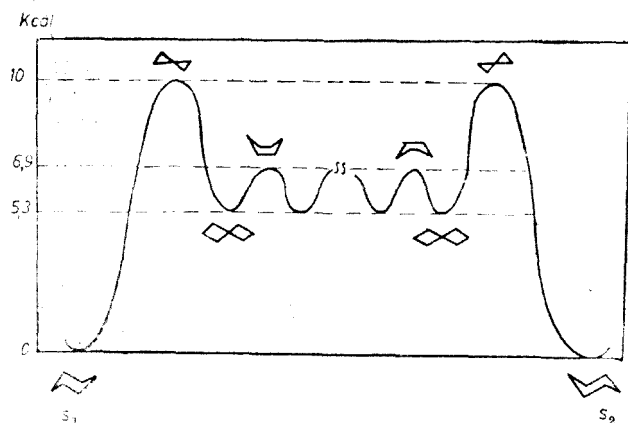


Fig. 5. Diagrama energetică a interconversiunii conformațiilor scaun ( $s_1$ ,  $s_2$ ) ale ciclohexanului.

asa numita formă *semiscaun* (ss), bogată în energie, cu patru atomi de carbon situați într-un plan. De la această formă nestabilă se ajunge apoi la forma flexibilă, mult mai stabilă (și într-adevăr flexibilă), în cadrul căreia se diferențiază conformațiile „barcă” (bae) și conformațiile „barcă (bae) torsionată” („skew boat”) sau „twist” care pot trece cu multă ușurință

una în alta, cu consum mic de energie, așa cum se vede din diagrama energetică (Fig. 5).

Conformațiile barcă torsionată (bt) sînt mai stabile ca și cele barcă (b), deoarece în primele eclipsarea celor opt atomi de hidrogen din cadrul celor patru grupări metilen care alcătuiesc babordul și tribordul „bărcii”, este atenuată. Conformațiile ciclohexanului și interconversiunea lor este reprezentată în fig. 6. Conformațiile  $s_1$  și  $s_2$ ,  $ss_1$  și  $ss_2$ , precum și  $b_1$  și  $b_2$  sînt echivalente în cazul moleculei ciclohexanului nesubstituit. (În cazul moleculei ciclohexanului cu un substituent, pot exista patru conformații barcă în care substituentul ocupă pe rînd, datorită flexibilității moleculei, pozițiile bowsprit, ecuatorial-barcă, axial-barcă și flagpole).

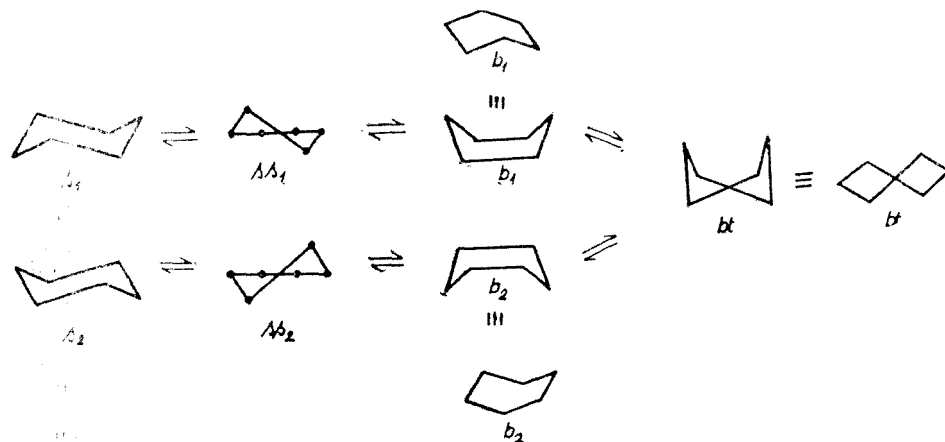


Fig. 6. Interconversiunea celor doi conformeri scaun ai ciclohexanului.

Conformația scaun (reprezentată în perspectivă și cu ajutorul proiecțiilor Newman) prezintă două tipuri de legături, *ecuatoriale*, *e*, și *axiale*, *a* (pozițiile axiale de la atomii 1, 3, 5 din ciclu sînt denumite *sin-axiale*), în timp ce conformația barcă (bae) posedă legături *ecuatorial-barcă* (eb), *axial-barcă* (ab), pe lângă cele „*flagpole*” (fp) și „*bowsprit*” (bs)\*, așa după cum se vede din fig. 7.

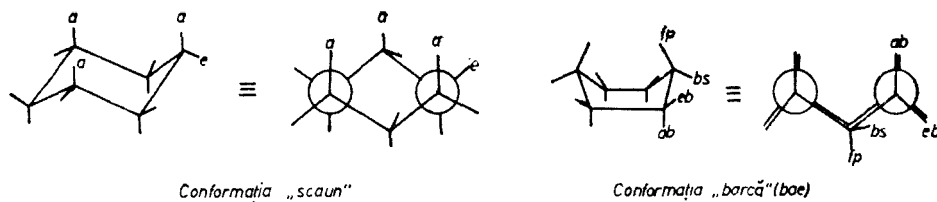


Fig. 7. Conformațiile scaun și barcă ale ciclohexanului.

Molecula ciclohexenei se poate prezenta sub forma a două conformații, *semiscaun* (a) și *semibarcă*\*\* sau *semibae* (b) dintre care prima este mai stabilă (Fig. 8). Conformația semiscaun posedă două perechi de substituenți ecuatoriali și axiali identici cu cei ai conformației scaun și două perechi de substituenți *pseudoecuatoriali* (*e'*) și *pseudoaxiali* (*a'*).

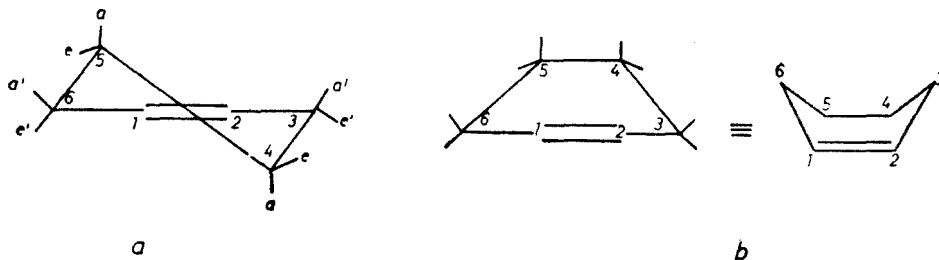


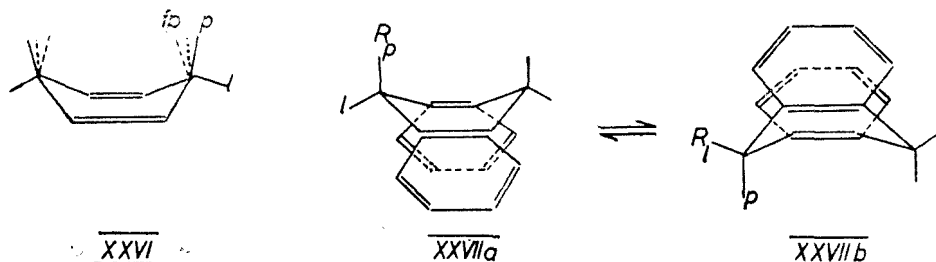
Fig. 8. Conformațiile semiscaun (a) și semibarcă (b) ale ciclohexenei.

Molecula ciclohexadienei XXVI nu poate exista decît în formă de tip semibarcă și posedă două categorii diferite de substituenți: *perpendiculari* (p) și *liniari* (l) care sînt situați vertical, respectiv orizontal, față de planul general al moleculei. (Se diferențiază de substituenții „*flagpole*” și „*bowsprit*” din conformația barcă a ciclohexanului, precum și de substi-

\*Denumirile sînt luate din vocabularul termenilor marinărești, semnificația pentru „*flagpole*” fiind catarg (pavilion), iar pentru „*bowsprit*”, bompres (vergea plasată în poziție aproape orizontală, la prora unei corăbii pentru fixarea pînzelor).

\*\*Forma semibarcă se diferențiază de cea barcă prin faptul că prima are molecula mai aplatizată, fenomen ce se accentuează și mai mult în cazul formei semibarcă a ciclohexadienei.

tuenții corespunzători din conformația semibarcă a ciclohexenei). În formula ciclohexadienei prin linii punctate este reprezentată (pentru comparație) și poziția aproximativă a legăturilor „flagpole” (fp) și „bowsprit” (bs); (pozițiile intermediare, nenotate, reprezintă orientarea aproximativă a legăturilor din ciclohexenă).



Bariera joasă de energie ce separă între ele cele două forme semibarcă face posibilă o interconversiune extrem de rapidă a celor doi conformeri. Moleculele de tipul 9,10-dihidroantracenui, de exemplu, (XXVIIa și XXVIIb), care conțin scheletul ciclohexadienei, pot să treacă cu multă ușurință dintr-o conformație în alta, imitând prin această trecere bătăile de aripi ale fluturilor. Acesta este motivul pentru care substanțele din această clasă au fost denumite compuși de „tip fluture” („butterfly”).

(Intrat în redacție la 7 iulie 1973)

#### BIBLIOGRAFIE

1. K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. A. Benjamin, Inc. New York (1965).
2. R. S. Cahn, C. K. Ingold și V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).
3. Information Bulletin Nr. 35, I.U.P.A.C. 1969; vezi și *J. org. Chem.* **35**, 2849 (1970).
4. E. L. Eliel, *J. Chem. Educ.*, **48**, 163 (1971).
5. R. S. Cahn și C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 612.
6. R. S. Cahn, C. K. Ingold și V. Prelog, *Experientia*, **12**, 81 (1956).
7. K. Mislow și M. Raban, în *Topics in Stereochemistry* vol. 1, Interscience Division, John Wiley, Inc. New York, 1967.
8. D. Arigoni și E. L. Eliel, în *Topics in Stereochemistry*, interscience Division, John Wiley Inc. New York (1969).
9. K. R. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2731 (1966).
10. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal și G. A. Morrison, *Conformational Analysis* Interscience Publisher, John Wiley, New York, London, Sydney (1965).

## ВОПРОСЫ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ

(Резюме)

Изложены наиболее значительные аспекты вопроса стереохимической номенклатуры на основе правил IUPAC для номенклатуры в органической химии (отдел E).

После классификации стереоизомеров автор уточняет следующие понятия: киральтет, прокиральтет, энантиомерия, диастереоизомерия, конфигурация, конформация. Затем приводится правило последовательности и обсуждается его применение в номенклатуре энантиомеров (R, S) и изомеров цис, транс (E, Z). В заключение рассматриваются вопросы номенклатуры в области конформационной изомерии.

## PROBLÈMES DE LA NOMENCLATURE STÉRÉOCHIMIQUE

(Résumé)

On présente les aspects les plus significatifs du problème de la nomenclature stéréochimique selon les règles IUPAC pour la nomenclature dans la chimie organique (section E).

Après la classification des stéréoisomères on précise les notions de chiralité, prochiralité, énantiométrie, diastéréoisométrie, configuration, conformation, on présente la règle de la séquence et l'on discute son application dans la nomenclature des énantiomères (R,S) et des isomères, cis, trans (E,Z). On traite ensuite les problèmes de la nomenclature dans le domaine de l'isométrie conformationnelle.



În cel de al XIX-lea an de apariție (1974) *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 XIX году издания (1974) *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 XIX-e année de publication (1974) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes :

mathématiques—mécanique (2 fascicules);  
physique (2 fascicules);  
chimie (2 fascicules);  
géologie—minéralogie (2 fascicules);  
géographie (2 fascicules);  
biologie (2 fascicules);  
philosophie;  
sociologie;  
sciences économiques (2 fascicules);  
psychologie—pédagogie;  
sciences juridiques;  
histoire (2 fascicules);  
linguistique—littérature (2 fascicules)



43870