

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1976

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU

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

COMITETUL DE REDACȚIE 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

CHEMIA

Redacția: CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 13450

SUMAR — CONTENTS — INHALT — SOMAIRE

E. CORDOȘ, C. DIMITRESCU, Interface for Direct Introduction of Chemical Data into Felix CE-33 Calculator ● Interfața pentru introducerea directă a datelor chimice în mașina de calculat Felix CE-33	3
I. HOPÂRTEAN, S. MAGER, M. IONESCU, Infrared Absorbtion Spectra of some 3-Phenyl-anthranils ● Spectrele de absorbție în infraroșu ale unor 3-fenilantranili	6
Z. ANDREI, E. CHIFU, Interfacial Tension in Benzene-Tributylphosphate/ Aqueous Alkaline-Earth Nitrate Systems ● Tensiunea interfacială în sisteme benzen-tributilfosfat/ soluție apoasă de azotat alcalino-teros	10
GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, É. DAKÓ, L. RÁDULY, Neue Anationsprodukte des Nitro-aquo-bis-dimethyl-glyoximato-kobalt (III) Nichtelektrolyts ● Noi reacții de anatație la complexul nitro-acvo-bis-dimetil-glioximato-cobalt (III)	13
I. MUREȘAN, L. ZADOR, Studiul potențiomtric al poliacizilor și monomerilor începînd de la grade de neutralizare mici (I). Poliacidul acrilic în soluții apoase ● Potentiometric Investigation of Polymeric and Monomeric Acids Beginning from Low Degrees of Neutralization (I). Polyacrylic Acid in Water	20
L. ZADOR, I. MUREȘAN, Studiul potențiomtric al poliacizilor și monomerilor începînd de la grade de neutralizare mici (II). Acidul acrilic ● Potentiometric Investigation of Polymeric and Monomeric Acids Beginning from Low Degrees of Neutralization (II). Acrylic Acid	27
I. CĂDARIU, E. GAVRILĂ, Triazine (LI). Studiul spectrelor IR al unor hidroxi- și hidroxi-amino-1,3,5-triazine ● Über Triazine (LI). Studium der IR-Spektren einiger Hydroxi- und Hydroxlamino-1,3,5-triazine	34
L. ONICIU, E. M. SUCIU, T. DOGARU, Electrozi poroși pe bază de cărbune activ pentru electroreducerea oxigenului în pile de combustie (I). Cercetări asupra stratului catalitic ● Electrodes poreuses en charbon actif utilisées pour la réduction électrochimique de l'oxygène en piles à combustibles (I). Recherches concernant la couche catalytique	39
L. ONICIU, E. M. SUCIU, I. MITRACHE, D. MIHALTE-CONSTANTIN, Electrozi poroși pe bază de cărbune activ pentru electroreducerea oxigenului în pile de combustie (II). Cercetări asupra stratului hidrofob ● Electrodes poreuses en charbon actif utilisées pour la réduction électrochimique de l'oxygène en piles à combustibles (II). Recherches concernant la couche hydrophobe.	44

- L. GHIZDAVU, Studiul schimbului izotopic între acidul decawolframodiniobiosilicic și ψ -meta-wolframatul de sodiu marcat cu W-185 ● L'étude de l'échange isotopique entre l'acide decatungstodiniobiosilicique et le ψ -metatungstate de sodium marqué avec W-185 48
- GH. MARCU, L. GHIZDAVU, E. PERȚE, Comportarea termică a decawolframodiniobiosilicatului de amoniu ● Le comportement thermique du decatungstodiniobiosilicate d'ammonium 51
- I. HAIDUC, D. C. CÖRMÖS, M. NANDREA, Determinarea potențimetrică a SO_4^{2-} prin titrare cu $Pb(NO_3)_2$ și electrod din PbSe monocristal sintetic ● Potentiometric Determination of SO_4^{2-} Ions by Titration with $Pb(NO_3)_2$ and Synthetic Single Crystal PbSe Electrode 56
- L. ONICIU, I. MITRACHE, V. A. TOPAN, Contribuții la studiul fenomenelor de umectare în câmpuri gravitaționale variabile (II) ● Contributions to the Study of Wetting Phenomena in Variable Gravitational Fields (II) 60
- M. CURTUI, GH. MARCU, M. DIACONEASA, I. HAIDUC, Solvent Extraction of Uranium (VI) with Dialkylphosphorodithioic acids (II). The Extraction of Uranium with Diisopropyl- and Bis-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic Acids in Butanol ● Extracția cu solvenți a uraniului (VI) folosind acizi dialchilfosforoditioici (II). Extracția uraniului cu acizi di-izopropil- și bis- (2-etilhexil)-fosforoditioici în butanol 63
- I. CĂDARIU, E. GAVRILĂ, Triazine (LII). Studiul spectrelor IR al unor oxime triazinice ● Über Triazine (LII). Studium der IR-Spektren einiger Triazin-oxime 68
- M. CURTUI, GH. MARCU, I. HAIDUC, Solvent Extraction of Uranium(VI) with Dialkylphosphorodithioic Acids (III). Dialkylphosphorodithioic Acids in nonmiscible Water-*n*-Butanol and Water-Benzene Solvent Extraction Systems ● Extracția cu solvenți a uraniului (VI) folosind acizi dialchilfosforoditioici (III). Acizii dialchilfosforoditioici în sistemele de extracție apă-butanol și apă-benzen 74

I n m e m o r i a m

- Academician RALUCA RIPAN** 80



INTERFACE FOR DIRECT INTRODUCTION OF CHEMICAL DATA INTO FELIX CE-33 CALCULATOR

E. CORDOȘ and CATALINA DIMITRESCU

The data provided by an instrument or device used in chemical analysis seldom are in their final form. The data are handled in a certain manner and, depending on the obtained results, the experiment is directed in a way or another. The use of a computer „in line” is motivated when a large number of data and operations must be handled. For a reduced number of data a smaller calculator is sufficient.

In a previous work [1] the possibility of automatic operation programming on a Felix CE-33 calculator has been demonstrated. This was accomplished by means of an auxiliary memory circuit. In the present paper a forward step is made by presenting a circuit for direct data introduction into the machine. In other words the calculator is „in line” with the chemical instrument.

Principle. The data in analog form, provided by a chemical analysis instrument are converted in digital form by a dual-slope analog to digital converter (fig. 1). The pulses from converter are counted by a four decade counter. Through a multiplexer the data from each decade are introduced in a decoder. The data, in a binarydecimal form are converted into Johnson code [2] which is the code used by the machine. By means of an adapter the digits are sequentially fed to the machine inputs. A four digit number is displayed on the screen. It could be handled manually or by using the programming circuit.

It could be seen from the figure 1 that the analog to digital converter, the time base and the counter form a digitvoltmeter. The logic control circuit sincronizes the digitvoltmeter with the

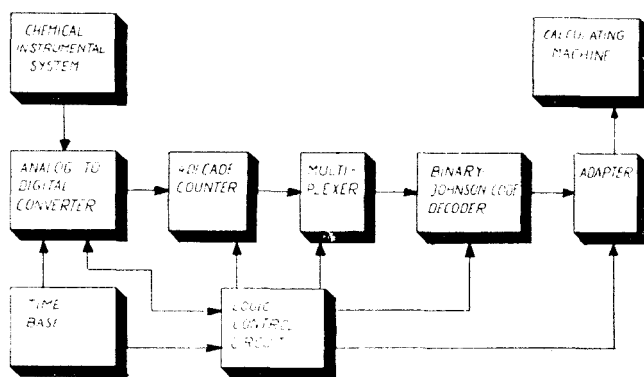


Fig. 1. Block diagram of Digital instrument-Felix CE-33 Interface.

multiplexer and binary-decimal to Johnson decoder. A dual slope A-D converter Heath EU-900-EA, a four decade counter Heath EU-800-DD and a time base Heath EU-800-KC have been used. For the rest of the circuitry each section of the bloc diagram have been wired on an independent card.

The multiplexer (fig. 2) was built from integrated circuits CDB 400 E and CDB 440 E IPRS Baneasa. The first stage of the circuit (upper side of the figure) is made from 16 two-input Nand gates. One input of each gate is connected to one of the counter outputs and the other to a decade control. A „1” at one of the decade controls makes the corresponding number to appear at the output.

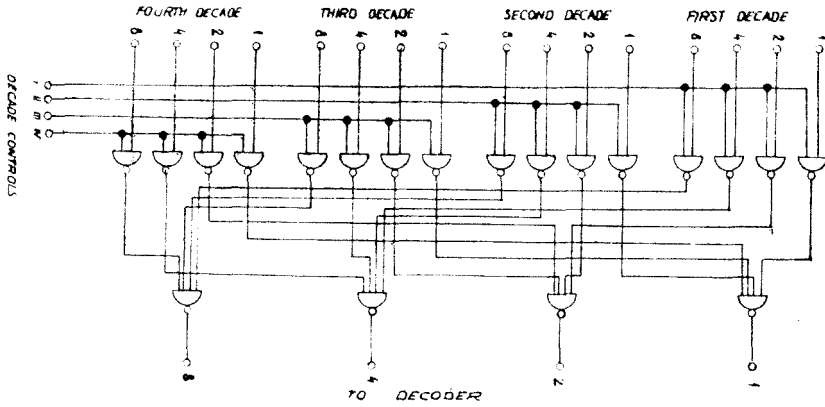


Fig. 2. Multiplexer circuit.

Binary-decimal to Johnson code decoder. The counter used in this interface is a four decade binary-decimal counter. The counter outputs cannot be directly connected to the calculator since this is designed to use the Johnson code. The correlation between the two codes is shown in table 1.

The decoding is accomplished in two stages, easy to recognize in figure 3. In the first stage the binary number is decoded in a pseudodecimal mode by gates G1 to G9. The transition to Johnson code is made by gates G10 to G16. The principle is a simple one: considering digit 4, the output of G4, which would be at „1” is connected directly to G14 and G15 and reversed to G10 and G11. In this way the outputs of gates G12 to G15 will be at „1”, as indicated in the table 1. The

Table 1

Binary-decimal code- Johnson code correlation

Number	Binary-decimal				Johnson code				
	8	4	2	1	E	D	C	B	A
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	1	0	0	0	0	1
2	0	0	1	0	0	0	0	1	1
3	0	0	1	1	0	0	1	1	1
4	0	1	0	0	0	1	1	1	1
5	0	1	0	1	1	1	1	1	1
6	0	1	1	0	1	1	1	1	0
7	0	1	1	1	1	1	1	0	0
8	1	0	0	0	1	1	0	0	0
9	1	0	0	1	1	0	0	0	0

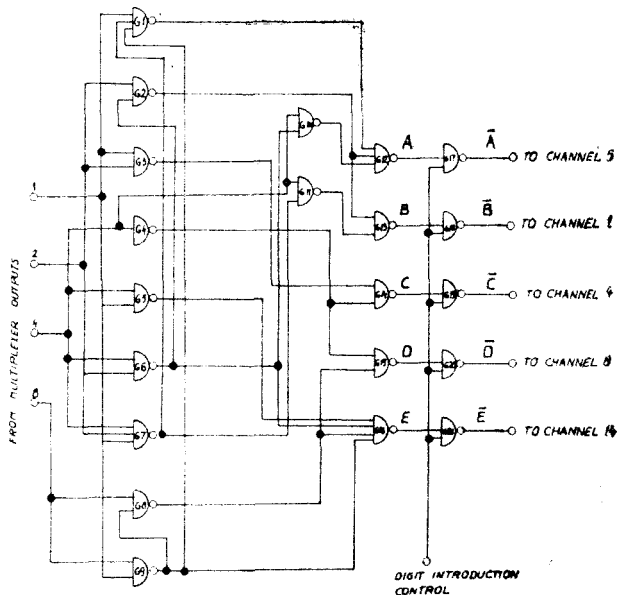


Fig. 3. Binary-decimal to Johnson code decoder circuit.

gates G17 to G21 have the role of inverters and controls. When a „1” is applied to this control then the outputs, in Johnson code, are fed into the adapters and the respective digit displayed on the calculator screen.

Control logic circuit provides pulses which activate various controls. The main part of this circuit (fig. 4) is a ring counter made from five flip-flops (FF-A to FF-E). This circuit has at „1”

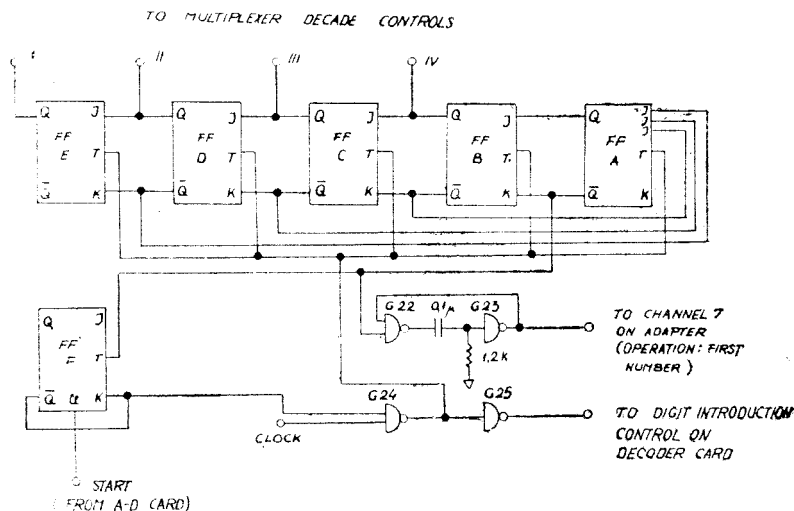


Fig. 4. Logic control circuit.

only one input at a time. The ring counter receives toggle pulses through a Nand gate (G24) which could be closed by the FF-F. At the „start” pulse, the \bar{Q} FF-F goes to „1” and G24 opens, allowing pulses to be fed to the ring counter. At each pulse a digit is introduced into machine. The digit introduction involves two stages. At the beginning one of the ring counter output goes to „1” selecting the digit by means of the multiplexer. Then during the second part of this period a short pulse is fed from gate G25 to the digit introduction control of the decoder circuit. Only then the digit is displayed on the screen.

Conclusions. The presented interface could be built from integrated circuits easily available. It allows direct data introduction into calculating machine. In this way the calculator could be used as a simple display for digit-voltmeter or as a calculating device „in line” with a chemical instrument.

(Received June 10, 1974)

REFERENCES

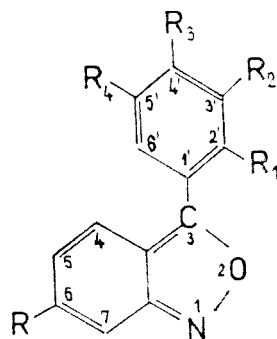
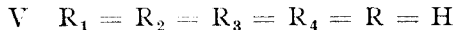
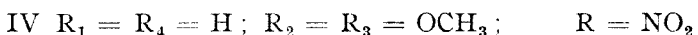
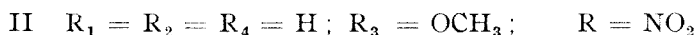
1. E. Cordos, I. Marian and I. Mureşan. Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **20**, 41 (1975).
2. H. V. Malmstadt and C. G. Enke, *Digital Electronics for Scientists*, W. A. Benjamin, New-York, 1969, p. 315.

INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF SOME 3-PHENYLANTHRANILS

IONEL HOPÂRTEAN, SORIN MAGER and MARIA IONESCU

The infrared absorption spectra of some heterocycles as isoxazole [1] and benzoxazole [2] have been amply studied but there are only few information [3-7] concerning IR data about 3-phenylanthranils (benzisoxazoles).

In order to bring more information and to facilitate the interpretation of some spectral data of 3-phenylanthranils I-IV, the IR spectra of 6-nitro-3-(4'-chlorophenyl)-, 6-nitro-3-(4'-bromophenyl)-, 5-chloro-3-phenyl-, and 3-(4'-aminophenyl)-anthranils were also run and were compared with those of the substituted isoxazole [3-7].



Taking into account the spectral IR studies of some pentaheterocycles condensed with the benzenic ring, Sullivan [2] showed that the absorption bands of the studied heterocycles occurred at: 1600, 1460, 1390, 1310, 1270, 1250, 1200, 1160, 1100, 1060, 1020, 950, 890, 850, 800, and 750 cm^{-1} . Rao [8] showed that the frequencies of the stretching vibrations of the aromatic ring have been found in the spectra of the heterocyclic compounds too, in the same region 1700-1300 cm^{-1} ; but it is very difficult to differentiate the characteristic vibrations of the C=C and C=N bonds because of the possibility of the complex interaction which can occur between these vibrations.

The stretching vibrations of the nitro group in the 3-phenylanthranils I-IV are shown in table 1; they have been assigned by comparison the IR spectra of the 3-phenylanthranils with those of the corresponding reduction compounds (2,4-diaminobenzophenones) and V. The values presented in table 1 show that the ν_{NO_2} symmetrical frequency as well as the asymmetrical one, differs only slightly along with the number and the position of the substituents in the 3-phenylanthranils. The ν_{NO_2} asym. bands occur in the range 1565-1490 cm^{-1} as in the

Table 1

 ν_{NO_2} vibrations of 3-phenylanthranils I-IV

Compound	ν_{NO_2}	$\Delta\nu_{NO_2}$	ν_{NO_2}	$\Delta\nu_{NO_2}$
	asym. (cm^{-1})		sym. (cm^{-1})	
I	1565i*	0	1352i	0
II	1568i	+3	1353i	+1
III	1561i	-4	1352i	0
IV	1565i	0	1350i	-2

* i = intense; Positive values show shifts in the direction of higher frequencies and the negative one in the reverse direction.

aromatic nitro compound substituted in *para* being shifted towards the upper limit of the interval because of the electronwithdrawing character of the isoxazolic ring.

The C—H sym. and asym. stretching vibrations of the alkoxy group in the 3-phenylanthranils II—IV occur at 2988—2835 cm^{-1} , the rocking vibration (γ_r) at 1194—1139 cm^{-1} and the sym. and asym. $\text{C}_{\text{alkan}} - \text{O} - \text{C}_{\text{arom}}$ stretching vibration at 1273—1004 cm^{-1} . They are all in agreement with the values given by Briggs [8] for similar compounds and are presented in table 2.

Table 2

Alkoxy characteristic vibrations of 3-phenylanthranils (II—IV)

Compound	ν_{CH} vibrations of CH—O—Ar			ν_{CO} vibrations of C—O—C		
	ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}	γ_r cm^{-1}	γ_{as} cm^{-1}	γ_{s} cm^{-1}	
II	2988i	2857m*	1188i	1142i	1268i	1018i
III	2970m	2838m	1194m	1139m	1260m	1004i
IV	2940m 2955m	2848m	1181s 1184m	1139m	1273i	1019m
**	2976—2941	2857—2833	1192—1175	1178—1048	1271—1242	1042—1000

* *m* = medium; ** Vibrations of alkoxy groups in aromatic derivatives given by Briggs [8].

The cycle frequencies, characteristic for the 3-phenylanthranils, occur in the range 1640—1367 cm^{-1} and are presented in table 3.

Table 3

The cycle frequencies, characteristic for the 3-phenylanthranils I—V.

Compound	ν_{CC} stretching vibrations (cm^{-1})					The ring breathing modes (cm^{-1})
I	1639m	1555i	1519m	1457m	1415w*	1022w
	1609i		1509i	1442m	1399w	
II	1635i	1579i	1524i	1460i	1400m	1029m
	1608i		1508i	1440i		
III	1639m	1587i	1509i	1465m	1420m	1023m
	1619w	1552i		1440i	1384m	
IV	1638w	1585m	1519i	1474m	1413m	1028m
	1603w		1518i	1463m	1384i	
				1452i		
				1434i		
V	1640m	1590w	1528m	1460m	1403m	1008w
		1559w	1503m	1437m	1383m	
			1488w	1357w		

* *w* = weak

From the data of the table 2, one finds that in the 3-phenylanthranils the bands corresponding to the three characteristic absorption ranges of the substituted isoxazolic ring [1] are to be found at about 1600–1558, 1460–1431 and 1367 cm^{-1} (superposed with the characteristic bands of the substituted benzenic ring). One observes also the presence at 1600–1625 cm^{-1} of the characteristic aromatic ν_{CC} vibration bands, the shift of the absorption bands, towards higher frequencies, as well as the modifications of the intensity of the bands as compared with the substituted isoxazoles.

The most intense bands occur at about 1510 cm^{-1} . The ring breathing modes having variable intensity, occurs in the spectrum of 3-phenylanthranils too, at about 1028 cm^{-1} , its frequency has a similar value to that one of the ring breathing modes of the isoxazole [1] (table 3). The absorption bands (of variable intensity) of the aromatic C–H stretching vibration occur in the range 3133–3020 cm^{-1} . The number of the bands changes from two to four, depending on the position and number of substituents. The fundamental band for 3-phenylanthranil occurs at 3070 cm^{-1} , for 6-nitro-3-phenylanthranil at 3102 cm^{-1} , and for 3-phenylanthranils III și IV at 3090 cm^{-1} .

The rocking vibrations of C–H bands in the heterocyclic compounds occur in the range 1350–1000 cm^{-1} . The analytical importance of the absorption bands characteristic for the in plane bonding vibrations of the ring C–H bonds is diminished by the fact that one of them has a low intensity and by the fact that in the same range a big number of other vibrations ($\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C-O}}$, etc.) occur.

In the 900–700 cm^{-1} range a number of intense absorption bands occur, due to the out-of-plane bending vibrations of the aromatic bonds (γ_{CH}) of the benzenic rings in the 3-phenylanthranils (I–IV). These bands depend on the number and the position of the substituents in the molecule (table 4). The intro-

Table 4

 γ_{CH} vibrations of 3-phenylanthranils I–V

Compound	γ_{CH} vibrations of the benzenic rings cm^{-1}					
	monosubstituted		1,2	1,4	1,2,4	
I	715m	734i	782i	—	825i	881m
	705w	—	—	—	810w	851m
II	—	738i	982i	835i	802m	896m
	—	—	—	—	—	852m
III	—	732i	780i	832i	810i	890w
	—	—	—	—	—	845m
IV	—	752w	783i	836i	810m	883m
	—	729i	770m	—	—	853
V	705m	760i	781i	—	—	—
	693m	—	—	—	—	—
*	710–690	770–730	771–735	830–810	825–805	885–870

* γ_{CH} vibrations of the substituted benzenic ring [9].

ductions of the nitro and methoxyl group in the phenyl respectively benzoxazolic ring of the 3-phenyl-anthranilic system. It brings about the appearance in table 4 the characteristic bands in the same range as in the mono, di (1, 2; 1, 4) and trinitrosubstituted benzene. The data presented in table 4, show that the γ_{CH} vibrations in the $770\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ range, characteristic for the monosubstituted aromatic compounds, are superposed with the same vibration manner of the ortho-disubstituted rings. The two kinds of substitution can be distinguished by means of the $710\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ band, which occurs at the monosubstituted aromatic compounds. The values for the γ_{CH} vibrations are in agreement with those given in the literature [9] and may be used as analytical bands for the establishing of the type of substitution in the 3-phenylanthranilic ring. At the 3-phenylanthranils II–IV a strong absorption band occurs at about $830\text{--}836\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the para-disubstituted benzene; shifted towards the upper limit of the interval. The strong bands at $735 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ and $780 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ characteristic for the orthodisubstituted benzene occur too.

Experimental part. The 3-phenylanthranils I–IV have been prepared by the condensation of the 2,4-dinitrobenzaldehyde with benzene, anisol, dimethoxyhydroquinone and dimethoxycatechol in acidic medium, in 30–40% yields [10–13].

3-Phenylanthranil V. To a solution containing 4.5 g sodium sulfide in 20 ml methanol, 1 g of 2-nitrobenzophenone was added and the mixture was refluxed for 9 hours. The hot solution was filtered and after cooling, a yellowish crystalline precipitate was obtained. After two crystallisations in aqueous methanol the compound has the m.p. = 52° [14].

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$ (195,5) calculated: C 80.02 H 4.63 N 7.16
found: C 80.25 H 4.43 N 7.00

The IR spectra were run in KBr pellet using a UR-20 Carl Zeiss Jena spectrophotometer.

(Received August 3, 1974)

REFERENCES

1. A. R. Katritzky and A. J. Boulton, *Spectrochim. Acta*, **17**, 238 (1961).
2. D. G. Sullivan, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3278.
3. H. H. Szmant and C. M. Harmuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 962 (1959).
4. J. L. Pinkus, G. G. Woodyard and T. Cohan, *J. Org. Chem.*, **30**, 1114 (1965).
5. R. A. Abramovitch, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 8.
6. S. Iacobescu-Cilianu, D. Bellin and F. Cuiban, *Sci. Pharm. Proc.*, **1**, 233 (1966); *Chem. Abstr.*, **69**, 106687u (1968).
7. W. Graf, E. Girod, E. Schmid and W. G. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1085 (1959).
8. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales and W. C. Wildmann, *Analyt. Chem.*, **29**, 904 (1957).
9. R. D. Cross, *Introduction to practical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960, p. 59.
10. I. Tănăsescu and Z. Frenkel, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 693.
11. M. Ionescu and I. Hopârtean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **16**(1), 117 (1971).
12. M. Ionescu and I. Hopârtean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15**(1), 77 (1970).
13. M. Ionescu and I. Hopârtean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **17**(2), 69 (1972).
14. J. Meisenheimer, O. Senn and P. Zimmermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1736 (1927).

INTERFACIAL TENSION IN BENZENE-TRIBUTYLPHOSPHATE/AQUEOUS ALKALINE-EARTH NITRATE SYSTEMS

ZENO ANDREI and EMIL CHIFU

Tri-*n*-butylphosphate (TBP) is frequently used as an extracting agent for several inorganic compounds, especially for nitrates, this use being related to the formation of complexes [1].

In some previous works we studied the formation of TBP complexes with lithium nitrate [2], copper nitrate [3] and nitric acid [4] by means of liquid/liquid interfacial tension measurements. The significance of such measurements consists in the fact that, obviously, the extraction process develops through the liquid/liquid interface.

On the other hand, it was shown that the minima (generally the extrema) of surface tension [5] or interfacial tension [6] can reveal, at certain compositions of the system, complex or molecular associate formation [7].

In what the TBP interaction with calcium and strontium nitrates is concerned, Healy and McKay [8], by composition measurements in the bulk phase, find a combination ratio for TBP/Ca(NO₃)₂ equal to 3:1, but, more recently, Mikhailichenko, Klimenko and Bulgakova [9] find, for both compounds, a combination ratio equal to 2:1. By studying the interaction of TBP with the above mentioned nitrates, in monolayer at the air/water interface, Ferroni and Ficalbi [10] ascribe the value of 3:1 to the combination ratio for TBP/nitrate.

With the aim of contributing to the elucidation of this problem, we studied, in the present work, the interaction of TBP with alkaline-earth nitrates (of calcium and strontium), by means of interfacial tension measurements at the benzene/water interface in equilibrium conditions.

Experimental. The liquid/liquid interfacial tension (σ) was measured with a double-wired tensiometer [11], using a platinum ring, at $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. The accuracy of the interfacial tension measurements was of $\pm 0,05$ dyn/cm. Reagents of the appropriate purity were used: TBP p.a. „Schuchardt” — München, calcium nitrate and strontium nitrate p.a. „Reactivul” — București. As aqueous phase doubly distilled water was employed.

Results and discussion. In order to decide on the nature of the interfacial tension minima (or extrema) in the systems benzene solution of TBP/aqueous alkaline-earth nitrates, the surface activity of each participant (TBP and, respectively, calcium and strontium nitrate) to the complex formation was first studied at the benzene/water interface. The interfacial tension vs. concentration isotherms for the partial systems: benzene-TBP/water, benzene/aqueous calcium nitrate and benzene/aqueous strontium nitrate do not exhibit any minima (or extrema). At the same time, at the benzene/water interface, TBP has typical surface-active properties [3–4], while the alkaline-earth nitrates do not manifest such properties.

To plot the interfacial tension vs. concentration isotherms of the global systems benzene-TBP/aqueous alkaline-earth nitrates, measurements were performed on samples in which the TBP concentration was kept constant, 0.1 mole/l,

and the alkaline-earth nitrates concentration was increased up to the appr. 1:1 molar ratio TBP/nitrate.

In the Fig. 1 the isotherm obtained in this way for the system benzene-TBP/aqueous calcium nitrate is represented. The existence of a minimum at a TBP/nitrate molar ratio equal to 3:1 is recorded. Similar data were also obtained in the case when the aqueous phase contained strontium nitrate instead of calcium nitrate. Our results plaid, in this way, for the formation of complexes between TBP and alkaline-earth nitrates in the combination ratio of 3:1, in agreement with data of Healy and McKay [8] and Ferroni and Ficalbi [10].

Since the formation of these complexes takes place with a lowering of interfacial tension (see the minimum in Fig. 1), the given complexes are more surface-active than the reactants, TBP and the respective nitrates [12].

A more complete picture of the surface-active character of the studied complexes results from Fig. 2. Here curve 1 represents the interfacial tension vs. TBP concentration isotherm for the system benzene-TBP/water; curve 2 represents the interfacial tension isotherm for the same concentration interval as in curve 1, but in this case the system contains, in addition, in the aqueous phase the alkaline-earth nitrate, the concentration of which was established so that the molar ratio TBP/nitrate should be each time equal to 3:1 (in agreement with our data concerning the combination ratio in the complex). One finds that the experimental points for the systems benzene-TBP/aqueous calcium nitrate and benzene-TBP/aqueous strontium nitrate practically lie on the same isotherm

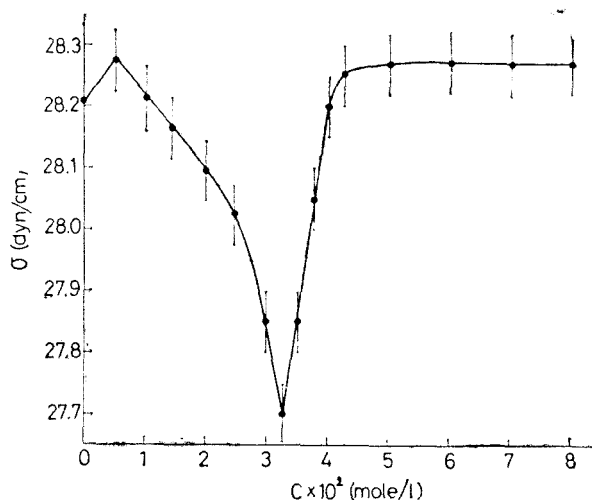


Fig. 1. Interfacial tension variation of the system 0.1 mole/l TBP in benzene/aqueous calcium nitrate as a function of the calcium nitrate concentration.

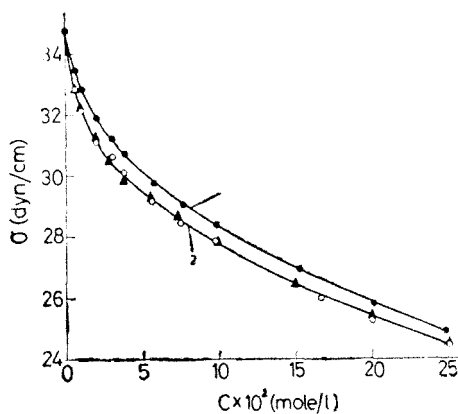


Fig. 2. Interfacial tension vs. TBP concentration isotherms for the system benzene-TBP/water (curve 1) and for the systems benzene-TBP/aqueous alkaline-earth nitrate at constant [TBP]:[nitrate] ratio equal to 3:1 (curve 2: \circ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; \blacktriangle $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$).

(curve 2), that is the surface activity of the two complexes must be approximately the same. At the same time, this isotherm (curve 2) is situated below that one of the benzene-TBP/water system (curve 1). The formation of the TBP-nitrate complexes leads, therefore, in the entire concentration domain we have studied, to the diminution of the interfacial tension of the system.

In order to estimate the surface activity of the studied complexes, the following quantity was calculated, using the data from Fig. 2:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right).$$

In the case of the benzene-TBP/water system (curve 1), which contains the more surface-active reactant (TBP), the above quantity is:

$$4 \cdot 4 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1},$$

while for the system benzene-TBP/aqueous alkaline-earth nitrate (curve 2), in which the complex TBP-nitrate exists, an almost double value is obtained:

$$8 \cdot 1 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Therefore, the TBP-alkaline-earth nitrate complexes are, obviously, more surface-active than the reactants.

In conclusion our measurements on systems made by benzene solutions of TBP and aqueous alkaline-earth nitrates (of calcium or strontium) reveal a liquid/liquid interfacial tension minimum at the molar ratio TBP/nitrate equal to 3:1. This minimum is related to the complex formation in the above mentioned combination ratio. At the benzene/water interface the given complexes are more surface-active than the reactants, in the studied concentration range.

(Received May 19, 1975)

REFERENCES

1. V. Marcus, *Chem. Rev.*, **63**, 139 (1963).
2. E. Chifu, G. Gabrielli, *Gazz. chim. Ital.*, **98**, 1213 (1968).
3. M. Tomoaia, Z. Andrei, E. Chifu, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 1547 (1973).
4. E. Chifu, Z. Andrei, M. Tomoaia, *Ann. Chim. (Ital.)*, **64**, 869 (1974).
5. E. Ferroni, G. Gabrielli, *Ann. Chim. (Ital.)*, **45**, 715 (1955); G. Gabrielli, M. Marzocchi, S. Bartolini, *Ann. Chim. (Ital.)*, **51**, 71 (1961); E. Chifu, I. Albu, M. L. Huszar, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **16** (2), 15 (1971); E. Chifu, I. Albu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **18**(1), 81 (1973).
6. H. J. Kazi, C. M. Desai, *Current Sci.*, **22**, 15 (1953); G. Gabrielli, M. Puggelli, *J. Colloid and Interface Sci.*, **33**, 484 (1970).
7. R. Defay, J. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green, London, 1966, p. 114-132.
8. T. V. Healy, H. A. C. McKay, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 633 (1956).
9. A. I. Mikhailichenko, M. A. Klimenko, V. B. Bulgakova, *Zhur. neorg. Khim.*, **16**, 2557 (1971).
10. E. Ferroni, A. Ficalbi, *Acad. Naz. Lincei*, **28**, 207 (1960).
11. G. Piccardi, *Ital. Pat.*, n. 462316 (1950-1951).
12. E. Chifu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **17**(2), 143 (1972).

NEUE ANATATIONSPRODUKTE DES NITRO-AQUO-BIS-DIMETHYL-
GLYOXIMATO-KOBALT (III) NICHTELEKTROLYTS

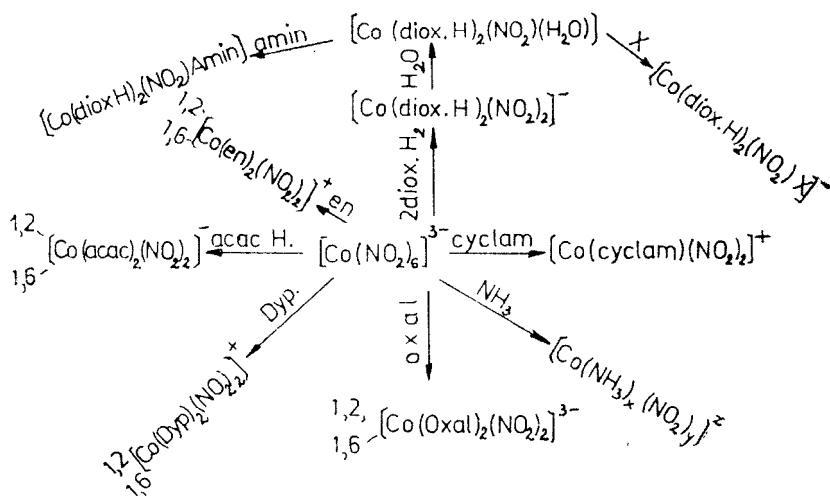
GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, ÉVA DAKÓ und LÁSZLÓ RÁDULY

Viele gemischte Nitro-komplexe des Kobalts (III) entstehen durch die klassische Luftoxydationsmethode. In diesem Falle erhält man eine Mischung verschiedener Komplexformen.

Nitro-komplexe entstehen leicht aus Hexanitro-kobaltat : $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ durch Substitutionsreaktionen mit Komplexbildnern.

Wie aus Abb. 1. ersichtlich ist, können die koordinierten Nitrogruppen durch Mono- und Diamine (NH_3 , Äthylendiamin, Propylendiamin, Dipyridyl, Phenanthrolin), Cyclam (1, 4, 8, 11-Tetraazacyclodecan), Aminosäuren, Dicarbonsäuren (Oxalsäure), β -Diketone (Acetylaceton: acac. H), α -Dioximen, usw.) ausgetauscht werden.

Abhängig von der Natur des Lösungsmittels, des pH-Wertes, der Temperatur, usw., führen diese Ligandenaustauschreaktionen im allgemeinen zur Bildung von cis- und trans-Dinitro-komplexen in verschiedenen Verhältnissen [1–3]. Wie aus unseren früheren Arbeiten hervorgeht [4–6], entstehen Dinitro-komplexe bei der Substitution des $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ mit α -Dioximen nur in einer einzigen geometrischen Konfiguration. Die sehr starken O—H...O Wasserstoffbrückenbindungen, welche die planare geometrische Anordnung des $\text{Co}(\text{diox. H})_2$ -Restes stabilisieren, ermöglichen die Koordination der zwei NO_2 -Gruppen nur in trans-Stellung. Die Ligandenaustauschreaktionen unter Teilnahme der $[\text{Co}(\text{diox. H})_2(\text{NO}_2)\text{X}]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{NO}_2$ oder $\text{X} \neq \text{NO}_2$) verlaufen ohne Veränderung der geometrischen Konfiguration. Die $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^-$ -Komplexe mit koordiniertem Dimethylglyoxim (DH_2) [7]

Abb. 1. Schema der Substitutionsreaktionen bei dem $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

dienen als Ausgangssubstanzen für verschiedene Substitutionsreaktionen mit Halogenen und Pseudohalogenen, Aminen, Phosphinen [8, 9].

Mit neutralen Liganden, wie NH_3 , Aminen, H_2O , usw. entstehen Nichtelektrolyte. Die Reaktionsprodukte mit einwertigen Anionen sind monobasische Komplexsäuren.

In dieser Arbeit haben wir einige Anations-, bzw. Substitutionsreaktionen der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ und der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^-$ mit KCNO , KCNS und verschiedenen Aminen durchgeführt.

Wir konnten beobachten, dass das koordinierte Wasser und das gebundene Chloratom leicht mit NCO^- , NCS^- sowie mit Aminen ausgetauscht werden.

Fällungsmitteln gegenüber verhalten sich die einwertigen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]^-$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]^-$ Anionen ähnlich mit anderen bekannten $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ Komplexen. Mit einwertigen Übergangsmetallkationen, wie $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$ und mit Komplexkationen des Diacidotetramin-typs bilden schwerlösliche Salze. Die Hexamine, die Monoacidopentamine ($[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, usw.) und die zwei und dreiwertigen Metalle sind für diese Zweck ungeeignet. Die Bildung von binären Komplexsalzen des Typs $[\text{Co}(\text{diox. H})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCX})]$ ist auch in diesem Falle sehr charakteristisch. Eine Reihe von neuen Derivaten sind in Tabelle I charakterisiert.

Tabelle 1

Neue Komplexsalze des Typs Kation. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCX})]$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausbeute (%)	Charakteristik	Analyse	
					ber.	gef.
1	$1,6 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	663,05	45	Gelbgrüne rhomb. Prismen	Co H_2O	17,78 5,43 17,89 5,20
2	$1,6 \cdot [\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$	673,3	50	Gelbgrüne, ovale Prismen	Co N H_2O	17,52 20,80 2,67 17,27 20,45 2,10
3	$1,6 \cdot [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	701,4	60	Gelbbraune Prismen	Co + Cr S H_2O	15,82 9,14 5,13 15,40 8,86 4,70
4	$[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$	841,4	75	Sternförmige Aggregate aus kleinen Nadeln	Co N	14,10 16,64 13,90 16,50
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot \text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}$	842,5	80	Gelbbraune, kleine unregelmäss. Kristallen	Co H_2O	13,99 2,13 13,65 1,85
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot \text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	888,6	70	Braune Prismen	Co H_2O	13,26 4,05 13,25 3,50

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausbeute (%)	Charakteristik	Analyse		
					ber.		gef.
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthyl-anilin})_2] \cdot \text{A} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	962,7	60	Braune, mikrokrist. Masse	Co H ₂ O	22,14 5,61	12,00 5,40
8	$1,6 \cdot [\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	661,09	50	Gelbgrüne, unregelmässige schimmernde Plättchen	Co H ₂ O S	17,83 2,72 4,85	17,58 2,00 2,00
9	$1,6[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	689,4	50	Gelbgrüne unregelmässige Plättchen	Co H ₂ O S	17,11 2,61 4,65	16,89 2,00 4,80
10	$1,6 \cdot [\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	699,4	65	Gelbe Prismen	Co+Cr S H ₂ O	15,87 13,75 2,57	15,60 13,90 2,50
11	$[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	857,5	85	Sternförmige Aggregate aus kleinen Nadeln	Co H ₂ O	13,75 2,10	13,75 1,80
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	858,6	90	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co	13,73	13,85
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	886,6	70	Unregelmässige, kleine Kristallen	Co S H ₂ O	13,29 3,61 2,03	13,20 3,88 1,60
14	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2] \cdot \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1004,7	85	Braune, hexagonale Platten	Co H ₂ O S	11,70 3,58 3,19	11,20 3,80 3,35
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphtylamin})_2] \cdot \text{B} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1022,8	90	Unregelmässige, kleine braune Kristallen	Co S H ₂ O	11,52 3,13 5,28	11,23 3,28 5,40
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthylanilin})_2] \cdot \text{B} \cdot \text{H}_2\text{O}$	942,7	65	Gelbbraune Dendryte	Co H ₂ O	12,50 1,92	12,60 1,30

„en“ = Äthylendiamin, „pn“ = Propylendiamin, „A“ = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]^-$, „B“ = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]^-$.

Die freie $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]$ — Säure kann aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure ausgeschieden werden. Der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]^-$ — Komplex zersetzt sich beim Ansäuern unter Bildung von $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)]$, bzw. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ und CO_2 — Entwicklung.

Wir haben die Wechselwirkung von $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ mit verschiedenen Aminen in Gegenwart von Acetatpuffer untersucht.

Es wurde beobachtet, dass die aliphatischen Amine (Methylamin, Äthylamin, n-Hexylamin, Monoäthanolamin, Trimethylamin, usw.) sehr leicht lösliche Nitro-komplexe bilden. Diese Verbindungen könnten aus der Lösung nicht ausgeschieden werden. Die aromatischen Amine mit pK-Werten 9–12 und die heterocyclischen N-Basen koordinieren sich leicht zum Kobalt (III)-dioximin-Kern. Die entstehenden Substitutionsprodukte kristallisieren aus wässrigen-alkoholischen Lösungen. Es ist bemerkenswert, dass die sehr schwachen Basen (pK = 13–16, wie Nitro-aniline, Sulfanylsäuren, usw., für diese Anationsreaktion ungeeignet sind. Einige neue $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})(\text{NO}_2)]$ – komplexe sind in der Tabelle 2 charakterisiert.

Der Nichtelektrolytcharakter dieser Verbindungen wurde in einigen Fällen durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Die molare elektrische Leitfähigkeit der 10^{-3} Mol Lösungen im Wasser beträgt 2–10 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$.

Tabelle 2

Neue Nichtelektrolyte des Type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{Amin})]$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse		
					ber.	gef.	
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Anisidin})(\text{NO}_2)]$	458,3	50	Kurze braune Prismen	Co N	12,86 18,33	12,59 18,10
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Anisidin})(\text{NO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	476,2	55	Rhomb. Prismen	Co N	12,37 17,64	12,15 17,50
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thioharnstoff})(\text{NO}_2)]$	411,2	65	Unregelmässige Krist.	Co	14,33	14,10
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Chlor-anilin})(\text{NO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	498,7	40	Rhomb. Platten	Co N	11,81 16,85	11,35 17,10
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Brom-anilin})(\text{NO}_2)]$	507,2	60	Braune Prismen	Co	11,62	11,20
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Jod-anilin})(\text{NO}_2)]$	572,2	75	Sphärische braune Kristallaggregate	Co	10,30	10,08
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Tolidin})(\text{NO}_2)]$	531,4	85	Braune mikrokrist. Masse	Co N	11,09 18,45	11,13 18,60
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Xylidin})(\text{NO}_2)]$	456,3	60	Unregelmässige, braune Kristallen	Co	12,91	12,80
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Phenetidin})(\text{NO}_2)]$	472,3	60	Quadratische Prismen	Co	12,47	12,20

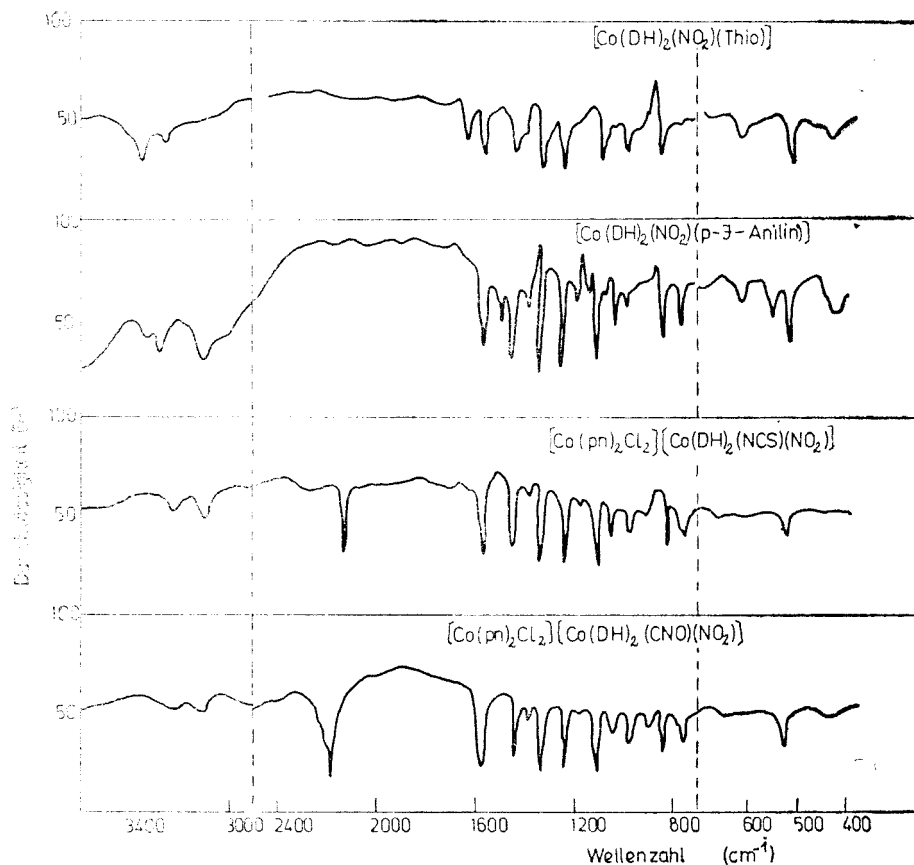


Abb. 2. UR-Spektren einiger Nitro-bis-dimethylglyoximatokobalt (III) - Komplexe.

Die Ultrarotspektren einiger neuer Nitro-Komplexe sind in Abb. 2. wiedergegeben.

Die für die koplanare $\text{Co}(\text{DH})_2$ -Gruppe charakteristische $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$ und $\nu\text{N}-\text{OH}$ Valenzschwingungsfrequenzen erscheinen bei $1560-1570\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1240-1242\text{ cm}^{-1}(\text{s.s.})$ bzw. bei $1090-1100\text{ cm}^{-1}(\text{s.s.})$, wie bei der anderen Kobalt (III)-dimethylglyoximin-Komplexen. Die Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten NO_2 -Gruppe treten bei $1418-1420\text{ cm}^{-1}(\text{s.s.})$, $1330\text{ cm}^{-1}(\text{s.s.})$ und die NO_2 -Deformationsfrequenzen bei $830\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ auf und sind von dem Koordinationseffekt nicht beeinflusst. Die Lage dieser Banden und das Fehlen einer starken Absorptionsbande bei $1030-1040\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{N}-\text{O}$ der Nitrito-Komplexe $\text{Co}-\text{ONO}$) bestätigen dass die Co-Nitro-Bindung durch das Stickstoffatom verwirklicht ist ($\text{Co}-\text{NO}_2$) [10-11].

Im Falle der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{Amin})]$ - Nichtelektrolyte sind die $\nu\text{N}-\text{H}$ bei $3200(\text{s})$ und $3100\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ erkennbar. (Verschiebung gegenüber den freien, nichtkoordinierten primären Aminen $150-200\text{ cm}^{-1}$, Die Co-N (Amin)-Bindung

hat einen starken kovalenten Charakter. Im Falle des Thioharnstoff-derivates wird die Co-Thioharnstoff Bindung wahrscheinlich durch das Schwefelatom verwirklicht. ($\nu_{\text{N-H}}$: 3350–3400, $\nu_{\text{C-S}}$ 730 cm^{-1}).

Von den Pseudohalogenen wird die NCO^- -Gruppe durch das Stickstoffatom zum Kobalt gebunden ($\nu_{\text{C=N}}$: starke, scharfe Bande bei 2110 cm^{-1}). Die NCS-Gruppe kann wegen Valenzisomerie durch das Stickstoff, bzw. durch das Schwefelatom zum Kobalt gebunden werden. ($\nu_{\text{C=N}}$: 2110 cm^{-1} (s.s.) und $\nu_{\text{C-S}}$ 750 cm^{-1} (s) [12], [13].

Experimenteller Teil. *Darstellung der* $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCX})]$ – *Lösungen.* 0,1 Mol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ werden in 250 ml Wasser mit 0,2 Mol KCNO , bzw. mit 0,1 Mol KCNS auf dem Wasserbade 2–3 Stunden erwärmt. Das Nitro-aquo-nichtelektrolyt löst sich allmählich auf. Die dunkelbraune Lösung wird abfiltriert und zu doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet. 25 ml der Stammlösung enthalten 10 mMol $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$, bzw. $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]$.

Für die Umsetzungsreaktionen verwendet man je 20 mMol Komplexsalz des Diacido-tetraamin-typs in 100 ml Wasser oder verd. Äthanol (1:1)

Darstellung der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{Amin})]$ -*Nichtelektrolyte.* 10 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ in 80–100 ml verd. Äthanol (1:1) oder 10 mMol $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ in 80 ml Wasser werden mit 15 ml Natriumacetat-Essigsäure Pufferlösung (1–1 Mol) versetzt und auf dem Wasserbade mit je 15–25 mMol Amin in 25 ml Äthanol behandelt. Aus der Lösung scheiden sich schöne, kristalline Produkte aus. Die krist. Substanzen werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Analyse: Der Kobalt gehalt der Proben wurde komplexometrisch, das Schwefel gravimetrisch als BaSO_4 , das Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt. In chromhaltigen Proben wurde die Summe $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ nach Glühen bei 900° gemessen.

(Eingegangen am 24. Mai, 1975)

L I T E R A T U R

1. M. Malik und A. Mc. Auley, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 917.
2. R. B. Penland, T. J. Lane und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5346 (1954).
3. Cs. Várhelyi und A. Kézsmárky, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14**, (1), 79 (1969).
4. Cs. Várhelyi, L. Szotyori und J. Edler, Rev. Roumaine Chim., **11**, 497 (1966).
5. Cs. Várhelyi, J. Zsakó und Z. Finta, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15**, (2), 27 (1970).
6. Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **9**, (1), 55 (1964).
7. A. Cugaev, Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 2226 (1908).
8. A. V. Ablov, N. M. Samush und M. S. Popov, Doklady Akad. Nauk SSSR, **106**, 665 (1956).
9. A. V. Ablov, N. M. Samush und A. A. Popova, Zhur. neorg. Khim., **16**, 411 (1971).
10. K. Nakamoto, J. Fujita und Murata, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4817 (1958).
11. J. P. Faust und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc.,
12. A. Turco und L. Pecil, J. Chem. Soc., **1962**, 3008.
13. A. Sabatini und J. Bertini, J. inorg. Chem. (Washington), **5**, 1025 (1966).

NOI REACȚII DE ANATAȚIE LA COMPLEXUL NITRO-ACVO-BIS-DIMETIL-GLIOXIMATO-COBALT(III)

(R e z u m a t)

S-au studiat unele reacții de anatație la complexul neelectrolit nitro-acvo-bis-dimetilgloximato-cobalt(III): $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ cu pseudohalogenuri și cu diferite amine alifaticе și aromatice primare și cu amine heterociclice. S-au obținut o serie de derivați noi ai anionilor complecși $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]^-$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]^-$ precum și o serie de neelectroliti noi de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)$ (amină)].

Pentru clarificarea unor probleme structurale s-au efectuat măsurători spectroscopice în infra-roșu.

STUDIUL POTENȚIOMETRIC AL POLIACIZILOR ȘI MONOMERILOR ÎNCEPÎND DE LA GRADE DE NEUTRALIZARE MICI (I)

Poliacidul acrilic în soluții apoase

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

Pentru a extinde zona de investigare potențiomtrică a poliacizilor la grade de neutralizare oricât de mici s-au propus într-o lucrare anterioară [1] relații mai corecte decât cele uzuale. Totodată s-a introdus o nouă mărime ΔG_m , reflectînd abaterile de natură neelectrostatică de la starea de referință.

Lucrarea de față are drept scop aplicarea relațiilor și metodelor propuse pentru studiul poliacidului acrilic (PAA) în soluții apoase. Reamintim relațiile propuse, care stau la baza metodelor experimentale.

$$pK_c^v = pK_0 + \frac{0,43}{RT} \Delta G_{el} + \frac{0,43}{RT} \Delta G_m \quad (1)$$

unde pK_c^v e constanta de disociere aparentă pentru poliacidul aflat la concentrația c și gradul de ionizare v .

Termenii ΔG_{el} și ΔG_m sînt legați de raportul factorilor de activitate prin relațiile (2) și (3):

$$\Delta G_{el} = RT \ln \Gamma_{el} = RT \ln \left(\frac{f_{A^-}}{f_{H_2O} \cdot f_{AH}} \right)_{el} \quad (2)$$

$$\Delta G_m = RT \ln \Gamma_m = RT \ln \left(\frac{f_{A^-}}{f_{H_2O} \cdot f_{AH}} \right)_m \quad (3)$$

unde

$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \Gamma_{el} = \frac{f_{A^-}}{f_{H_2O} \cdot f_{AH}} \quad (4)$$

întrucît fiecare factor de activitate poate fi scris ca produsul unui factor electrostatic și neelectrostatic $f = f_{el} \cdot f_m$.

Metoda propusă pentru determinarea valorii pK_0 constă în extrapolarea porțiunilor liniare din reprezentările $pK_c^v = f(v)^{1/2}$. Pentru domeniul gradelor de neutralizare mici se propune înlocuirea relației uzuale de determinare a exponentului constantei de aciditate aparente

$$pK = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (5)$$

prin

$$pK_c^v = pH - \log \frac{c_{A^-}}{c_{AH}} \quad (6)$$

unde $\frac{c_{A^-}}{c_{AH}}$ se calculează cu relația

$$\frac{c_{A^-}}{c_{AH}} = \frac{c\alpha(V/V + v) + [H^+] - [OH^-]}{c(1 - \alpha)(V/V + v) - [H^+] + [OH^-]} \quad (7)$$

S-a notat cu V volumul inițial al soluției și cu v volumul de titrant adăugat.

Metoda propusă pentru determinarea termenilor ΔG_m și ΔG_{el} respectiv Γ_m și Γ_{el} se bazează pe relațiile:

Pentru $\alpha > \alpha_{cr}$

$$pK_c^y - pK_0 = \frac{0,43}{RT} \Delta G_{el} = B(cv)^{1/2} \quad (8)$$

unde B este tangenta unghiulară a părții liniare în coordonatele folosite pentru determinarea pK_0 .

Pentru $\alpha < \alpha_{cr}$

$$pK_c^y - pK_0 = \frac{0,43}{RT} (\Delta G_m + \Delta G_{el}) \quad (9)$$

Cu α_{cr} s-a notat gradul de neutralizare corespunzător gradului de ionizare începînd de la care ΔG_m este neglijabil față de ΔG_{el} și de la care pK_c^y variază liniar cu $(cv)^{1/2}$.

Tehnica experimentală. Obținerea, caracterizarea și microtitrarea potențimetrică a PAA au fost descrise anterior [2, 3].

Rezultate. A) *Caracteristici ale acidității PAA.* Figura 1 redă curbele $pK_c^y - \alpha$ pentru soluții de PAA de concentrații diferite.

Curba corespunzătoare concentrației nule a fost trasată folosind coordonate de liniarizare $pK_c^{\alpha=\text{const}} - \frac{\sqrt{c}}{1 + \sqrt{c}}$. Caracteristi-

ca cea mai interesantă a curbelor obținute o constituie existența minimelor accentuate în domeniul $\alpha = 0 - 0,1$ pentru toate concentrațiile. Ramurile descendente corespund suprapunerii termenului neelectrostatic și electrostatic din ecuația (1). Valorile pK_0' , determinate prin extrapolarea

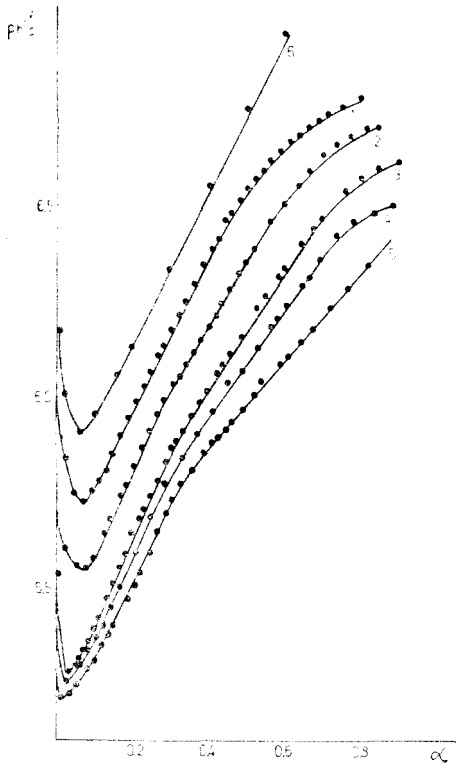


Fig. 1. Curbele potențimetrice ale soluțiilor de PAA de diferite concentrații (mol·mer/1·10³): 1) 0,212; 2) 1,11; 3) 2,22; 4) 3,33; 5) 4,44; 6) 0.

directă a porțiunilor liniare — conform metodei folosite de mai mulți cercetători [4] pentru determinarea exponentului constantei de aciditate „intrinsecă” — sînt trecute în a 3-a coloană a tabelului 1.

Valorile extrapolate în acest mod, conform datelor lui Mandel [5] referitoare la PAA în prezența sărurilor, scad sensibil cu creșterea concentrației sării adăugate. După cum rezultă din tabelul 1, această scădere accentuată are loc și în lipsa sărurilor, odată cu creșterea concentrației polimerului. Astfel pK_0' nu poate fi o măsură a constantei termodinamice de ionizare.

Tabel 1

Compararea diferitelor caracteristici ale acidității PAA

Nr.	conc. mol. mer/1·10 ³	pK' ₀	n = m + 1	pK _s = pK _a	pK*	pK'' ₀	pK ₀
1	0,212	5,53	1,73	6,50	3,75	5,7	4,95
2	1,11	5,31	1,86	6,34	3,44		
3	2,22	5,175	1,88	6,17	3,28		
4	3,33	5,08	1,91	6,13	3,20		
5	4,44	5,01	1,97	6,05	3,16		

Figura 2 redă dependența pK'_c de $\log \frac{c_{A^-}}{c_{AH}}$.

Această reprezentare corespunde ecuației lui K a g a w a T s u m u r a [6]:

$$pK = pK_s + m \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (10)$$

cu diferența că raporturile $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ pK'_c

sînt înlocuite cu valorile $\frac{c_{A^-}}{c_{AH}}$ cal-

culate mai precis. Se vede că ecuația este valabilă numai începînd de la o valoare α_{cr} . În domeniul $\alpha < \alpha_{cr}$ curbele trec printr-un minim corespunzător celor din reprezentările din fig. 1. Evident, același domeniu de valabilitate se regăsește și pentru alte relații empirice echivalente cu cea a lui K a g a w a T s u m u r a, cum ar fi ecuația (11) propusă de K a t c h a l s k y și S p i t n i k [7] sau ecuația lui S p e n c e r (12) [8].

$$pH = pK_a + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (11)$$

$$pK^* = \frac{pK_a}{n} = \frac{pK_s}{n} \quad (12)$$

Pentru compararea diferitelor caracteristici ale acidității PAA în tabelul 1 se dau alături de pK'_0 valorile constantelor din

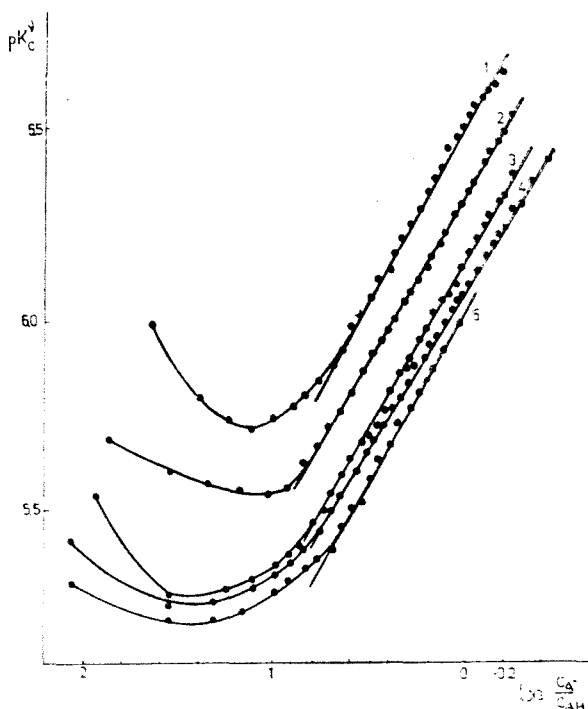


Fig. 2. Diagramele $pK'_c - \log \frac{c_{A^-}}{c_{AH}}$ pentru soluțiile de PAA de diferite concentrații (semnificația cifrelor de pe curbă este identică cu cele din fig. 1).

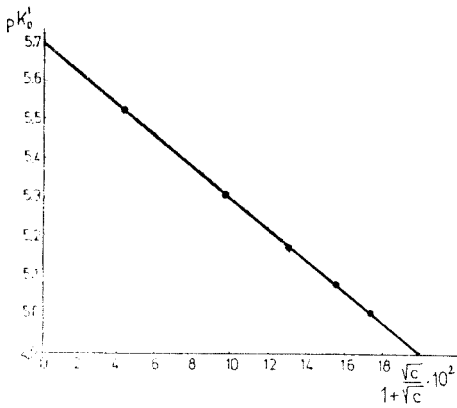


Fig. 3. Variația pK'_0 cu $\frac{\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}}$.

ecuațiile (10), (11) și (12) în domeniul $\alpha > \alpha_{cr}$. Se observă că toate aceste mărimi variază sensibil cu concentrația poliacidului și nu pot servi drept caracteristică a tăriei PAA.

Reprezentînd însă pK'_0 în funcție de $\frac{\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}}$ (fig. 3) se obține o dreaptă prin extrapolarea căreia la $c = 0$ se găsește o valoare pK'_0 unică, egală cu 5,7. pK'_0 este o mărime caracteristică poliacidului pentru starea cu grad de neutralizare (nu și de ionizare) nul.

Cu ajutorul celei de a doua metode propuse anterior [1], prin extrapolarea porțiunilor liniare a diagramelor $pK'_c - (cv)^{1/2}$ (fig. 4) se obține de asemenea o unică

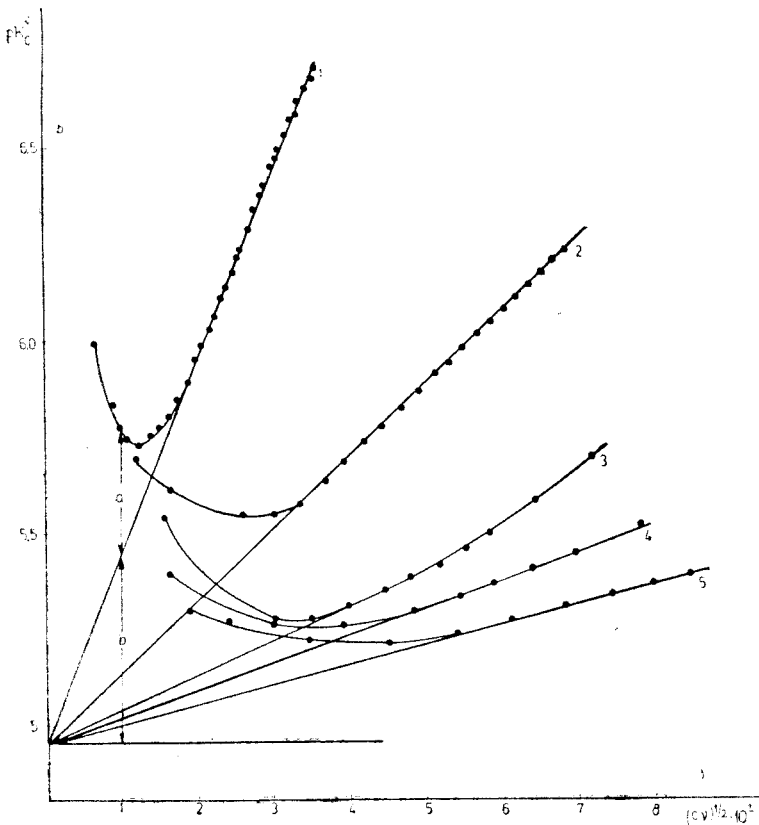


Fig. 4. Diagramele $pK'_c - (cv)^{1/2}$ pentru soluțiile de PAA de diferite concentrații.

$$a = \left(\frac{0,43}{RT} \Delta G_m \right)_c^v$$

$$b = \left(\frac{0,43}{RT} \Delta G_{ef} \right)_c^v$$

valoare (4,95) independentă de concentrație, de astă dată însă caracteristică pentru starea cu încărcare nulă. Ea poate fi acceptată drept ϕK_0 , cu atât mai mult cu cât e foarte apropiată de valoarea corespunzătoare acidului propionic (4,87) reprezentantului mic molecular al PAA.

B) Termenii ΔG_m și ΔG_{el} . S-au calculat valorile ΔG_m și ΔG_{el} respectiv Γ_m și Γ_{el} la diferite valori ale concentrației și gradului de neutralizare. Tabelul 2 redă pentru ilustrare câteva din valorile obținute.

Din aceste date ca și din cele obținute pentru soluțiile mai concentrate rezultă că cu creșterea ionicității ΔG_m scade în timp ce ΔG_{el} crește foarte sensibil. Pentru a putea interpreta aceste constatări vom admite că $(f_{AH} \cdot f_{H_2O})_{el}$ și $(f_{A^-})_m$ sînt apropiați de unitate sau cel puțin mult mai apropiați decît corespondenții $(f_{AH} \cdot f_{H_2O})_m$ și $(f_{A^-})_{el}$. În aceste condiții găsim semnificațiile $\frac{1}{\Gamma_m} = f_{AH} \cdot f_{H_2O}$ și $\Gamma_{el} = f_{A^-}$. Conform accepțiunii făcute, din date rezultă că atât f_{A^-} cît și $f_{AH} \cdot f_{H_2O}$ cresc cu gradul de neutralizare. Dar pe cînd primul factor de activitate are valoare unitară la grad de ionizare zero, ultimii doi factori sînt unitari la grade de neutralizare mai mari decît α_{cr} .

Pentru a putea evalua influența concentrației asupra ponderii relative a celor doi termeni, pentru fiecare soluție s-au calculat valorile medii $\Delta \Phi_m$ și $\Delta \Phi_{el}$ pentru intervalul α cuprins între 0 și α_{cr} .

$$\Delta \Phi_m = \frac{1}{\alpha_{cr}} \int_0^{\alpha_{cr}} \Delta G_m d\alpha$$

$$\Delta \Phi_{el} = \frac{1}{\alpha_{cr}} \int_0^{\alpha_{cr}} \Delta G_{el} d\alpha$$

În acest scop s-a reprezentat pentru fiecare concentrație dependența ΔG_m și ΔG_{el} de α conform exemplului prezentat în figura 5.

* Studiul acidului monomer indică valabilitatea acestei accepțiuni.

Tabel 2

Valorile termenilor electrostatice la diferite grade de neutralizare pentru soluția de PAA de concentrație $c = 2,12 \cdot 10^{-3}$ mol mer/1

α	ΔG_m cal/mol	ΔG_{el} cal/mol	$\frac{1}{\Gamma_m}$	Γ_{el}	Γ
0,00	953,3	476,6	0,20	2,24	11,22
0,02	597,8	606,0	0,36	2,79	7,67
0,04	362,2	721,8	0,54	3,39	6,27
0,06	204,3	844,3	0,70	4,17	5,88
0,08	122,6	966,9	0,81	5,13	6,31
0,10	95,3	1021,4	0,85	5,62	6,57
0,14	13,6	1178,0	0,98	7,33	7,35
0,20	—	1382,3	1,00	10,35	10,35
0,30	—	1702,3	1,00	17,78	17,78
0,40	—	1939,3	1,00	26,55	26,55
0,50	—	2155,8	1,00	38,28	38,28
0,60	—	2319,2	1,00	50,47	50,47
0,70	—	2414,6	1,00	59,29	59,29

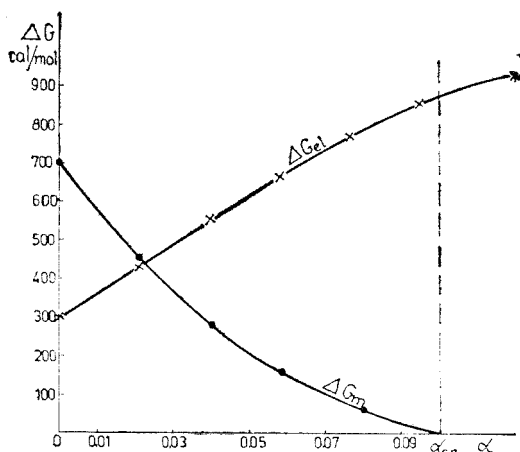


Fig. 5. Diagramele $\Delta G - \alpha$ pentru soluții de PAA de $c = 1,11 \cdot 10^{-2}$ mol mer/l.

crește cu diluția. Primii avînd valori subunitare, ultimul supraunitare, toți factorii de activitate se apropie de unitate la soluții concentrate.

Integrările s-au făcut grafic cu ajutorul unui planimetru integrator. În tabelul 3 sînt prezentate valorile $\Delta \Phi_m$ și $\Delta \Phi_{el}$, $\frac{1}{\bar{\Gamma}_m}$, $\bar{\Gamma}_{el}$ și $\bar{\Gamma} = \bar{\Gamma}_m \cdot \bar{\Gamma}_{el}$ pentru diferite concentrații, precum și intervalele gradelor de neutralizare pentru care ele reprezintă valori medii.

Din date reiese că creșterea concentrației poliacidului reduce valoarea ambilor termeni $\Delta \Phi_m$ și $\Delta \Phi_{el}$. Rezultă că concentrația și gradul de neutralizare influențează în sens invers asupra termenului ΔG_{el} dar în acelaș sens asupra termenului ΔG_m .

În privința influenței concentrației asupra factorilor de activitate se vede că $f_{AH} \cdot f_{H_2O}$ scade în timp ce f_A

Tabel 3

Influența concentrației PAA asupra termenilor electrostatiei și neelectrostatiei

$10^2 \cdot \text{conc.}$ mol mer/l	$\Delta \Phi_m$ cal/mol	$\Delta \Phi_{el}$ cal/mol	$\frac{1}{\bar{\Gamma}_m}$	$\bar{\Gamma}_{el}$	$\bar{\Gamma}$	Interval α
0,212	248,6	877,1	0,657	4,262	6,478	0—0,13
1,11	235,8	593,7	0,671	2,729	4,066	0—0,10
2,22	110,1	355,1	0,830	1,823	2,197	0—0,069
3,33	106,9	346,0	0,835	1,795	2,150	0—0,086
4,44	96,0	281,7	0,850	1,610	1,893	0—0,064

Concluzii. 1. Studiul potențiometric minuțios al soluțiilor de PAA nu arată existența vreunei transformări conformaționale la $\alpha > 0,1$. Rezultatele sînt în concordanță cu constatările altor autori [5, 9].

2. Din rezultatele obținute reiese că la grade de neutralizare cuprinse între 0—0,1 apar modificări în structura soluției de PAA. Interpretarea acestor transformări nu poate fi dusă la capăt numai prin studiul potențiometric al poliacidului.

3. Aciditatea aparentă a poliacizilor la grade de neutralizare mici este determinată nu atît de interacțiunile electrostatice cît de cele de natură neelectrostatică. Despre natura acestor interacțiuni încă nu ne putem pronunța definitiv. Termenul ΔG_m poate fi o consecință a interacțiunilor, pe de o parte, dintre unitățile structurale ale catenelor, pe de altă parte, a celor la care participă moleculele mediului. Probabil creșterea ionicității este însoțită de o modificare a legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă și grupările COOH, respectiv COO⁻. Dacă

grupele COO^- sînt mai puternic angrenate în legături de hidrogen cu moleculele de apă decît cele COOH nedisociate, creșterea ionicității duce la diminuarea pK_c^v . În sfîrșit, nu poate fi ignorată nici posibilitatea modificării structurii apei în prezența catenelor de ionicitate crescîndă.

(Intrat în redacție la 8 aprilie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan, L. Zador, Rev. Roumaine Chim., **20**, 1119 (1975).
2. L. Zador, I. Mureșan, Rev. Roumaine Chim., **19**, 353 (1974).
3. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem., **18**, (1), 90 (1973).
4. D. Olander, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4549 (1968).
5. M. Mandel, Europ. Polym. J., **6**, 807 (1970).
6. I. Kagawa, K. Tsumura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 437 (1944).
7. A. Katchalsky, P. Spitnik, J. Polymer Sci., **2**, 432 (1947).
8. H. G. Spencer, J. Polymer Sci., **56**, 25 (1962).
9. G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrioglio, Ricerca sci, **8**, 393 (1965).

POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF POLYMERIC AND MONOMERIC ACIDS BEGINNING FROM LOW DEGREES OF NEUTRALIZATION (I)

Polyacrylic Acid in Water

(S u m m a r y)

Applying the previously [1] proposed relations and methods to the potentiometric investigation of polyacrylic acid (PAA) in aqueous solutions, the values of pK_0 , ΔG_m and ΔG_{el} were determined. They prove that the interactions of unelectrostatic nature take a good part in the deviations from ideal behaviour. The magnitude of the unelectrostatic term is as greater the lower the concentration and degree of neutralization. Only beginning from a certain ν_{cr} value of ionicity this term is negligible beside the electrostatic one.

The results prove also the absence of conformational transitions, but the existence of some structural transformations in the range of $\alpha < 0.1$, whose interpretation requires further investigation.

STUDIUL POTENȚIOMETRIC AL POLIACIZILOR ȘI MONOMERILOR
ÎNCEPÎND DE LA GRADE DE NEUTRALIZARE MICI (II)
Acidul acrilic

LUCIA ZADOR și IUDITA MUREȘAN

Studiul potențiomtric al poliacidului acrilic (PAA) în soluții apoase [1] efectuat pe baza relațiilor și metodei propuse anterior [2], arată că în domeniul gradelor de neutralizare scăzute abaterea acidității aparente de la cea „intrinsecă” este determinată nu numai de interacțiunile electrostatice ci și de cele de natură neelectrostatică. Pe de altă parte, studiul potențiomtric al aceluiași poliacid în amestec de solvenți apă-etanol [3] a indicat transformări conformaționale interesante, inverse față de cele cunoscute la alți polielectroliți în soluții apoase [4, 5].

Scopul lucrării de față este studiul potențiomtric al acidului acrilic (AA) în soluții apoase și în amestecuri apă-etanol în vederea elucidării rolului structurii catenare (macromoleculare) în particularitățile constatate la PAA.

Tehnica experimentală. Microtitrarea potențiomtrică a acidului acrilic cu KOH s-a efectuat în aceleași condiții ca în cazul PAA în soluții apoase și amestec de solvenți apă-etanol [3].

Principii. Pentru cazul acidului mic molecular AH , termenii din ecuația propusă pentru studiul poliacizilor

$$pK_c^v = pK_0 + \frac{0,43}{RT} \Delta G_m + \frac{0,43}{RT} \Delta G_{el} \quad (1)$$

au următoarele semnificații:

$$pK_c^v = -\log \frac{a_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AH}} = pH - \log \frac{c_{A^-}}{c_{AH}} \quad (2)$$

pH se măsoară experimental iar raportul $\frac{c_{A^-}}{c_{AH}}$ se calculează ca și în cazul PAA [1]

$$\frac{0,43}{RT} (\Delta G_m + \Delta G_{el}) = \log \Gamma_m + \log \Gamma_{el} = \log \Gamma \quad (3)$$

$$\text{unde } \Gamma = \frac{f_{A^-}}{f_{H_3O^+} \cdot f_{AH}} \quad (4)$$

La acidul mic molecular

$$-\log f_{A^-} = \frac{0,51 \sqrt{vc}}{1 + \sqrt{vc}} \quad (5)$$

Comparînd ecuația (5) cu (4), (3) și (1) se obține pentru acidul monomer relația

$$pK_c^v + \frac{0,51 \sqrt{vc}}{1 + \sqrt{vc}} = pK_0 - \log f_{H_3O^+} \cdot f_{AH} \quad (6)$$

În cazul în care se admite că $f_{A^-} \sim (f_{A^-})_{el}$ iar $f_{H_2O} \cdot f_{AH} \sim (f_{H_2O} \cdot f_{AH})_m$ vor fi valabile și relațiile

$$\log \Gamma_m = \frac{0,43}{RT} \Delta G_m = -\log f_{H_2O} \cdot f_{AH} \quad (7)$$

$$\log \Gamma_{el} = \frac{0,43}{RT} \Delta G_{el} = \log f_{A^-} \quad (8)$$

$$\Delta G_{el} = \frac{-2,3 RT 0,51 \sqrt{vc}}{1 + \sqrt{vc}} \quad (9)$$

respectiv

$$pK_c^v + \frac{0,51 \sqrt{vc}}{1 + \sqrt{vc}} = pK_0 + \frac{0,43}{RT} \Delta G_m \quad (10)$$

Rezultate și discuții. Fig. 1 redă curbele $pK_c^v - \alpha$ obținute pentru soluțiile acidului monomer la diferite concentrații, alături de una referitoare la acidul macromolecular.

La acidul mic molecular efectele electrostatice favorizează disocierea prin efectul salin. Întrebarea este dacă diminuarea constatată la pK_c^v poate fi atribuită integral efectului electrostatic și dacă ultimul într-adevăr coincide cu cel salin.

Pentru a elucida ponderea termenului electrostatic în abaterile de la starea ideală — vezi ecuațiile (1), (3) și (4) — în fig. 2 s-au reprezentat valorile pK_c^v în funcție de o variabilă $(j)^{1/2} = (cv)^{1/2}$ menită să permită, pe de o parte reprezentarea pe o curbă comună a datelor obținute pentru soluții de diferite concentrații, pe de altă parte să asigure formă liniară în cazul în care variația este determinată de efectul salin.

Se vede că punctele determinate pentru diferitele soluții se așază practic pe aceeași curbă. Diagrama este liniară în domeniul $c > 1,2 \cdot 10^{-3}$ N. Se poate, deci, trage concluzia că la țării ionice mai mici decât această valoare critică abaterea de la comportamentul ideal este cauzată în mare măsură de alte efecte decât cel salin.

Pentru a verifica dacă aceste efecte pot fi identificate cu termenul ΔG_m , respectiv validitatea presupunerilor exprimate prin ecuațiile (7), (8), (9) și (10), am reprezentat în fig. 3 dependența $pK_c^v - \log f_{A^-}$ în funcție de aceeași variabilă $(cv)^{1/2}$.

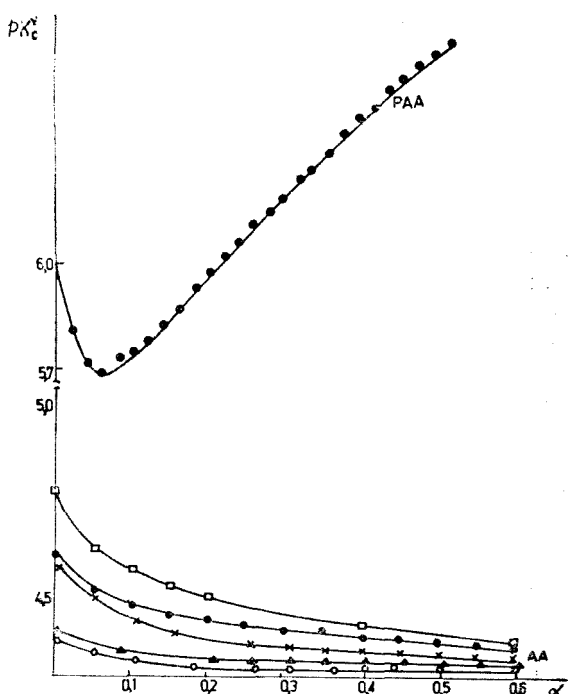


Fig. 1. Curbele potențiometrice ale soluțiilor apoase de AA de diferite concentrații în comparație cu cea a soluției PAA de concentrație $2,12 \cdot 10^{-3}$ mol.ler/l. (•) $1,11 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (×) $2,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (△) $5,55 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (○) $11,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; (□) 0 mol/l.

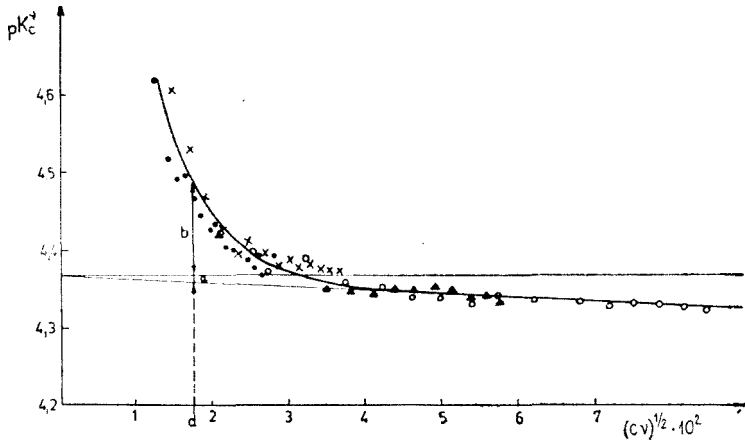


Fig. 2. Reprezentarea comună a datelor obținute pentru soluții AA de diferite concentrații în coordonate pK_c^v — \sqrt{j} (concentrațiile și semnele corespund celor din fig. 1).

Se observă că într-adevăr în domeniul $cv > (cv)_c$, funcția reprezentată devine constantă, menținându-se la valoarea 4,37. Astfel, se adevărește pentru AA justetea presupunerilor concretizate în ecuațiile (7) — (10). Implicite rezultă că semnificația segmentului a și b din fig. 2 va fi $a = \left(\frac{0,43}{RT} \Delta G_{el}\right)_d$ și $b = \left(\frac{0,43}{RT} \Delta G_m\right)_d$. Totodată se obține $pK_0 = 4,37$, valoare mai mare decât cele existente în literatură (4,25 — 4,26) [6, 7]. S-au calculat ΔG_m și ΔG_{el} , respectiv Γ_m și Γ_{el} , la diferite valori ale gradului de neutralizare și concentrației. Tabelul 1 redă câteva din rezultate.

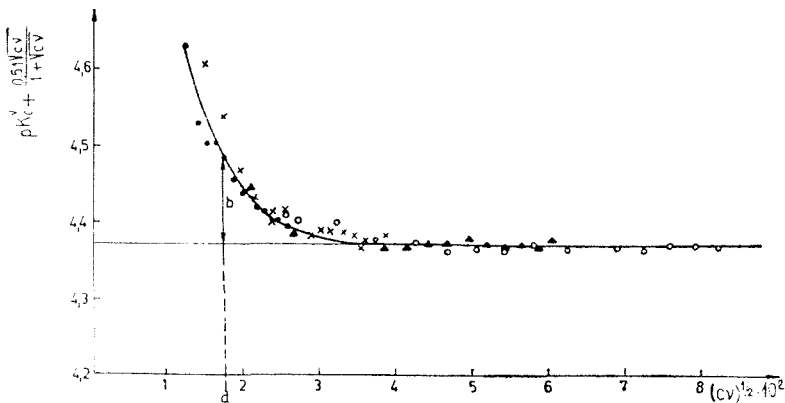


Fig. 3. Reprezentarea comună a datelor obținute pentru soluții AA de diferite concentrații în coordonate $pK_c^v + \frac{0,51\sqrt{j}}{1+\sqrt{j}}$ — \sqrt{j} (concentrațiile și semnele corespund celor din fig. 1).

Tabel 1

Valorile termenilor electrostatici și neelectrostatici pentru soluția de acid acrilic de concentrație $1,11 \cdot 10^{-3}$ mol/l

α	ΔG_m cal/mol	ΔG_{el} cal/mol	$\frac{1}{\Gamma_m}$	Γ_{el}	Γ
0,00	351,4	- 8,440	0,552	0,986	1,786
0,05	265,6	- 9,557	0,639	0,984	1,540
0,10	224,7	-10,373	0,684	0,983	1,437
0,15	186,6	-11,084	0,729	0,981	1,345
0,20	144,4	-11,917	0,784	0,980	1,250
0,25	122,6	-12,710	0,813	0,979	1,204
0,35	74,9	-14,095	0,881	0,976	1,108
0,45	65,4	-15,422	0,895	0,974	1,098
0,55	47,7	-16,671	0,926	0,972	1,050
0,65	34,1	-17,817	0,943	0,970	1,028
0,70	27,2	-18,372	0,955	0,969	1,014
0,80	20,4	-19,394	0,966	0,968	1,002
0,90	13,6	-20,378	0,977	0,966	0,988
1,00	6,8	-21,201	0,988	0,965	0,976

Comparînd aceste date cu cele determinate pentru soluțiile PAA [1] se pot constata următoarele:

În privința termenului electrostatic rezultatele nu contravin așteptărilor dictate de electrochimia polielec-troliților. Spre deosebire de PAA la AA mărimile ΔG_{el} sînt negative și în valoare absolută cu două ordine de mărime mai mici. Atît la acidul monomer cît și la cel macromolecular $|\Delta G_{el}|$ crește sensibil cu α mărindu-și valoarea de cîteva ori în cursul neutralizării. Valorile (f_{A-}) care cresc la PAA cu α atîngînd valori foarte mari, în cazul AA sînt subunitare și scad cu gradul de neutralizare.

În ceea ce privește termenul neelectrostatic, nu pot fi făcute previziuni teoretice. Comparația arată că la poliacidul macromolecular valorile ΔG_m sînt mai mari decît la monomeri, diferențele însă nu ating un ordin de mărime. Ca și la PAA creșterea gradului de neutralizare reduce sensibil valoarea ΔG_m . În tabel s-au trecut în locul mărimilor Γ_m valorile lor reciproce $\frac{1}{\Gamma_m}$, care, după cum s-a

văzut, au pentru acidul monomer o semnificație fizică directă (vezi ecuația 7). Atît la acidul macromolecular [1] cît și la cel monomer $\frac{1}{\Gamma_m}$ are valori subunitare la grade de neutralizare mici și crește repede cu α atîngînd unitatea la o valoare α_{cr} , care scade cu creșterea concentrației. Acest comportament calitativ identic ne permite să atribuim semnificația $\frac{1}{\Gamma_m} = f_{H_2O} \cdot f_{AH}$, a cărei justificare s-a dovedit la monomer, drept acceptabilă și pentru poliacid.

Pentru a putea compara comportamentul PAA și AA în privința ponderii celor doi termeni s-au calculat și pentru soluțiile de monomer valorile medii $\Delta \Phi_m$ și $\Delta \Phi_{el}$ definite prin relațiile:

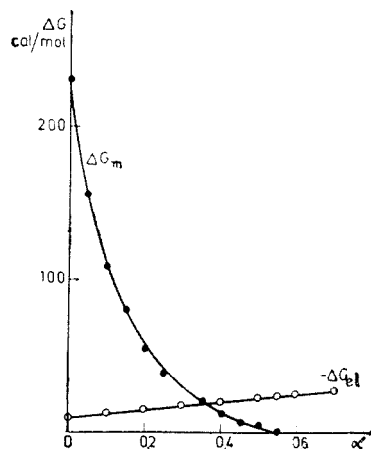


Fig. 4. Diagrame $\Delta G - \alpha$ pentru determinarea valorilor medii $\Delta \Phi_m$ și $\Delta \Phi_{el}$ ($c = 2,22 \cdot 10^{-3}$ N).

$$\Delta\Phi_m = \frac{1}{\alpha_{cr}} \int_0^{\alpha_{cr}} \Delta G_m d\alpha \quad \Delta\Phi_{el} = \frac{1}{\alpha_{cr}} \int_0^{\alpha_{cr}} \Delta G_{el} d\alpha.$$

Calculul s-a făcut prin integrarea grafică a diagramelelor $\Delta G - \alpha$ exemplificate în fig. 4.

În tabelul 2 sînt prezentate valorile obținute.

Tabel 2

Influența concentrației AA asupra termenilor electrostatici și neelectrostatici

Conc. mol/l	$\Delta\Phi_m$ cal/mol	$\Delta\Phi_{el}$ cal/mol	$\frac{1}{\bar{\Gamma}_m}$	$\bar{\Gamma}_{el}$	$\bar{\Gamma}$	$\Delta\alpha = 0 - \alpha_{cr}$
$1,11 \cdot 10^{-2}$	83,6	-16,6	0,864	0,972	1,12	0-1,00
$2,22 \cdot 10^{-3}$	59,9	-17,1	0,903	0,971	1,07	0-0,55
$5,55 \cdot 10^{-3}$	32,1	-17,6	0,947	0,970	1,02	0-0,20
$11,11 \cdot 10^{-3}$	13,7	-19,1	0,977	0,965	0,99	0-0,06

Din compararea lor cu cele referitoare la soluții de PAA [1] se pot face următoarele constatări:

Cu creșterea concentrației, $\Delta\Phi_m$ scade la AA ca și la acidul macromolecular. Produsul $f_{H_2O} \cdot f_{AH}$ de asemenea scade la ambii acizi cu diluția. Se vede astfel că în privința termenului neelectrostatic există un paralelism perfect între AA și PAA.

Desigur paralelismul nu se menține în privința termenului electrostatic, care la acidul monomer are valori negative și mici. În valoare absolută ΔG_{el} , respectiv $\Delta\Phi_{el}$, crește cu α la ambii electroliți, dar influența concentrației este opusă. Totodată f_A crește cu diluția, dar, pe cînd la monomer se apropie de unitate, la acidul poliactic are valori supraunitare în tot domeniul de concentrație.

Pentru elucidarea rolului structurii catenare în particularitățile potențiometrice constatate la PAA în amestecuri apă-etanol [3], s-a efectuat și studiul potențiometric al AA în amestecuri cu 62,2 și 96% EtOH. Curbele obținute sînt redată în fig. 5 și 6, alături de cele ale PAA.

Comparînd fig. 5 și 6 cu fig. 1, observăm că toate curbele referitoare la AA au aceeași alură. Astfel, se dovedește că particularitățile potențiometrice constatate la PAA în amestecuri apă-etanol mai bogate în alcool decît 62,2% g EtOH sînt determinate de structura macromoleculară a poliacidului, corespunzînd unei veritabile transformări conformaționale.

Concluzii. 1. Interacțiunile neelectrostatice au o influență apreciabilă asupra acidității aparente (în domeniul gradelor de neutralizare mici) și în cazul acidului monomer. Astfel, termenul ΔG_m introdus pentru descrierea comportamentului potențiometric al PAA nu este determinat decît cel mult în parte de structura catenară a acidului. Rezultă că minimele de pe curbele potențiometrice ale PAA în soluții apoase nu pot fi interpretate drept transformări conformaționale.

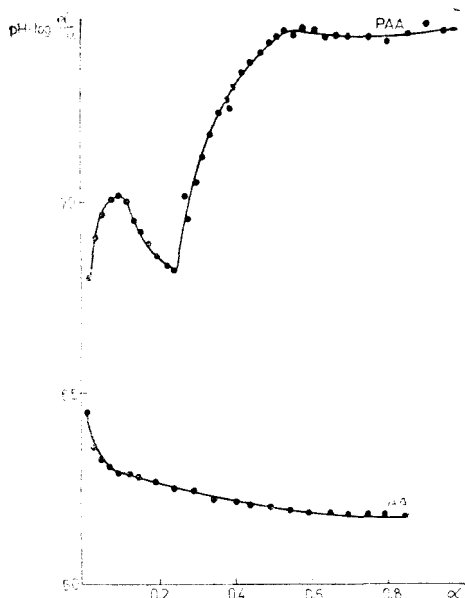


Fig. 5. Compararea curbelor potențimetrice ale acidului monomer și macromolecular la aceeași concentrație ($c = 1,11 \cdot 10^{-2}$ mol · mer/l) în amestec apă-etanol cu conținut de 62,2%g EtOH.

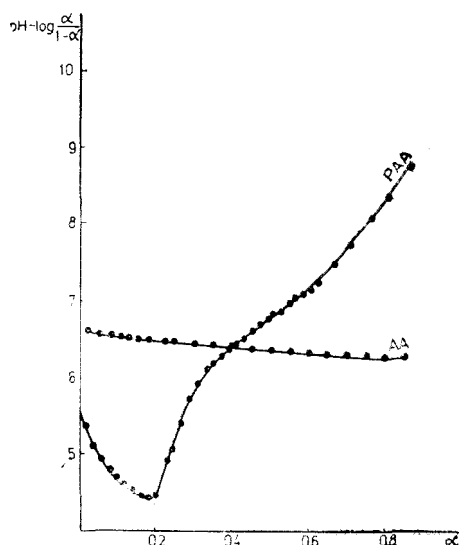


Fig. 6. Compararea curbelor potențimetrice ale acidului monomer și macromolecular la aceeași concentrație ($c = 1,11 \cdot 10^{-2}$ mol · mer/l) în amestec apă-etanol cu conținut de 96%g EtOH.

2. Există un paralelism perfect între AA și PAA în privința dependenței termenului neelectrostatic de diferiți factori.

3. Pentru acidul monomer s-a găsit semnificația $1/\Gamma_m = f_{H_2O} \cdot f_{AH}$, care pe baza paralelismului constatat poate fi extrapolată și la acidul macromolecular.

4. Comportamentul potențimetric al AA în solvenți apă-etanol bogați în EtOH, dovedește că particularitățile observate la PAA în solvenți micști trebuie atribuite exclusiv structurii catenare.

(Intrată în redacție la 8 aprilie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **21**, (1976).
2. I. Mureșan, L. Zador, Rev. Roumaine Chim. **20**, 1119 (1975).
3. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **18**, 89 (1973).
4. W. M. Liquori, G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitagliano, J. Macromolecular Chemistry, **1**, 291 (1966).
5. Y. Muroga, K. Suzuki, Y. Kawaguchi, M. Nagasawa, Biopolymers, **11**, 137 (1972).
6. W. L. German, A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 1604 (1937).
7. M. Kilpatrick, J. G. Morse, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1854 (1953).

POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF POLYMERIC AND MONOMERIC ACIDS
BEGINNING FROM LOW DEGREES OF NEUTRALIZATION (II)*Acrylic Acid*

(S u m m a r y)

The values of ΔG_m and ΔG_{el} for acrylic acid (AA) in aqueous solutions were determined. They attest that the apparent acidity of monomeric acid is also affected by unelectrostatic interactions at low α . Concerning the dependence of ΔG_m on different parameters a perfect parallelism between the polymeric and monomeric acid is put in evidence proving that the minimums appearing in the $pK_c - \alpha$ plots of aqueous polyacid solutions are not connected with their macromolecular structure. On the contrary, the potentiometric peculiarities found for polyacrylic acid in water-ethanol mixtures correspond to real conformational transitions. They miss for the AA, whose behaviour in water-ethanol mixtures and water does not differ qualitatively.

TRIAZINE (LI)*

Studiul spectrelor IR al unor hidroxi- și hidroxi-amino-1,3,5-triazine

ION CĂDARIU și EUGENIA GAVRILĂ

Compușii triazinici sintetizați de A. Ostrogovich și colaboratorii [1] sînt în majoritatea cazurilor amino și hidroxi derivați. Aceste substanțe se pot prezenta în mai multe forme tautomere. Avînd în vedere datele actuale din literatură am considerat necesar a revizui unele din structurile propuse anterior. În acest scop am apelat și la spectroscopia de IR.

Studiile de IR ale N-heterociclicilor cu grupări hidroxi în pozițiile α și γ au condus la concluzia că în stare solidă, în soluție apoasă neutră și în unii solvenți (CHCl_3 , CCl_4), acești compuși se găsesc în forma amidică [2, 3]. Amino derivații analogi, în aceleași condiții, se prezintă în forma amidinică [4, 5]. În cazul particular al derivaților triazinici cele de mai sus se confirmă [6, 7, 8].

În lucrarea de față am studiat din punct de vedere spectral 9 compuși. Spectrele IR au fost înregistrate cu spectrofotometre UNICAM SP 200 G sau UR-10 și UR-20, Carl-Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării în KBr.

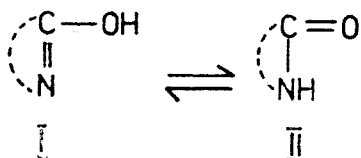
Din păcate în domeniile utile pentru stabilirea structurii ($3600-2500$, $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$) se suprapun vibrațiile mai multor grupări. De aceea interpretarea spectrelor este îngreuiată iar concluziile nu au toate un caracter definitiv, necesitînd a fi verificate și prin studiul altor proprietăți.

În continuare vom prezenta rezultatele analizei spectrelor IR [9, 10, 11] numai pentru cîțiva compuși mai reprezentativi. Spectrele celorlalți derivați nu relevă aspecte noi și am considerat că nu este indispensabil să fie discutate amănunțit.

Compușii studiați de noi sînt derivați cu nucleu de dihidro- sau tetrahidro-1,3,5-triazină. În spectrul tuturor se manifestă vibrațiile caracteristice nucleului (v. tabelul 1). Acestea se situează între $1580-1500$, $1480-1420$ și $810-750 \text{ cm}^{-1}$, în acord cu alte cercetări [11, 12].

Referitor la vibrațiile substituenților am socotit că prezintă un interes secundar pentru scopurile noastre analiza vibrațiilor datorate grupărilor alchilice și arilice. În consecință ele vor fi omise din tabelul 1.

Derivații hidroxilici. Molecula acestora conține un sistem ce poate participa la un echilibru tautomer de tipul:



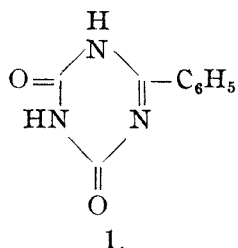
* Nota (L): E. Gavrilă și I. Cădariu, Rev. Roumaine Chim., 19, 1899 (1974).

Tabel 1

Absorbțiile în IR (cm⁻¹) și atribuirea lor

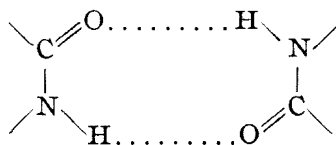
Compusul				Atribuirea
1	2	4	7	
	3280 fi	3540 s		} νOH (apă rețea)
	3100 fi	3420–3330 m		
3170 i	„	3180 m	3195 i	} νNH amidic
3070 i	„	3080 m	3060 m	
1735 fi	1720–1660 fi	1750 i	1650 fi	} νC=O amidic
1680 fi	„	1660–1600 fi	1635 fi	
1570 fi	1610 fi	1570 fi	1550 fi	δNH ₂
1515 fi	1490 fi	1510 i		ν ciclu
1410 i	1460 fi	1440 m	1425 i	banda „amidă II” sau δCH ₂
	1312 m	1310 i	1370 fi	ν C–N(C–NH ₂)
1300 m	1270 m		1270 i	banda
			1240 m	„amidă III”
	1170 i			rocking
	1090 s	1100 s		NH ₂
770 s	795 m	790 s	795 m	γ ciclu
	710–670 m	?630 s		γ NH ₂

? – atribuire nesigură
 fi – foarte intensă, i – intensă, m – moderată, s – slabă



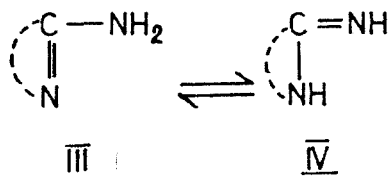
Compusul 1, studiat de noi, posedă două sisteme de acest fel. În spectrul său (v. tabelul 1) există două benzi „amidă I” indicînd prin aceasta un lanț – CO–NH–CO –, deci structură dilactamică [13] și nu monolactamică cum s-a considerat anterior [14].

Vibrațiile νNH amidic sînt situate la valori întîlnite în cazul amidelor secundare ciclice care formează asociații de tipul [9]:

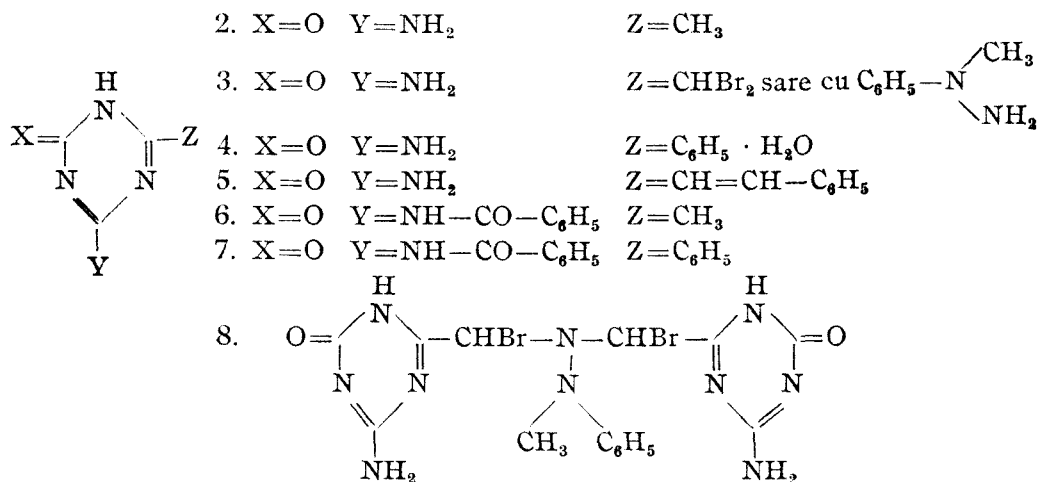


Derivați hidroxi-aminici. În spectrul acestor derivați se găsesc benzile caracteristice amidelor, deci o structură lactam (II) în ceea ce privește substituentul

hidroxil. Pentru cel de al doilea sistem din moleculă, capabil și el de a exista în două forme tautomere, s-a crezut că este prezent în forma imidinică (IV) :



Analiza spectrelor IR sugerează, în cazul compușilor 2—5 și 8, o structură amidinică (III) deoarece se manifestă absorbții caracteristice grupării NH_2 . Ele se plasează în domeniile: 3400—3200 (νNH_2), 1700—1600 (δNH_2), 1340—1250 ($\nu\text{C}-\text{N}$) și 900—650 (γNH_2) cm^{-1} , după cum se poate vedea în tabelul 1.



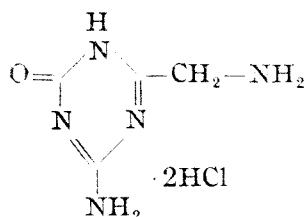
Am constatat că vibrațiile de valență νNH_2 se situează la frecvențe mai mici decât cele obișnuite pentru aminele primare. Această scădere de frecvență a fost observată de *S h o r t* și *T h o m p s o n* [15] și la amino-pirimidine; iar autorii consideră că ea se datorește participării structurilor polare și formării legăturilor de hidrogen.

Absorbția produsă de vibrația νNH_2 se suprapune uneori peste cea datorată lui NH amidic. De aceea în amino-hidroxi derivați nu am putut constata formarea asocierilor de tip dimer, deși este posibil ca ele să existe.

Banda corespunzătoare vibrației de deformare δNH_2 se suprapune de obicei peste banda amidă I, în acești derivați micști (compuși 2 și 4), obținându-se o singură bandă largă (v. tabelul 1).

O dovadă în plus a faptului că amino derivații studiați se găsesc în forma amidinică este prezența a două benzi „amidă I” și două benzi „amidă III” în spectrul substanței 7 (Tabelul 1). O pereche de benzi I—III se datorește amidei

ciclice iar cealaltă amidei din gruparea substituită. Tot două perechi de benzi apar și în spectrul compusului 6.



- Pentru a vedea care este poziția de protonare într-un derivat hidroxi-aminic am înregistrat și spectrul unui clorhidrat (compusul 9). Acesta prezintă următoarele absorbții în
9. IR: 3400–2500 (cu maxime la 3040 fi și 2730 fi), 1760 fi, 1700 fi, 1625 fi (largă), 1480 fi, 1420 fi, dublet: 1280 și 1240 fi, dublet: 1140 i și 1110 fi, 1075 m, 1040 m, 1000 i, 950 m, 900 m, 850 i, 790 fi și 730 i cm^{-1} .

Ni se pare probabil ca absorbția de la 3040 cm^{-1} să fie cauzată de vibrația νNH_2^+ iar banda largă cu maximum la 2730 cm^{-1} de vibrația νNH^+ [9].

Aceste benzi ar sugera protonarea unei grupări aminice primare și a unui atom de azot al ciclului. Faptul este posibil deoarece clorhidratul conține două molecule de acid.

Protonarea unui atom de azot a ciclului, vecin dublei legături, este întâlnită și în cazul clorhidraților de amelină, amelidă și melamină [16].

Alternativa ca protonul să se fixeze la oxigen (proces urmat de enolizare și de deplasarea sarcinii la atomul de azot al ciclului) așa cum se presupune că protonează 2-hidroxi-piridina [17] ni se pare exclusă, deoarece în spectru apar benzi (la 1760 și 1700 cm^{-1}) caracteristice grupării C=O.

Deși informațiile structurale obținute prin studiul IR au un anumit grad de nesiguranță, credem că datele mai sus prezentate conduc la următoarele concluzii:

— Derivații hidroxilici se găsesc, în stare solidă, în forma lactam. Gruparea amidică (în unii compuși) stabilește legături de hidrogen cu o grupare analogă dintr-o altă moleculă formând dimeri.

— Amino derivații par să se prezinte în forma amidinică având gruparea NH_2 implicată în punți de hidrogen.

*

Autorii aduc mulțumiri lect. dr. Gerhard Schmidt pentru discuțiile utile avute în legătură cu prezenta lucrare.

(Intrat în redacție la 24 mai 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu, Teză de doctorat, Cluj, 1938.
2. Yu. N. Sheinker și Yu. I. Pomerantsev, Zhur. fiz. Khim., **30**, 79 (1956).
3. S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1957**, 4874.
4. S. J. Angyal și C. L. Angyal, J. Chem. Soc., **1952**, 1461.
5. C. L. Angyal și R. L. Werner, J. Chem. Soc., **1952**, 2911.
6. T. M. Klotz și T. Askounis, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 801 (1947).
7. R. C. Hirt și R. G. Schmidt, Spectrochim. Acta, **12**, 127 (1958).
8. E. N. Boitsov și A. I. Finkelshtein, Optika i Spektroskopiya, **9**, 51 (1960).
9. K. Nakanishi, *Infrared Absortion Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962. Trad. în l. rusă, Moscova, 1965.

10. M. Avram și Gh. D. Mateescu, *Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în Chimia Organică*, Ed. Tehnică, București, 1966.
11. A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, London, 1963, cap. 10.
12. A. I. Finkelshtein și E. N. Boitsov, *Uspekhi Khim.*, **31**, 1496 (1962).
13. A. W. McLellan și G. A. Melson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 137.
14. A. Ostrogovich, *Gazz. chim. Ital.*, **65**, 229 (1935).
15. L. N. Short și H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 168.
16. E. N. Boitsov și A. I. Finkelshtein, *Optika i Spektroskopiya*, **7**, 482 (1959).
17. G. B. Barlin și W. Pfeleiderer, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 1425.

ÜBER TRIAZINE (LI)

Studium der IR-Spektren einiger Hydroxi- und Hydroxiamino-1,3,5-triazine

(Z u s a m m e n f a s s u n g)

Es wurden die IR-Spektren einiger Hydroxi- und Hydroxiamino-1,3,5-triazine untersucht. Das Auftreten der charakteristischen Amid-Banden weist auf die Amidstruktur dieser Substanzen im festen Zustand hin. Die Amidoderivate, die auch in zwei tautomeren Formen auftreten können, weisen wahrscheinlich eine Amidin-Form auf. Es wurde das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen festgestellt, an denen die Aminogruppe und das Amid-System mitbeteiligt sind. Das vorliegende Studium hat zur Überprüfung der in früheren Arbeiten vorgeschlagenen Strukturen geführt.

ELECTROZI POROȘI PE BAZĂ DE CĂRBUNE ACTIV PENTRU ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI ÎN PILE DE COMBUSTIE (I)

Cercetări asupra stratului catalitic

LIVIU ONICIU, ELEONORA MARIA SUCIU și TEREZA DOGARU

Cercetări întreprinse în direcția elaborării unor electrozi pentru electroreducerea oxigenului au demonstrat eficiența electrozilor gaz-difuzivi [1—5]. Cărbunele activ este frecvent utilizat pentru confecționarea acestui tip de electrozi și poate servi ca electrocatalizator și ca suport pentru depunerea altor electrocatalizatori [6—12].

Prezenta lucrare prezintă rezultatele cercetărilor obținute cu electrozi gaz-difuzivi, cu udare controlată. Electrozii preparați sînt alcătuiți din două straturi suprapuse: un strat suport — catalitic activ, avînd la bază cărbune activ și teflon, care încorporează și colectorul de curent și un strat hidrofug, constituit dintr-o peliculă de teflon.

Condiții de lucru. Electrozii avînd o suprafață geometrică activă de 30 cm² au fost verificați prin trasarea curbelor de polarizare în celula din fig. 1., conectată într-un montaj potențiomtric (fig. 2).

Măsurătorile s-au efectuat într-o soluție de KOH 6N, iar ca referință s-a folosit un electrod de calomel saturat (ECS); valorile potențialului de electrod s-au exprimat față de electrodul normal de hidrogen, iar ca electrod auxiliar s-a utilizat o placă de oțel inox (EA). Contactul dintre electrodul de calomel și electrodul de studiat (ES) s-a realizat printr-o capilară Luggin, iar experiențele s-au efectuat la temperatura camerei și la o suprapresiune de oxigen de 14 cm coloană de apă.

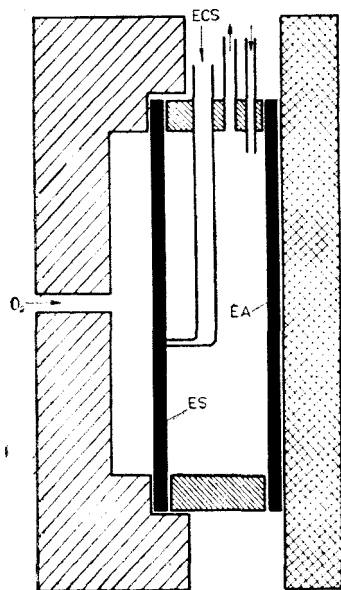


Fig. 1. Celula utilizată pentru verificarea electrozilor.

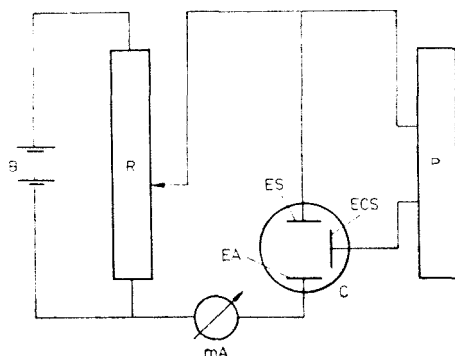


Fig. 2. Schema montajului electric utilizat.

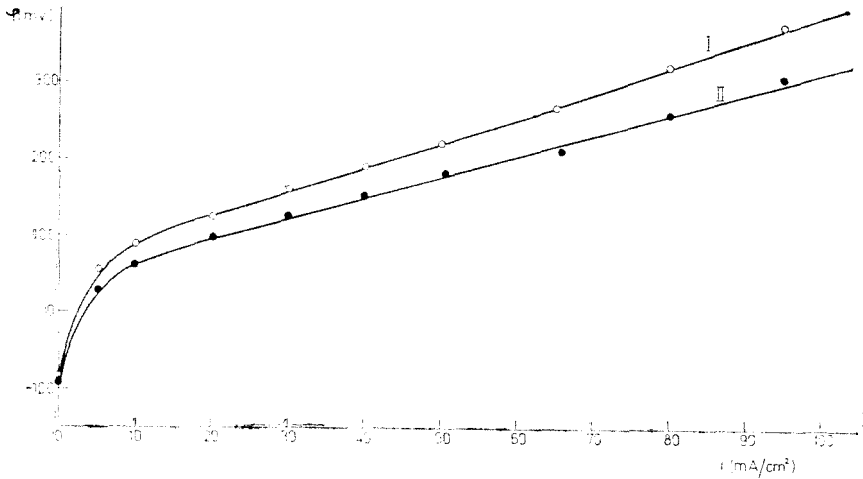


Fig. 3. Rezultatele înregistrate pe cele două sorturi de cărbune.

Rezultate și discuții. Pentru confecționarea stratului suport au fost utilizate două sorturi de cărbune activ indigen, (I și II) și curbele de polarizare înregistrate (fig. 3) arată o deosebire semnificativă între performanțe, mai ales la densități de curent ridicate, în favoarea sortului II, ales din acest motiv pentru confecționarea electrozilor.

Influența cantității de teflon (DU PONT 30 N) din stratul suport, care în cazul nostru joacă rol de liant și de agent hidrofug, asupra proprietăților electrozilor este redată în fig. 4. Concentrația optimă corespunde curbei 1 din fig. 4., când electrozii manifestă atât rezistența mecanică necesară cât și porozitatea dorită. Un conținut mai scăzut de teflon (curbele 2 și 3) conferă electrozilor bune proprietăți de porozitate dar o rezistență mecanică nesatisfăcătoare; dimpotrivă, creșterea cantității

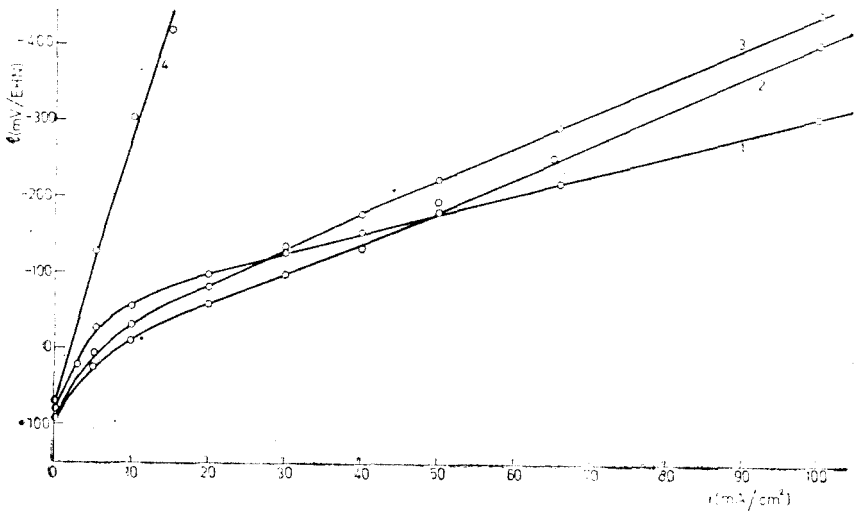


Fig. 4. Influența cantității de teflon din stratul suport.

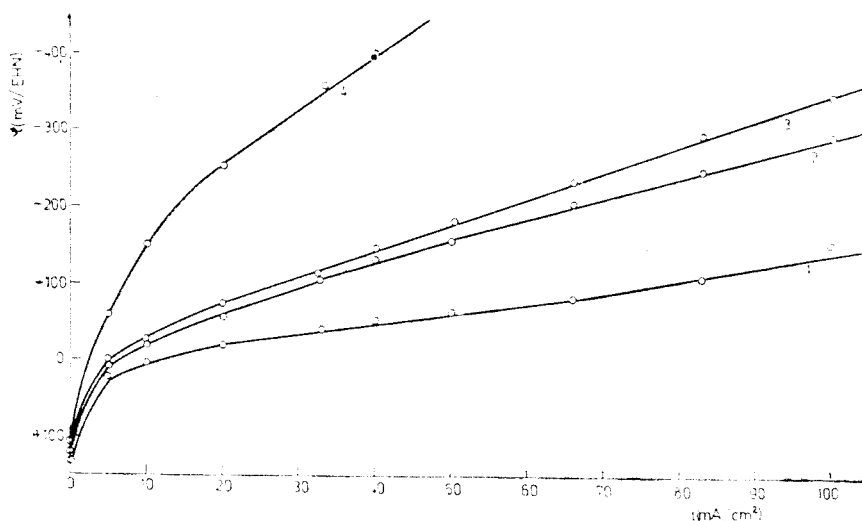


Fig. 5. Influența colectorului de curent.

tății de teflon peste cea optimă (curba 4), duce la electrozi având bune proprietăți mecanice dar o porozitate insuficientă.

În fig. 5. sînt trecute curbele de polarizare obținute pe electrozi avînd diferiți colectori de curent: plasă de Ag (1); plasă de bronz fosforos nichelată (2 și 3) și plasă de Cu nichelată (4); se observă că performanțele optime se înregistrează cu electrozii avînd drept colector plasa de Ag (curba 1).

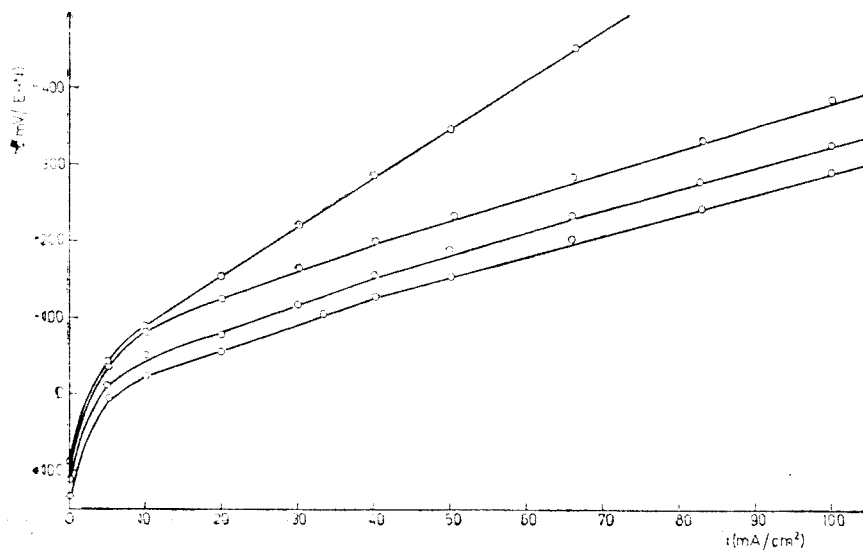


Fig. 6. Rezultate înregistrate pe electrozi: (1) „neactivat”; (2), (3) și (4) „activați” (în ordinea de jos în sus a curbelor).

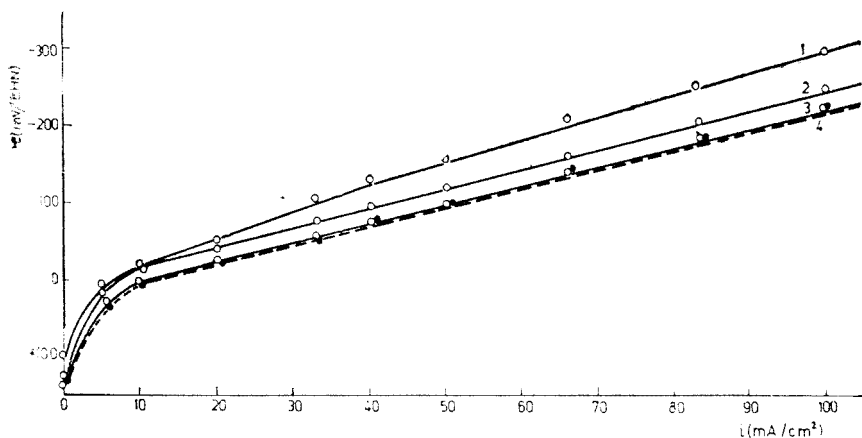


Fig. 7. Influența numărului de polarizări: (1) — prima, (2) a doua, (3) a treia și (4) a patra polarizare.

Încercările de-a mări performanțele electrozilor prin activare (încălzire la diferite temperaturi în curent de aer) nu au dat rezultate pozitive, fig. 6.

În experiențele efectuate s-a observat o creștere a capacității de încărcare a electrozilor cu numărul de polarizări efectuate, fig. 7.

Pentru îmbunătățirea performanțelor, în stratul suport s-a adăugat Ag, ca electrocatalizor; cantitatea optimă s-a dovedit a fi de 5% (în greutate, curba 3, fig. 8). Un adaos mai mare (10%, curba 4) nu a dus la îmbunătățirea performanțelor ci, dimpotrivă, la o scădere a lor.

Rezultate bune s-au înregistrat și prin mărirea suprapresiunii de alimentare cu oxigen, fig. 9.; suprapresiunea optimă s-a găsit a fi de 28 cm coloană H₂O.

Concluzii. Reducerea oxigenului se desfășoară cu o viteză relativ ridicată (100 mA/cm² la o polarizare de -125 mV/EHN) pe electrozii gaz-difuzivi, preparați după o tehnologie originală, pe bază de cărbune activ, teflon și Ag.

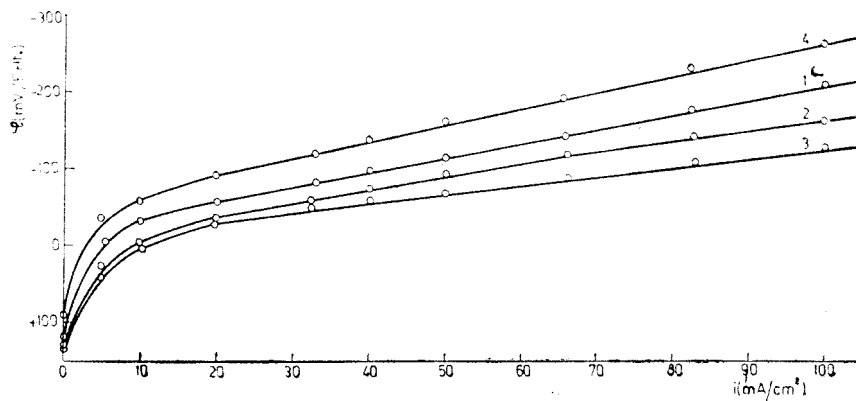


Fig. 8. Influența cantității de electrocatalizor.

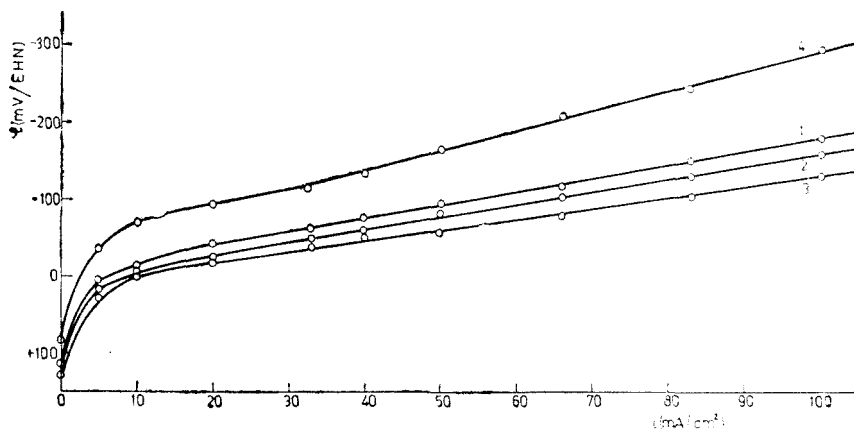


Fig. 9. Influența suprapresiunii de alimentare cu oxigen: (1) 7 cm; (2) 14 cm; (3) 28 cm; (4) 45 cm coloană H₂O.

Performanțele întrevăd utilizarea electrozilor în pile de combustie cu electrolit alcalin.

(Intrat în redacție la 12 iulie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. K. V. Kordesch, *Handbook of Fuel Cell Technology*, Ed. C. Berger, New York, 1968, p. 361.
2. H. A. Liebhafsky și E. J. Cairns, *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Ed. J. Wiley, New York, 1968, p. 245.
3. J. O. M. Bockris și S. Srinivasan, *Fuel Cells Their Electrochemistry*, Ed. Mc. Graw Hill, New York, 1969, p. 230.
4. S. K. Rangarajan, *Curent Science*, **40**, 175 (1971).
5. L. Oniciu și Eleonora Maria Suciu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **18** (2), 129 (1973).
6. I. Morcos și E. Yeager, *Electrochim Acta*, **15**, 953 (1970).
7. L. Oniciu, A. Soó, Eugenia Schmidt și Eleonora Maria Suciu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **16**, (2), 9 (1971).
8. H. Janke, *Physik. Chem.* **72**, 1053 (1968).
9. H. P. Landi, J. D. Voorhies și W. A. Barber, *Fuel Cell Systems II*, Ed. R.F. Gould, Washington, 1969, p. 13.
10. J. Jindra și J. Mrha, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **36**, 957, (1971).
11. R. P. Scarr și L. V. Kordesch, *Proc. Ann. Power Sources Conf.*, **25**, 173 (1972).
12. D. M. Drazic, L. Z. Vorocapic și R. R. Adzic, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **38**, 375 (1973).

ÉLECTRODES POREUSES EN CHARBON ACTIF UTILISÉES POUR LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE EN PILES À COMBUSTIBLES (I)

Recherches concernant la couche catalytique

(Résumé)

On présente les résultats des recherches sur des électrodes d'oxygène, gas-difusif, à mouillage contrôlé en charbon actif, PTFE et argent.

ELECTROZI POROȘI PE BAZĂ DE CĂRBUNE ACTIV PENTRU ELECTRO-REDUCEREA OXIGENULUI ÎN PILE DE COMBUSTIE (II)

Cercetări asupra stratului hidrofob

L. ONICIU, ELEONORA MARIA SUCIU, I. MITRACHE și DELIA MIHALTE CONSTANTIN

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în direcția îmbunătățirii performanțelor electrozilor poroși, gaz-difuzivi, pe bază de cărbune, destinați electroreducerii oxigenului în pile de combustie cu electrolit alcalin, descriși într-o lucrare anterioară [1].

Curbele de polarizare, $\varphi = f(i)$, înregistrate pe electrozi având straturi catalitice identice, pe bază de Ag, în prezența și în absența stratului hidrofob (fig. 1), arată că proprietățile gaz-difuzive ale stratului hidrofob sînt răspunzătoare pentru diferența dintre performanțe.

Experimental, s-a căutat îmbunătățirea acestor proprietăți prin modificarea tehnologiei de preparare a stratului. S-a acționat asupra următorilor parametri: temperatură de sinterizare (t , °C), timp de sinterizare (τ , min.), volum de suspensie de teflon (v , ml) și concentrația suspensiei de teflon (c , %), considerați ca fiind răspunzători de proprietățile gaz-difuzive. Informații referitoare la proprietățile straturilor hidrofobe realizate la diverse condiții s-au obținut prin măsurarea coeficientului de permeabilitate pentru gaz al electrozilor, în prezența și în absența stratului. În acest sens, luînd în considerare ecuația lui Darcy, am dedus o relație între coeficientul de permeabilitate al electrodului fără strat hidrofob, numit martor (K_m) și coeficientul de permeabilitate al electrodului cu strat (K_x). În cazul curgerii gazelor prin medii poroase, aplicînd ecuația lui Darcy, debitul volumetric [Q_i] al gazului la intrarea în electrod este dat de relația:

$$Q_i = \frac{K}{\eta} \cdot \frac{p_i + p_e}{2p_i} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l} \cdot S \quad (1)$$

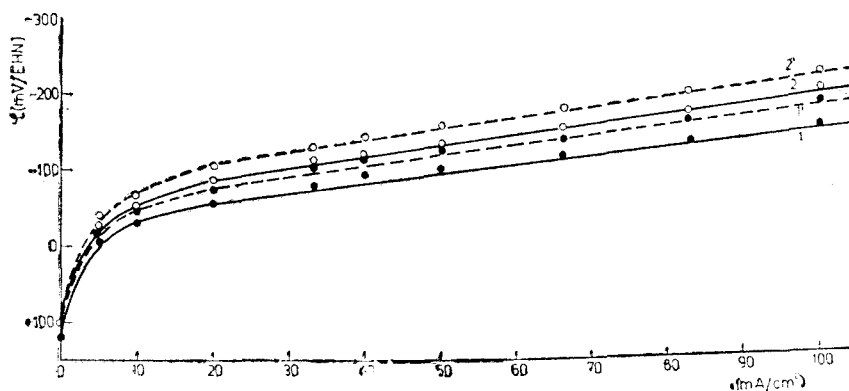


Fig. 1. Curbe de polarizare înregistrate pe electrozi cu 2% Ag: 1 — în absența peliculei hidrofobe, 1' — în prezența peliculei; electrozi fără Ag: 2 — în absența peliculei hidrofobe, 2' — în prezența peliculei.

unde :

- K — reprezintă coeficientul de permeabilitate al electrodului ;
 η — coeficientul de vîscozitate dinamică a gazului ;
 p_i — presiunea gazului la intrarea în electrod ;
 p_e — presiunea gazului la ieșirea din electrod ;
 Δp — diferența de presiune sub care are loc curgerea gazului ;
 Δl — grosimea electrodului prin care are loc curgerea gazului ;
 S — aria secțiunii transversale a electrodului prin care are loc curgerea gazului.

Deoarece $\Delta p = p_i - p_e$, rezultă : $p_e = p_i - \Delta p$; în cazul nostru $\Delta p \sim 15$ cm col. H₂O, $p_i \sim 1048$ cm col. H₂O. Ținînd cont de acestea se ajunge la o formă simplificată a ecuației (1), capabilă să exprime pe K_m , respectiv pe K_x .

Avînd în vedere că grosimea peliculei hidrofobe de teflon este mult mai mică decît grosimea electrodului fără peliculă (strat) de teflon, se poate considera că $\Delta l_m \simeq \Delta l_x$ și, deoarece $S_x = S_m$, se poate scrie :

$$\frac{K_m}{K_x} = \frac{Q_{i,m} \cdot \Delta p_x}{Q_{i,x} \cdot \Delta p_m} \quad (2)$$

Din punct de vedere al permeabilității față de gaz, stratul hidrofob este cu atît mai bun cu cît K_x este mai apropiat ca valoare de K_m , deci cu cît raportul K_m/K_x este mai apropiat de unitate. Experimental, pentru obținerea de informații s-a urmărit valoarea acestui raport pentru condiții diferite de preparare a stratului hidrofob. Rezultatele au fost verificate cu ajutorul unui program de calcul factorial, la două nivele, capabil să furnizeze informații asupra optimului [2].

Efectuarea mai multor programe de lucru și respectarea indicațiilor obținute, în urma prelucrării rezultatelor cu privire la modificarea parametrilor, ne-a permis alegerea punctului de experiment și a domeniului de experimentare redată în tabelul 1.

Tabel 1

PUNCTUL DE EXPERIMENTARE: $t(^{\circ}\text{C}) = 325$; τ (min.) = 5 ; v (ml) = 3 ; c (%) = 30.

DOMENIUL DE EXPERIMENTARE: $\Delta t = \pm 15$; $\Delta \tau = \pm 1$; $\Delta v = \pm 1$; $\Delta c = \pm 15$.

PROGRAMUL REALIZAT :

Nr.crt.	$t(^{\circ}\text{C})$	τ (min.)	v (ml)	c (%)	K_m/K_x	
					I	II
1	-310	-4	-2	-25	0,6320	0,6338
2	-310	-4	-2	+45	0,8720	0,8734
3	-310	-4	+4	-25	0,5865	0,5877
4	-310	-4	+4	+45	0,8210	0,8190
5	-310	+6	-2	-25	0,6510	0,6522
6	-310	+6	-2	+45	0,7525	0,7527
7	-310	+6	+4	-25	0,6175	0,6177
8	-310	+6	+4	+45	0,7050	0,7058
9	+340	-4	-2	-25	0,8025	0,8029
10	+340	-4	-2	+45	0,8850	0,8858
11	+340	-4	+4	-25	0,8060	0,8062
12	+340	-4	+4	+45	0,7999	0,7992
13	+340	+6	-2	-25	0,9190	0,9196
14	+340	+6	-2	+45	0,6110	0,6120
15	+340	+6	+4	-25	0,7920	0,7930
16	+340	+6	+4	+45	0,7545	0,7541

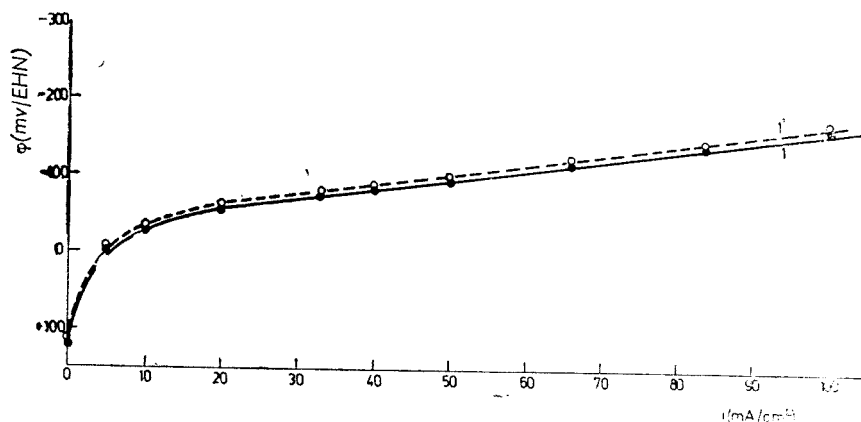


Fig. 2. Curbe de polarizare înregistrate pe electrozi cu 2% Ag: 1 — în absența peliculei hidrofobe, 1' — în prezența peliculei.

Semnul minus ne indică valori situate dedesubtul punctului de experiment iar semnul plus, valori situate deasupra punctului de experiment.

Indicațiile calculatorului pentru datele înscrise în tabelul 1, vizau modificarea parametrilor cu următoarele valori:

- temperatura t , cu $+0,0457^{\circ}\text{C}$,
- timpul de sinterizare τ , cu $-0,0251$ minute,
- volumul de suspensie v , cu $-0,0154$ ml,
- concentrația suspensiei c , cu $+0,0244\%$.

Deoarece modificările erau doar de ordinul sutimilor, condițiile alese pentru punctul de experiment s-au considerat în punctul optim realizabil experimental.

Pentru verificarea proprietăților stratului hidrofob, realizat în condiții optime, au fost urmărite curbele de polarizare, $\varphi = f(i)$, pentru electroreducerea oxigenului (fig. 2).

Diferențele extrem de mici între potențialele observate la aceeași densitate de curent demonstrează că stratul hidrofob funcționează în condiții optime.

(Intrat în redacție la 15 august 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, Eleonora Maria Suciuc și Tereza Dogaru, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **21**, 39 (1976).
2. L. Oniciu și Ș. Agachi, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **19** (2), 76, (1974).

ÉLECTRODES POREUSES EN CHARBON ACTIF UTILISÉES POUR LA RÉDUCTION
ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE EN PILES À
COMBUSTIBLES (II)

Recherches concernant la couche hydrophobe

(R é s u m é)

On présente les résultats des recherches concernant l'optimisation de la couche hydrophobe de l'électrode gas-difusif d'oxygène utilisée dans des piles à combustible.

STUDIUL SCHIMBULUI IZOTOPIC ÎNTRE ACIDUL DECAWOLFRAMO-DINIIOBOSILICIC ȘI ψ -METAWOLFRAMATUL DE SODIU MARCAT CU W-185.

LETIȚIA GHIZDAVU

Numărul cercetărilor care se ocupă cu studiul reacțiilor de schimb izotopic ale heteropolicompușilor, precum și cu găsierea unor corelații între acestea și natura legăturilor chimice din polianioni, structura și stabilitatea lor, este destul de limitat. Totuși, putem cita studiile efectuate în clasa heteropolicompușilor 1:12 de Spitsin și colaboratorii [1-4], Ripan și Marcu [5-7], Wolff și colaboratorii [8] precum și în clasa 1:6 efectuate de Tsigdinos [9] și Lee [10]. Schimbul izotopic al adenzilor wolframat și molibdat ai heteropolianionilor complecși este foarte diferit față de schimbul liganzilor sau atomilor centrali în complecși coordinativi convenționali, din cauză că în structura heteropolicompușilor: fiecare atom de W sau Mo este el însuși un atom central în octaedrul propriu, MO_6 ; majoritatea atomilor de O dintr-un octaedru MO_6 sînt coordinați și la alți atomi de metal; speciile atomice care schimbă nu sînt legate direct de atomul central. Tsigdinos [9] arată că la reacția de schimb izotopic în cazul 6-heteropolimolibdaților participă grupări MoO_4^{2-} și atomi de O ai solvențului.

În dorința de a obține date cu privire la comportarea anionului decawolframodiniobosilicat în soluție, structura și natura legăturilor chimice din polianion, am efectuat experiențe de schimb izotopic omogen între soluții de acid decawolframodiniobosilicic și wolframat de sodiu marcat cu W-185 și acidulat la $pH = 3,5$ respectiv $4,7$, concentrații finale de $0,1 M_W$ și temperatura camerei.

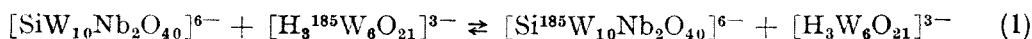
Partea experimentală. Soluțiile de wolframat de sodiu marcate cu ^{185}W de $pH = 3,5$ și $4,7$ și concentrații inițiale $0,2 M_W$ au fost obținute prin adăugarea unei cantități bine cunoscute de $Na_2^{185}WO_4 \cdot 2H_2O$ la soluția inițială de Na_2WO_4 , urmată de acidularea la pH -ul dorit cu $H_2SO_4 \cdot 2N$. În soluția rezultată au loc procese de agregare-condensare a wolframatumului cu formarea ψ -metawolframatumului de sodiu, $Na_3[H_3^{185}W_6O_{21}]$ care participă de fapt la reacția de schimb izotopic (soluția 1).

Soluțiile de $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]0,2 M_W$ au fost preparate plecînd de la un compus pur proaspăt, preparat după metoda descrisă în lucrarea [8], iar pH -ul s-a corectat la valoarea de lucru $3,5$ respectiv $4,7$ cu $NaOH$ $1M$. (soluția 2).

Măsurarea pH -ului soluțiilor s-a efectuat cu ajutorul unui pH -metru $MV-11$.

Pentru realizarea reacției de schimb izotopic, volume egale (50 ml) din soluțiile reactante 1 și 2, ambele ajustate inițial la același pH , au fost amestecate la temperatura camerei, acesta fiind considerat timpul zero al schimbului. Apariția ^{185}W în compusul $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ s-a pus în evidență prin separarea la intervale de timp bine determinate a celor doi reactanți, utilizînd extracția selectivă a heteropoliacidului în alcool n -butilic. Prin măsurarea radioactivității a cite 1 ml din cele două faze, apoasă și alcoolică s-a determinat repartiția ^{185}W între cei doi reactanți. Lucrul în alb a arătat că prin extracție cu alcool n -butilic are loc separarea completă, cantitativă a acidului $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ prezent în faza organică de ψ -metawolframatum de sodiu, care rămîne în faza apoasă.

Rezultate și discuții. Reacția de schimb izotopic în mediu omogen, urmărită, poate fi redată de următoarea ecuație:



Au fost determinate mărimile caracteristice ale acestei reacții de schimb izotopic, fracția de schimb, F și timpul de semischimb, $t_{1/2}$. Fracția de schimb s-a determinat prin metoda de calcul, din repartiția radioactivității între faza organică și cea apoasă, iar $t_{1/2}$ prin metoda grafică, din reprezentarea $\lg(1 - F) = f(\text{timp})$, când $t_{1/2}$ corespunde valorii $F = 0,5$ respectiv $\lg(1 - F) = \lg 0,5 = -1,69879$. Rezultatele sînt trecute în tabelele 1, 2 și fig. 1.

Tabel 1

Schimbul izotopic omogen între $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ și $Na_3[H_3^{185}W_6O_{21}]$ la $pH = 3,5$ și temperatura de 20°

Nr.	t min	Activitatea specifică puls/min		S.I. %	F	(1 - F)	lg (1 - F)
		totală	schimbată				
1	0	10680	0	0	0	1	
2	10	10629	554	5,21	0,1038	0,8962	$\bar{1},95240$
3	30	10963	1172	10,69	0,2138	0,7862	$\bar{1},89551$
4	60	10733	1932	18,00	0,3600	0,6400	$\bar{1},80618$
5	80	10704	2098	19,60	0,3920	0,6080	$\bar{1},76389$
6	110	10663	2779	26,05	0,5212	0,4788	$\bar{1},68015$
7	140	10693	3245	30,34	0,6069	0,3931	$\bar{1},59448$
8	200	10671	3858	36,15	0,7225	0,2775	$\bar{1},41330$

Tabel 2

Schimbul izotopic omogen între $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ și $Na_3[H_3^{185}W_6O_{21}]$ la $pH = 4,7$ și temperatura de 20°

Nr.	t min	Activitatea specifică puls/min		S.I. %	F	1 - F	lg(1 - F)
		totală	schimbată				
1	0	11235	0	0	0	1	
2	10	11261	1049	9,31	0,1863	0,8137	$\bar{1},91045$
3	20	11300	1504	13,31	0,2662	0,7338	$\bar{1},86559$
4	30	11185	1991	17,80	0,3560	0,6439	$\bar{1},80884$
5	60	11270	3033	29,32	0,5383	0,4617	$\bar{1},66435$
6	80	11259	3544	31,48	0,6295	0,3705	$\bar{1},56881$
7	100	11199	3989	35,58	0,7116	0,2884	$\bar{1},45998$
8	140	11248	4634	41,20	0,8240	0,1760	$\bar{1},24550$

Din fig. 1 curbele 1 și 2 se determină timpul de semischimb $t_{1/2} = 102$ min., pentru sistemul de $pH = 3,5$ și $t_{1/2} = 56$ min., pentru sistemul $pH = 4,7$ și arată că schimbul izotopic al ^{185}W între $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ și $Na_3[H_3^{185}W_6O_{21}]$ decurge cu o viteză medie.

Se știe că, în general, viteza reacțiilor de schimb izotopic a ligandului este determinată de natura legăturilor chimice din combinația complexă; astfel, dacă legătura atom central-ligand este covalentă, reacția de schimb izotopic este lentă; dacă legătura atom central-ligand este ionică reacția de schimb izotopic este rapidă, iar dacă legătura atom central-ligand este covalentă cu un anumit grad de ionicitate, reacția de schimb izotopic decurge cu o viteză medie.

Faptul că în sistemul studiat, acid decawolframodiniobiosilicic- ψ -metawolfram de sodiu, schimbul izotopic al ^{185}W decurge cu o viteză medie atât pentru $\text{pH} = 3,5$ cât și pentru $\text{pH} = 4,7$, constituie o dovadă că între atomii de wolfram și oxigen în sfera de coordinare a heteropolicomposului legăturile sînt covalente, parțial ionice. Schimbul izotopic mai rapid la $\text{pH} = 4,7$ decît la $\text{pH} = 3,5$ se explică prin scăderea stabilității heteropoliaionului o dată cu creșterea pH-ului.

Comparînd aceste rezultate cu cele obținute de alți autori [7, 9, 11] pentru heteropoliacizi și unele combinații complexe, pentru reacția de schimb izotopic a wolframului în sistemul studiat și redată de ecuația (1), propunem un mecanism de substituție.

(Intrat în redacție la 18 septembrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. V. I. Spitsin și E. A. Torcenkova, Doklady Akad. Nauk SSSR, **95**, 289 (1954).
2. V. I. Spitsin, Roczniki Chem., **29**, 209 (1955).
3. E. A. Torcenkova și V. I. Spitsin, Zhur. neorg. Khim., **3**, 2798 (1958).
4. V. I. Spitsin și Yu. F. Berezkina, Doklady Akad. Nauk SSSR., **108**, 1088 (1956).
5. R. Ripan și Gh. Marcu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 209 (1959).
6. R. Ripan și Gh. Marcu, Anal. Ști. „Al. I. Cuza” Iași, **6**, 869 (1960).
7. R. Ripan și Gh. Marcu, Rev. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 471 (1962).
8. Gh. Marcu, și L. Ghizdavu, Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
9. G. A. Tsigdinos, Ph. D. Thesis, Boston University, 1961.
10. Lee Kah-Hoch, Ph. D. Thesis, Georgetown University, 1970; Chem. Abstr., **76**, 28353 (1972).

L'ÉTUDE DE L'ÉCHANGE ISTOPIQUE ENTRE L'ACIDE DECATUNGSTODINI BIOSILICIQUE ET LE ψ -METATUNGSTATE DE SODIUM MARQUÉ AVEC W-185

(R é s u m é)

On a étudié l'échange isotopique homogène entre l'acide decatungstodiniobiosilicique et le ψ -metatungstate de sodium marqué avec W-185 au pH 3,5 et 4,7 à la température ordinaire. Les temps d'échange déterminés, $t_{1/2} = 102$ min. pour le système de pH = 4,7 montrent que l'échange isotopique du W-185 entre $\text{H}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]$ et $\text{Na}_2[\text{H}_3^{185}\text{W}_6\text{O}_{21}]$ a une vitesse modérée, la réaction se déroulant par un mécanisme de substitution.

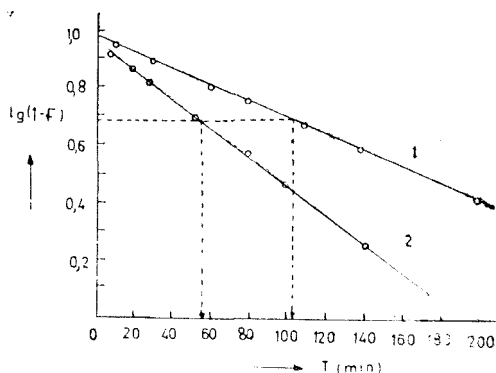


Fig. 1. Schimbul izotopic omogen în funcție de pH: curba 1: $\text{pH} = 3,5$; $t_{1/2} = 102$ min; curba 2: $\text{pH} = 4,7$; $t_{1/2} = 56$ min.

COMPORTAREA TERMICĂ A DECAWOLFRAMODINIIOBIOSILICATULUI DE AMONIU

GHEORGHE MARCU, LETIȚIA GHIZDAVU și EUGENIA PERȚE

Lucrarea de față cuprinde rezultatele obținute în studiul combinației $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în fază solidă, solicitând în acest scop metoda termogravimetrică și termodiferențială, completată cu difracția razelor X și absorbția în infraroșu. Aplicarea primelor două metode permite dezvăluirea continuă a transformărilor ce au loc pe măsura creșterii temperaturii, în timp ce ultimele două marchează caracteristicile fazei într-un interval de temperatură dat.

Partea experimentală. Înregistrările termogravimetrice și termodiferențiale au fost realizate cu un derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102, până la temperatura de 800° , fără menținere în condiții izoterme, cu o viteză de încălzire de $6^\circ/\text{minut}$, greutatea probei de 350 mg și sensibilitatea balanței de 50 mg.

Pentru determinările roentgenostructurale s-a apelat la metoda pulberilor, folosind un aparat FU—R—M 60 Dresda, cu o cameră Debye-Scherrer având diametrul de 57,5 mm. S-a lucrat cu anticatodă de Cu ($\lambda_{\text{Cu}} K_1 = 1,54050 \text{ \AA}$), filtru de Ni, la 50 kW și 10 mA. Durata de expunere a fost de 8 ore.

Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat la un aparat UR-10, Karl Zeiss-Jena, prepararea probelor efectuându-se după tehnica pastilării în KBr. Densitatea s-a determinat picnometric, folosind ca lichid picnometric orto-diclorbenzen p.a., la 20° .

Rezultate și discuții. 1. *Studiul termic.* Din figura 1, în care este prezentată pierderea în greutate (ATG- fig. 1.1)), derivata ei (DTG- fig. 1.2), temperatura diferențială (ATD- fig. 1.3) și variația temperaturii cu timpul (T° — fig. 1.4), se observă că deshidratarea compusului $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ începe la 50° și se desfășoară în trei etape:

- în prima etapă, cuprinsă între 20° și 250° , are loc eliminarea unei singure molecule de apă de cristalizare, concretizată printr-o pierdere în greutate de 0,63% ;
- etapa a doua, între 250° și 355° , corespunde eliminării a încă două molecule de apă și a șase molecule de amoniac. Procesul de deshidratare și dezamoniare se traduce pe curba ATG printr-o pierdere în greutate de 5,05% ;
- etapa a treia, situată între 355° și 550° , reprezintă o pierdere în greutate de 0,605% și corespunde eliminării ultimei molecule de apă. Pierderea totală pe curba ATG rezultată din însumarea celor trei etape este de 6,285%, în foarte bună concordanță cu valoarea obținută din calcul, de 6,275%.

Pe curba termodiferențială (fig. 1.3) se evidențiază două efecte endotermice și unul exotermic. Efectele endotermice cu maximele situate la 220° , respectiv 340° , corespund etapelor de deshidratare, respectiv deshidratare și dezamoniare. Etapei a treia de deshidratare nu îi corespunde un efect endotermic, ca urmare a unei reacții ce are loc cu degajare de căldură și care maschează manifestarea procesului endoterm.

Cele trei etape decurg cu viteze diferite, fapt bine ilustrat pe curba DTG (fig. 1.2). Odată cu eliminarea ultimei molecule de apă, are loc descompunerea anionului $[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{6-}$ și o rearanjare structurală, marcată de efectul exotermic de la 528° .

Tabel 1

Valoarea indicilor planelor de reflexie, intensitatea liniilor și $\sin^2 \theta$ observate și calculate pentru $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$\sum_i^n h_i^2$	Intensit.*	$(\sin^2 \theta)_{\text{obs.}}$	$(\sin^2 \theta)_{\text{calc.}}$
2	1	0,00863	0,00865
4	1	0,01718	0,01728
6	1	0,02576	0,02592
8	8	0,03444	0,03456
10	7	0,04323	0,04320
12	10	0,05180	0,05189
14	7	0,06026	0,06053
16	9	0,06934	0,06912
18	1	0,07805	0,07781
20	1	0,08673	0,08650
22	10	0,09534	0,09514
26	9	0,11249	0,11259
30	8	0,12968	0,12975
33	8	0,14233	0,14256
38	2	0,16448	0,16425
45	3	0,19490	0,19460
51	10	0,22058	0,22052
56	3	0,24215	0,24220
64	10	0,27690	0,27680
67	9	0,28961	0,28964
75	1	0,32371	0,32400
80	1	0,34550	0,34560
84	1	0,36306	0,36288
96	1	0,41477	0,41472
100	1	0,43206	0,43200
104	1	0,44948	0,44928
108	1	0,46674	0,46656

* 9-10 — foarte intens; 7-8 — intens; 5-6 — mediu;
3-4 — slab; 1-2 — foarte slab.

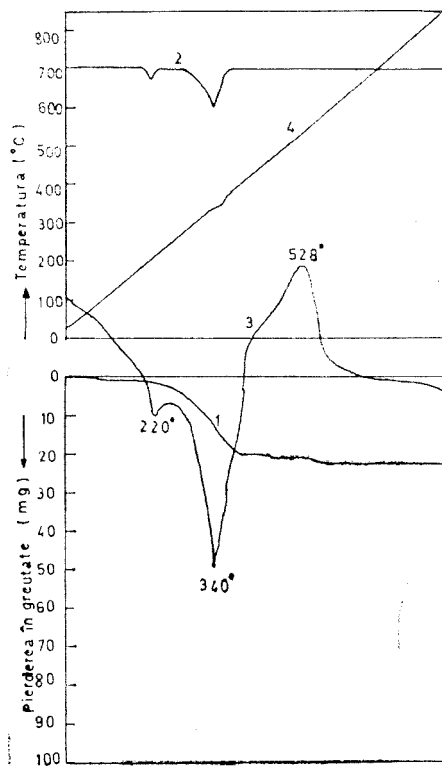


Fig. 1. Curbele analizei termice pentru $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1. ATG; 2. DTG; 3. ATD; 4. T° .

Pentru a ne convinge de natura acestor efecte endo și exotermice și pentru găsirea unor dovezi în sprijinul presupunerilor noastre, am preparat probe pentru difracția de raze X și absorbția în infraroșu, prin înghețarea echilibrului la diferite temperaturi situate în preajma punctelor de transformare indicate pe curba ATD (fig. 1.3).

2. *Studiul roentgenografic.* Din datele roentgenostructurale obținute pentru combinația $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la temperatura camerei și cuprinse în tabelul 1, s-a calculat valoarea dimensiunii celulei elementare $a = 11,72 \pm \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Având în vedere că în șirul de numere care reprezintă $\sum_i^n h_i^2$ apar valori impare, la baza structurii stă o rețea cubică primitivă, celula elementară fiind constituită, prin dispunerea a 8 molecule de $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în apartenența 1/8, având aceeași orientare pe colțurile unui cub cu latura egală cu a . Atît izomorfismul cît și coincidența dimensiunii celulei elementare cu ale combinațiilor:

$\text{Cs}_3\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 0-2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 0-2 \text{H}_2\text{O}$ [1] și $\text{Cs}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2], ne permit să tragem concluzia că anionul este identic constituit. Combinația studiată, avînd dimensiunea celei elementare apropiată de cele obținute de alți autori pentru heteropoliacizii simpli, considerăm că prezintă o structură de tip „Keggin” modificată. Se păstrează toate caracteristicile tipului „Keggin”, modificarea datorîndu-se faptului că în centrul a doi octaedri liganzi în loc de W^{6+} se găsește Nb^{5+} . Cei doi ioni Nb^{5+} sînt dispuși în două grupe coordinative diferite, coordonate tetraedric în jurul atomului central de siliciu. Faza „Keggin” este însă bine definită numai în domeniul de temperatură $20^\circ-330^\circ$, cînd rețeaua cristalină este stabilă și corespunde structurii $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. În fig. 2 este redată evoluția spectrelor de difracție roentgen ale $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{HO}$ la diferite temperaturi, a amestecului $(\text{SiO}_2 + 10\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5)$ și a WO_3 singur pentru identificare.

Între spectrul combinației obținut pe probe la temperatura camerei, la 240° și 330° nu există deosebiri, deci substanța își păstrează structura inițială de cub primitiv nealterată. Diagrama Debye-Scherrer a probei calcinată la 360° , pune în evidență apariția unor reflexe deosebite ce caracterizează o nouă fază cristalină predominantă și stabilă atît la 800° cît și la 950° . Între 360° și 950° proba se comportă ca un amestec de oxizi, diagramele de difracție fiind identice cu diagrama amestecului de $(\text{SiO}_2 + 10\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5)$ calcinat la 800° . Predominantă în noua structură cristalină este rețeaua tetragonală a WO_3 [3], contribuția celorlalți doi parteneri fiind infimă.

Prin corelarea datelor analizei roentgen cu determinarea picnometrică a densității, s-a putut determina masa moleculară a heteropolicominației după relația [4]:

$$M = \frac{d \cdot a^3}{1,6604 \cdot n}$$

unde: d = densitatea în g/cm^3 ; a = dimensiunea celei elementare; n = numărul de molecule pe celula elementară; 1,6604 = masa în grame a unui atom ipotetic de masă atomică 1,000.

Valoarea densității obținută cu o precizie de $\pm 0,05$ este $d = 2,97$ față de cea calculată de 2,964 g/cm^3 , apartenența $n = 1$ iar $M = 2880$, în foarte bună concordanță cu masa moleculară calculată 2872,814.

3. *Studiul de absorbție în IR.* Figura 3 prezintă spectrele de absorbție în infraroșu ale $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ la temperatura camerei și la diferite temperaturi din preajma punctelor de transformare termică.

Spectrul obținut la temperatura camerei conține patru benzi de absorbție în domeniul $790-1020 \text{cm}^{-1}$. Faptul că maximele de absorbție se situează la valori ale numerelor de undă apropiate de cele corespunzătoare combinației 1:12 înrudită, [5-8] acidul dodecawolframossilicic de structură „Keggin”, constituie o dovadă directă a structurii de tip „Keggin” a combinației studiate. În spectrul de absorbție obținut la temperatura camerei mai sînt prezente atît vibrațiile de deformare ale NH_4^+ la 1414cm^{-1} cît și ale HOH la 1640cm^{-1} , care, pe măsura creșterii temperaturii scad în intensitate pînă la dispariție. În spectrele produșilor de calcinare de la 360° și 800° se conturează o bandă de absorbție cu două umere,

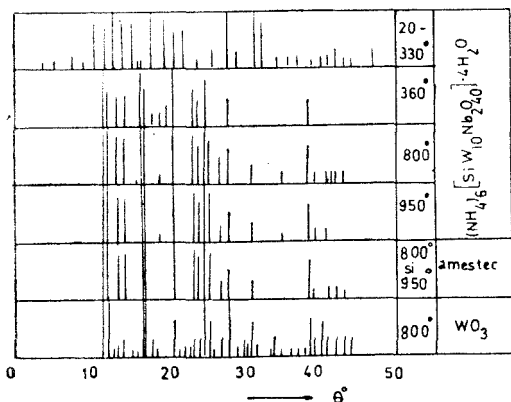


Fig. 2. Diagramele Debye-Scherrer ale $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și ale etalonului, la diverse temperaturi.

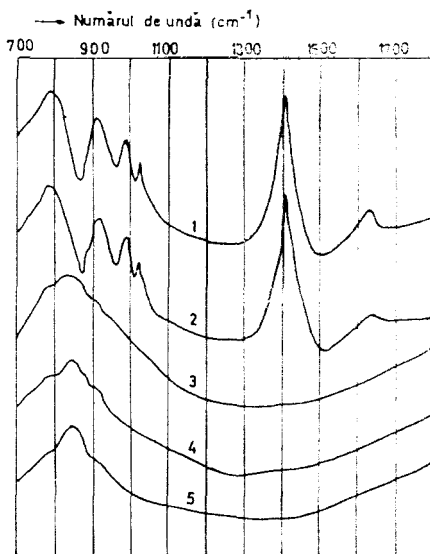


Fig. 3. Spectrele IR ale $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1. la temperatura camerei; 2. la 240°; 3. la 360°; 4. la 800°; 5. amestec mecanic: $\text{SiO}_2 + 10\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, la 800°.

la 780 cm^{-1} și 890 cm^{-1} și un maxim la 830 cm^{-1} . Comparându-le cu spectrul etalonului compus din amestecul ($\text{SiO}_2 + 10\text{WO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$) se observă că acestea sînt aproape identice. În domeniul de numere de undă studiat, componentul principal în amestec fiind WO_3 , spectrul obținut este foarte asemănător cu al acestuia.

Concluzii. 1. Compusul $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cristalizează în sistemul cubic primitiv. Dimensiunea celulei elementare a este egală cu $11,72 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Pe baza izomorfismului combinației studiate cu $\text{Cs}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, i s-a atribuit o structură „Keggin modificată”.

2. În favoarea acestei structuri pledează și spectrul de absorbție în infraroșu obținut la temperatura camerei, care atestă prezența benzilor de absorbție caracteristice structurii „Keggin”, în domeniul numerelor de undă $790\text{--}1020 \text{ cm}^{-1}$.

3. Studiul termic a arătat că faza „Keggin” se menține pînă la deshidratare și dezamonizare completă. În urma acestor procese are loc descompunerea, deci modificarea structurii anionului poliwolframic. Roentgenografic și cu ajutorul spectrelor IR s-a identificat noua fază cristalină ca fiind un amestec format din SiO_2 , WO_3 și Nb_2O_5 .

(Intrat în redacție la 18 septembrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. A. V. Ablov, T. I. Malinovski și V. I. Dediu, Zhur. neorg. Khim., 4, 397 (1959).
2. A. Șuteu și L. Mirza, Lucrări științifice, Seria matematică-fizică-chimie (Oradea), 1972, 55.

3. G. Kohlstrung, *Physica Status solidi* (Berlin), **2**, 85 (1962).
4. R. W. M. D'Eeye și E. Wait *X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London, **1960**, p. 177.
5. O. Glemser, W. Hölznagel, W. Höljtje și E. Schwarzmänn, *Z. Naturforsch.*, **20 b**, 725 (1965).
6. G. Lange, H. Helm și K. Debricke, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1498 (1969).
7. C. M. Flynn, Jr. și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **10**, 2745 (1971).
8. A. Duca și A. Pop, *Studii și Cercetări Chim.*, Cluj, **12**, 35 (1961).

LE COMPORTEMENT THERMIQUE DU DECATUNGSTODINIOBIOSILICATE D'AMMONIUM

(R é s u m é)

On a étudié $(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en état solide par les méthodes : thermogravimétrique, thermodifférencielle, de la diffraction des rayons X et de l'absorbition en infrarouge.

$(\text{NH}_4)_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se cristallise dans le système cubique primitif, la grosseur de la cellule élémentaire a étant $11,72 \pm 0,04$ Å. A partir de l'isomorphisme de la substance avec $\text{Cs}_6[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [2] et du spectre I.R. on lui a attribué une structure „Keggin” modifiée. Cette structure „Keggin” se maintient jusqu'à 360°C , température au-dessus de laquelle se produit la décomposition de l'anion et on constate le passage à une nouvelle structure cristalline, correspondant à un mélange d'oxydes. La masse moléculaire de la substance est $M = 2880$.

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A SO_4^{2-} PRIN TITRARE CU $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ȘI ELECTROD DIN PbSe MONOCRISTAL SINTETIC

IOVANCA HAIDUC, D. C. CÖRMÖȘ și M. NANDREA

Introducere. Adeseori este necesar controlul conținutului de ioni SO_4^{2-} în diferite produse naturale și sintetice: ape naturale și industriale, alimente, aer, gaze reziduale, îngrășăminte, produse farmaceutice, combustibili etc. În literatură există numeroase metode chimice și fizico-chimice de determinare a ionului SO_4^{2-} . În ultimul timp, în acest scop au fost recomandate unele metode electrometrice în special potențiometrice. Electrozii indicatori folosiți în metode potențiometrice sînt: din amalgam de bariu [1] sau plumb [2] și electrozi membrană ioni sensibili.

Dintre electrozii membrană ioni sensibili cei mai indicați ar fi electrozii membrană SO_4^{2-} — selectivi. Realizarea unor astfel de electrozi nu este ușoară și abia în ultimul timp au fost descriși electrozii membrană SO_4^{2-} — selectivi solizi [3, 4] și lichizi [5]. Electrocul membrană solid obținut de M o h a n și R e c h n i t z are panta nernstiană în domeniul pSO_4^{2-} 2—4 [4], iar electrocul membrană lichid [5] în domeniul 1—3. Mult mai mult au fost însă folosiți în determinarea sulfatului electrozii membrană Pb(II) — selectivi [6—11], Ba(II)-selectivi [12, 13]. Electrocul membrană Orion Pb(II) — sensibil [8] a fost utilizat cu succes la determinarea SO_2 din gazele de ardere provenite de la fabricarea H_2SO_4 , de la topitoriile de plumb și din industria oțelului.

T r a c h t e n b e r g și J a s i n s k i [14] au utilizat în determinarea SO_4^{2-} din ape marine și ape industriale uzate electrocul membrană Fe(III) sensibil, obținut din sticlă dopată cu calcogenurile de fier $\text{Fe}_2(\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{30})$ iar A k i m o t o și H o z u m i determină pînă la 0,5 mg SO_4^{2-} cu electrocul de sticlă Na(I) — selectiv [15].

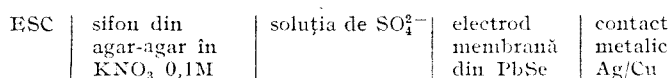
În lucrarea de față se prezintă rezultatele determinării SO_4^{2-} prin titrare potențiometrică cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, utilizînd electrocul membrană de PbSe monocristal sintetic, electrod Pb(II) — sensibil.

Partea experimentală. *Electrocul:* Determinările s-au efectuat cu un electrod din PbSe monocristal sintetic sensibil la Pb(II) [16] și electrod saturat de calomel (ESC).

Soluțiile: Toate soluțiile s-au preparat din reactivi p.a și apă bidistilată. Soluția etalon de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M s-a preparat din plumb metalic 99,999% prin dizolvare în HNO_3 1/1. Soluția de Na_2SO_4 0,1 M a fost standardizată pe cale gravimetrică, sub formă de BaSO_4 . Soluțiile de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2} — 10^{-4} M cit și cele de Na_2SO_4 10^{-2} — 10^{-4} M s-au obținut prin diluarea soluțiilor etalon.

Măsurătorile s-au efectuat cu un pH-metru MV-80 iar potențialele s-au măsurat cu o precizie de ± 1 mV.

În titrările potențiometrice probele au avut un volum de 50 ml în alcool etilic 50%. Lanțul electrochimic utilizat a fost:



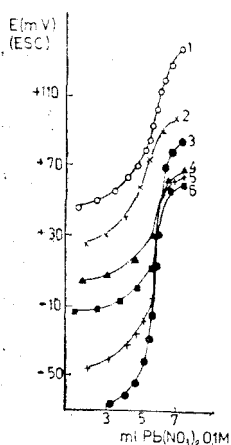


Fig. 1. Influența solventului asupra titrării a 5 ml SO_4^{2-} 0,1 M cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M și electrod din PbSe: 1. mediul apos; 2. 50% dioxan; 3. 30% EtOH; 4. 50% EtOH; 5. 70% EtOH; 6. 85% EtOH.

Rezultate și discuții. Influența solventului. Pentru micșorarea solubilității PbSO_4 titrările au fost efectuate în dioxan sau alcool etilic. În fig. 1 este redată influența solventului asupra saltului de potențial în titrarea SO_4^{2-} , iar în tabelul 1 caracteristicile curbelor de titrare:

Tabel 1

Influența solventului asupra titrării potențimetrice a SO_4^{2-} cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și electrod din PbSe

solvent %	SO_4^{2-} luat mg	V_e ml	$\Delta E_{\pm 2\%}$ mV	SO_4^{2-} găsit mg	SO_4^{2-} mg	e%
25% dioxan	50,55	5,02	20	40,45	10,1	9,0
50% dioxan	50,55	5,26	25	48,30	2,25	4,5
30% EtOH	50,55	5,54	28	50,80	0,25	0,5
50% EtOH	50,55	5,52	40	50,61	0,06	0,1
70% EtOH	50,55	5,51	62	50,58	0,03	0,05
85% EtOH	50,55	5,54	80	50,80	0,25	0,5

Volumul de inflexiune V_i a fost determinat prin metoda Hahn-Weiler [17] iar saltul de potențial în jurul punctului de echivalență $\Delta E_{\pm 2\%}$ a fost evaluat grafic. Cel mai mare salt de potențial se obține în cazul unui mediu de 85% alcool. Saltul de potențial în jurul punctului de echivalență este $\Delta E_{\pm 2\%} = 80$ mV (fig. 1, curba 6), dar cum potențialele se stabilesc mai lent s-a ales ca mediu pentru următoarele titrări EtOH 50%. În acest mediu se măsoară un salt de potențial $\Delta E_{\pm 2\%} = 40$ mV (fig. 1, curba 4) suficient pentru o determinare precisă. După fiecare adaos de reactiv trebuie așteptat doar 20–30 secunde.

Influența concentrației ionului SO_4^{2-} . Saltul de potențial în jurul echivalenței depinde și de cantitatea de ioni SO_4^{2-} din probă, așa că s-au efectuat titrările unor probe ce conțin 50 mg, 5 mg și 0,5 mg SO_4^{2-} în 50 ml soluție de EtOH 50%. Rezultatele cantitative ale acestor determinări sînt redată în tabelul 2:

Tabel 2

Determinarea SO_4^{2-} prin titrare potențimetrică cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și electrod din PbSe în alcool etilic 50%.

SO_4^{2-} luat mg	SO_4^{2-} găsit mg	SO_4^{2-} mg	e%
50,55	50,58	0,03	0,05
	50,56	0,01	0,02
	50,80	0,26	0,50
5,055	5,051	0,004	0,08
	5,089	0,034	0,67
	5,061	0,006	0,10
0,5055	0,5318	0,026	5,10
	0,5263	0,020	3,90
	0,5291	0,023	4,50
	0,4920	0,013	2,55

Ionul SO_4^{2-} prin titrare potențiometrică cu electrodul din PbSe se poate determina pînă la concentrație de 5×10^{-4} M. La nivelul de concentrație 10^{-4} (0,5 mg sulfat în probă) s-a obținut o eroare relativă de 2,5–5%.

Influența ionilor de Cl^- . Anionii: Cl^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} însoțesc ionul SO_4^{2-} în diferite materiale și jenează determinarea sa prin titrare cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Efectul nefavorabil al ionului HCO_3^- se elimină prin ajustarea pH-ului la 4 și fierberea probei.

Concentrația ionului PO_4^{3-} se poate micșora prin utilizarea rășinilor schimbătoare de cationi în forma argint [10] pînă sub nivelul de concentrație jenant.

Cl^- este anionul prezent în multe probe pe lângă SO_4^{2-} (în ape naturale și industriale, în sare gemă etc.). În vederea aplicării electrodului din PbSe monocristal sintetic la determinarea SO_4^{2-} din aceste probe s-a urmărit în continuare influența raportului $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ asupra determinării SO_4^{2-} . Titrările s-au efectuat în mediul de EtOH 50%. În tabelul 3 sînt redată rezultatele acestor determinări.

Tabel 3

Determinarea SO_4^{2-} prin titrare potențiometrică cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și electrod din PbSe în prezența Cl^- .

$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	SO_4^{2-} luat mg	SO_4^{2-} găsit* mg	SO_4^{2-} mg	e%
1	50,55	50,43	0,12	0,23
4	50,55	51,53	0,98	1,93
10	50,55	49,15	1,40	2,80
20	50,55	33,28	17,27	34,16

* Rezultatele sînt media a cinci determinări.

Din determinările noastre reiese că determinarea ionului SO_4^{2-} este posibilă pînă la raportul $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}] = 10$. La raportul clorură/sulfat > 10 este necesară micșorarea concentrației clorurii din probă pînă la raportul 10, folosindu-se în acest sens procedeul de separare pe rășini schimbătoare cationitice [10].

Avînd în vedere rapiditatea metodei, aparatura ușor accesibilă cît și precizia metodei, se recomandă utilizarea ei în controlul apelor și a produselor industriale.

(Intrat în redacție la 4 octombrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. E. J. Hakoila, Suomen Kemistilehti B, **39**, 96 (1966).
2. E. S. Kirova și G. P. Protopopova, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSSR, Ser. Khim., **20**, 10 (1970); Chem. Abstr., **72**, 139376 (1970).
3. A. M. Saunders, Patent U.S.A., 3, 709, 811, 9 Jan. 1973; Chem. Abstr., **78**, 79412 (1973).
4. M. S. Mohan și G. A. Rechnitz, Analyt. Chem., **45**, 1323 (1973).
5. H. James, G. Carmack și H. Freiser, Analyt. Chem., **44**, 856 (1972).
6. W. Selig și A. Solomon, Microchim. Acta, **1974**, 1663.
7. J. W. Ross și M. S. Frant, Analyt. Chem., **41**, 967 (1969).
8. W. Selig, Microchim. Acta, **1970**, 168.

9. C. Harzdirf, *Z. anayt. Chem.*, **262**, 167 (1970).
10. M. Mascini, *Analyst (London)*, **98**, 325 (1973).
11. M. Young și J. Driscoll, *Analyt. Chem.*, **45**, 2283 (1973).
12. U. O. Lukkari, E. J. Hakoila și K. H. Lukkari, *Acta. Chem. fenn.*, **45**, 182 (1972); *Analyt. Abstr.*, **23**, 5105 (1972).
13. R. J. Levins, *Analyt. Chem.*, **43**, 1043 (1971).
14. R. Jasinski și T. Trachtenberg, *Analyt. Chem.*, **45**, 1277 (1973).
15. H. Akimoto și K. Hozumi, *Analyt. Chem.*, **46**, 766 (1974).
16. D. C. Cörmös, Iovanca Haiduc și P. Stețiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 1949 (1974).
17. F. L. Hahn și G. Weiler, *Z. analyt. Chem.*, **69**, 418 (1926).

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SO_4^{2-} IONS BY TITRATION WITH $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ AND SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL PbSe ELECTRODE

(S u m m a r y)

The potentiometric determination of SO_4^{2-} ion by titration with $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was carried out by means of a synthetic single crystal PbSe membrane electrode used as indicating electrode. Ethyl alcohol (50%) was used as titration medium. By this method the SO_4^{2-} ion can be determined to a concentration level of $5 \cdot 10^{-4}$ M. with a relative error of 0.5%. In the presence of Cl^- ions, the sulfate can be determined up to a $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio of $10 \pm 2.8\%$. The method is recommended for the industrial products and water control.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FENOMENELOR DE UMECTARE ÎN CÎMPURI GRAVITAȚIONALE VARIABILE (II)

L. ONICIU, I. MITRACHE și V. A. TOPAN

Configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană, solidă, în câmp gravitațional nul. Ecuația diferențială a lui Euler este dată de expresia :

$$\frac{d}{dy} \left[2\pi w_{lv} \frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} y - \pi g(d_l - d_v)zy^2 - \pi \lambda y^2 \right] = -\pi g(d_l - d_v)y^2 z' \quad (1)$$

întîlnită în [1].

Dacă $g = 0$, ecuația (1) devine :

$$\frac{d}{dy} \left(2w_{lv} \frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} y - \lambda y^2 \right) = 0 \quad (2)$$

Prin integrarea ecuației (2), obținem :

$$2w_{lv} \frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} y - \lambda y^2 = K \quad (3)$$

unde K este o constantă de integrare.

Dacă pentru $y = 0$, $z'_{y=0}$ este finit, din (3) avem $K = 0$. În acest caz (3) devine :

$$\frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} = \frac{\lambda y}{2w_{lv}} \quad (4)$$

Din (4) se obține :

$$z' = \frac{\pm \lambda y}{\sqrt{4w_{lv}^2 - \lambda^2 y^2}} \quad (5)$$

Integrînd ecuația (5) rezultă :

$$z = \mp \frac{1}{\lambda} \sqrt{4w_{lv}^2 - \lambda^2 y^2} + C \quad (6)$$

Conform ecuației (6) curba $z = f(y)$ este un cerc.

Ecuația (6) se mai scrie :

$$y^2 + (z - C)^2 = \left(\frac{2w_{lv}}{\lambda} \right)^2 \quad (7)$$

Expresia (7) este ecuația unui cerc cu centrul pe axa Oz, avînd coordonatele $(0, C)$, iar raza $r = 2w_{lv}/\lambda$. Întrucît centrul cercului se găsește pe axa Oz, rezultă că în câmp gravitațional nul, configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană solidă este o calotă sferică. Aceasta are raza cercului de bază (suprafața de contact a lichidului cu solidul) egală cu R , iar înălțimea h . Acești doi parametri

trebuie să calculați. De asemenea, pentru ca ecuația (7) să fie complet determinată, trebuie să calculați și parametrii C și λ .

Calculul parametrilor C , R , h și λ . Volumul lichidului este dat de expresia $V = \int_0^R -\pi y^2 z' dy$, întâlnită în [1]. Combinând această expresie cu (5) și integrând prin părți obținem:

$$V = \pi \left[\frac{16 w_{lr}^3}{3 \lambda^3} - \frac{R^2}{\lambda} (4w_{lr}^2 - \lambda^2 R^2)^{1/2} - \frac{2}{3} \frac{1}{\lambda^3} (4w_{lr}^2 - \lambda^2 R^2)^{3/2} \right] \quad (8)$$

Din ecuația (5), pentru $y = R$, obținem:

$$z'_{y=R} = \mp \frac{\lambda R}{\sqrt{4w_{lr}^2 - \lambda^2 R^2}} \quad (9)$$

Semnul minus se referă la $\theta < \pi/2$, iar plus la $\theta > \pi/2$.

Din [1] se știe că:

$$z'_{y=R} = \mp \frac{\sqrt{w_{lr}^2 - w_{ls}^2}}{w_{ls}} \quad (10)$$

Din ecuațiile (9) și (10) rezultă:

$$\lambda R = 2(w_{lr}^2 - w_{ls}^2)^{1/2} \quad (11)$$

Din ecuațiile (8) și (11) avem:

$$R = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} (w_{lr}^2 - w_{ls}^2)^{1/2} (2w_{lr}^3 + w_{ls}^3 - 3w_{lr}^2 w_{ls})^{-1/3} \quad (12)$$

Prin combinarea ecuațiilor (11) și (12) rezultă:

$$\lambda = 2 \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{1/3} (2w_{lr}^3 + w_{ls}^3 - 3w_{lr}^2 w_{ls})^{1/3} \quad (13)$$

Din fig. 1 prezentată în [1], rezultă că:

$$\text{— pentru } y = R \text{ avem } z = 0 \quad (14)$$

$$\text{— pentru } y = 0 \text{ avem } z = h \quad (15)$$

Din ecuațiile (6) și (14) avem:

$$C = \pm \frac{1}{\lambda} (4w_{lr}^2 - \lambda^2 R^2)^{1/2} \quad (16)$$

Semnul minus se referă la $\theta < \pi/2$, iar plus la $\theta > \pi/2$.

Înlocuind (11) și (13) în (16) obținem:

$$C = \pm \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} w_{ls} (2w_{lr}^3 + w_{ls}^3 - 3w_{lr}^2 w_{ls})^{-1/3} \quad (17)$$

Din (7) și (15) avem:

$$h = \frac{1}{\lambda} 2w_{lc} + C \quad (18)$$

Înlocuind (13) și (17) în (18) obținem:

$$h = \left(\frac{3V}{\pi}\right)^{1/3} (2w_{lc}^3 + w_{ls}^3 - 3w_{lc}^2 w_{ls})^{-1/3} (w_{lc} \pm w_{ls}) \quad (19)$$

Semnul minus se referă la $\theta < \pi/2$, iar plus la $\theta > \pi/2$.

În consecință, ecuația suprafeței lichidului în contact cu vaporii săi, așezat pe o suprafață plană solidă, în câmp gravitațional nul, este:

$$x^2 + y^2 + (z - C)^2 = \left(\frac{2w_{lc}}{\lambda}\right)^2 \quad (20)$$

cu $z \geq 0$, iar C și λ date de relațiile (17) și (13). Deci, un lichid în contact cu un solid, în câmp gravitațional nul, va lua forma de calotă sferică. La introducerea în câmp gravitațional, parametrii de formă ai suprafeței se vor modifica în așa fel încât unghiul de contact să rămână același [1].

(Intrai în redacție la 10 octombrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

I. L. Oniciu, I. Mitrache și V. A. Topan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **20**, 77, (1975).

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF WETTING PHENOMENA IN VARIABLE GRAVITATIONAL FIELDS (II)

(Summary)

The shape of a liquid drop in contact with a smooth solid surface was calculated. It is shown that in the absence of the gravitational field it is a spherical cap.

SOLVENT EXTRACTION OF URANIUM(VI) WITH DIALKYLPHOSPHORODITHIOIC ACIDS (II)

The Extraction of Uranium with Di-isopropyl- and Bis-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic Acids in Butanol

MARIA CURTUI, GH. MARCU, M. DIACONEASA and IONEL HAIDUC*

Introduction. Previous investigations in this laboratory [1] have shown that dialkylphosphorodithioic acids, $(RO)_2P(S)SH$, with an unbranched alkyl chain C_1-C_4 ($R = Me, Et, n-Pr, n-Bu$) are able to extract uranium(VI) from aqueous solution, through an exchange mechanism, with the formation of a chelate complex between the uranyl ion and the phosphorodithioate anion.

According to literature data [2-4] phosphorodithioic acids of the type mentioned above, are good extraction reagents for many metal ions, and several analytical applications were devised, based on the behaviour of the short chain (C_1-C_4) dialkylphosphorodithioic acids. For hydrometallurgical purposes the long chain dialkylphosphorodithioic acids, which are practically insoluble in water, may be advantageous.

Levin and his coworkers [5-9] have investigated the extraction of a large number of metals (including Cu, As, Bi, Sn, Ag, Ti, Hf, Al, Ga, rare earths, etc.) with various dialkylphosphorodithioic acids, in which $R = n$ -hexyl, n -octyl, 2-ethylhexyl-, dodecyl-, isododecyl or secondary C_8-C_{18} groups). Among these, of particular interest is the bis(2-ethylhexyl)phosphorodithioic acid since it achieves a phase equilibrium rather rapidly and it forms no emulsions during the extraction process.

In this work we have investigated the extraction of uranium with dialkylphosphorodithioic acids, containing a branched alkyl chain in their molecule, i.e. di-isopropyl- and bis(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid. The water non-miscible solvent used was n -butanol. In order to establish the extraction mechanism the partition of the metal between the organic and aqueous phases, was investigated as a function of the aqueous phase pH, concentration of the phosphorodithioic acid and metal concentration. For the interpretation of the results, the mathematical model described in our previous work [1] was used.

Experimental part. Di-isopropyl- and bis(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acids were prepared by the direct reaction of tetraphosphorus decasulphide and the appropriate alcohols, according to standard procedures [10]. The purification of bis(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid was done according to [5]. Di-isopropylphosphorodithioic acid was purified by vacuum distillation. Other reagents used were of analytical grade purity.

The extractions were carried out at room temperature (22-24°C) in 100 ml. separation funnels, and using equal volumes of organic and aqueous phases.

The distribution coefficients of uranium were determined as described previously [1].

* Author to whom all correspondence concerning this paper should be addressed.

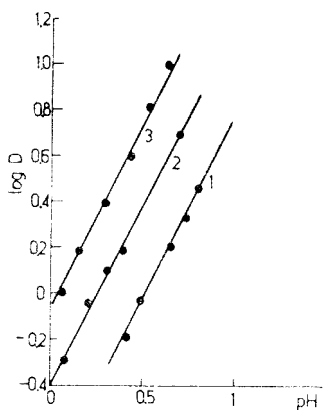


Fig. 1. The pH dependence of uranium (VI) extraction with diisopropylphosphorodithioic acid in butanol.

$C_{\text{HPHDTP}} = 0.05 \text{ M}$ (curve 1);
 0.1 M (curve 2); 0.15 M (curve 3);
 $C_{\text{U}} = 0.001 \text{ M}$.

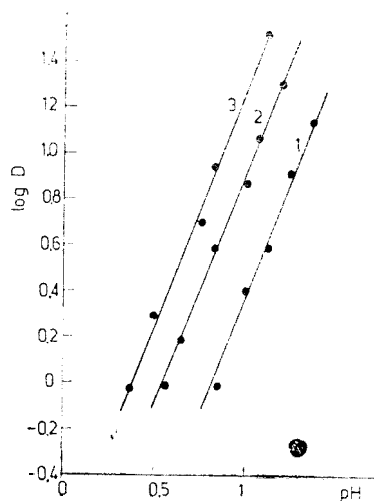


Fig. 2. The pH dependence of uranium (VI) extraction with bis-(2-ethylhexyl) phosphorodithioic acid in butanol. $C_{\text{HEhDTP}} = 0.05 \text{ M}$ (curve 1); 0.1 M (curve 2); 0.15 M (curve 3); $C_{\text{U}} = 0.001 \text{ M}$.

Results and discussion. The extraction equilibrium of a cation M^{n+} in the presence of an acidic ligand HA , can be described by the equation given below [1]:

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

where K is the extraction equilibrium constant and x is the total number of acid molecules involved in the extraction process. The index o stands for organic phase.

According to equation (1), from the variation of the distribution coefficient D as a function of pH , one can determine the value of n , i.e. the number of acid molecules involved in the exchange reaction. In Fig. 1 and 2 the plots of $\log D$ versus pH , for three dialkylphosphorodithioic acid concentrations, are given. It can be noticed that in certain pH ranges the curves are linear, with a slope of 1.85 for di-isopropylphosphorodithioic acid, and a slope of 2 for bis(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid. The value 1.85 (instead of 2) for di-isopropylphosphorodithioic acid, can be explained by the occurrence of some complex formation in the aqueous phase, as it is also found for straight chain dialkylphosphorodithioic acids [1]. Since these acids and their uranium complexes exhibit some water solubility, their extraction into an organic phase is not quantitative. For bis(2-ethylhexyl)phosphorodithioic acid this solubility is negligible, no complex remains unextracted in the aqueous phase, and the value of n equals 2, as expected for a neutral complex between UO^{2+} and a monobasic anion $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$.

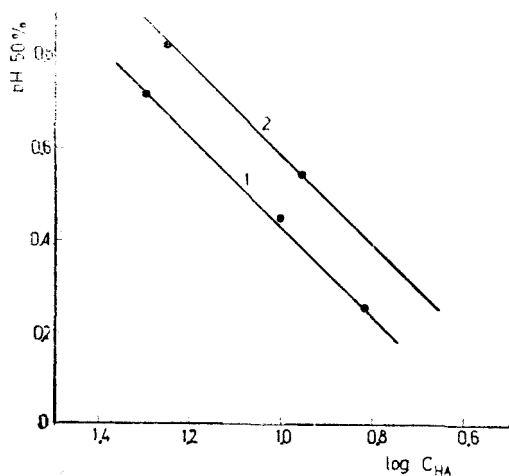


Fig. 3. The variation of $\text{pH}_{50\%}$ as a function of di-isopropyl- (curve 1) and bis(2-ethylhexyl)- (curve 2) phosphorodithioic acid concentration in butanol.

di-isopropyl- (curve 1) and bis(2-ethylhexyl)- (curve 2) phosphorodithioic acids. For both curves the slope is 1.05. This slope represents the x/n ratio [1]; it follows that $x = 2$, therefore in the extraction process are involved only the two acid molecules which participate in the exchange reaction.

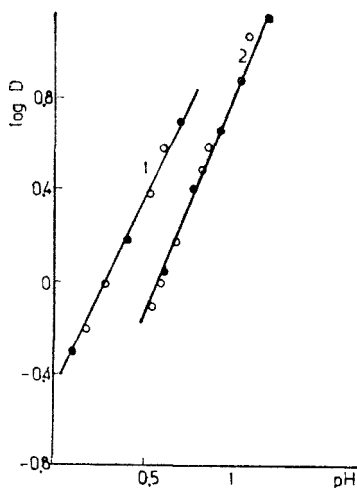
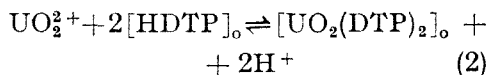


Fig. 4. The extraction of uranium(VI) with di-isopropyl- (curve 1) and bis(2-ethylhexyl)- (curve 2) phosphorodithioic acids in butanol at different metal concentrations.

$C_{\text{HDTP}} = 0.1 \text{ M}$; $C_{\text{U}} = 0.0005 \text{ M}$ (0); 0.01 M (0).

The data obtained indicate a second power pH dependence of the distribution coefficient of the metal. It follows that two hydrogen ions are involved in the extraction process (being liberated from the chelated acids), therefore two acid molecules participate in the exchange reaction ($n = 2$), according to the equation:



In order to establish whether any dialkylphosphorodithioic acid molecules, other than the two involved in the exchange, participate in the formation of the extracted species, in Fig. 3 is given a plot of $\text{pH}_{50\%}$ (pH at which the extraction degree is 50% [1]) versus acid concentration of

di-isopropyl- (curve 1) and bis(2-ethylhexyl)- (curve 2) phosphorodithioic acids. In order to obtain information about the possible occurrence of polymeric species in the system, we investigated the variation of $\log D$ as a pH function, at various metal concentrations in solution, while the acid concentrations were kept constant. The data obtained are plotted in Fig. 4. It can be seen that for each acid, regardless of the uranium concentration, a single straight line is obtained thus suggesting that in the concentration range investigated, polymeric species are absent from both the organic phase and aqueous phase.

It can be concluded from the data presented, that equation (2) represents correctly the extraction of uranium(VI) with di-isopropyl- and bis(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acids in butanol, suggesting an exchange mechanism, analogous to that established for non-branched dialkyl-

phosphorodithioic acids [1]. By comparing the distribution coefficients for different acids, it follows that an increase of the alkyl chain length results in a significant increase of the extraction degree of uranium, under similar conditions. In Fig. 5 are presented the comparative results obtained in the extraction of uranium(VI) with various dialkylphosphorodithioic acids, with branched and unbranched alkyl

Table 1

$pH_{50\%}$ values in the UO_2^{2+} -HDTP-butanol system

R in HDTP*	$pH_{50\%}$
Et	0.18
n-Pr	0.45
iso-Pr	0.25
n-Bu	0.53
2-Et-hexyl	0.56

* HDTP = $(RO)_2P(S)SH$

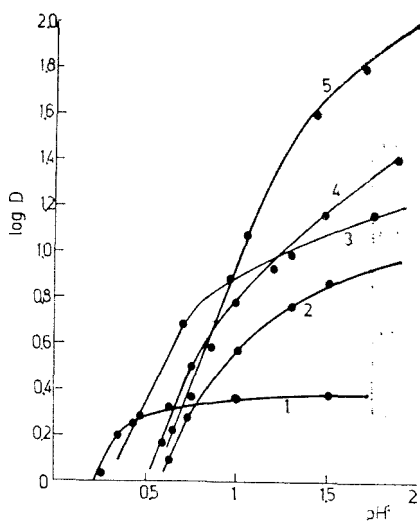
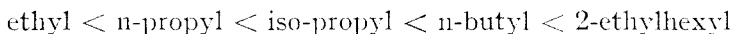


Fig. 5. The extraction of uranium(VI) with diethyl-(curve 1), di-n-propyl-(curve 2), di-isopropyl (curve 3), di-n-butyl- (curve 4) and bis-(2-ethylhexyl)- (curve 5) phosphorodithioic acids.

$C_{HDTP} = 0.11 M$; $C_U = 0.005 M$

chains in the molecule. It can be seen, that differences observed in the magnitude of the distribution coefficients are more significant in the pH range between 1 and 2 (strongly acidic). Although the dissociation constants of the acids do not differ markedly [11] (which is also reflected in the $pH_{50\%}$ values given in Table 1), the distribution coefficients of uranium(VI) increase according to the following sequence:



The extraction order of uranium(VI) complexes parallels the order of partition constants of the free acids in the same solvent system [11].

The data presented in this work, although limited as far as the number of various acids investigated is concerned, suggest that the branching of the alkyl chain in the dialkylphosphorodithioic acids, favours an increase of the uranium distribution coefficient in the extraction system. Therefore, branched alkyl phosphorodithioic acids are more suitable for the practical purposes in the extraction of (at least) uranium(VI) from aqueous solutions in butanol.

(Received October 20, 1975)

REFERENCES

1. G. Marcu, M. Curtui and I. Haiduc, Rev. Roum. Chim., (submitted for publication).
2. T. H. Handley and J. A. Dean, Analyt. Chem., **34**, 1312 (1962).
3. T. H. Handley, Nuclear Sci. Eng., **16**, 440 (1963).
4. H. Bode, and W. Arnswald, Z. analyt. Chem., **185**, 179 (1962).
5. I. S. Levin, V. V. Sergeeva, V. A. Tarasova, V. I. Varentsova and T. F. Rodina, Zhur. Neorg. Khim., **18**, 1643 (1973).
6. I. S. Levin, V. I. Varentsova and T. F. Rodina, Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR, **3**, 132 (1973).
7. I. S. Levin, V. A. Tarasova, Zhur. analit. Khim., **28**, 1341 (1973).
8. I. S. Levin, V. L. Kheifets, L. M. Gindin and V. T. Sergeeva, Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR, **5**, 117 (1973).
9. L. M. Kuznetsova, L. M. Gindin, A. I. Kholkin, K. S. Luboshnikova, I. L. Kotlyarevskii, V. N. Andrievskii and G. A. Chernousova, Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR, **6**, 29 (1973).
10. K. Sasse, *Organische Phosphor-Verbindungen (Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie)*, vol. 12/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, p. 684.
11. M. Curtui, Thesis, Babeş-Bolyai Univ. Cluj-Napoca, 1975.

EXTRACȚIA CU SOLVENȚI A URANIULUI(VI) FOLOSIND ACIZI DIALCHILFOSFORODITIOICI. (II)

Extracția uraniului cu acizi di-izopropil- și bis-(2-etilhexil)-fosforoditioici în butanol

(Rezumat)

Uraniul(VI) se poate extrage în n-butanol cu acizii menționați în titlu ca agenți chelatanți. Prelucrarea matematică a datelor de extracție (dependența coeficienților de distribuție de pH și concentrație) sugerează că extracția se bazează pe un proces de schimb între acidul dialchilfosforoditioic și ionul uranil, cu formarea unui complex chelatic neutru cu raport 2:1. Gradul de extracție crește cu creșterea lungimii și a gradului de ramificare a lanțului alchilic din acidul dialchilfosforoditioic.

TRIAZINE (LII)

Studiul spectrelor IR al unor oxime triazinice

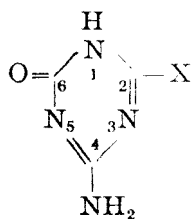
ION CĂDARIU și EUGENIA GAVRILĂ

Printre compușii triazinici sintetizați anterior [2] se numără și câteva oxime. Se știe că spectrele IR pot da și indicații cu privire la izomeria geometrică a acestora, aspect ce era de interes și pentru noi.

Lucrarea de față continuă de fapt un studiu precedent [1] și prezintă rezultatele obținute cu privire la unele oxime triazinice.

Monoxima și derivații ei. Oximele se caracterizează prin absorbții în spectrul IR determinate de legăturile O—H, N—O și C=N. Vibrația de alungire ν_{OH} din piridin-2-formaldoximă a fost corelată de cercetători cu formele izomere ale acesteia [3, 4]. În spectrul formei sin, cu gruparea OH din formaldoximă legată prin punți de hidrogen de azotul ciclului, se găsesc numeroase picuri în intervalul 2900—2500 cm^{-1} . Pentru unele oxime, în forma sin și în domeniul vibrației ν_{N-O} , s-a semnalat o absorbție complexă cu multiple maxime [5].

În spectrul monoximei 1, găsim aceste absorbții complexe (v. tabelul 1), deci este probabil că ea se prezintă în forma sin.



1. X = CH=NOH cu 1/2 H₂O (apă de cristaliz.)
(Substanță notată prescurtat cu MH₂)
2. X = CH=N—NHC₆H₅
3. MH₂·HCl·1/2H₂O

Vibrația de alungire $\nu_{C=N}$ se situează în jurul valorii 1650 cm^{-1} . Tot aici apar vibrațiile grupării amidice, fapt pentru care în spectrul multor substanțe se înregistrează benzi foarte largi cu mai multe maxime. După indicațiile lui S a d l e r [5] în spectrul formaldoximelor mai apare o bandă, situată la $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, care ar fi rezultatul unui cuplaj δ_{OH} cu δ_{CH} . Această absorbție nu o putem identifica cu suficientă precizie deoarece la compușii noștri ea se suprapune peste alte absorbții.

În domeniul 1400—1300 cm^{-1} am constatat prezența unei benzi datorată vibrației de deformare δ_{OH} , iar între 1050—950 cm^{-1} apare banda, cu trei maxime, atribuită vibrației ν_{N-O} .

Frecvențele caracteristice grupărilor amidă și amină primară se situează la aceleași valori ca și în compușii discutați anterior [1].

Așa cum este de așteptat, ca urmare a substituției, în spectrul derivatului fenilhidrazonic (compusul 2) benzile corespunzătoare legăturilor N—O și O—H din gruparea oximică lipsesc.

De la monoximă s-a obținut și un clorhidrat, compusul 3, al cărui spectru l-am înregistrat. Comparând spectrul bazei cu cel al clorhidratului constatăm absența absorbției complexe dintre 3000—2500 cm^{-1} și apariția unor benzi largi cu maxime la 2885 și 2760 cm^{-1} . Dacă admitem că protonarea se face la atomul de azot al ciclului din vecinătatea dublei legături —N₂, ca și în cazul piridin-al-

Tabel 1

Absorbțiile în IR (cm⁻¹) și atribuirea lor

Compusul			Atribuire
1	4	5	
3570 m	3550 i	3595 s	} νOH apă de rețea apă asociată
3260 fi		3495 m	
3110 fi		3320 i	} νNH ₂
3000–2500 i...s	3270–3150 fi	3235 i	
1720 fi	3000–2600 fi	3100 i	ν NH amidic
1660 fi	1720 fi	3000–2600 m	νOH asoc. (oxime)
1610 fi		1720 fi	banda „amidă I”
1550 fi	1630 fi	1680 fi	δNH ₂
1490 fi	1510 fi	1650 fi	νC=N (oxime)
	1485 i	1570 fi	ν ciclu
1425 fi	1420 fi	1470 i	banda „amidă II”
1382 i	1360 i		sau (δOH + δCH)
1325 m	1300 i	1430 fi	ν ciclu
1275, 1240 m		1375 i	} δOH (oxime)
1135 m		1320 i	
1100 m		1180 m	? banda „amidă III”
	1060 fi	1115 m	} ρNH ₂
1030 m	1020 i	1055 fi	
1000 fi	970 i	1040 fi	} νN—O (cetoximă)
933 m	954 fi	980 fi	
780 i	910 m	930 i	} νN—O (aldoximă)
720–820 i	740 fi	785 fi	
		„ (largă)	γ ciclu
			γNH ₂

? – atribuire nesigură

fi – foarte intensă, i – intensă, m – moderată, s – slabă

doximelor [6], apare în ciclu gruparea de cation terțiar =N⁺U⁺– ; formarea acestuia înlătură posibilitatea stabilirii legăturilor de hidrogen între N ciclului și OH-ul din gruparea formaldoxică. În aceste condiții absorbția din domeniul mai sus amintit s-ar datora OH-ului oximic asociat (altfel decât chelatic) și grupării NH⁺. De menționat că frecvența de 2760 cm⁻¹ este apropiată de cea găsită în alt clorhidrat triazinic [1] și presupusă a fi legată de vibrația νNH⁺.

Alternativa ca protonarea să se facă la gruparea amino este exclusă prin faptul că în spectru nu este prezentă banda intensă caracteristică vibrațiilor νNH₃⁺ (la ~3020 cm⁻¹). Pe de altă parte, între 3450–3200 cm⁻¹ apar două benzi puternice pe care credem că le putem asocia cu vibrația de valență din gruparea NH₂. Constatăm că această vibrație este plasată la frecvențe mai mari în spectrul clorhidratului, față de poziția din spectrul monoximei, deplasarea se datorește probabil vecinătății grupării cationice.

Dioxima și derivații ei. În cazul dioximei 4, prezența a două grupări oximice atrage după sine creșterea numărului de benzi caracteristice legăturilor N—O și O—H (v. tabelul 1).

Comparând spectrul dioximei cu cel al monoximei observăm că în intervalul 3000–2500 cm⁻¹ absorbția cu mai multe maxime are o alură diferită pentru cele două substanțe. Dioxima prezintă o absorbție de intensitate ridicată, pe câtă

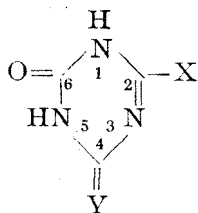
Absorbțiile în IR (cm^{-1}) și atribuirea lor

Compusul				Atribuire
3	11	14	15	
		3580 m 3480 i		?
3425 fi 3310–3250 fi 3250 fi „	3350 i 3240 i	3320 fi 3260 fi 3200 fi 3000 i	3600–3300m 3170 fi	$\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O asoc.})$ } νNH_2 (asoc.) νNH ciclul νNH_3^+
	3000–2500 absorbție largă cu maxime			
	2980 i		2930 fi	} γOH (oxime) și γNH^+
2880 i 2760 fi 1760 fi 1680 fi	2830 fi 2730 fi 1760 fi 1690 fi	2830 i 2720 i 1710 fi 1690 i 1655 fi	2730 fi	
1640 fi 1575 fi 1505 fi	1605 fi 1550 fi	1635 fi 1600 fi	1690–1610fi 1575 fi 1530 fi	banda „amidă I” $\nu\text{C}=\text{NH}^+$ și δNH_2 $\nu\text{C}=\text{N}$ (oxime) ν ciclul banda „amidă II” sau δOH^+ δCH
		1570 i 1545 i		δNH_3^+
1440 fi		1455 m sau 1425 i	1455 fi	ν ciclul
1320 i	1385 i 1350 i	1380 m 1395 m	1375 i 1290 s	} δOH (oxime) ? banda „amidă III”
1270 fi	1275 i 1260 i 1140 i	1220 s		
		1120 m		?
1140 s 1100 i			1250 m 1170 s 1100 m	} $\nu\text{C}-\text{O}$ ρNH_2
1085 fi 1025 fi 1000 fi 920 i	1065 fi 1020 i 980 i 935 m	1055 s 1035 m 1010 s 978 i 925 m	1095 m 1030 i 980 fi	
820 i 780 fi	845 i 773 fi	780 i	825 m 785 m	? γ ciclul

vreme monoxima una în continuă descreștere. Rezultă că vibrațiile de alungire νOH ale celor două grupări oximice se situează în același domeniu, fapt explicabil în condițiile în care și gruparea cetoximică stabilește legături de hidrogen. Datele de care dispunem nu ne permit însă a da informații despre felul lor.

După indicațiile din literatură [6, 7] se pare că putem atribui benzile dintre 1100–1000 cm^{-1} vibrațiilor $\nu\text{N}-\text{O}$ cetoximice, iar cele dintre 1000–900 cm^{-1} vibrațiilor analoge din gruparea formaldoximică.

Ni se pare interesantă constatarea că spectrul compusului fenilhidrazonic al dioximei (compusul 7) prezintă în domeniul $\nu\text{N}-\text{O}$ numai absorbțiile grupării formaldoximice. Ele se situează exact la aceleași valori ca și în spectrul dioximei. După cum s-a arătat mai sus în cazul derivatului fenilhidrazonic al monoximei



4. X = CH=NOH Y = NOH subst. hidratată (1 H₂O)
(Substanță notată prescurtat cu DH₃)
5. X = C(NH₂)=NOH Y = NOH subst. hidrat. (1H₂O)
(Substanță notată prescurtat cu ADH₃)
6. DH₃·C₆H₅-NHNH₂ 7. X = CH=NOH Y = N-NHC₆H₅
8. X = CH=NO-COC₆H₅ Y = NO-COC₆H₅
9. X = CH=NO-COCH₃ Y = NO-COCH₃ subst. hidrat. (1H₂O)
10. X = C(NH₂)=NO-COCH₃ Y = NO-COCH₃ 11. DH₃·HCl·H₂O
12. DH₃·HCl·C₂H₅OH·1/2 H₂O 13. DH₃·2CH₃COOH
14. ADH₃·3/2 HCl 15. DH₂Na·1/2 H₂O 16. DHNa₂

(compusul 2) aceste vibrații lipseau. Rezultă deci că reacția cu fenilhidrazina se petrece la gruparea cetoxică și nu la cea formaldoxică cum s-a considerat anterior [8].

Cu privire la derivatul dibenzoilic al dioximei (compusul 8) menționăm faptul că la 3390 cm⁻¹ apare în spectru o absorbție intensă despre originea căreia deocamdată nu putem spune ceva sigur. Pare posibil a fi o vibrație νNH ciclului.

Datorită caracterului său amfoter, dioxima formează săruri atât cu acizii cât și cu bazele. În stare solidă s-au obținut doi clorhidrați, un diacetat, sare mono și disodică. Am considerat că studiul spectrelor IR ale acestora ne va da indicații despre structura cationului și anionilor dioximei.

Deși clorhidratul din apă (compusul 11) nu este prea stabil i-am înregistrat spectrul, urmînd să verificăm informațiile pe care le vom obține prin analiza absorbțiilor. Am constatat o intensificare a benzilor din intervalul 3000—2500 cm⁻¹ datorate în cazul bazei vibrației νOH din oxime. Maximele situate la 2970, 2835 și 2720 cm⁻¹ pot fi atribuite vibrației νOH din oxime dar nu este exclusă nici o vibrație νNH⁺ suprapusă. Avînd în vedere cele de mai sus pare plauzibil să presupunem, ca și în cazul clorhidratului monoximei, o protonare a atomului de azot din ciclul -N₃.

Între 3400—2500 cm⁻¹, diacetatul dioximei (compusul 13) prezintă o curbă de absorbție aproape identică cu cea a clorhidratului din apă. Clorhidratul precipitat din alcool (compusul 12) manifestă însă în domeniul 3000—2500 cm⁻¹ o absorbție cu intensitatea în scădere și un palier situat între 2720—2630 cm⁻¹.

De remarcat că toți clorhidrații au o bandă foarte intensă în jur de 1750 cm⁻¹ (v. tabelul 2) produsă de vibrația νC=O, deci probabilitatea unei protonări la oxigenul carbonilic este exclusă. Am constatat de asemenea și unele modificări ale absorbțiilor produse de legăturile N—O oximice.

În favoarea unei structuri lactimice ar pleda dubletul situat între 1300—1200 cm⁻¹, care nu apare în spectrul dioximei, și ar putea fi atribuit vibrației νC—O. Ne-a rămas nelămurită și originea absorbției de la 1140 cm⁻¹ prezentă în spectrele clorhidratului (din apă) și a diacetatului.

Am considerat necesar să verificăm informațiile obținute, prin analiza spectrului dat de un clorhidrat stabil (compusul 14). Se pare că și în acest caz se manifestă gruparea de cation terțiar înțilnită și în moleculele clorhidraților discutați anterior. Remarcăm că în spectrul clorhidratului de amidoximă benzile se evidențiază mai bine, din acest motiv am putut observa o absorbție la 1690 cm⁻¹ care se poate asocia cu vibrația νC=NH⁺. Deoarece compusul are 3/2 molecule HCl se protonează și gruparea NH₂, fapt pentru care apar benzi în intervalul 1600—1500 cm⁻¹ (δNH₃⁺) inexistente în spectrul bazei (v. tabelul 1 și 2). Menținerea absorbțiilor νNH₂ și δNH₂ la valori apropiate de cele ale amidoximei sugerează

o structură dimeră pentru sarea acidă sau o fixare alternativă a protonului la moleculele din rețea.

Studiul spectrului IR al sării monosodice a dioximei (compusul 15) conduce la concluzia că ea derivă de la forma lactim a acesteia. Numai așa ne putem explica absența benzii $\nu\text{C}=\text{O}$ și apariția unei benzi noi la 1250 cm^{-1} considerată de noi a fi proprie legăturii $\text{C}-\text{O}$. Pe de altă parte am constatat că în domeniul vibrațiilor de valență νOH oximic, curba de absorbție este foarte asemănătoare celei întâlnite la clorhidrat. Aceasta denotă că și în cazul sării monosodice nu se formează legături de hidrogen de tip chelatic. Altă modificare spectrală, adusă probabil tot de schimbarea structurii ciclului și prezența sarcinii electrice, este deplasarea benzilor datorate vibrațiilor $\nu\text{N}-\text{O}$ (v. tabelul 2).

Faptul că sarea de sodiu are culoarea galbenă, mai intensă decât a dioximei, ar sprijini concluzia de mai sus deoarece această comportare se poate explica prin extinderea cromoforului (ca urmare a enolizării apare încă o dublă legătură în ciclu).

Sarea disodică a dioximei (compusul 16) nu s-a obținut în stare pură, deci datele spectrale pe care ni le oferă nu sînt sigure. Cu toate acestea reținem că în spectru nu apare banda $\nu\text{C}=\text{O}$ dar apare absorbția de la 1260 cm^{-1} datorată probabil vibrației $\nu\text{C}-\text{O}$.

Referitor la compușii 6, 9 și 10 spectrele IR nu relevă date noi și am considerat că nu este indispensabil să fie prezentate.

Studiul formelor cristaline. Deoarece de la mai mulți derivați oximici s-au obținut două sau trei forme cristaline [9], în funcție de condițiile de lucru, ne-a interesat cum se vor manifesta acestea în spectrul IR.

Dioxima se prezintă în trei forme cristaline (notate α , β , γ), amidoxima și monoxima în două (α , β).

Am constatat că spectrul β dioximei este puțin modificat față de spectrul formei α . Se pare că numai legăturile de hidrogen ce se formează sînt diferite în cazul celor două specii, de aceea se modifică absorbțiile în domeniile corespunzătoare grupărilor implicate în aceste legături (v. tabelul 3).

Tabel 3

Frecvențe caracteristice din spectrul α și β dioximei (în cm^{-1})

DH ₃ Forma	ν_{OH} (H ₂ O)	ν_{OH} (oxime)	ν_{ciclu}	γ_{ciclu}	δ_{OH} (oxime)
α	3350	3100—2500*	1490 1410	770	1350 1290
β	3550	3100—2700**	1510 1420	740	1360 1300

* Maxime cu intensitate în descreștere

** Maxime cu intensitate identică

În acord cu această presupunere ar fi și faptul că formele cristaline manifestă solubilități diferite.

După cum se observă în tabelele 1, 2 și 3, chiar și apa se poate lega în diverse moduri. Legăturile mai slabe fac ca vibrația νOH din H₂O să se manifeste în intervalul $3600-3500\text{ cm}^{-1}$, cele mai puternice deplasează această vibrație între

3500–3400 cm^{-1} . Prima absorbție se datorește apei de rețea iar cea de a doua apei ce stabilește punți de hidrogen cu gruparea $\text{C}=\text{O}$ [10].

În cazul α și β monoximei nu constatăm nici o deosebire a spectrelor IR.

(Intrat în redacție la 24 mai 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. E. Gavrilă și I. Cădăriu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **21**, 34 (1976).
2. A. Ostrogovich și I. Cădăriu, *Gazz. chim. Ital.*, **71**, 505, 515, 524 (1941); A. Ostrogovich, *Bull. Soc. Șt. Cluj*, **9**, 511 (1944).
3. D. Hadži și L. Premru, *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 35 (1967).
4. R. J. Mesley și D. F. Wardleworth, *Spectrochim. Acta*, **26 A**, 1753 (1970).
5. P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2162.
6. F. S. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 22.
7. D. Hadži, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2725.
8. A. Ostrogovich și I. Cădăriu, *Gazz. chim. Ital.*, **71**, 515 (1941).
9. I. Cădăriu, Teză de doctorat, Cluj, 1938.
10. G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemeș, E. Catalina și M. Nuțiu, *Studii și Cercetări Ști. Chim. (Timișoara)*, **10**, 71 (1963).

ÜBER TRIAZINE (LII)

Studium der IR-Spektren einiger Triazin-oxime

(Zusammenfassung)

Es wurden die IR-Spektren einiger Triazin-oxime untersucht, und es wurde gezeigt, daß die Substanzen mit einer Formaldoxim-gruppierung sich in der syn-Form befinden, und die Gruppierung eine chelatische Wasserstoffbindung mit dem heterocyclischen Stickstoffatom eingeht. Es wurde ebenfalls bewiesen, daß im Falle des 4-Oximino-6-oxo-tetrahydrotriazinyl-2-formaldoxims, die Ketoxim- und nicht die Aldoxim- Gruppierung, wie früher vermutet wurde, mit dem Phenylhydrazon reagiert. Die IR-Spektren einiger Hydrochloride weisen als Protonierungsstelle auf das heterocyclische Stickstoffatom in der Nachbarschaft der Doppelbindung hin. Das Fehlen der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingung aus dem IR-Spektrum des Monosodiumsalzes des Dioxims zeigt, daß das Anion von der Lactim-Form abstammt. Die polymorphen Formen α und β , die von einigen Triazin-oximen erhalten wurden, haben identischen Strukturen, sie sind also nur physische oder Krystall-Isomere.

SOLVENT EXTRACTION OF URANIUM(VI) WITH DIALKYLPHOSPHORODITHIOIC ACIDS (III)

Dialkylphosphorodithioic Acids in Nonmiscible Water-n-Butanol and Water-Benzene Solvent Extraction Systems

MARIA CURTUI, GH. MARCU and IONEL HAIDUC

Introduction. Dialkylphosphorodithioic acids $(RO)_2P(S)SH$, are excellent extracting agents for many metals. Their behavior in extraction systems differs from that of alkylphosphoric acids, $(RO)_2P(O)OH$, which is explained in part by their different properties in organic solvents.

Literature data [1-3] show that the dialkylphosphorodithioic acids show less tendency to polymerize (compared to dialkylphosphoric acids), therefore they occur in monomeric form in dilute solutions. The extraction mechanism of many metals is influenced by the behavior of the extracting agent, i.e. by possible association, hydrogen bonding or other interactions between its molecules.

The results obtained in the extraction of uranium with dialkylphosphorodithioic acids in water-butanol and water-benzene systems [4, 5] suggest an extraction mechanism, which differs from that described in the literature for the sulfur-free dialkylphosphoric acids. In order to explain some peculiarities observed in the extraction of uranium with dialkylphosphorodithioic acids, it was necessary to investigate, in this work, the behavior of these acids in the solvent systems mentioned above. Thus, we determined the variation of the distribution coefficients versus their concentration in aqueous or organic phase, and the aqueous phase pH dependence of the distribution coefficients. The data obtained were used in the computation of dissociation constants and partition coefficients of the acids.

Experimental part. Dialkylphosphorodithioic acids have been prepared by the reaction of tetraphosphorus decaulfide with the appropriate alcohols [6]. The lower members of the series (C_1-C_4) were purified by vacuum distillation. Bis-(2-ethylhexyl) phosphorodithioic acid was purified by the procedure described by Levin and coworkers [7]. All other reagents used were of analytical grade purity.

The solvent distribution of dialkylphosphorodithioic acids was investigated at room temperature (22-23°C), by using 100 ml separation funnels: 10 ml of aqueous solution of 1 M ionic strength (achieved with perchloric acid and sodium perchlorate) were shaken with 10 ml of organic solvent (butanol or benzene), containing known amounts of dialkylphosphorodithioic acid. After 20 min. the phases were separated.

The hydrogen ion concentration in the aqueous phase at equilibrium was measured with an MV-11 Clamann-Grahnert (Dresden) pH-meter.

The concentrations of dialkylphosphorodithioic acid in the organic and aqueous phase were determined by iodometric titration [8] or potentiometric titration with $AgNO_3$, by using an ion-selective Ag^+/S^{2-} electrode as indicating electrode.

The volume changes caused by reciprocal solubility in the water-benzene system can be neglected. For the water-butanol system volume corrections were made.

Results and discussion. *The influence of dialkylphosphorodithioic acid concentration upon its distribution in the two phases.* Information about the state of dialkylphosphorodithioic acids in butanol and benzene can be obtained from the study of the influence of concentration upon their distribution between an aqueous solution and the nonmiscible organic solvents.

In n-butanol, a polar solvent in which even the extracting agents with strong association tendencies occur in monomeric form, we assumed that dialkylphospho-

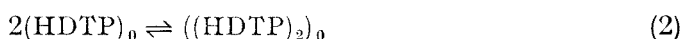
rodithioic acids are monomeric. Literature data, obtained from cryoscopic measurements [2] show that diethyl-, dipropyl-, di-isopropyl- and dibutyldithiophosphoric acids are not associated in benzene, therefore, we have investigated only the behavior of bis-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid in the water-benzene system.

a) In order to establish if the acid dimerizes in the organic phase, the method suggested by Dyrssen [9] was used. Thus it is assumed that the acid participates in the following equilibria in the extraction system:

— distribution between aqueous and organic phases:



— association in the organic phase:



— dissociation in the aqueous phase:



For reactions (1), (2) and (3) the following equilibrium constants can be written:

— partition coefficient:

$$p = \frac{[\text{HDTP}]_0}{[\text{HDTP}]_a} \quad (4)$$

— dimerization constant:

$$K_2 = \frac{[(\text{HDTP})_2]_0}{[\text{HDTP}]_0^2} \quad (5)$$

— dissociation constant:

$$K_a = \frac{[\text{H}][\text{DTP}^-]}{[\text{HDTP}]} \quad (6)$$

By defining the distribution coefficient of dialkylphosphorodithioic acid, D as the ratio between its total concentration in the organic phase, C_0 , and its total concentration in the aqueous phase, C_{aq} , from equations (1)–(6) one obtains:

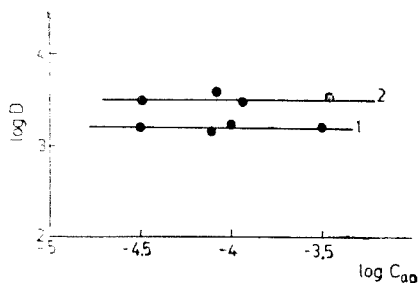


Fig. 1. Variation of the distribution coefficient of bis-(2-ethylhexyl) phosphorodithioic acid versus acid concentration in aqueous phase.

1 — 0.1 M HClO₄ 2 — 0.5 M HClO₄

$$D = \frac{2K_2p^2}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)^2} C_{aq} + \frac{K_a}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad (7)$$

Equations (7) shows that a plot of the acid distribution coefficient versus its concentration in the aqueous phase, can give some information about the state of the acid in the organic phase. In this respect, we have investigated the distribution of bis-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid between an aqueous

solution of $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ 1 M and benzene. Two series of measurements were carried out, for 0.1 M and 0.5 M HClO_4 . The results are shown in Fig. 1 as plots of $\log D$, versus $\log C_{aq}$. Horizontal lines are obtained, which indicate that the distribution coefficient of the acid is independent from its concentration in aqueous phase, therefore, the acid is not associated.

b) By distribution of the dialkylphosphorodithioic acid between an organic solvent and an aqueous solution containing the salt of a strong acid, in the aqueous phase a certain hydrogen ion concentration is established; this depends upon the concentration of the acid in the organic phase. Equations (1)–(6) afford the deduction of a relation between the acid concentration in the organic phase, C_o , and the hydrogen ion concentration in the aqueous phase:

$$C_o = 2K_2 \left(\frac{p}{K_a} \right)^2 ([\text{H}^+] [\text{DTP}^-])^2 + \frac{p}{K_a} [\text{DTP}^-] \quad (8)$$

The variation of the acid concentration in the organic phase, versus the $[\text{H}^+] [\text{HDTP}]$ product gives some information about the occurrence of dimerization in the organic phase. Thus we investigated the extraction of the acid at various concentrations in the system benzene-aqueous solution of 1 M NaClO_4 , by determining the concentration of the acid in the organic phase and the hydrogen ion concentration in the aqueous phase. A plot of $\log C_o$ versus $\log [\text{H}^+] [\text{DTP}^-]$ (fig. 2) gave a straight line with a slope of 1. According to equation (8) this suggests the occurrence of the acid in monomeric form in the organic phase. Therefore, in equation (8) the term involving the dimerization constant can be neglected. From the data presented above, it can be concluded that bis-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioic acid, in the concentration range from 0.05 to 0.5 M in benzene exhibits no dimerization tendencies.

Determination of Partition and Dissociation Constants. In extraction systems in which the extracted species are monomeric, only distribution and dissociation equilibria are involved. Thus, for the extraction of dialkylphosphorodithioic acids (HDTP), in the water-benzene and water-butanol systems, the distribution coefficients can be expressed by the relation:

$$D_{HDTP} = \frac{[\text{HDTP}]_o}{[\text{HDTP}] + [\text{DTP}^-]} \quad (9)$$

After introducing in (9) the partition coefficient and dissociation constant from equations (4) and (6) this becomes:

$$D = \frac{p}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} \quad (10)$$

The equation (10) correlates the distribution coefficients with: hydrogen

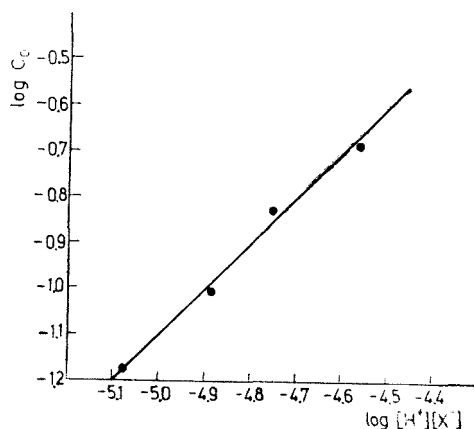


Fig. 2. Distribution of bis-(2-ethylhexyl) phosphorodithioic acid between 1M NaClO_4 aqueous solution-benzene.

ion concentration, dissociation constant and partition coefficient. By determining the distribution coefficient of the acid for various values of the hydrogen ion concentrations, the other two constants can be obtained.

When the hydrogen ion concentration is high, the distribution coefficient becomes equal to the partition coefficient:

$$D = p \quad (11)$$

$$\log D = \log p \quad (12)$$

For a low hydrogen ion concentration equation (10) can be written:

$$D = \frac{p}{K_a} [H^+] \quad (13)$$

$$\log D = \log \frac{p}{K_a} - \text{pH} \quad (14)$$

According to equations (12) and (14), from the variation of $\log D$ versus pH, one can determine K_a and p .

It can be seen from equation (13) that the ratio p/K_a equals $1/[H^+]$ for $D = 1$, therefore this ratio can be obtained from the value of $\text{pH}_{50\%}$ (the pH at which the concentration of the acid in the two phases is identical):

$$\text{pH}_{50\%} = \text{p}K_a + \log p \quad (15)$$

In Figures 3–6 is given a plot of $\log D$ versus pH for the acids investigated. From those diagrams the partition coefficients and the dissociation constants given in Table 1, were determined.

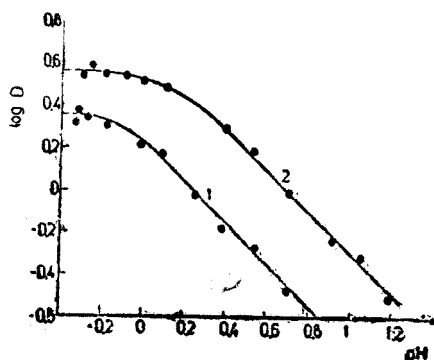


Fig. 3. Distribution of diethylphosphorodithioic acid in water-benzene (1) and water-butanol (2) systems.

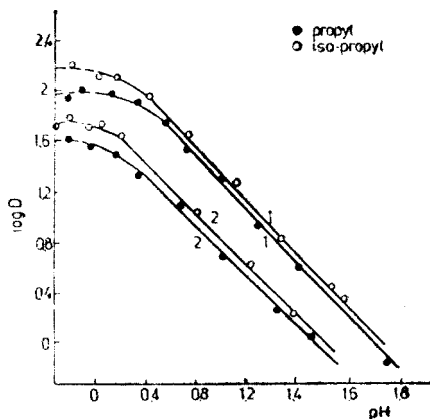


Fig. 4. Distribution of di-*n*-propyl- and di-*iso*-propyl-phosphorodithioic acids in water-benzene (1) and water-butanol (2) systems.

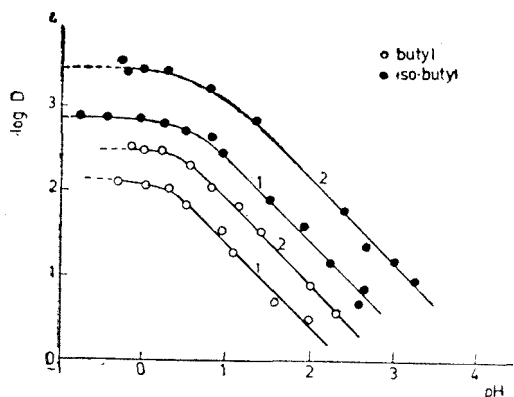


Fig. 5. Distribution of di-*n*-butyl- and di-iso-butyl-phosphorodithioic acids in water-benzene (1) and water-butanol (2) systems.

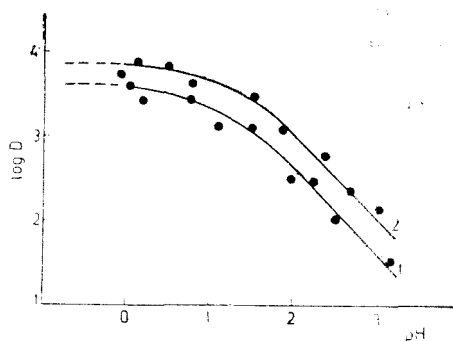


Fig. 6. Distribution of bis-(2-ethylhexyl) phosphorodithioic acid in water-benzene (1) and water-butanol (2) systems.

It should be mentioned that the dissociation constants determined are valid for aqueous solutions saturated with organic solvent, and the partition coefficients represent the ratio between the acid concentration in the organic phase saturated with water, $[HDTP]_o$, and the acid concentration in water saturated with solvent, $[HDTP]$.

The data shown in Table I indicate only small variations in the acidity constants of dialkylphosphorodithioic acids investigated. The values of pK_a determined in the water-benzene system (Table Ia) are close to those mentioned in the literature [1, 10]. For the water-butanol system the pK_a values (Table Ib) are slightly higher than those determined in the water-benzene system. This can be explained by the higher solubility of butanol in water, compared to benzene.

The partition coefficients of the acids differ markedly with the nature of the organic group (Table 1) and increase in the following order:

ethyl < propyl < isopropyl < butyl < isobutyl < 2-ethylhexyl

The results obtained for di-isopropyl- and di-isobutyl-phosphorodithioic acids suggest that the branching of the alkyl chain results in an increase of the partition coefficients.

By comparing the partition coefficients in the two extraction systems (water-benzene and water-butanol) inves-

Table 1

The Dissociation Constants and the Partition Coefficients for Dialkylphosphorodithioic Acids

R in (RO) ₂ (P(S)SH	$pH_{50\%}$	$\log \beta$	pK_a
a. Water-benzene system			
ethyl	0.30	0.37	-0.07
<i>n</i> -propyl	1.75	1.60	-0.15
iso-propyl	1.80	1.76	0.06
<i>n</i> -butyl	2.38	2.10	0.28
iso-butyl	3.45	2.95	0.50
2-ethylhexyl	4.60	3.50	1.10
b. Water- <i>n</i> -butanol system			
ethyl	0.70	0.55	0.15
<i>n</i> -propyl	2.20	1.05	0.25
iso-propyl	2.24	2.17	0.07
<i>n</i> -butyl	2.93	2.50	0.43
iso-butyl	4.15	3.50	0.65
2-ethylhexyl	5.00	3.80	1.20

tigated, it can be concluded that dialkylphosphorodithioic acids are better extracted in butanol than in benzene (and so are their uranium(VI) complexes [4]). This behavior can be explained in part, by the formation of hydrogen bonding between the acid and the solvent.

The best distribution measurements are those for which D is close to 1. Therefore, in the practice very often instead of individual values of p and K_a , the values of $pK_{50\%}$ are used. From the latter the ratio p/K_a (which is involved in the mathematical treatment of metal ion extraction data) can be determined. In Tables Ia and Ib the values of $pH_{50\%}$ are given for dialkylphosphorodithioic acids investigated in the two solvent systems.

(Received October 23, 1975)

REFERENCES

1. R. H. Zucal, J. A. Dean, T. H. Handley, *Analyt. Chem.*, **35**, 998 (1963).
2. W. H. Baldwin, C. E. Higgins, U. S. Atomic Energy Comm., Rept. ORNL 3320, p. 54 (1962) quoted after [1].
3. E. M. Popov, M. T. Kabachnik, L. S. Mayants, *Uspekhi Khim.*, **30**, 846 (1961).
4. G. Marcu, M. Curtui, I. Haiduc, *Rev. Roum. Chim.*, (submitted for publication).
5. M. Curtui, Thesis, Babeş-Bolyai University, Cluj-Napoca, 1975.
6. K. Sasse, *Organische Phosphor-Verbindungen (Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie)*, vol. 12/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, p. 684.
7. I. S. Levin, V. V. Sergeeva, V. A. Tarasova, V. I. Varentsova and T. F. Rodina, *Zhur. Neorg. Khim.*, **18**, 1643 (1973).
8. H. Bode, W. Arnsward, *Z. analyt. Chem.*, **185**, 99 (1962).
9. D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1771 (1957).
10. T. F. Rodina, V. I. Varentsova, A. N. Kolyshev, S. I. Levin, *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSR*, **6**, 14 (1973).

EXTRACȚIA CU SOLVENȚI A URANIULUI(VI) FOLOSIND ACIZI DIALCHILFOSFORODITIOICI (III)

Acizii dialchilfosforoditioici în sistemele de extracție apă-butanol și apă-benzen

(Rezumat)

S-a studiat repartiția acizilor dialchilfosforoditioici în sistemele de extracție apă-butanol și apă-benzen. Din variația coeficientului de distribuție în funcție de concentrația acidului și concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă s-au determinat constantele de disociere și coeficienții de repartiție ai acizilor dialchilfosforoditioici studiați.

IN MEMORIAM

ACADEMICIAN RALUCA RIPAN

La 5 decembrie 1975 s-a stins din viață Raluca Ripan, care timp de peste cinci decenii a activat neobosit atât pe tărîm didactic-științific cît și pe tărîm social-obștesc. Întrunind în ființa sa pasiunea omului de știință și neastîmpărul căutătorului de nou, sensibilitatea unui suflet nobil și perseverența comunistului mereu prezent la datorie, Raluca Ripan a ajuns pe cele mai înalte culmi ale ierarhiei profesionale și sociale: A fost membru activ al Academiei R.S.R., decan al Facultății de chimie de la Universitatea clujeană, iar mai apoi cea dintîi femeie rector al aceleiași universități; de asemenea, a fost om de știință emerit și deputat în Marea Adunare Națională. Activitatea sa a fost răsplătită cu numeroase ordine și medalii, cu înaltul titlu de Erou al Muncii Socialiste și cu Premiul de Stat.

Raluca Ripan vine la Cluj în anii de început ai universității românești, aducînd de la Iași o frumoasă tradiție, la a cărei creare contribuiseră, printre alții, A. Obregia, P. Poni și P. Bogdan. Mai întîi asistent, apoi șef de lucrări și conferențiar, Raluca Ripan devine în 1941 șeful catedrei de chimie anorganică și analitică, deținînd această funcție pînă în anul 1964, cînd devine profesor consultant al aceleiași catedre. La Cluj, Raluca Ripan preia tradiția de cercetare întemeiată de profesorul G. Spacu și o dezvoltă, dîndu-i noi conținuturi și dimensiuni. De numele ei se leagă unul din cele mai bune manuale de chimie analitică calitativă editate în țară, un curs de chimie anorganică, tradus în limba rusă, cercetări fundamentale în seria izo- și heteropoliacizilor și cercetări menite să valorifice superior zăcămintele de minereuri din țara noastră și să îmbunătățească tehnologii în industria chimică. Dascălul și cercetătorul ne-au lăsat o bogată zestre științifică, exprimată prin cele aproape 300 de lucrări științifice, articole și cărți, publicate în țară și peste hotare.

Continuarea tradiției de cercetare a catedrei de chimie anorganică și dezvoltarea ei constituie o preocupare permanentă pentru foștii discipoli ai acad. Raluca Ripan, al cărei exemplu de muncă și strădanie este vrednic de urmat.

ERRATA

<i>Pag. Seite</i>	<i>Rîndul Zeite</i>	<i>În loc de: Anstatt:</i>	<i>Se va citi: Lies:</i>
38	4 von unten	Amidoderivate	Aminoderivate
70	Tab. 2, col. Atribuire	γOH (oxime) și γNH^+	νOH (oxime) și νNH^+

În cel de al XXI-lea an de apariție (1976) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde fasciculele

matematică
fizică
chimie
geologie—geografie
biologie
filozofie
științe economice
științe juridice
istorie
filologie

На XXI году издания (1976) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими выпусками :

математика
физика
химия
геология—география
биология
философия
экономические науки
юридические науки
история
филология

Dans leur XXI-e année de publication (1976) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les fascicules suivants :

mathématiques
physique
chimie
géologie—géographie
biologie
philosophie
sciences économiques
sciences juridiques
histoire
philologie

43 870

Abonamentul se cumpără la oficiile poștale, prin factorii poștali și
prin difuzorii de presă.

Lei 10