

**STUDIA**  
**UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI**

**CHEMIA**

**1**

**1977**

**CLUJ-NAPOCA**

REDACTOR ȘEF: **Prof. I. VLAD**

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: **Prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, conf. I.A. RUS**

COMITETUL DE REDACȚIE CHIMIE: **Prof. L. KÉKEDY, prof. C. LITEANU, prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU, conf. Z. ANDREI (redactor responsabil), conf. S. MAGER, conf. E. VARGHA (secretar de redacție)**

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### CHEMIA

1

---

 Redacția : CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 34 50
 

---

#### SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

L. LITERAT, I. GROS, Caracteristici superficiale și de structură ale unor rășini schimbătoare de ioni indigene ● Caractéristiques superficielles de structure des résines échangeuses d'ions indigènes . . . . .	3
L. LITERAT, Modificări de stoechiometrie induse de sorbția amoniacului gazos pe alumine ● Modifications de stoechiometrie induites par la sorption de l'ammoniac gazeux sur les aluminés . . . . .	8
S. GOCAN, Resolution in continuous thin layer chromatography ● Rezoluția în cromatografia continuă pe strat subțire . . . . .	12
V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, C. IUȘAN, Derivatives of furan (XIII). 2-[5'-Formylfuryl (2')] - benzothiazoles ● Derivați ai furanului (XIII). 2-[5'-Formilfulil (2')] - benzti- azoli . . . . .	15
GH. MARCU, M. RUSU, Studiul formării heteropolivolframaților $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$ (I) și $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$ (II) prin electroforeza pe hirtie ● A study of the heteropoly- tungstates $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$ and $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$ formation by paper-electro- phoresis . . . . .	19
L. CZEGLÉDI, C. GH. MACAROVICI, Combinații complexe cu hidroxiacizii (XXI). Studiul spectrofotometric al sistemului $TiO(ClO_4)_2$ -acid D-zaharic ● Combinaisons com- plexes avec des hydroxyacides (XXI). L'étude spectrophotométrique du système $TiO(ClO_4)_2$ -acid D-saccharique . . . . .	25
V. FĂRCĂȘAN, I. BALÁZS, Benzofuro-benzimidazoles (II). 2-Substituted benzofuro[2,3-f] benzimidazoles ● Benzofuro-benzimidazoli (II). Benzofuro[2,3-f]benzimidazoli sub- stituiți în 2 . . . . .	30
E. GAVRILĂ, I. CĂDARIU, Über Triazine (LIII). Studium der Struktur einiger Triazine nach der Methode der Molecular Orbitals (MO) ● Triazine (LIII). Studiul MO privind structura unor derivați triazinici . . . . .	35
E. GAVRILĂ, I. CĂDARIU, Über Triazine (LIV) ● Deutung der elektronischen Spektren einiger Triazine mit Hilfe der MO-Methode (Hückel) ● Triazine (LIV). Interpre- tarea spectrelor electronice ale unor derivați triazinici prin metoda HMO . . . . .	41

- E. GAVRILĂ, J. ZSAKÓ, I. CĂDARIU, Über Triazine (LV). Die Molekular-diagramme und die physiko-chemischen Eigenschaften einiger Triazine, wie sie sich aus der MO-Methode (Hückel) ergeben ● Triazine (LV). Diagramele moleculare și proprietățile fizico-chimice ale unor derivați triaziinici obținute prin metoda HMO . . . . . 47
- C. STANISAV, A. LAZAROV, Sinteza unor noi hexapolifosfați metalici și complecși ● Synthesis of some new metallic and complex hexapoly-phosphates . . . . . 53
- CS. MUZSNAY, Conductometric titrations in A.C. with amalgamated silver electrodes ● Titrări conductometrice în curent alternativ cu electrozi de argint amalgamat . . . . . 58
- I. ONICIU, M. ILIEȘ, Coroziunea oțelului în mediu de hidrogen sulfurat, la temperatura ordinară ● La corrosion de l'acier dans un milieu d'hydrogène sulfuré, à température ordinaire . . . . . 63
- C. ANGHEL, A. MIHON, K. LIENERT, N-Heterocyclic Derivatives (I). A new way for the synthesis of 5-chloro-3-(4'-amino)-phenyl anthranil ● Derivați din clasa heterociclorilor (I). O nouă cale de obținere a 3-(4'-amino) fenil-5-clor-antranilului . . . . . 69
- GH. MARCU, I. GHIZDAVU, Schimbul ionic al unor heteropolivolfrași organici față de uraniu și produșii săi de fisiune cu aplicații la separarea lor ● L'échange ionique des heteropolytungstates envers l'uranium et ses produits de fission avec application à leur séparation . . . . . 72
- CS. VÁRHELYI, A. SOÓ, GY. KISS-GÁLFALVI, Über  $\alpha$ -dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XLV). Papier- und dünn-schichtchromatographische Untersuchungen einiger Kobalt(III)-und Chrom(III)-amin - Komplexe ● Despre  $\alpha$ -dioximații metalelor tranziționale (XLV). Noi date cromatografice pe hirtie și pe strat subțire asupra unor complecși cobalt(III)- și crom(III)- amiuici . . . . . 77

## CARACTERISTICI SUPERFICIALE ȘI DE STRUCTURĂ ALE UNOR RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI INDIGENE

L. LITERAT și I. GROS

În familia vioniților produși de Combinatul Chimic Victoria [1] aparțin o seamă de schimbători de ioni macroporoși stiren divinil benzenici cu înalte performanțe. Pentru unii dintre aceștia (tabelul 1) au fost cercetate caracteristicile de suprafață și structură în corelație cu anumiți factori de influență cu rol tehnologic (grad de reticulare, fracție volumară, timp de sulfonare). Concluziile sînt deduse din măsurători de sorbția azotului la  $-195^{\circ}\text{C}$  efectuate cu o aparatură Sorptomatic 1800 Carlo Erba.

Din izotermele de sorbție s-au evaluat suprafața specifică [2], raza [3] și distribuția volumului porilor [4].

**Rezultate. Disenții.** Izotermele de adsorbție ale copolimerilor (fig. 1) și schimbătorilor de ioni (fig. 2 și 3) au formă de S [2] și trădează corpuri a căror suprafață se acoperă fără condensare capilară [3].

Punctele ramurilor de desorbție conturează, pregnant pentru copolimeri și ceva mai difuz pentru cationiți, histerezisuri de tip B [2]. Aceasta denotă că structura corpurilor respective este

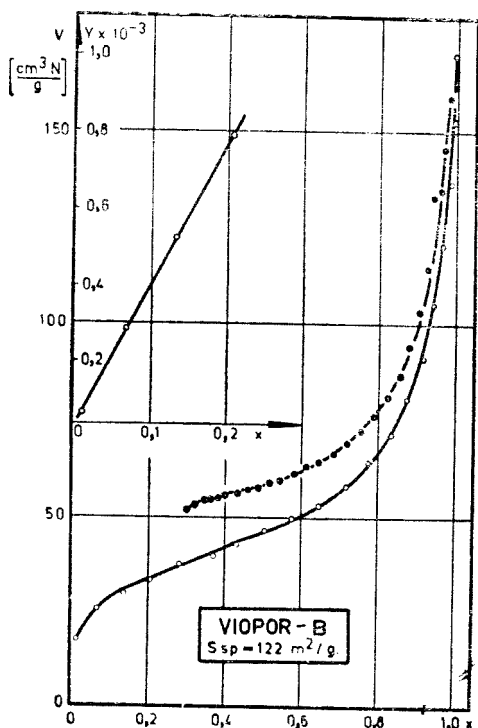


Fig. 1. Izotermele de adsorbție și desorbție ale azotului ( $-195^{\circ}\text{C}$ ) pe Viopor B.

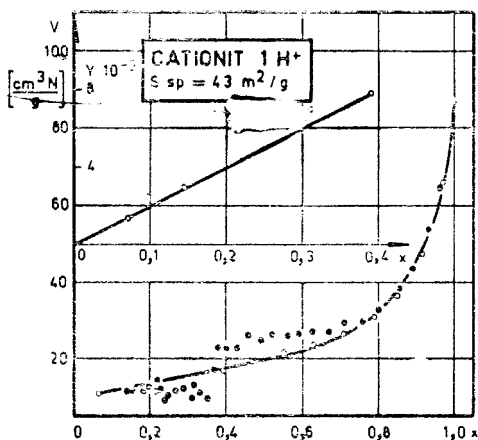
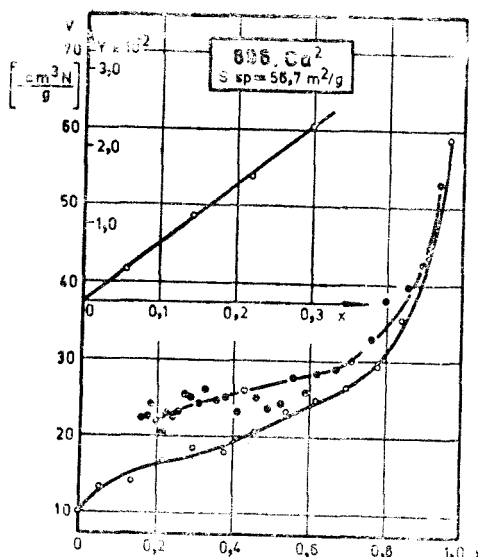


Fig. 2. Izoterme de sorbție și BET pentru cationit macroporos  $1\text{H}^+$ .

Fig 3. Izoterme de sorbție pe cationit 896  $\text{Ca}^{2+}$ .

analogă și corespunde unor rețele bidimensionale cu inserții elastice sau cu fisuri în formă de pană [2, 3].

Linearizarea BET [2] a ramurilor de adsorbție (fig. 1–3) conduce în toate cazurile la drepte ce trec prin origină, cu pantă variabilă, proporțională cu mărimea suprafeței specifice.

Valorile suprafeței specifice indică unele corelații importante (tabelul 1). În primul rând se remarcă valori sistematic inferioare pentru ioni față de copolimerii de origină.

Tabel 1

## Copolimeri stiren-DVB și schimbători de ioni, caracteristici de suprafață și de sinteză

Nr. crt.	Denumirea și forma ionică	Grad de reticulare (% DVB)	Fracția volumară (fv)	Suprafața specifică ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Obs.
1	Copolimer VIOPOR B	25	0,40	153,0	
2	Cationit 1 $\text{H}^+$	25	0,40	43,0	provenit din (1)
3	Cationit 896 $\text{NH}_4^+$	25	0,40	41,0	provenit din (2)
4	Cationit 896 $\text{Ca}^{2+}$	25	0,40	56,7	provenit din (2)
5	Cationit 896 $\text{Al}^{3+}$	25	0,40	56,0	provenit din (2)
6	Copolimer macroporos	25	0,25	115,0	
7	Cationit 903 1 h $\text{H}^+$	25	0,25	52,5	(6) sulfonat 1 oră
8	Cationit 903 3 h $\text{H}^+$	25	0,25	33,0	(6) sulfonat 3 ore
9	Cationit C S 32. 1 $\text{H}^+$	21	0,50	45,8	
10	Cationit C S 32. 2 $\text{H}^+$	19	0,25	16,7	
11	Cationit C S 32. 4 $\text{H}^+$	21	0,25	25,8	

Constatarea confirmă observațiile lui E. Bortel [5], care o atribuie modificării de densitate indusă prin grefarea funcțiilor de schimb ionic [6].

Am căutat o precizare a acestor efecte prin cercetarea modificărilor volumului, razei și distribuției porilor. În acest sens, dacă micșorarea suprafeței specifice se datorește mării densi-

tății, aceasta se poate realiza cu sau fără compactizarea scheletului copolimerului. În primul caz este de așteptat o modificare a dimensiunii și distribuției porilor, în al doilea nu.

Curbele de distribuție a volumului porilor (fig. 4–6) demonstrează că efectul rigidizării structurilor macromoleculare prin introducerea grupărilor de schimb ionic este de mică importanță. Distribuția volumului porilor în copolimeri și în cationitul puternic acid (2, tabelul 1), provenit din el, este practic aceeași (fig. 4). Ușoara deplasare a maximului din domeniul 10–15Å spre valori mari ale razei (cu 2–5 Å) nu poate explica salturile mari de suprafață specifică (tabelul 1) și ca atare ideea compactizării structurilor reticulare nu se demonstrează. Creșterea densității eșantioane-

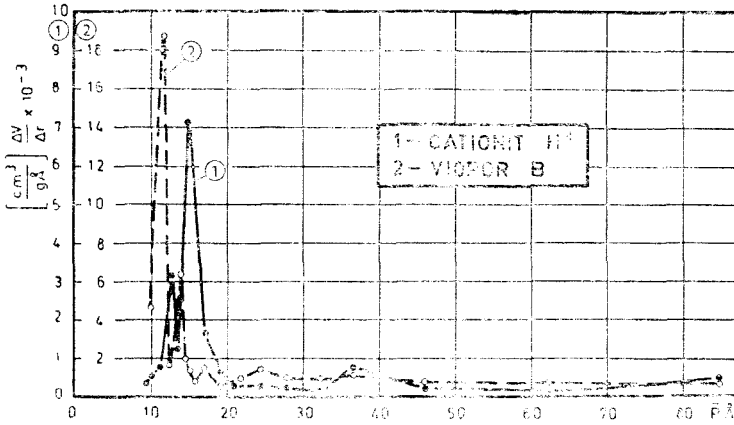


Fig. 4. Funcția de distribuție a porilor în Viopor (2) și cationit (1).

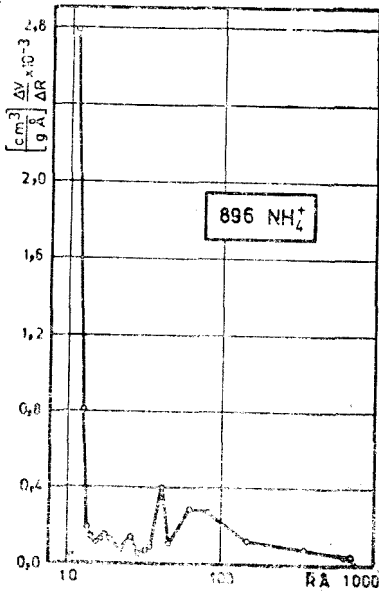


Fig. 5. Distribuția volumului porilor în cationit 896  $\text{NH}_4^+$

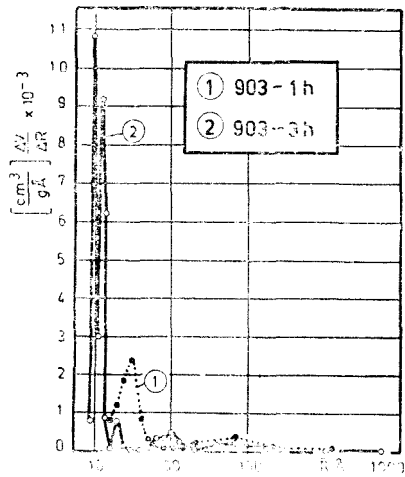


Fig. 6. Distribuția porilor în cationiți 903. 1 h (1) și 903 3 h (2).

lor prin sulfonare, fără alterarea texturii copolimerilor, este de altfel firescă dacă se ține seama că introducerea unei grupări sulfonice este aproape echivalentă, în unități de masă atomică, unei secvențe de monomer (stiren).

Tabel 2

## Caracteristicile de suprafață și structură a copolimerilor și schimbătorilor de ioni macroporoși

Nr. crt.	Denumirea și forma ionică	Grad de reticulare % DVB	Fracția volumară f(v)	Volumul total $V_{0,95}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	Suprafața specifică $\text{m}^2/\text{g}$	Raza medie a porilor $R_p$ Å	Raza efectivă Ref Å	Domeniul de preponderență $R_{lim}$ Å	
1	Cationit CS. 32-2	19	0,25	0,0274	16,7	32,8	12,5	10-25;	25-70
2	Cationit CS 32-4	21	0,25	0,0405	25,8	3,4	—	—	—
3	Cationit CS 32-1	21	0,50	0,0680	45,8	29,8	11,0	10-12;	25-50
								70-200;	
								200-2000	
4	Copolimer	25	0,25	—	115,0	—	—	—	—
5	Cationit 903-1h	25	0,25	0,062	52,5	23,6	17,0	12-24;	40-150;
6	Cationit 903-3h	25	0,25	0,059	33,2	35,6	10,0	9,5-15;	50-150;
7	Copolimer Vipor B	—	—	0,202	122	33,0	11,5	10-16;	30-45;
								50-150	
8	Copolimer	25	0,4	—	153,0	—	—	—	—
9	Cationit 896 $\text{H}^+$	25	0,4	0,090	43,0	42,0	16,0	15-20;	30-45;
10	Cationit 896 $\text{Na}^+$	25	0,4	—	58,5	—	—	—	—
11	Cationit 896 $\text{NH}_4^+$	25	0,4	0,058	42	29,3	11,5	10-12;	30-40
								50-120	
12	Cationit 896 $\text{Ca}^{2+}$	25	0,4	0,086	57,6	30,2	12,0	11-15;	30-50;
13	Cationit 896 $\text{Al}^{3+}$	25	0,4	0,089	55,0	32,5	9,5	9-20;	30-50;
								55-120	

Tabel 3

## Influența timpului de sulfonare asupra valorii suprafeței specifice

Nr. crt.	Eșantion	Grad de reticulare (% DVB)	Fracție volumică (fv)	Timp de sulfonare (ore)	Capacitate de schimb ionic (mval/g)	Suprafața specifică ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Obs.
1	Copolimer macroporos	25	0,4	—	—	115	
2	Cationit ( $\text{H}^+$ )	25	0,4	0,5	2,33	66,6	provenit din (1)
3	Cationit ( $\text{H}^+$ )	25	0,4	1,0	3,12	50,0	idem
4	Cationit ( $\text{H}^+$ )	25	0,4	2,0	3,67	43,2	idem
5	Cationit ( $\text{H}^+$ )	25	0,4	3,0	3,84	40,0	idem
6	Cationit ( $\text{H}^+$ )	25	0,4	5,0	4,01	39,0	idem
7	Cationit 903 1h	25	0,25	1,0	—	52,5	idem
8	Cationit 903 3h	25	0,25	3,0	—	33,0	idem

Studiul subliniază și unele particularități (tabelul 2) datorate condițiilor de sinteză și diverselor forme ionice. Totuși, în general, atât copolimerii cit și cationiții rezultați au porozitate preponderentă în domeniul microporilor fini (10-15 Å) și a porilor intermediari ( $R_p \approx 100$  Å). Influența



timpului de sulfonare (fig. 6) arată că durata procesului conduce doar la o micșorare a razelor porilor fini. Pentru eșantionul studiat (903) o prelungire a intervalului cu două ore determină o micșorare a suprafeței specifice cu 19,5 m<sup>2</sup>/g și o îngustare a microporilor de la 29 Å la 10–12 Å (tabelele 1 și 3, fig. 6).

Îngustarea porilor s-ar datora grefării unui număr sporit de grupări funcționale, care, având dimensiuni moleculare mici față de ale porilor, devin sesizabile ca efect doar pentru microporii fini. Schimbarea valorii de suprafață specifică urmează aceeași explicație a sporirii greutateii volumetrică.

Alături de aceste aspecte s-au studiat efectele condițiilor de sinteză (grad de reticulare, fracția volumară etc.) asupra structurii copolimerilor (tabelul 1, 3).

*Gradul de reticulare* (%DVB) determină variații simbatice pentru suprafața specifică a copolimerilor și a formelor ionice obținute din copolimeri cu aceeași fracție volumară (8, 10, 11, tabelul 1).

*Fracția volumară* (fv) de sinteză arată că o creștere a proporției componentului inert determină o micșorare a suprafeței specifice (1 și 6; 9 și 11 respectiv 2 și 8 tabelul 1) pentru același grad de reticulare.

*Durata de sulfonare* determină modificări ale suprafeței specifice și ale capacității de schimb ionic. Prolungirea timpului de sulfonare conduce la o micșorare progresivă de suprafață specifică și la o creștere a capacității de schimb (tabelul 3).

*Efectul formei ionice*, produs prin substituirea protonului în gruparea sulfonică cu ioni având raze și sarcini diferite se pare neesențială pentru valoarea suprafeței specifice și distribuția porilor. Forme ionice cu sarcini diferite (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> și Al<sup>3+</sup>) arată suprafețe specifice practic egale (56–58 m<sup>2</sup>/g) iar altele de sarcină egală dar raze pronunțat diferite (H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) de asemenea egale între ele (41–43 m<sup>2</sup>/g), dar ceva mai mici ca în cazul anterior (tabelul 1).

**Concluzii.** Studiul reliefează că trecerea de la copolimeri la cationiți nu modifică decât în mică măsură structurile de bază sub aspectul porozității și al suprafețelor de schimb ionic. Nu are loc o alterare a suprafeței prin compactizarea structurilor reticulare ci se produce o creștere a masei volumice, ca urmare a grefării funcțiilor cu rol de schimb ionic.

Suprafața totală destinată schimbului ionic rămâne practic aceeași ca a copolimerului de origine, aceasta la rândul său fiind determinată de condițiile de sinteză (fracție volumară, grad de reticulare).

(Intrat în redacție la 29 octombrie 1975)

#### BIBLIOGRAFIE

1. I. Gros, A. Knall, D. Florea și I. Sava, *Schimbători de ioni tip vionit*, Ministerul Industriei Chimice, București, 1972.
2. S. J. Gregg și, K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London-New York, 1967, p. 121.
3. G. Galațchi, Rev. Chim. (București) **22**, 610 (1971).
4. K. A. Kun și R. Kunin, J. Polymer Sci., Partea C, **1967**, 1957.
5. E. Bortel, Przemysl Chem., **46**, 723 (1967).
6. E. Bortel, Przemysl Chem., **47**, 557 (1968).

#### CARACTÉRISTIQUES SUPERFICIELLES ET DE STRUCTURE DES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS INDIGÈNES

(Résumé)

En utilisant les données de l'étude de sorbtion de l'azote à -195°C sur divers types de copolymères stiren DVB et échangeurs d'ions provenant de ceux-ci on essaye de les caractériser du point de vue de la structure superficielle. On établit quelques relations des facteurs technologiques de synthèse et la valeur de l'aire spécifique, la distribution des pores et l'évolution de ces paramètres au passage des copolymères à échangeurs d'ions. Ces relations permettent le contrôle et la coordination du processus technologique.

## MODIFICĂRI DE STOECHEIOMETRIE INDUSE DE SORBȚIA AMONIACULUI GAZOS PE ALUMINE

### L. LITERAT

Cercetarea acidității superficiale a unor alumine, prin adsorbția și apoi desorbția la cald, în vid, a amoniacului, a arătat că eşantioane de alumina cu grad înalt de dezorganizare reticulară devin negre și manifestă pierderi de masă suplimentare cantităților de amoniac adsorbite, iar comportarea și aspectul acestora reamintesc aluminele reducătoare deficitare în oxigen obținute pe alte căi [1-3]. Probe din aceeași alumina, supuse unor tratamente identice în vid, dar în absența amoniacului rămân albe și nu indică vreo modificare de stoechiometrie [1]. Această comportare am cercetat-o mai îndeaproape încercând o explicație și o legătură cu o eventuală nouă cale de declanșare a nestoechiometriei pentru oxizii refractari.

**Partea experimentală.** Probele de alumina cercetate, ca și instalația folosită, au fost descrise cu altă ocazie [1, 3]. S-a lucrat în regim continuu de evacuare, probele fiind menținute la 25°C timp de 5-6 ore până ce s-a atins un vid limită de  $6,1 \cdot 10^{-3}$  torr, apoi calcinate până la 600°C cu un program de 10°C/min și menținute la această temperatură aprox. 10 ore până ce s-a atins din nou gradul de vacuum stabilit inițial. Ciclul s-a încheiat cu răcirea probelor în vid. Repetarea acestei succesiuni de etape a condus de fiecare dată la probe de alumina albă anhidră cu grad de dezorganizare apropiat celor de plecare [3].

Variația de masă, ca și dependența de temperatură a presiunii realizate în sistem ca urmare a deshidratării aluminei, sînt redată în fig. 1 (1, 2) și tabelul 1.

Alumina anhidră, albă, astfel obținută a fost expusă apoi amoniacului gazos ( $p = 22,6$  torr) la 20°C pentru adsorbție (10-15 ore).

După saturare, s-a efectuat desorbția, mai întâi la rece (25°C) spre a determina  $\text{NH}_3$  adsorbit fizic [4], apoi la încălzire cu o viteză de 5°C/min. până la 600°C pentru evaluarea amoniacului chemisorbit și caracterizarea acidității superficiale [5].

Datele experimentale sînt redată în tabelul 1 și curbele punctate (3, 4) din fig. 1.

Tabel 1

**Variația de masă înregistrată la deshidratarea aluminei ( $\Delta m_1$ ;  $\Delta m_2$ ) la adsorbția ( $\Delta m_3$ ) și desorbția amoniacului ( $\Delta m_4$ ,  $\Delta m_5$ ) și la declanșarea nestoechiometriei ( $\Delta m_6$ )**

$\Delta m_1$	= 60,8 mg/g = 3,38 mmoli $\text{H}_2\text{O}/\text{g Al}_2\text{O}_3$				
$\Delta m_2$	= 487,2 mg/g = 27,10 mmoli $\text{H}_2\text{O}/\text{g Al}_2\text{O}_3$	f	total	30,48 mmoli/g	
$\Delta m_3$	= 11,75 mg/g = 0,692 mmoli $\text{NH}_3/\text{g Al}_2\text{O}_3$		$\text{NH}_3$ total adsorbit		
$\Delta m_4$	= 5,50 mg/g = 0,323 mmoli $\text{NH}_3/\text{g Al}_2\text{O}_3$		$\text{NH}_3$ adsorbit fizic		
$\Delta m_5$	= 6,25 mg/g = 0,368 mmoli $\text{NH}_3/\text{g Al}_2\text{O}_3$		$\text{NH}_3$ adsorbit chimic		
$\Delta m_6$	= 6,92 mg/g - deficit de oxigen = 0,0425		atomi O/mol $\text{Al}_2\text{O}_3$		

**Interpretare, discuții.** Evacuarea izotermă (25°C) a probelor de alumina hidratată amorfă indică pierderi de masă ( $\Delta m_1$ ) de ordinul a 3,88%, sau raportat la proba anhidră de 60,2 mg/g. Exprimat în milimoli, aceasta reprezintă 3,38 mmoli  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  sau 0,355 mmoli pentru un mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și corespunde apei adsorbite fizic [2]. În continuare, curba termogravimetrică (1) arată până la 600°C o variație de masă ( $\Delta m_2$ ) de 31,48% respectiv 487,2 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ , adică 27,1 mmoli/g sau 2,88 mmoli pentru un mmol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pierderea de masă se face cu precădere în intervalul 80-160°C,

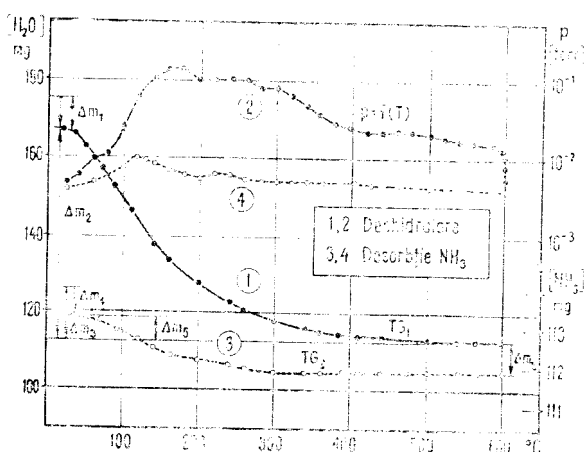


Fig. 1. Evoluția  $\Delta m = f(T)$  și  $p = f(T)$  în timpul deshidratării (1, 2) și desorbției amoniacului (3, 4) în vid pe alumina.

deshidratarea fiind practic încheiată la 500°C. Dependența de temperatură a presiunii (2) — în primă aproximație derivată din curbele termogravimetrice (1) — precizează că intensitatea de evacuare este maximă exact între 80–180°C, se menține apoi la un palier destul de ridicat în intervalul 200–320°C, după care coboară ușor, rămânând constantă din nou peste 400°C. Restabilirea gradului de vacuum inițial ( $6,1 \cdot 10^{-3}$  torr) se atinge abia după câteva ore (10) de evacuare continuă la 600°C. Acest mers în trepte al curbei  $p = f(T)$  sugerează o pierdere a apei de constituție în etape și intervale distincte de temperatură, fenomen concordant, dar mai greu de surprins din curba  $\Delta m = f(T)$ .

În concluzie, alumina hidratată cercetată pierde pînă la 600°C în vid 3,235 mmoli  $H_2O$  pentru un mmol  $Al_2O_3$ , din care 0,355 mmoli  $H_2O$  sînt adsorbiți fizic iar 2,88 mmoli fac parte din structura chimică a acesteia. Rezultatele par a indica existența unor eventuali germeni de structuri hidrargilitice ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) ce rețin apă adsorbită (0,235 mmoli) [2, 3]. În final, calcinarea în vid conduce la probe de alumina anhidră, de asemenea înalt dezorganizată reticular, cu un conținut de maximum 0,12 mmoli  $H_2O$  pentru un mmol  $Al_2O_3$ .

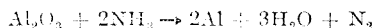
Studiul sorbției amoniacului pe produsele de deshidratare termică în vid obținute mai sus indică o aciditate superficială destul de redusă, cantitatea totală de  $NH_3$  adsorbit ( $\Delta m_3$ ) la 20°C fiind abia de 11,75 mg/g sau 0,692 mmoli/g  $Al_2O_3$ , din care 0,323 mmoli adsorbit fizic ( $\Delta m_4$ ) iar restul (6,25 mg/g = 0,368 mmoli/g) chemisorbit [1, 4].

Faptul că desorbția în vid a amoniacului este practic încheiată sub 120°C, arată că centrul acizilor de suprafață sînt extrem de slabi și restrînși ca număr [4, 5] și, deci din acest punct de vedere aluminele nu prezintă prea mare interes în procese catalitice acido-bazice [1, 4, 5]. Pierderea de masă peste 120°C ( $\Delta m_6$ ) = 6,42 mg/g vizează într-un fel sau altul o modificare de compoziție pentru aluminele studiate. În principiu acest „defect de masă” ar putea fi atribuit mobilizării apei din compoziția aluminei — ca urmare a fixării mai puternice a amoniacului (proces care n-ar trebui să afecteze culoarea eşantionelor) sau inițierii unei abateri de la stoechiometrie, obținându-se o alumina colorată deficitară în oxigen. Prima alternativă este contrazisă de aciditatea superficială slabă ca și de apariția colorației, fapte ce vin concomitent în sprijinul ideii unui deficit de oxigen.

O explicație ar putea fi aceea care presupune că amoniacul chemisorbit se disociază în vid la cald iar hidrogenul activ format determină în intimitatea solidului procese redox al căror rezultat ar fi desprinderea unora dintre atomii de oxigen ai rețelei slab organizate de  $Al_2O_3$  și eliminarea lor sub formă de apă, alături de azot molecular. Faptul observat, că numai pentru alumine înalt dezorganizate se produce înnegrirea, în timp ce aceleași tratamente lasă fazele  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  nemodificate, subliniază importanța texturii ca o condiție esențială.

Condițiile experimentale favorizează disociația amoniacului și dacă ne referim doar la termodinamica echilibrului  $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  care devine favorabil descompunerii ( $\Delta G < 0$ ) la presiune normală, peste  $150^\circ\text{C}$  [6], datele înregistrate de noi, în vacuum, confirmă ideea întru totul. Adăugând și faptul că entalpia de descompunere ( $\Delta H_{\text{NH}_3}^0 = +11$  kcal/mol) a amoniacului este relativ mică și apropiată ca valoare căldurilor de chemosorbție [5, 6] s-ar explica de ce tocmai amoniacul adsorbit chimic labil este implicat în generarea nestoechiometriei.

Înscamnează deci că deficitul de masă poate fi atribuit reacției globale



și ca atare din valoarea acestuia se poate calcula abaterea de la compoziția stoechiometrică. S-a obținut astfel ( $\Delta m_0 = 6,42$  mg/g) că deficitul în oxigen pentru alumina neagră este de 0,68 mg respectiv 0,0425 miliatomi de oxigen pentru un milimol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și prin urmare formula compusului obținut este de forma  $\text{Al}_2\text{O}_{2,957} \approx \text{Al}_2\text{O}_{2,96}$ , în foarte bună concordanță cu a aluminelor reducătoare nestoechiometrice obținute de diverși autori pe alte căi [2, 3, 7]. Se pare, așadar, că ne aflăm în fața unui procedeu de inițiere a nestoechiometriei pentru alumine — în condiții mult mai comode de realizat. E suficient să reamintim în acest sens că alumine la fel de „amorfе” [2, 3, 7, 8] necesită condiții mult mai drastice de tratament ( $500^\circ\text{C}$  și  $10^{-6}$  torr), procesul rezumându-se în exclusivitate la suprafața externă a probelor. În cazul sorbției amoniacului gazos, nestoechiometria se inițiază la temperaturi aproximativ egale dar la presiuni superioare cu trei ordine de mărime, fapt deosebit de important pentru o eventuală transpunere practică. Reiese, așadar, că amoniacul adsorbit generează prin disociație termică mediu reducător, care promovează și facilitează procese redox de suprafață. Mai mult chiar, dat fiind că  $\text{NH}_3$  se adsorbe în cele mai întinse porțiuni ale adsorbantului studiat, se asigură posibilitate de reacție în întreaga masă expusă tratamentului, fapt confirmat de înnegrirea uniformă în interiorul probelor cercetate.

În sfârșit, pentru a epuiza consecințele ce decurg din studiul întreprins, adăugăm că aciditatea de suprafață a acestor alumine este slabă (0,368 mval/g), fapt și mai pregnant ilustrat dacă se exprimă aciditatea raportată la unitatea de suprafață. Știind că suprafața specifică a probelor era de  $230$  m<sup>2</sup>/g, se deduce o cifră de 0,027 mg  $\text{NH}_3$ /m<sup>2</sup>, sau o arie de  $106 \text{ \AA}^2$  pentru un centru activ acid de suprafață [7, 8, 9].

**Concluzii.** Datele indică o nouă cale de obținere a aluminelor deficitare în oxigen, ca urmare a adsorbției amoniacului și apoi a desorbției în vid. Mecanismul de lucru implică crearea unei atmosfere reducătoare în intimitatea aluminei, prin disociația termică a amoniacului adsorbit.

Faptul că numai în prezența amoniacului are loc înnegrirea probelor și întrucât numai pentru alumine înalt dezorganizate reticular se produce abatere de la stoechiometrie, subliniază rolul texturii și al mediului reducător în promovarea proceselor redox de suprafață.

(Intrat în redacție la 29 octombrie 1975)

#### BIBLIOGRAFIE

1. L. Literat, Comunicări, Inst. Politehnic Cluj, **1971**, p. 145.
2. F. Juillet, M. Pretre și S. Teichner, Compt. rend., **248**, 555 (1959).
3. L. Literat, Bul. Șt. Inst. Politehnic Cluj, Nr. 5, p. 81 (1962).
4. R. T. Barth și E. V. Ballou, Analyt. Chem., **33**, 1081 (1961).
5. A. Hirschler, J. Catalysis, **6**, 1 (1966).
6. E. Tonca și C. Matasă, *Tehnologia modernă a azotului legat*, Ed. Tehnică, București, 1965, p. 127.
7. S. Teichner, F. Juillet și B. Arghiropoulos, Compt. rend., **249**, 1363 (1959).
8. L. Literat, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1161 (1968).
9. I. M. Ward, J. Catalysis, **17**, 355 (1970).

MODIFICATIONS DE STOECHIMÉTRIE INDUITES PAR LA SORPTION DE L'AMMONIAC  
GAZEUX SUR LES ALUMINES

(R é s u m é)

Des modifications de stoechiométrie ont été remarquées à l'adsorption et ensuite à la désorption à chaud, en vide, de l'ammoniac, sur les alumines à haut degré de désorganisation réticulaire.

On conclut que, dans les conditions données, a lieu la décomposition thermique de l'ammoniac qui facilite les réactions red-ox de surface tout en déclanchant la non-stoechiométrie.

## RESOLUTION IN CONTINUOUS THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

S. GOCAN

The continuous thin layer or paper chromatography is an approach frequently used in the case of some difficult separations [1-13]. It provides an increase in the resolution of components by an "additional" elongation of the column. This is performed by the evaporation of an amount of a  $\Delta V$  eluent at the end of the column opposed to the starting line, after it had migrated through the thin layer in the  $S$ -chamber and had participated in the chromatographic process. The evaporation can also be forced by heating this end by means of an electric resistance.

As it is known, in thin layer or paper chromatography, the resolution is given by equation [14]:

$$R_s = \frac{L\Delta R_f}{2(\sigma_1 + \sigma_2)} \quad (1)$$

where:  $\Delta R_f = R_{f2} - R_{f1}$ ,  $L$  - the start-front distance,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  - the standard deviations of the two components. If the zones are adjacent, symmetric and of approx. equal surfaces, then  $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$  equation (1) may be written:

$$R_s = \frac{L\Delta R_f}{4\sigma} \quad (2)$$

The magnitude of the resolution in continuous chromatography may be explained by the increase in the  $\Delta R_f$  difference with the eluent volume  $\Delta V$  which evaporates. Further, we shall assume that the standard deviations of the components remains practically constant in continuous chromatography. This means that the liquid volume  $\Delta V$  that passed through the column will modify only the relative migration speeds of the two components. Thus the resolution will be maximum when  $\Delta R_f$  has the maximum value.

Let  $R'_{f1}$  and  $R'_{f2}$  be the values  $R_f$  for two components in the continuous chromatography. These values are relative to the volume of the mobile phase  $V'_M$  which passed through the column and are expressed as follows:

$$R'_{f1} = \frac{1}{1 + k_1 V_S / V'_M} \quad \text{and} \quad R'_{f2} = \frac{1}{1 + k_2 V_S / V'_M} \quad (3)$$

and the difference  $\Delta R'_f$ :

$$\Delta R'_f = \frac{V'_M}{V'_M + k_2 V_S} - \frac{V'_M}{V'_M + k_1 V_S} \quad (4)$$

The condition for the maximum of value  $\Delta R'_f$  is that  $\frac{\partial \Delta R'_f}{\partial V'_M} = 0$  and is satisfied by the value:

$$V'_M = V_S \sqrt{k_1 k_2} \quad (5)$$

and the maximum value is given by equation:

$$(\Delta R'_f)_{\max.} = \frac{(k_1 - k_2) \sqrt{k_1 k_2}}{(k_2 + \sqrt{k_1 k_2})(k_1 + \sqrt{k_1 k_2})} \quad (6)$$

The value of  $V'_M = V_M + \Delta V$  represents the total volume of the eluent having migrated through the column ( $V'_M = V_M$  represents the case of a conventional chromatography).

If we consider that  $k_1 \approx k_2 \approx k$  than equation (5) becomes  $V'_M = V_S k$ , and after replacement in equation (3) we obtain:  $R_f = 0.5$ .

A series of practical conclusions can be drawn from the above. The chromatographic process must be stopped at the moment in which  $V'_M$  satisfies the condition given by equation (5), as the resolution decreases again beyond this value. At the same time, the resolution will increase only in the case of components having values  $R_f < 0.5$ .

Also, based on the above equation we may predict the possibility or the impossibility of separating two components by continuous chromatography. From equation of the resolution (2) we may calculate  $\Delta R_f$  for  $R_s = 1$  in the case of conventional chromatography ( $L$ ,  $\sigma_1$  and  $\sigma_2$ ). Assuming that the standard deviation of the two adjacent zones is not too much modified in the continuous chromatography, then the separation of the two components is possible only if  $(\Delta R'_f)_{\max.}$  calculated by equation (6) is higher or equal to  $(\Delta R_f)_{\text{calc}}$ . In the opposite case, when  $(\Delta R_f)_{\text{calc}} > (\Delta R'_f)_{\max.}$  for this set of experimental conditions the separation is not possible by continuous chromatography.

It is known from the unidimensional multiple chromatography (UMC) [15] that  $(\Delta R_f)_{\max}$  is achieved for a number of developings  $n_{\text{opt.}} = \frac{1}{R_f} - 1 = (V_S/V_M)\bar{k}$ . In the case of continuous chromatography it was shown that  $(\Delta R'_f)_{\max.}$  is obtained when the condition given by equation (5) is satisfied, i.e.:  $V'_M = V_S \sqrt{k_1 k_2} = V_S \bar{k}$ . But  $V'_M/V_M = n_{\text{opt.}} = (V_S/V_M)\bar{k}$ , meaning that there is an equivalence between the continuous chromatography and UMC. The difference lies in the working procedure alone, that is to say that in the first case the evaporation of the eluent  $V'_M$  is discontinuous whereas in the second case it is continuous.

## REFERENCES

1. M. Brenner and A. Niederwieser, *Experientia*, **17**, 237 (1961).
2. R. D. Bennett and E. Heftmann, *J. Chromatog.*, **12**, 245 (1963).
3. E. V. Truter, *J. Chromatog.*, **14**, 54 (1964).
4. S. Turina, V. Marjanovic-Karjovan and M. Obradović, *Analyt. Chem.*, **36**, 1905 (1964).
5. P. De La Llosa, C. Tertrin and M. Jutisz, *J. Chromatog.*, **14**, 136 (1964).
6. T. M. Lees, M. J. Lynch and F. R. Mosher, *J. Chromatos.*, **18**, 595 (1965).
7. J. B. Fox, Jr., R. C. Calhoun, and W. J. Eglinton, *J. Chromatog.*, **43**, 48 (1969).
8. J. B. Fox, Jr., *J. Chromatog.*, **43**, 55 (1969).
9. R. A. Nicholas and J. B. Fox, Jr., *J. Chromatog.*, **43**, 61 (1969).
10. E. J. Tuthill, *J. Chromatog. Sci.*, **8**, 285 (1970).
11. S. Hara and K. Mibe, *J. Chromatog.*, **48**, 143 (1970).
12. S. Hara and K. Mibe, *Nippon Kagaku Zoski*, **90**, 831 (1969). *Chem. Abstr.* **71**, 119222 e, (1969).
13. S. Hara and K. Mibe, *J. Chromatog.*, **66**, 75 (1972).
14. F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1972, p. 66.
15. A. Jeanes, C. S. Wise and R. J. Dimler, *Analyt. Chem.*, **23**, 415 (1951).

## REZOLUȚIA ÎN CROMATOGRAFIA CONTINUĂ PE STRAT SUBȚIRE

## (Rezumat)

În lucrare se arată că diferența maximă între valorile  $R_f$  a doi componenți se obține când raportul dintre volumul fazei mobile ce a migrat,  $V'_M$ , către volumul fazei staționare,  $V_S$ , este egal cu rădăcina pătrată din produsul coeficienților de repartiție, adică  $V'_M/V_S = \sqrt{k_1 k_2}$ .

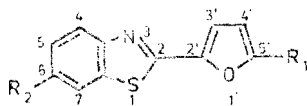
Diferența între valorile  $R_f$  crește numai în cazul componenților care au valorile  $R_f < 0,5$ . De asemenea, se demonstrează că între cromatografia continuă și cea unidimensională multiplă există o echivalență, deosebindu-se numai prin tehnica de lucru.



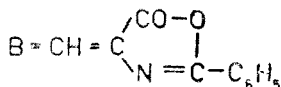
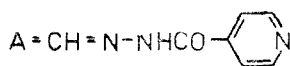
DERIVATIVES OF FURAN (XIII)\*  
 2-[5'-Formylfuryl (2')]-benzothiazoles.

VALER FĂRCĂȘAN, FLORICA PAIU and CONSTANTIN IUȘAN

In a previous work [2], by comparing the yields obtained by the formylation of furan and 2-furyl(2')-benzothiazole (I) using the Vilsmeier-Haack method [3], we pointed out that the electron attracting effect of the benzothiazole is felt in the 5' position of the furan ring.



- |     |                            |      |   |
|-----|----------------------------|------|---|
| I   | $R_1 = R_2 = H$            | X    | $R_1 = A$ ; $R_2 = Br$                      |
| II  | $R_1 = H$ ; $R_2 = CH_3$   | XI   | $R_1 = CHO$ ; $R_2 = H$                     |
| III | $R_1 = H$ ; $R_2 = Br$     | XII  | $R_1 = B$ ; $R_2 = H$                       |
| IV  | $R_1 = CHO$ , $R_2 = CH_3$ | XIII | $R_1 = CH = C - CO_2C_2H_5$ , $R_2 = H$     |
| V   | $R_1 = CHO$ , $R_2 = Br$   |      | <br>HNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         |
| VI  | $R_1 = H$ ; $R_2 = NO_2$   | XIV  | $R_1 = CH = C - CONHCH_2C_6H_5$ ; $R_2 = H$ |
| VII | $R_1 = A$ ; $R_2 = H$      |      | <br>HNC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         |
| IX  | $R_1 = A$ , $R_2 = CH_3$   | XV   | $R_1 = CH = C - CONHC_6H_5$ , $R_2 = H$     |
|     |                            |      | <br>HN-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        |



Taking into account this fact, it appeared of interest to us to formylate 6-substituted 2-furyl(2')-benzothiazoles with the aim to establish if, under these conditions, an interaction between the 6- and 5'-positions may be observed.

By the reaction of 6-methyl-(II) and 6-bromo-2-furyl(2')-benzothiazole (III) with dimethyl-formamide and phosphorous oxychloride, we obtained the 2-[5'-formylfuryl(2')]-6-methyl-benzothiazole (IV) and the 2-[5'-formylfuryl(2')]-6-bromo-benzothiazole (V), while 6-nitro-2-furyl(2')-benzothiazole (VI) does not react under these conditions. The behaviour of VI may be explained if we admit that the strong -E effect of the nitro group is transmitted to the 5'-position, on that account the electronic density in this position is lower than

\* Part XII see [1].

in the cases of substances II or III and thus the electrophilic attack of the Vilsmeier-Haack reagent is ineffective.

Some spectral data, which will be analysed in another paper, support also this view.

It is known that some condensation products of isonicotinic acid hydrazide (VII) with carbonyl compounds, display a better antitubercular activity as the parent substance. Moreover, one of these, the „Menazon” is a derivative of 2-acetylfuran [4]. This is the reason which prompted us to prepare the hydrazones VIII, IX and X by the reaction of VII with the aldehydes XI, IV and V.

Among the substances which may be obtained from aldehydes, the azlactones are of interest as starting materials for a large number of compounds: derivatives of substituted acrylic acid, keto-acids, amino-acids and so on [5]. On that account we prepared the 2-[5'-formylfuryl(2')]-benzothiazole azlactone (XII) by the condensation of XI with hippuric acid, the general Erlenmeyer-Plöchi methode [6].

The ethanolysis and aminolysis (with benzylamine and aniline) of XII afforded the corresponding derivatives of  $\alpha$ -benzoylamino- $\beta$ -[2-furyl(2')]-benzothiazoly(5')-acrylic acid, i.e. the ethyl ester (XIII), benzylamide (XIV) and anilide (XV).

The biological activities of some of these substances will be tested.

**Experimental.** The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected.

*2-Furyl(2')-6-nitro-benzothiazole* (VI). To a suspension of 1 g 6-nitro-benzothiazole (XVI) [7] in 7 ml ethanol, 1 g potassium hydroxide was added, the mixture boiled for 30 minutes and then poured into 20 ml water. The solution was acidified with hydrochloric acid, and filtered. The dried precipitate was dissolved in 5 ml pyridine and, under stirring, 2-3 ml furoyl chloride were added. The mixture was heated on a steam-bath for 30 minutes and then poured into a diluted hydrochloric acid solution. The precipitate was filtered, dissolved in 3 ml dimethyl-formamide and treated with 10 ml ethanol and 2 ml concentrated hydrochloric acid. The mixture was heated for 30 minutes on a steam-bath and then poured into water. The crude product (0.45 g, 32%) was recrystallized from glacial acetic acid. M.p. 205°.

The recrystallised product is not chromatographically pure. The traces of impurities, which do not affect the m.p., were removed by preparative thin layer chromatography. For this purpose silicagel G plates and enloroforme as eluent were used.

$C_{11}H_6N_2O_3S$  (246.1). Calcd. C 53.65; H 2.45; N 11.31. Found C 53.6; H 2.7; N 10.8.

*2-[5'-Formylfuryl(2')]-6-methyl-benzothiazole* (IV). To a mixture of 3 ml ice-cooled dimethyl-formamide and 1 ml phosphorous oxychloride a solution of 0.5 g II [8] in 2.5 ml dimethyl-formamide was dropwise added. The mixture was warmed at 100° (in an oil bath) for 2 hours and then poured on 50 g ice. The pH was adjusted at 6 with a solution of sodium acetate (10 g in 15 ml water) and allowed to stand at room temperature for some hours. The precipitate was filtered, washed with water and recrystallised from glacial acetic acid. M.p. 169-170°.

$C_{13}H_{12}NO_2S$  (243.3) Calcd. N 5.70. Found N 5.5

*2-[5'-Formylfuryl(2')]-6-bromo-benzothiazole* (V) From III [9] under the conditions described above for the synthesis of IV. Recrystallization from glacial acetic acid afforded the pure product, m.p. 200°.

$C_{12}H_8BrNO_2S$  (308.5). Calcd. N 4.53. Found N 4.6

*Isonicotinoylhydrazone of 2-[5'-formylfuryl(2')]-benzothiazole* (VIII). A mixture of 0.1 g XI [2], 0.06 g VII and 10 ml ethanol was boiled for 30 minutes. After cooling was filtered and recrystallized from dimethyl-formamide. M.p. 220°.

$C_{13}H_{12}N_4O_2S$  (348.37). Calcd. N 16.08. Found N 16.0.

*Isonicotinoylhydrazone of 2-[5'-formylfuryl(2')]-6-methyl-benzothiazole* (IX). From IV under the conditions described for VIII. M.p. 255°.

$C_{14}H_{14}N_4O_2S$  (362.4). Calcd. N 15.46. Found N 15.4

*Isonicotinoylhydrazone of 2-[5'-formylfuryl (2')]-6-bromo-benzothiazole (X).* From V, under the conditions described for VIII, but in this case after boiling, the mixture was poured into water and then the preprecipitate filtered. M.p. 278°.

$C_{18}H_{11}BrN_4O_2S$  (427.3). Calcd. N 13.10. Found N 12.7

The yields for the preparation of hydrazones VIII, IX and X were ~ 95%.

*2-[5'-Formylfuryl (2')]-benzothiazole azlactone (XI).* 0.5 g XI, 0.4 g aciperic acid and 0.18 g anhydrous sodium acetate were intimately mixed in a jar. The mixture was transferred into a flask, treated with 1 ml acetic anhydride and heated for 2 hours in an oil bath at 120°. After cooling, the reaction product was macerated with 5–10 ml ethanol, then filtered and the precipitate washed with warm water. Recrystallization from xylene and then from benzene afforded the pure substance (0.7 g, 86.4%), m.p. 237°.

$C_{11}H_{12}N_2O_3S$  (372.4) Calcd. N 7.52. Found N 7.8

*$\alpha$ -Benzoylamino- $\beta$ -[2-furyl(2')-benzothiazolyl (5')]-acril ethyl ester (XII).* A mixture of 0.1 g XII, 25 ml ethanol and 0.1 ml 1% potassium hydroxide was heated on a steam-bath for 30 minutes and then poured into 100 ml water. After some hours the precipitate was filtered and recrystallized from 10 ml ethanol. The pure substance (0.07 g, 63.5%), yellow crystals, melts at 178°.

$C_{23}H_{13}N_2O_4S$  (418.45). Calcd. C 66.01; H 4.31. Found C 65.6; H 4.2.

*$\alpha$ -Benzoylamino- $\beta$ -[2-furyl(2')-benzothiazolyl (5')]-acril-benzylamide (XIV).* To a solution of 0.1 g XII in 5 ml dimethyl-formamide, 0.1 ml benzylamine were added, the mixture heated on a steam-bath for 15 minutes and then poured into 100 ml saturated solution of sodium chloride in water. The precipitate was filtered washed with water and recrystallized from 15 ml ethanol. The pure substance (0.05 g, 38.5%) melts at 204°.

$C_{28}H_{11}N_3O_3S$  (499.5). Calcd. C 70.12; H 4.20; N 9.18. Found C 69.7; H 4.4; N 8.7

*$\alpha$ -Benzoylamino- $\beta$ -[2-furyl(2')-benzothiazolyl(5')]-acril-anilide (XV).* A mixture of 0.1 g XII, 5 ml dimethyl-formamide and 0.1 ml aniline was heated on a steam-bath for 1 hour and then poured into 100 ml of a saturated solution of sodium chloride in water. The precipitate was filtered, washed with water, and recrystallized from ethanol. The pure substance (0.04 g, 33.5%) melts at 210°.

$C_{27}H_{19}N_3O_2S$  (465.5) Calcd. N 9.02. Found N 9.25

(Received December 5, 1975)

## References

1. V. Fărcășan, F. Paiu and I. Mester, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **19**, (2), 61 (1974).
2. V. Fărcășan and F. Paiu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem. **16** (1), 111 (1971).
3. A. Vilsmeier and A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 121 (1927).
4. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, ed. II, Ed. Tehnică, București, 1966, p. 644.
5. H. E. Carter, *Organitscheskie reactsii*, vol. 3, Izdatelstvo Inostranoi Literatury, Moscow, 1951, p. 201.
6. E. Erlenmeyer, Liebigs. Ann. Chem., **275**, 1 (1893); J. Plöchl, Ber. dtsch. chem. Ges., **16**, 2815 (1883).
7. E. R. Ward and W. H. Poeche., J. Chem. Soc., (1961), 2825.
8. A. Y. Kiprianov and A. A. Shulezhko, Zbir. Obshehei Khim., **34**, 3932 (1964).
9. V. Fărcășan and C. Makkay, Studii și Cercet. Chim. Fil. Cluj, **10**, 145 (1959).

## DERIVAȚI AI FURANULUI (XIII)

*2-[5'-Formilfuril(2')]-benziazoli*

(R e z u m a t)

Se supun formilării în condițiile reacției Vilseimer-Haack substanțele II, III și VI. Din II și III se obțin formil derivații IV și V. Faptul că VI nu reacționează în aceste condiții se pune pe seama efectului — E puternic al grupării nitro, care se resimte în poziția 5'.

Din XI, IV și V se prepară izonicotinoil hidrazoanele VIII, IX și X iar din XI și azlactona XII. De la XII prin etanoliză și aminoliză se ajunge la compușii XIII, XIV și XV.

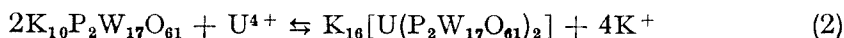
STUDIUL FORMĂRII HETEROPOLIWOLFRAMAȚILOR  $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$  (I) ȘI  $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$  (II) PRIN ELECTROFOREZA PE HÎRTIE

GH. MARCU și MARIANA RUSU

În continuarea cercetărilor noastre asupra formării în soluție a heteropoliwolframăților  $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$  (I) și  $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$  (II), [1, 2] s-au studiat reacțiile chimice dintre heteropoli liganzi neasturați  $KPW_{11}O_3$ , respectiv  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  și ionii  $U^{4+}$ , folosindu-se ca metodă de lucru electroforeza pe hîrtie la tensiune înaltă.

Electroforeza pe hîrtie la tensiune înaltă este o metodă de investigație a formării combinațiilor complexe. Cu ajutorul acestei metode s-au determinat constantele de stabilitate la o serie de complecși [9], rezultatele fiind în bună concordanță cu cele obținute prin alte metode. Această metodă a fost folosită cu succes și la determinarea constantelor de stabilitate ale heteropolicominațiilor [10—13].

Formarea heteropoliwolframăților (I) și (II) are loc în urma reacțiilor dintre heteropoli liganzii neasturați  $K_7PW_{11}O_{39}$ , respectiv  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  și ionii  $U^{4+}$ , conform următoarelor ecuații chimice:



**Partea experimentală.** Experimental se determină prin electroforeză pe hîrtie la tensiune înaltă, valorile mobilităților electroforetice  $\mu$ ,  $\mu_{U^{4+}}$  și  $\mu_{hpc}$  și, cunoscîndu-se concentrația agentului formator de complex, se calculează constantele de echilibru  $K$  ale reacțiilor (1) și (2).

Pentru calcularea constantelor de nestabilitate ale heteropoliwolframăților formați, se aplică relația:

$$\log \beta = \log K + \log c \quad (1)$$

unde  $K$  este constanta de echilibru, iar  $c$  este concentrația formatorului de complex.

S-a lucrat cu o instalație de electrofozeră pe hîrtie la tensiune înaltă conform [14]. Experimentele s-au efectuat în mediu de  $K_7PW_{11}O_{39} \cdot 10^{-2}M$ , respectiv de  $K_{10}P_2W_{17}O_{61} \cdot 10^{-2}M$ , în domenii de pH cuprins între 2 și 6,5.

Soluția de  $U^{4+}$  s-a depus cu o micropipetă la centrul benzii de hîrtie cromatografică (hîrtie Whatmann nr. 4, de dimensiuni 38/1,5 cm), la capetele căreia s-a aplicat o diferență de potențial de 900 V. Timpul de electromigrare a fost de 30 minute, iar temperatura de lucru de  $16 \pm 2^\circ C$ . Deplasarea compușilor după electromigrare s-a urmărit pe baza culorii proprii și prin dezvoltare cu o soluție de  $K_4[Fe(CN)_6]$  pentru ionul  $U^{4+}$ . Deplasarea tuturor compușilor s-a corectat față de poziția glucozei depusă simultan cu elementele de studiat pe banda de hîrtie cromatografică.

Suma mobilităților electroforetice a ionilor formați în funcție de pH se calculează cu ajutorul relației lui *K u n k e l* și *T i s e l i u s* (2) [15], ținîndu-se seama și de absorbția ionilor pe hîrtia cromatografică Whatmann nr. 4 ( $R = 0,89$  pentru ionul  $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$  și  $R = 0,96$  pentru ionul  $[U(P_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$ ).

$$\mu_d = d \cdot \frac{1}{V \cdot t \cdot R_f} \cdot \left( \frac{1'}{1} \right)^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (2)$$

**Rezultate experimentale. 1. Sistemul  $U^{4+} - PW_{11}O_{39}^{7-}$** 

Migrarea ( $d$ ) și valorile sumei mobilităților electroforetice ( $\mu$ ) ale  $U^{4+}$  în mediu de  $K_7PW_{11}O_{39} \cdot 10^{-2}M$  în funcție de pH, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

**Migrarea și suma mobilităților electroforetice în funcție de pH, pentru  $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$** 

Nr. crt.	pH	$d$ (cm)	$\mu_d \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ .
1	2	-1,05	-1,40
2	2,5	-0,72	-0,96
3	3	+0,07	+0,10
4	3,5	+1,05	+1,40
5	4	+1,84	+2,45
6	4,5	+2,26	+3,00
7	5	+2,32	+3,15
8	5,5	+2,32	+3,15
9	6	+2,32	+3,15

Valorile sumei mobilităților electroforetice ( $\mu$ ) ale  $U^{4+}$  în funcție de concentrația ligandului ( $K_7PW_{11}O_{39}$ ) sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

**Valorile mobilităților electroforetice în funcție de concentrația lui  $K_7PW_{11}O_{39}$** 

Nr. crt.	$c$ în moli/litru	$\mu \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ .	$\frac{\mu_{g1} - \mu_{U^{4+}}}{\mu_{[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}} - \mu_{g1}}$
1	$10^{-2}$	3,17	253,5
2	$5 \cdot 10^{-2}$	3,90	86,0
3	$10^{-1}$	2,91	16,3
4	$5 \cdot 10^{-1}$	2,69	10,1

**2. Sistemul  $U^{4+} - P_2W_{17}O_{61}^{10-}$** 

Migrarea ( $d$ ) și valorile sumei mobilităților electroforetice ( $\mu$ ) ale  $U^{4+}$  în mediu de  $K_{10}P_2W_{17}O_{61} \cdot 10^{-2}M$  în funcție de pH sînt prezentate în tabelul 3.

Tabel 3

**Migrarea și suma mobilităților electroforetice în funcție de pH, pentru  $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$** 

Nr. crt.	pH	$d$ (cm)	$\mu_d \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ .
1	2	-0,95	-0,75
2	2,5	-0,35	-0,27
3	3	+1,35	+1,05
4	3,5	+2,68	+2,10
5	4	+3,10	+2,44
6	4,5	+3,20	+2,52
7	5	+3,30	+2,60
8	5,5	+3,30	+2,60
9	6	+3,30	+2,60
10	6,5	+3,30	+2,60

Valorile sumei mobilităților electroforetice ( $\mu$ ) ale  $U^{4+}$  în funcție de concentrația ligandului ( $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ ) sînt prezentate în tabelul 4.

Tabel 4

Valorile mobilităților electroforetice în funcție de concentrația lui  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$

Nr. crt.	$c$ în moli/litru	$\mu \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{\mu_{g1} - \mu_{U^{4+}}}{\mu_{[U(P_2W_7O_{39})_2]^{10-}} - \mu_{g1}}$
1	$10^{-2}$	2,62	229,0
2	$5 \cdot 10^{-2}$	2,54	76,0
3	$10^{-1}$	2,32	14,2
4	$5 \cdot 10^{-1}$	2,07	9,2

Tensiunea în toate cazurile a fost 900 V.

**Interpretarea rezultatelor.** În vederea determinării constantelor de nestabilitate ( $\beta$ ), se reprezintă grafic sumele mobilităților electroforetice în funcție de pH, pentru cei doi compuși, și se obțin curbe în formă de „S” (fig. 1 și 2), caracteristice formării combinațiilor complexe.

Din fig. 1 și 2 se observă că partea superioară a curbelor în formă de „S” corespunde formării heteropolianionilor  $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ , respectiv  $[U(P_2W_7O_{39})_2]^{16-}$ , iar domeniul de pH în care se află situată această parte a curbei corespunde domeniului de formare și stabilitate a heteropoliwolframaților formați.

În cazul compusului (I) domeniul de formare și stabilitate este cuprins între pH-ul 3 și 6,5, iar pentru compusul (II) acest domeniu este cuprins între pH-ul 2,7 și 6,5.

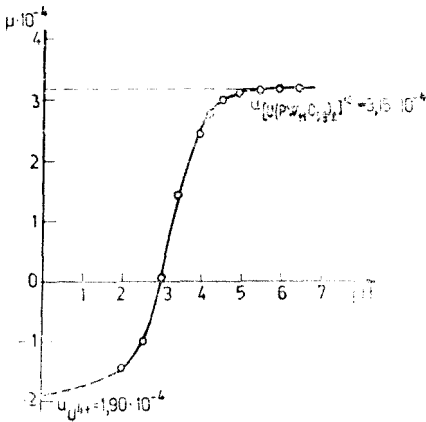


Fig. 1. Reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice  $\mu$  în funcție de pH, pentru sistemul  $U^{4+} - PW_{11}O_{39}^{7-}$ .

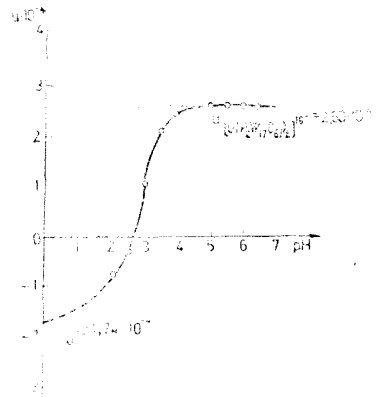


Fig. 2. Reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice  $\mu$  în funcție de pH, în sistemul  $U^{4+} - P_2W_7O_{61}^{10-}$ .

Extrapolând la ordonată extremele curbelor în formă de „S”, se determină mobilitățile electroforetice ale speciilor ionice existente pentru sistemele  $U^{4+}-PW_{11}O_{39}^{7-}$ , respectiv  $U^{4+}-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$  (tabelele 5 și 6).

Tabel 5

Mobilitățile electroforetice ale speciilor ionice existente în sistemul  $U^{4+}-PW_{11}O_{39}^{7-}$

Nr. crt.	Ionul	$\mu \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ .
1	$U^{4+}$	-1,90
2	$[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$	+3,15

Tabel 6

Mobilitățile electroforetice ale speciilor ionice existente în sistemul  $U^{4+}-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$

Nr. crt.	Ionul	$\mu \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ .
1	$U^{4+}$	-1,74
2	$[U(P_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$	+2,60

Se reprezintă grafic dependența  $\log \frac{\mu_{g1} - \mu U^{4+}}{\mu_{hpc} - \mu_{g1}}$  în funcție de  $\log c$  și se determină valoarea lui  $c$  corespunzătoare cazului:

$$\log \frac{\mu_{g1} - \mu U^{4+}}{\mu_{hpc} - \mu_{g1}} = 0 \tag{3}$$

Aceste rezultate sînt redată în fig. 3 și 4.

În continuare s-au calculat constantele de echilibru, stabilitate și nestabilitate pentru compușii studiați, obținîndu-se valorile date în tabelul 7.

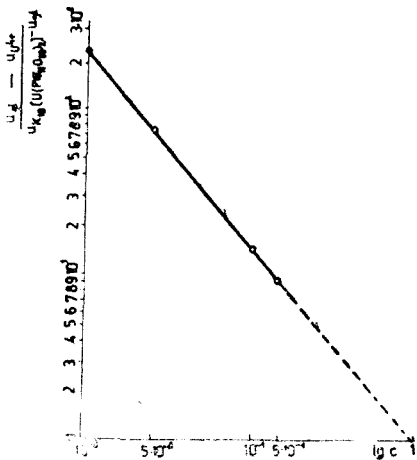


Fig. 3. Dependența  $\log \frac{\mu_{g1} - \mu U^{4+}}{\mu_{hpc} - \mu_{g1}}$  în funcție de  $\log c$  pentru sistemul  $U^{4+}-PW_{11}O_{39}^{7-}$ .

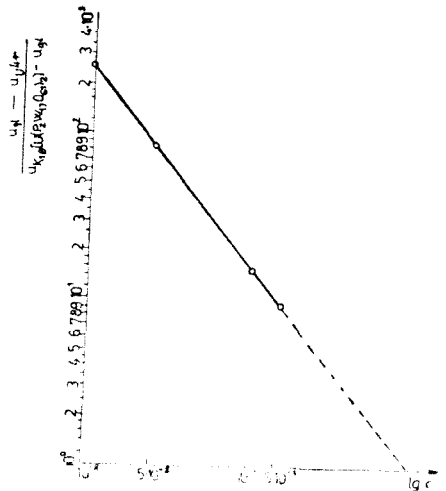


Fig. 4. Dependența  $\log \frac{\mu_{g1} - \mu U^{4+}}{\mu_{hpc} - \mu_{g1}}$  în funcție de  $\log c$ , pentru sistemul  $U^{4+}-P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ .



Tabel 7

## Valorile constantelor de echilibru, stabilitate și nestabilitate

Nr. crt.	Compusul	Constanta de echilibru	Constanta de stabilitate	Constanta de nestabilitate
1	$K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$	$2,52 \cdot 10^8$	$2,48 \cdot 10^8$	$5,90 \cdot 10^{-7}$
2	$K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$	$2,29 \cdot 10^8$	$2,22 \cdot 10^8$	$4,54 \cdot 10^{-7}$

**Concluzii.** În urma studiului întreprins asupra reacțiilor dintre ionii de  $U^{4+}$  și heteropolianionii  $PW_{11}O_{39}^{7-}$ , respectiv  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ , prin electroforeză pe hirtie, s-au stabilit următoarele:

1. Heteropolicompușii (I) și (II) sînt combinații unitare, nefiind vorba de un amestec de heteropoliwolframați.

2. Domeniile de pH în care se formează heteropoliwolframații studiați sînt cuprinse între 3 și 6,5 pentru (I) și între 2,7 și 6,5 pentru (II).

3. Valorile constantelor de stabilitate, respectiv de nestabilitate, determinate experimental pentru cei doi compuși studiați, au același ordin de mărime, fapt ce confirmă stabilitatea apropiată a celor doi compuși, precum și stabilitatea lor comparativă cu a altor heteropolicompuși cunoscuți, a căror constante de stabilitate au fost determinate prin alte metode [16—19].

(Intră în redacție la 12 decembrie 1975)

## BIBLIOGRAFIE

- Gh. Marcu, M. Rusu și A. V. Botar, Rev. Roumaine Chim., **19**, 827 (1974).
- Gh. Marcu și M. Rusu, Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
- Gh. Marcu, Anal. Univ. București, ser. Șt. Naturii (Chimic), **14**, 9 (1965).
- Gh. Marcu și K. Samochocha, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **11**, (1), 15 (1966).
- Gh. Marcu și A. V. Botar, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **12** (2), 11 și 16 (1967).
- Gh. Marcu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **12** (2), 141 (1967).
- Gh. Marcu și Gh. Murgu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 957 (1967).
- C. h. Marcu, M. Tomuș și M. Solea, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **13** (2), 15 (1968).
- Gh. Marcu și A. Botar, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **13** (1), 111 (1968); **16** (2), 109 (1971); Rev. Roumaine Chim., **17**, 93 (1972).
- R. Ripan, A. Botar și V. Cordiș, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1717 (1971).
- Gh. Marcu, I. Todoruț și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **16**, 829 (1971).
- R. Ripan și N. Pascu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 263 (1967).
- R. Ripan și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **13**, 805 (1968).
- Gh. Marcu și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **12**, 645 (1967).
- H. G. Kunkel și A. Tiselius, J. Gen. Physiol., **35**, 89 (1951).
- T. J. R. Weakley și S. A. Malik, J. Inorg. Nuclear Chem., **29**, 2935 (1967).
- C. M. Tourné, Compt. rend., **266**, 702 (1968).
- C. M. Tourné și G. F. Tourné, Bull. Soc. Chim. 1124) France 1969).
- C. M. Tourné, G. F. Tourne, S. A. Malik și T. J. R. Weakley, J. Chem. Soc. (A), 1971, 4,846.

A STUDY OF THE HETEROPOLYTUNGSTATES  $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$  AND  $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$   
FORMATION BY PAPER-ELECTROPHORESIS

(S u m m a r y)

Chemical reaction between  $U^{4+}$  ions and the unsaturated heteropolyligands  $K_7PW_{11}O_{39}$  and  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  respectively were studied by high voltage paper-electrophoresis as an investigation method. Unitary compounds of  $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2]$  and  $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2]$  types were evidenced by this study and the pH range of there stability were established. The values of the stability and nonstability constants for the two compounds were also established.

## COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZII (XXI)

### Studiul spectrofotometric al sistemului $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ —acid D-zaharic

L. CZEGLÉDI și CONST. GH. MACAROVICI

În continuarea studiului asupra combinațiilor complexe cu hidroxiacizii, în lucrarea de față s-a aplicat metoda de analiză spectrofotometrică a sistemului  $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ —acid D-zaharic. S-a urmărit comportarea sistemului în funcție de pH, stabilirea raportului de combinare, precum și determinarea constantei aparente de disociere a combinațiilor ce se formează la un pH dat, în măsura în care comportarea sistemului permite aceasta.

**Spectre de absorbție în funcție de pH.** Aparatura folosită cit și prepararea soluțiilor de perclorat de titanil sînt asemănătoare celor arătate într-o lucrare anterioară [1].

Soluțiile de acid D-zaharic s-au preparat din zaharat de calciu prin schimb ionic. S-au preparat două serii de soluții în care concentrația titanului în fiecare probă era de  $2 \cdot 10^{-4}$  M și tăria ionică  $\mu = 0,035$  ( $\text{HClO}_4$ ), iar concentrația ligandului era de  $2 \cdot 10^{-4}$  M și respectiv  $1 \cdot 10^{-3}$  M, realizîndu-se astfel un raport între titan și ligand de 1:1 (seria I), respectiv 1:5 (seria II). Pentru a obține curbele de absorbție în funcție de pH, probele au fost tratate cu cantități variabile de NaOH 0,5 M. Soluțiile s-au păstrat la temperatura camerei timp de mai multe zile și s-au înregistrat spectrele de absorbție la intervale de timp de cite o zi.

În cazul curbelor de absorbție ale amestecurilor 1:1 s-a observat creșterea absorbțiilor probelor, la o lungime de undă dată (de ex.: 230 nm) pînă la  $\text{pH} = 7$ . Între  $\text{pH} = 7 - 9$  s-a înregistrat o mică scădere a absorbțiilor, iar la  $\text{pH} > 9$  ele prezintă valori puțin mai mari.

Spectrele de absorbție pentru raportul reactanților de 1:5 prezintă de asemenea mai multe domenii de pH privind modificarea intensității absorbției. Pînă la  $\text{pH} = 2,5$  absorbțiile probelor cresc; între  $\text{pH} \cong 2,5 - 4,0$  se observă scăderea lor, urmată de o creștere a intensității absorbției în domeniul de  $\text{pH} = 4-7$ . După valorile aproape constante în domeniul de  $\text{pH} = 7-9$  ( $\lambda = 210 - 220$  nm) se observă scăderea lor la  $\text{pH} > 9$ .

Pentru a putea compara cele 2 serii și pentru a trage anumite concluzii s-au reprezentat extincțiile probelor respective în funcție de pH, la o valoare de lungime de undă constantă (Fig. 1).

Curbele seriei II se întretaie cu curbele seriei I la  $\text{pH} = 2,1 - 2,3$ . În domeniul de  $\text{pH} = 2,3 - 7,0$  curbele seriei I și II prezintă diferențe de extincții apreciable, indicînd formarea diferitelor forme de complexi în funcție de pH și de concentrația ligandului. La  $\text{pH} > 7$  curbele ambelor serii se înscriu aproximativ paralel cu axa absciselor, de unde rezultă că în acest domeniu există același complex.

Curbele de absorbție pentru seria II (Fig. 1) prezintă la  $\text{pH} > 5$  modificări de extincții și se poate considera că creșterea valorilor extincțiilor corespunde modificărilor petrecute în sfera de coordinare a titanului, sau că aceste modificări se datoresc scindării protonilor din grupările OH ale ligandului.

Avînd în vedere că în seria a II-a (1Ti:5 ligand), în domeniul de  $\text{pH} = 2,3 - 7,0$ , curbele prezintă valori de extincții mult mai scăzute față de cele corespunzătoare seriei I (1Ti:1 ligand) și constatînd că stabilitatea în timp a soluțiilor cu  $\text{pH} < 3$  este mai mare, ne-am propus studierea complexului ce se formează în domeniul acid ( $\text{pH} = 1,7 - 3,0$ ).

**Stabilirea raportului de combinare și determinarea constantei de disociere.** Pentru determinarea raportului de combinare al complexului format în soluție  $\text{pH} = 1,7-3,0$  am aplicat metoda variațiunilor continue [2-5] și metoda drep-telor [6].

Metoda variațiunilor continue nu ne-a permis evaluarea raportului de combinare, deoarece chiar și la un mic exces de ion central are loc hidroliza titanului, observat și în cazul sistemului titan-acid gluconic [1].

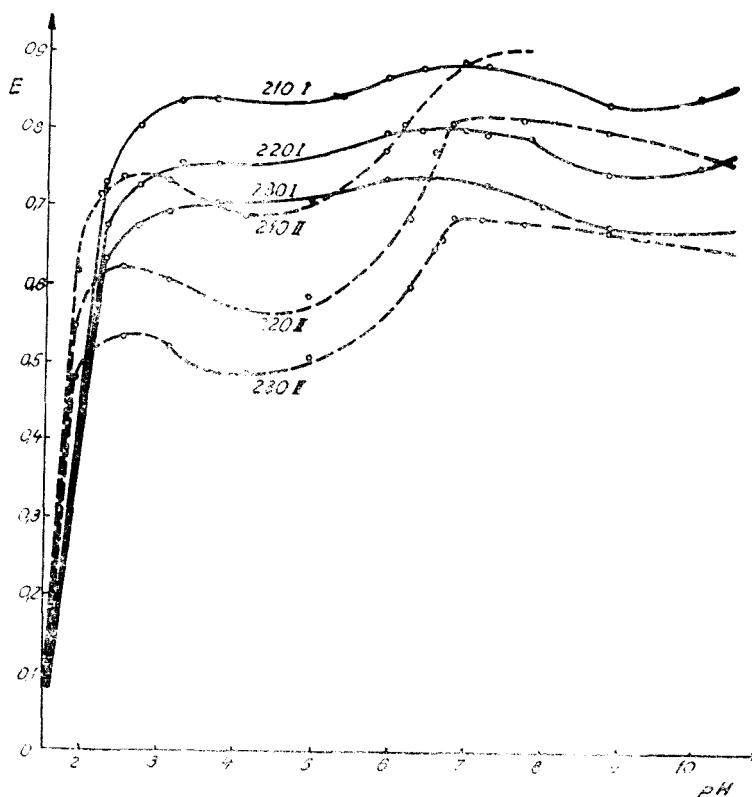


Fig. 1. Curbe de absorbție în funcție de pH, la o lungime de undă constantă ( $\lambda = 210 - 230\text{nm}$ )

$$E = E_{\text{compl.}} - E_{\text{H}_2\text{Zn}_4}$$

— Ti:  $\text{H}_2\text{Zn}_4 = 1:1$  (seria I)

--- Ti:  $\text{H}_2\text{Zn}_4 = 1:5$  (seria II)

Compoziția și constanta de disociere a complexului care există în soluție (pH = 1,7–7,3,0) s-a determinat prin metoda dreptelor, utilizând ecuația lui Åsmus [6]:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 v_0 b_0^n \epsilon}{V^{n+1} \cdot K_c} \cdot \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c} \quad (1)$$

Principiul metodei cât și modul de lucru au fost discutate într-o lucrare anterioară [1].

Se citește extincția unei serii de soluții ce conțin, în același volum final, concentrații constante de ion metallic și concentrații variate, crescînde, de ligand.

La seria de pH = 3, s-a constatat creșterea valorilor extincțiilor de la raportul de amestecare 1Ti:0,5 ligand pînă la 1Ti:1 ligand, iar la concentrații mai mari de ligand se obțin valori descrescătoare ale extincțiilor, ceea ce

Tabel 1

$1 \cdot 10^{-2}M$   $TiO(ClO_4)_2$  și  $1,75 M$  în  $HClO_4$  ( $v_0 = 1 ml$ ) +  $1 \cdot 10^{-2}M$  acid D-zaharie ( $v ml$ ); volum total  $V = 50 ml$ ;  $pH = 2,3$ ; cuva  $0,5 cm$ ; referință apă;  $\mu = 0,035$ ;  $\lambda = 210 nm$ ;

$$E = E_{compl.} - E_{H_2ZH_4}$$

v ml	$H_2ZH_4$ $10^4$	E	$m = \frac{E}{d}$ $cm^{-1}$	$\frac{1}{m} = \frac{d}{E}$ cm	$\frac{1}{v^{0,25}} \cdot 10^{-0,75}$ $1^{-0,25}$	$\frac{1}{v^{0,5}} \cdot 10^{-1,5}$ $1^{-0,5}$	$\frac{1}{v} \cdot 10^{-3}$ $1^{-1}$	$\frac{1}{v^2} \cdot 10^{-6}$ $1^{-2}$
0,5*	1	0,621	1,242	0,805	1,189	1,414	2	4
0,6*	1,2	0,654	1,308	0,764	1,136	1,291	1,667	2,778
0,7	1,4	0,685	1,370	0,730	1,093	1,195	1,429	2,041
0,8	1,6	0,705	1,410	0,709	1,058	1,118	1,250	1,563
0,9	1,8	0,723	1,446	0,692	1,027	1,054	1,111	1,235
1,0	2,0	0,726	1,452	0,689	1	1	1	1
1,5	3,0	0,740	1,480	0,676	0,904	0,816	0,667	0,444
2,0	4,0	0,747	1,494	0,669	0,841	0,707	0,500	0,250
3,0	6,0	0,755	1,510	0,662	0,760	0,577	0,333	0,111
4,0	8,0	0,766	1,532	0,653	0,707	0,500	0,250	0,062

\* probe opalescente

împiedică evaluarea raportului de combinare, mai ales că, în primul caz, pînă la raportul de  $1Ti:0,7$  ligand se obțin soluții opalescente.

Pentru evaluarea raportului de combinare, cit și a constantei de disociere, s-au utilizat datele obținute la seria realizată la  $pH = 2,3$  și valorile extincțiilor determinate după o echilibrare de 1 zi. Rezultatele sînt consemnate în tabelul 1.

Reprezentînd grafic valorile  $1/m$  pe abscisă și  $1/v^n \cdot 10^{-3n}$  pe ordonată și dînd valori succesive lui „n”, se obține o dreaptă la valoarea lui  $n = 0,5$  (Fig. 2) ceea ce denotă că numărul de liganzi angajați de fiecare atom (ion) metalic este egal cu 0,5, deci în soluție la  $pH = 2,3$  este prezent complexul cu raportul de combinare  $2Ti:1$  ligand.

Constanta de disociere aparentă ( $K_c$ ) s-a calculat din întretăierea dreptei cu axa ordonatei, unde

$$-\frac{1}{v^n} = -\left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot \frac{1}{K_c}$$

de unde

$$K_c = \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \cdot v^n \quad (2)$$

Valoarea  $-1/v^n$  se obține prin înmulțirea valorii pantei  $M$  cu valoarea

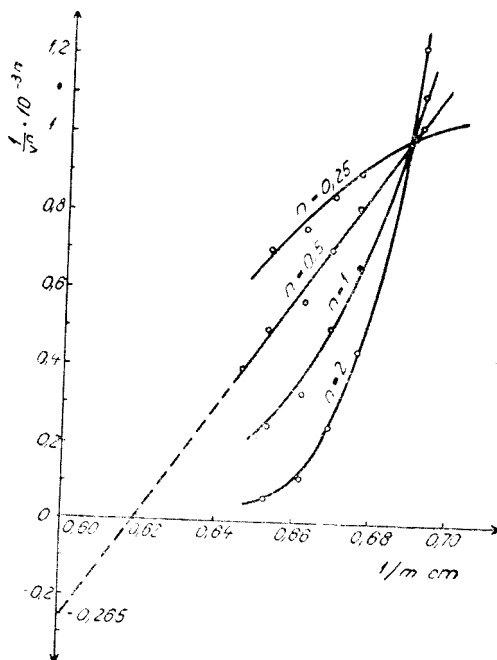


Fig. 2. Stabilirea raportului de combinare la  $pH = 2,3$ ;  $\lambda = 210 nm$ .

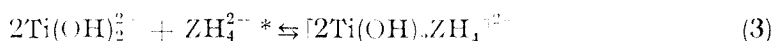
$1/m$  pentru  $-1/v'' = 0$ , dedusă din grafic. Determinând valoarea  $K_c$ , din primul termen al părții drepte al ecuației (1), s-a calculat atât valoarea coeficientului molar de extincție ( $\epsilon =$  aparent) cât și valoarea modulului de extincție corespunzător complexării totale a ionilor metalici („ $m''$ ”). Din modulul de extincție („ $m''$ ”) s-a calculat valoarea corespunzătoare extincției la legarea totală a ionilor metalici în complex ( $E_n = m \cdot d$ ). Datele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

pH	$\lambda$ nm	M $l^{-0,5} \text{ cm}^{-1}$	$1/v''$ $l^{-0,5}$	„ $m''$ ” $\text{cm}^{-1}$	$E_n$	$\epsilon$ $l/\text{mol} \cdot \text{cm}$	$K_c$ $\text{mol}^{0,5} / l^{0,5}$
2,3	210	$14,29 \cdot 10^{1,5}$	$8,843 \cdot 10^{1,5}$	1,615	0,807	$8,075 \cdot 10^3$	$1,60 \cdot 10^{-3}$

Pe baza datelor tabelului 1, cunoscînd valoarea  $E_n$ , s-a putut calcula constanta de disociere a complexului și prin metoda deplasării echilibrelor [7].

Considerînd că titanul neangajat în coomplex se găsește în soluție sub forma  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  formarea complexului se poate reprezenta prin reacția următoare:



de unde:

$$K_c = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}]^2 \cdot [\text{ZH}_4^{2-}]}{[2\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZH}_4^{2+}]} \quad (4)$$

Concentrația complexului s-a calculat:

$$[2\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZH}_4^{2+}] = \frac{1}{2} \cdot \frac{E_1}{E_n} [\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} \text{ total}] \quad (5)$$

unde  $E_1$  reprezintă extincția unei probe oarecare, iar  $E_n$  este valoarea extincției în condițiile complexării totale a ionului metalic.

Concentrația la echilibru a titanului nelegat în complex s-a calculat prin diferența dintre concentrația totală a ionului metalic și cea a ionului legat în complex:

$$[\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}] = [\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+} \text{ total}] - 2[2\text{Ti}(\text{OH})_2\text{ZH}_4] \quad (6)$$

Concentrația acidului zaharic la echilibru s-a calculat prin scăderea concentrației complexului din concentrația totală a ligandului, înmulțit cu un factor de transformare:

$$[\text{ZH}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{ZH}_4 \text{ total}] - [2\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZH}_4] \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1(H^+) + K_1K_2} \quad (7)$$

unde  $K_1$  și  $K_2$  sînt constantele de disociere ale acidului zaharic, determinate de noi pe cale potențiomtrică ( $K_1 = 5,5 \cdot 10^{-4}$  și  $K_2 = 9,03 \cdot 10^{-5}$ ).

\*  $\text{H}_2\text{ZH}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ ;  $\text{ZH}_4^{2-} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$

Tabel 3

$[\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{pH} = 2,3$ ;  $\lambda = 210 \text{ nm}$ ;  $\text{cuva } 0,5 \text{ cm}$ ;  $\mu = 0,035$ ;  $E_1 = E_{\text{compl.}} - E_{\text{H}_2\text{ZH}_4}$

$\frac{[\text{H}_2\text{ZH}_4]}{10^4}$	$E_1$	$\frac{[2\text{Ti}(\text{OH})_2\text{ZH}_4]}{10^4}$	$\frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^+]}{10^4}$	$\frac{[\text{ZH}_4^-]}{10^7}$	$K_c = \frac{[\text{Ti}(\text{OH})_2^+]^2 \cdot [\text{ZH}_4^-]}{[2\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZH}_4^+]}$ moli <sup>0,5</sup> /l <sup>0,5</sup>
1,8	0,723	0,896	0,208	1,610	$0,837 \cdot 10^{-3}$
2	0,726	0,899	0,201	1,959	$0,969 \cdot 10^{-3}$
3	0,740	0,917	0,166	3,718	$1,028 \cdot 10^{-3}$
4	0,747	0,925	0,149	5,460	$1,070 \cdot 10^{-3}$
6	0,755	0,935	0,129	9,017	$1,126 \cdot 10^{-3}$
8	0,766	0,949	0,102	12,555	$1,083 \cdot 10^{-3}$

$$K_c = 1,019 \cdot 10^{-3}$$

Rezultatele sînt reprezentate în tabelul 3.

Comparînd constantele de disociere obținute prin metoda dreptelor:  $K_c = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ moli}^{0,5}/\text{l}^{0,5}$ , cu constanta obținută prin metoda deplasării echilibrului:  $K_c = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ moli}^{0,5}/\text{l}^{0,5}$ , se observă o concordanță mulțumitoare.

(Intrat în redacție la 15 decembrie 1973)

#### BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovic și L. Czeglédi, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 57 (1969).
2. L. Czeglédi și Const. Gh. Macarovic, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1741 (1970).
3. I. Ostromislenski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 1332, 1500 (1910).
4. P. Job, *Compt. Rend.*, **180**, 928 (1925).
5. W. C. Vosburgh și C. R. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
6. E. Asmus, U. Hinz, K. Ohls și W. Richley, *Z. Analyt. Chem.*, **178**, 104 (1960).
7. A. K. Babko, *Analiza fizico-chimică a combinațiilor complexe în soluție*, Ed. Akad. Nauk Ukrain, SSSR., Kiev, 1955, p. 130–138 și p. 118.

#### COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (XXI)

*L'étude spectrophotométrique du système  $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ -acid D-saccharique.*

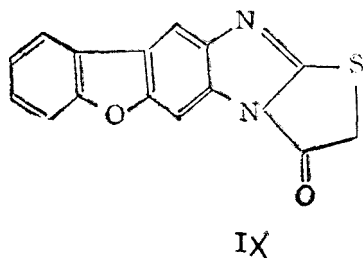
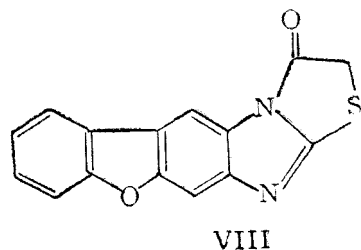
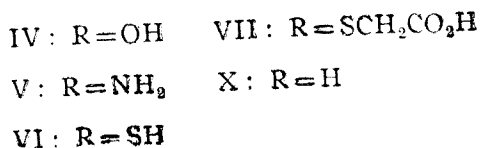
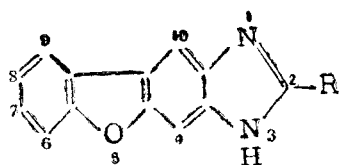
(R é s u m é)

L'interaction de l'ion titanyle avec l'acide D-saccharique est caractérisée par l'existence dans la solution d'un complexe du type 2Ti:1 ligand, complexe de stabilité moyenne. La constante de dissociation apparente calculée au  $\text{pH} = 2,3$  ( $\lambda = 210 \text{ nm}$ ), par la méthode des droites, a une valeur de  $1,60 \cdot 10^{-3} \text{ moles}^{0,5}/\text{l}^{0,5}$  et par celle du déplacement des équilibres, de  $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ moles}^{0,5}/\text{l}^{0,5}$ .

BENZOFURO-BENZIMIDAZOLES (II)\*  
2-Substituted benzofuro[2,3-f]benzimidazoles.

VALER FĂRCĂȘAN and ILEANA BALĂZS

In connection with our investigations in the benzofurobenzimidazole series, we prepared some 2-substituted benzofuro[2,3-f]benzimidazoles. The synthesis of such compounds presents, interest owing to the properties reported for some of their analogous, namely the 2-substituted benzimidazoles. Thus the 2-mercapto-benzimidazole (I) is an antioxidant [2], the 2-aminobenzimidazole (II) shows interesting biological activities [3] a.s.o.



By reacting 2,3-diamino-dibenzofuran (III) with the suited reagents (see experimental section) the 2-hydroxy-(IV), 2-amino-(V), and 2-mercapto-benzofuro[2,3-f]benzimidazole (VI), were prepared. The reaction of VI with chloroacetic acid afforded the benzofuro[2,3-f]benzimidazolyl-(2)-thioacetic acid (VII), which was then cyclised. The ring closure may lead to two isomers, VIII and IX. The chromatographical control of the crystallized product isolated by us proved that this is not a mixture. From the two possible structures our option is for VIII, taking into account that an electrophilic attack of the carboxylic group is favoured in the 1-position. Indeed, the situation of the two nitrogen

\* Part I see [1].



atoms in benzofuro[2,3-f]benzimidazole (X) is similar to that of the same atoms in 2,3-diamino-dibenzofuran (III). Or in the case of III, E. S a w i s c k i and F. E. R a y [4] have demonstrated that the aminogroup para to the oxygen atom is the more basic group.

To the best of our knowledge no UV spectra of benzofuro-benzimidazoles were reported. Thus we registered the spectra of substances IV, V, VI, VII and X in ethanol.

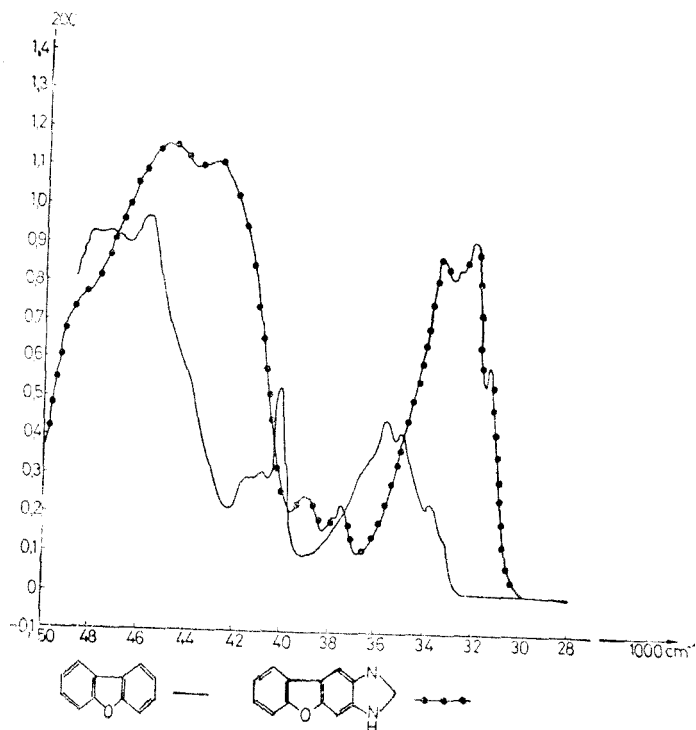
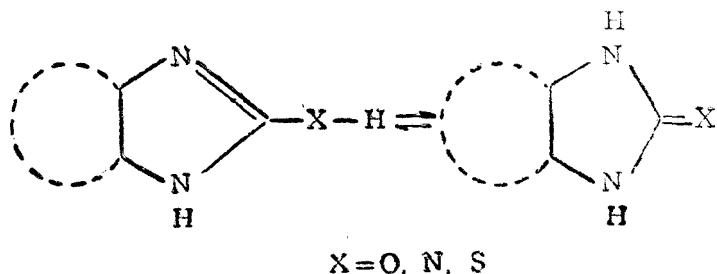


Fig. 1.

If the spectra of dibenzofuran (XI) [5] and benzofuro[2,3-f]benzimidazole (X) are compared, it may be observed that the condensation of XI with the imidazole ring brings about a bathochromic shift in the spectrum (see fig. 1). The substitution of the 2-position in X with the  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  or  $-\text{SCH}_2\text{COOH}$  groups, shifted the first band toward longer wave lengths (see experimental section compounds IV, V, VI, VII and X).

In the case of compounds IV, V and VI an equilibrium between two tautomers is possible.



Only for substance VI we have the adequate set of substances to moot such a question. Comparison of the spectra of compounds VI and VII emphasizes a remarkable difference. This suggests that in ethanolic solution the equilibrium between the thionic and thiolic form is shifted towards the first one.

Provided this is true, the spectra of VI and III [4] on one hand and VII and X on the other hand must be similar, owing to the structural relationships. Actually VI may be considered as a derivative of III, monosubstituted to the both nitrogen atoms. The inspection of fig. 2 confirms the above assumption.

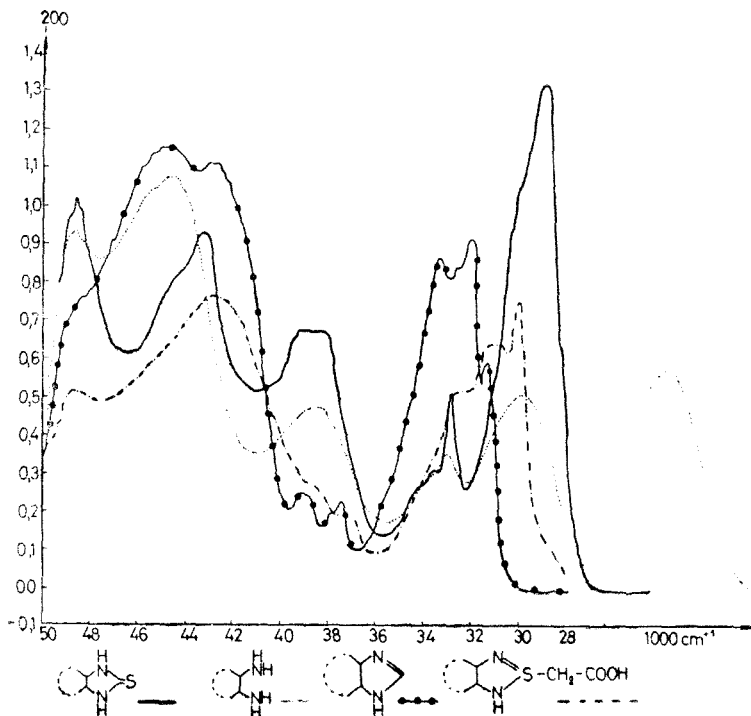


Fig. 2.

It is to be noted that also in the case of 2-mercapto-benzimidazole (I) the thionic form is favoured [6].

The synthesis of the necessary compounds for a similar analysis of the spectra of IV and V will be the topic of a future paper.

**Experimental.** The melting points have been determined in capillaries and are uncorrected. The electronic spectra were recorded on a „Specord“ spectrophotometer.

*Benzofuro*[2,3-*f*] *benzimidazole* (X). A mixture of 0.6 g III [1] and 0.3 ml 80% formic acid was heated for 2 hours at 135 – 140°. After cooling the reaction product was treated with ice-cooled 10% NaOH until alkaline medium. The precipitate was filtered and washed with ice-cooled water. Thus 0.62 g (99%) pure substance were obtained. M.p. 216 – 217° (Lit. [7] 218 – 219°). X could be recrystallized from a mixture of water and ethanol.

Soluble in ethanol and dimethylformamide, scarcely in benzene.

$C_{13}H_8N_2O$  (208.21) Calcd. N 13.46; Found N 13.4

UV:  $\lambda_{max}$  312.5 nm (ethanol)

*2-Hydroxi-benzofuro*[2,3-*f*] *benzimidazole* (IV). A mixture of 0.2 g III and 0.2 g urea was heated at 170 – 180° until a solide product was formed. The reaction product was dissolved in dimethyl-formamide and precipitated with water. For analysis 0.1 g substance was boiled with 10 ml methanol to which some drops 40% KOH were added. After filtration the solution was acidified with diluted HCl, water added and allowed in the refrigerator. The precipitated IV was collected by filtration as a brown substance, soluble in dimethyl-formamide, scarcely in ethanol, benzene or 5% NaOH. M.p. > 360°.

$C_{13}H_8N_2O_2$  (224.21) Calcd. N 12.49; Found N 12.4

UV:  $\lambda_{max}$  331.5 nm (ethanol)

*2-Amino-benzofuro*[2,3-*f*] *benzimidazole* (V). To a mixture of 0.32 ml bromine and 1 ml water cooled at –5 ... 0° a solution of 0.42 g NaCN in 2 ml water and then 1 g III were stepwise added. The mixture was stirred for 1 hour at 0° and more over 2 hours to room temperature. Then 30 ml water were added and allowed to room temperature for 24 hours. 30 ml water were once more added, boiled with charcoal, filtered and to the solution concentrate ammonia added until complete precipitation. Then was filtered to obtain 0.9 (81%) crude product. Two recrystallizations from ethanol-water afforded the pure V, m.p. 295 – 296°, soluble in ethanol dimethyl-formamide, tetrahydrofuran, scarcely in benzene, chloroform or carbon tetrachloride. For analysis the substance was dried in vacuum at 130°.

$C_{13}H_9N_3O$  (223.23) Calcd N 18.82; Found N 18.7

UV:  $\lambda_{max}$  329.5 nm (ethanol)

*2-Mercapto-benzofuro*[2,3-*f*] *benzimidazole* (VI). To a solution of 0.31 g KOH in 7.5 ml ethanol, under cooling, 0.35 ml carbon disulfide (dried on  $Na_2SO_4$ ), 1 g III and 0.75 ml water were stepwise added. The mixture was boiled for 3 hours on a steam-bath, then 10 minutes with charcoal and hot filtered. The warm solution (60–70°) was treated with 5 ml warm water (60–70°) and 12 ml 33% acetic acid. After cooling the precipitate was filtered to afford 0.92 g (76%) crude product. For analysis was recrystallized from dioxane-water and then from ethanol. Soluble in dioxane, glacial acetic acid, ethanol scarcely in benzene or xylene. M.p. 360°.

$C_{13}H_8N_2OS$  (240.27) Calcd. N 11.66; Found N 11.8

UV:  $\lambda_{max}$  347 nm (ethanol)

*Benzofuro*[2,3-*f*] *benzimidazolyl* (2)-*thioacetic acid* (VII). A mixture of 0.48 g VI, 0.19 g chloroacetic acid, 0.16 g anhydrous sodium acetate and 6 ml ethanol was boiled on a steam-bath for 3 hours. After cooling was filtered. The precipitate 0.36 g (60%), was then dissolved in diluted NaOH, filtered, and from the solution precipitated VII with diluted acetic acid. M.p. 258°.

$C_{15}H_{10}N_2O_3S$  (298.31) Calcd. N 9.39; Found. N 9.6

UV:  $\lambda_{max}$  333.5 nm (ethanol)

*Thiazolo[3,2-*a*] [benzofuro[2,3-*f*]benzimidazol]-4(5*H*)-one* (VIII). A mixture of 0.15 g VII, 0.15 ml acetic anhydride and 0.45 ml pyridine was warmed on a steam-bath for 5 minutes. After cooling was poured into water. The precipitate was filtered and recrystallized from dimethyl-formamide. The pure substance, light-brown needles, melts at 276°. Soluble in dimethyl-formamide scarcely in glacial acetic acid or ethanol.

$C_{16}H_8N_2O_2S$  (280.29) Calcd. N 9.99; Found. N 10.4

(Received December 23, 1975)

#### REFERENCES

1. V. Fărcășan and I. Balázs, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **17**, (1), 121 (1972).
2. Murotani Kenichi, Imato Masataka and Nagata Kimio (Mitsubishi Rayon Co., Ltd) *Japan* 7100, 113; 05 Jan. 1971 Appl. 03 Apr. 1967; *Chem. Abstr.*, **76** 15742 (1972).
3. L. Joseph, *J. Med. Chem.* (6), 601 (1963); *Chem. Abstr.*, **59** 12786 (1963).
4. E. Sawicki and F. E. Ray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2519 (1953).
5. A. Cerniani and R. Passerini, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **12**, 66 (1954).
6. P. Nuhn and G. Wagner, *Z. Chem.*, **9** (4) 152 (1969).
7. R. Weidenhagen and U. Weeden, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **71**, 2347 (1938).

#### BENZOFURO-BENZIMIDAZOLI (II)

*Benzofuro[2,3-*f*]benzimidazoli substituiți în 2*

(Rezumat)

Se prepară derivații benzofuro[2,3-*f*]benzimidazolului substituiți în poziția 2 cu grupările -OH(IV), -NH<sub>2</sub>(V), -SH(VI) și SCH<sub>2</sub>-COOH (VII). Prin închidere de ciclu VII a fost trecut în VIII. Se înregistrează spectrele compușilor IV, V, VI, VII și X și se demonstrează că echilibrul tautomer pentru VI este deplasat spre forma tionică.

ÜBER TRIAZINE (LIII)<sup>[1]</sup>Studium der Struktur einiger Triazine nach der Methode der  
Molecular Orbitals (MO)

EUGENIA GAVRILĂ und ION CĂDARIU

Im Rahmen unserer früheren Arbeiten, die Basizität und das spektrale Verhalten einiger Triazine betreffend [2,3], waren einige Probleme wie: die Stellung der Protonierung im Molekül, die Stabilität der Tautomeren und einige Aspekte des Zusammenhangs zwischen Struktur und spektralem Verhalten, noch offen geblieben. Wir waren der Meinung, daß die Anwendung der MO-Methode (Hückelsche Annäherung) zur Erlangung von theoretischen Informationen für die Klärung obiger Probleme beitragen könnte.

Unsere Aufmerksamkeit galt den Substanzen Acetoguanid (4-Amino-2-methyl-6-oxo-tetrahydro-1,3,5-triazin) und Dioxim (4-Oximino-6-oxo-tetrahydro-triazinyl-2-formaloxim), die von Klausenburger Forschern synthetisiert und ausführlich beschrieben worden sind.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir die erhaltenen Informationen die Molekularstruktur der neutralen Formen bzw. der Kationen und der Anionen der oben angeführten Triazine betreffend vor.

Es ist bekannt, daß die theoretischen Daten eines Grundzustandes für die Vorhersage über die relative Stabilität verwandter Moleküle verwendet werden können.

Charakteristisch für die Stabilität ist die Resonanzenergie ( $E_R$ ), und vom thermodynamischen Standpunkt aus als Maß für die Stabilität kann mit ziemlich guter Annäherung die Bildungsenergie des Moleküls ( $\Delta H^f$ ) dienen.  $\Delta H^f$  besteht aus den Summanden: Resonanzenergie und Gesamtheit aller Bindungsenergien gemäß der Gleichung:

$$\Delta H^f = E_R + \sum E_{\text{Bindung}}$$

In einer ähnlichen Untersuchung Z. S i m o n und Mitarbeiter [4] berechnen die Resonanzenergie als Differenz zwischen der Energie des  $\pi$ -Systems ( $E$ ) und der Summe der Elektronenenergie ( $2\alpha_x$ ) und der Energie der lokalisierten Bindungen ( $\epsilon_{y=z}$ ):

$$E_R = E - \sum (2\alpha_x + \epsilon_{y=z})$$

Wir sind in derselben Weise verfahren.

Die in Betracht genommenen Strukturen für die untersuchten Substanzen, die uns vom theoretischen Standpunkt am wahrscheinlichsten schienen, sind in den Abb. 1 und 2 angeführt.

Es ist ersichtlich, daß die Anzahl der Atome, die ihre atomic orbitals zu molecular orbitals verschmelzen, 9 bzw. 12 ist (siehe Numerierung!). Da

die untersuchten Moleküle als einziges Symmetrieelement die Molekülebene besitzen, ist die Ordnung der Säkulargleichungen gleich der Anzahl der in molecular orbitals implizierten Atome.

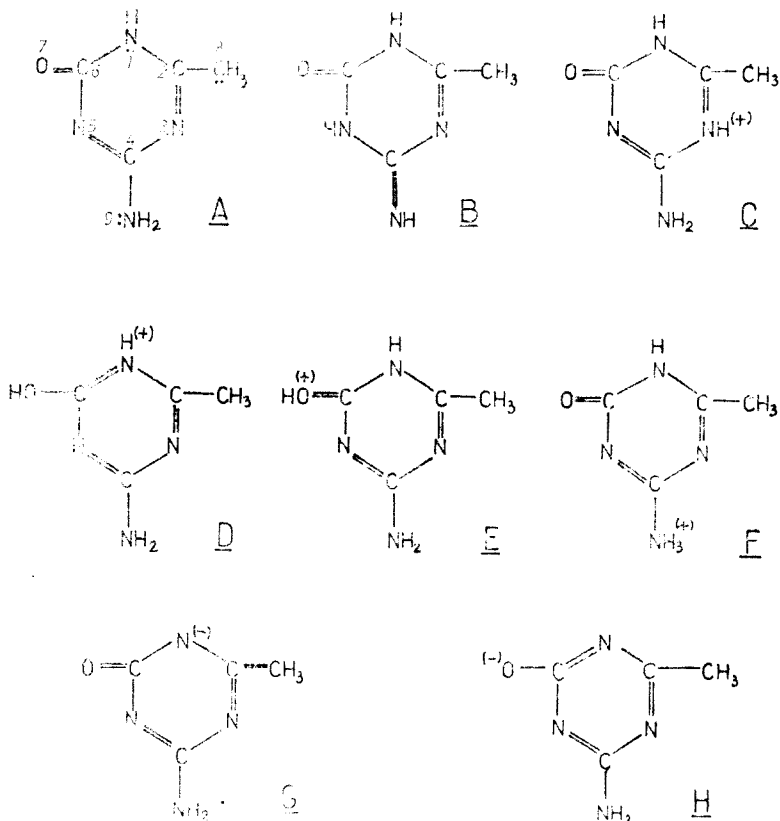
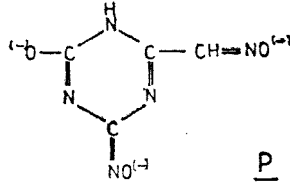
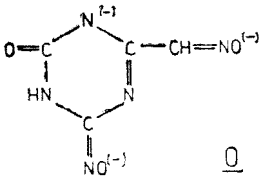
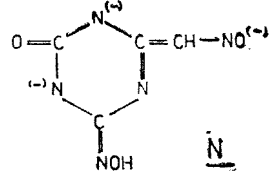
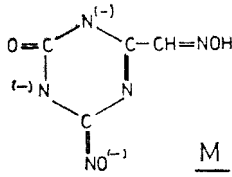
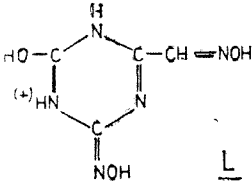
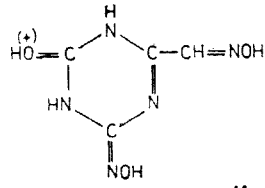
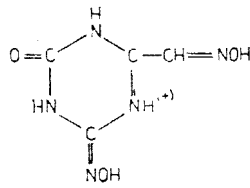
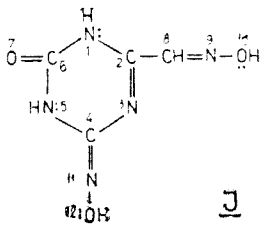


Abb. 1. In Betracht genommene Strukturen für das Molekül, das Kation und das Anion des Acetoguanides.

Der Coulombparameter ( $\alpha$ ) und der Resonanzparameter ( $\beta$ ) für jedes Atom bzw. Bindung wurden den Empfehlungen von Streitwieser [5] und Häfelinger [6] entnommen. Die Werte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die durch Lösen der Säkulargleichungen erhaltenen Werte — und unter Verwendung von  $\beta = -16,5$  kcal/Mol [7] — wurden zur Berechnung von  $E_R$  benutzt. Die Gesamtheit der Bindungsenergien wurde in den meisten Fällen unter Benutzung der Daten von Dewar und Mitarbeitern [8] erhalten, da diese Daten für Stickstoffheterocyclen aufgestellt worden sind. In der Tabelle 2 sind die von uns übernommenen Daten enthalten.

Die für die Schätzung der Stabilität der ersten untersuchten Verbindung benötigten Größen: die Energie für das höchste besetzte orbital ( $\epsilon_{HO}$ ) und



A b b. 2. In Betracht genommene Strukturen für das Molekül, das Kation und das Anion des Dioximes.

Tabelle 1

Die Werte der verwendeten Faktoren für die Rechnung nach der MO-Methode (Hückel)

Coulombintegrale	Resonanzintegrale
$\alpha_{\text{NH}} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{\text{CN(Ring)}} = \beta$
$\alpha_{\text{N}} = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{\text{C-C}} = 0,9\beta$
$\alpha_{\text{NH}^+} = \alpha + 1,5\beta$	$\beta_{\text{C=N}} = 1,1\beta$
$\alpha_{\text{N}^-} = \alpha + 0,5\beta$	$\beta_{\text{N-O}} = 0,7\beta$
$\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta$	$\beta_{\text{C=O}} = \beta$
$\alpha_{\text{O}} = \alpha + 2,0\beta$	$\beta_{\text{C-O}} = 0,8\beta$
$\alpha_{\text{O}^-} = \alpha + \beta$	$\beta_{\text{C-CH}_2} = 0,6\beta$
$\alpha_{\text{OH}^+} = \alpha + 2,0\beta$	
$\alpha_{\text{CH}_2} = \alpha + 2,0\beta$	

$\alpha = \alpha_{\text{C(Benzol)}}$

$\beta = \beta_{\text{CC(Benzol)}}$

Tabelle 2

## Bindungsenergien (kcal/Mol)

$E_{N-H(\text{Pyrrol})}$	$E_{=N-H}$	$E_{O-H}$	$E_{C-O}$	$E_{C=O}$
93,2	100,6	102,1	82,5	163,8
$E_{N=O}$	$E_{C-C}$	$E_{C-H}$	$E_{C-N}$	$E_{C=N}$
44,0	83,1	102,4	71,4	119,4

die Energie für das niedrigste freie orbital ( $\epsilon_{L,O}$ ) sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

## Energiefaktoren, der in Betracht genommenen Strukturen für Acetoguanid

Strukturen	$E$	$E_R$	$\epsilon_{HO}$	$\epsilon_{LE}$	$-\sum E_{\text{Bind}}$ kcal/Mol	$-\Delta H^f$ kcal/Mol
A	21,316 $\beta$	3,460 $\beta$	$\alpha + 0,829\beta$	$\alpha - 0,808\beta$	1429,18	1492,94
B	21,147 $\beta$	2,845 $\beta$	$\alpha - 0,683\beta$	$\alpha - 0,790\beta$	1436,58	1483,52
C	22,806 $\beta$	3,260 $\beta$	$\alpha + 0,896\beta$	$\alpha - 0,780\beta$	1529,78	1583,57
D	23,126 $\beta$	3,506 $\beta$	$\alpha + 1,061\beta$	$\alpha - 0,804\beta$	1503,64	1561,49
E	23,126 $\beta$	3,678 $\beta$	$\alpha + 1,061\beta$	$\alpha - 0,804\beta$	1529,48	1590,17
F	23,180 $\beta$	3,325 $\beta$	$\alpha + 0,835\beta$	$\alpha - 0,770\beta$	1522,38	1577,24
G	21,342 $\beta$	5,486 $\beta$	$\alpha + 0,788\beta$	$\alpha - 0,789\beta$	1335,98	1426,50
H	22,846 $\beta$	6,916 $\beta$	$\alpha + 0,999\beta$	$\alpha - 0,719\beta$	1302,74	1416,84

Die Gesamtenergie stellt eine unkorrigierte Größe dar, da der Beitrag der Wasserstoff-Brückenbindungen von uns nicht berücksichtigt worden war.

Durch Vergleichen der  $\Delta H^f$ -Werte für eine Molekülart geht hervor, daß von den in Betracht kommenden Strukturen die stabilste die Struktur A für das neutrale Molekül, die Struktur E für das Kation und die Struktur G für das Anion ist.

Die Daten für das Dioxim sind in der Tabelle 4 enthalten.

Die stabilste Struktur des Dioxim-Kations ist die Struktur K; im Falle des dreiwertigen Dioxim-Anions haben die Strukturen M,N und O praktisch dieselbe Stabilität.

Bezüglich der tautomeren Formen des neutralen Dioximes, wurde von O. Horowitz [9] eine Untersuchung durchgeführt.

Die Ordnung der Stabilität ändert sich nicht, wenn man für die Bindungsenergien Werte aus anderen Quellen benutzt [10].

Die Berechnungsergebnisse zeigen, daß für das neutrale Acetoguanid die tautomere Amidstruktur A die größere Stabilität besitzt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus den IR-Untersuchungen und mit den anderen Literaturangaben [11].



Tabelle 4

Energiefaktoren, der in Betracht genommenen Strukturen für Dioxim

Strukturen	$E$	$E_R$	$\epsilon_{HO}$	$\epsilon_{LE}$	$-\sum E_{Bind}$ kcal/Mol	$-\Delta H^f$ kcal/Mol
I	28,446 $\beta$	3,388 $\beta$	$\alpha + 0,521\beta$	$\alpha - 0,433\beta$	1542,82	1598,72
J	29,942 $\beta$	3,194 $\beta$	$\alpha + 0,635\beta$	$\alpha - 0,336\beta$	1636,56	1689,26
K	30,229 $\beta$	3,579 $\beta$	$\alpha + 0,521\beta$	$\alpha - 0,426\beta$	1644,92	1703,97
L	30,057 $\beta$	3,235 $\beta$	$\alpha + 0,521\beta$	$\alpha - 0,421\beta$	1611,68	1665,06
M	23,352 $\beta$	4,294 $\beta$	$\alpha + 0,177\beta$	$\alpha - 0,525\beta$	1254,32	1325,17
N	23,415 $\beta$	4,357 $\beta$	$\alpha + 0,340\beta$	$\alpha - 0,561\beta$	1254,32	1326,21
O	23,038 $\beta$	4,980 $\beta$	$\alpha + 0,253\beta$	$\alpha - 0,519\beta$	1245,42	1327,59
P	24,590 $\beta$	5,458 $\beta$	$\alpha + 0,309\beta$	$\alpha - 0,481\beta$	1212,18	1302,24

Es geht aus den gewonnenen Daten hervor, daß in den kationischen Formen der beiden untersuchten Substanzen die Protonierung an dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe erfolgt (Struktur E bzw. K).

Die IR-Absorbtion der beiden Substanzen in Form ihrer Hydrochloride [11, 1] wurde von uns entsprechend den Strukturen von Typ C bzw. J interpretiert. Im Falle der ersten Substanz ist der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der beiden Strukturen E und C (Abb. 1) nicht genügend ausgeprägt, um eine eindeutige Stabilitätsreihenfolge festzulegen. Andererseits muß man berücksichtigen, daß das IR-Spektrum auf Substanzproben im festen Zustand, manchmal Kristallwasser enthaltend, aufgenommen wurde. Unter diesen Umständen ist das Molekül in verschiedenen Arten von Wasserstoff-Brückenbindungen miteinbezogen, Bindungen welche die Elektronendichteverteilung beeinflussen. Wir haben aber solche Einflüsse, wie schon erwähnt, bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Es ist außerdem bekannt, daß während der Synthese einer Substanz die kinetischen Faktoren zu einer Form des Endproduktes führen können, die nicht unbedingt die thermodynamisch stabilste sein muß.

Da die untersuchten Substanzen OH-Gruppen enthalten, können sie in zwei tautomeren Formen auftreten, beide Formen haben aber ein gemeinsames Anion. Die Abschätzung der relativen Stabilität für die hypothetischen Formen des Anions muß daher nur als Hinweis auf die Grenzstrukturen betrachtet werden, die für die relative Struktur des mesomeren Anions das größte Gewicht haben könnten. Auf Grund des Stabilitätsfaktors (Resonanzenergie oder berechnete Bildungswärme) ändert sich dieses Gewicht zugunsten der einen oder der anderen mesomeren Konfigurationen.

Unsere Versuche, zusätzliche Angaben über die Stabilität aus den Spektraldaten zu erhalten, haben zu keinen eindeutigen Schlußfolgerungen geführt. Der Vergleich der Lagen der Absorptionsbanden aus dem elektronischen [3] mit den berechneten Werten zeigt eine ausreichende Übereinstimmung für alle als möglich gehaltenen Strukturen.

Wie die vorliegenden Arbeiten zeigen, liefert die Anwendung der MO-Methode (Hückel) für die Stabilitätsberechnungen nur Teilergebnisse, da wir

wahrscheinlich eine nicht genügend große Anzahl von möglichen Strukturen berücksichtigt haben, um allgemeinen Schlußfolgerungen ziehen zu dürfen. Andererseits muß man auch den begrenzten Charakter der Hückelschen Methode an sich in Betracht ziehen.

Die Autoren möchten ihren Dank Herrn Prof. Dr. Z. Simon für die uns erteilten wertvollen Hinweise im Laufe der Durchführung dieser Arbeiten aussprechen.

Die Autoren danken ebenfalls dem Kollektiv des Lehrstuhls für Datenverarbeitung an der Universität von Cluj-Napoca, wo die rechnerische Datenverarbeitung durchgeführt wurde.

(Eingegangen am 27 Januar 1976)

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

1. I. Cădariu und E. Gavrilă, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **21**, 68 (1976).
2. E. Gavrilă und I. Cădariu, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1899 (1974).
3. I. Cădariu, E. Gavrilă und G. Niac, Z. Phys. Chem., **242**, 391 (1969).
4. Z. Simon, Fr. Mihai and R. Nuşiu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 147 (1968).
5. A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley, New-York, 1961.
6. G. Häfeliinger, Chem. Ber., **103**, 2902, 2922, 2941, 3370 (1970).
7. L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W. A. Benjamin, Inc., New-York, Amsterdam, 1966, p. 109.
8. M. J. S. Dewar and Carlos de Llono, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 789 (1969); M. J. S. Dewar and T. Morita, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 796 (1969); N. Bodor, M. J. S. Dewar and A. J. Harget, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 2929 (1970).
9. O. Horowitz, Rev. Roumaine Chim., Unter Druck.
10. M. H. Karapetianţ, *Termodinamică Chimică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953, p. 39; T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, London. Butterworths Scientific Publications, 1954, p. 72; Z. Simon, *Biochimie cuantică și interacții specifice*, Ed. Științifică, Bucureşti, 1973, p. 19.
11. I. Cădariu și E. Gavrilă, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **21**, 34 (1976).

#### TRIAZINE (LIII)

##### *Studiul MO privind structura unor derivați triazinici*

#### R e z u m a t

S-a evaluat stabilitatea relativă a unor structuri posibile pentru doi derivați triazinici, adoptind drept parametru de stabilitate căldura de formare a moleculei. Pentru calcularea acestei mărimi am apelat la metoda MO (Hückel) prin intermediul căreia am determinat energia de rezonanță. Studiul se referă la molecule neutre, anioni și cationi.

ÜBER TRIAZINE (LIV)<sup>[1]</sup>

Deutung der elektronischen Spektren einiger Triazine mit Hilfe der MO-Methode (Hückel)

EUGENIA GAVRILĂ und ION CĂDARIU

In Fortsetzung der Arbeiten aus der vorangegangenen Mitteilung haben wir uns vorgenommen, zu untersuchen, in wie weit die Ergebnisse der MO-Methode mit den experimentellen Angaben die spektralen Übergangszustände betreffend in Einklang gebracht werden können [2].

Die untersuchten Substanzen waren auch diesmal das Acetoguanid (A) und das Dioxim (I). Wegen der Ionisierungsprozesse und der tautomeren Gleichgewichte, an denen diese Substanzen teilnehmen, ändern sich ihre Spektren in Abhängigkeit von der Natur des Mediums. Vorläufig verfügen wir über quantitative Messungen nur im Falle des Dioxims.

In Übereinstimmung mit der Größe der Säurekonstanten [2,3] entsprechen die aufgenommenen Spektren den drei molekularen Arten: Kation, neutrales Molekül und dreiwertiges Anion.

Die Kennzeichen dieser Spektren sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Absorptionsbanden in UV des protonierten, neutralen und negativ geladenen Dioxims

pH	Molekülart	Bande I		Bande II		Bande III	
		$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (1.Mol <sup>-1</sup> .cm)	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
0,27	J	—	—	245	$14,6 \cdot 10^3$	280*	$9,9 \cdot 10^3$
7	I	—	—	230	$19,9 \cdot 10^3$	320	$4,2 \cdot 10^3$
13,6	P	220	Sehr groß	273	$21,3 \cdot 10^3$	—	—

\* Schulter

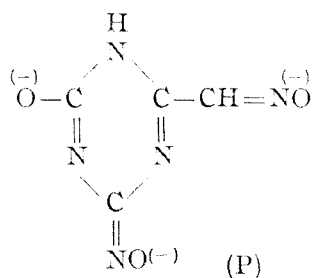
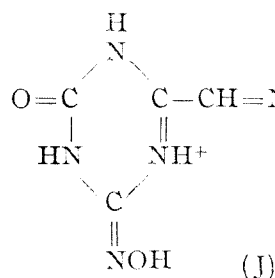
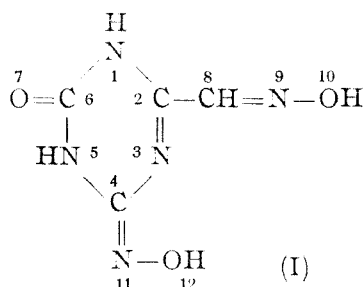
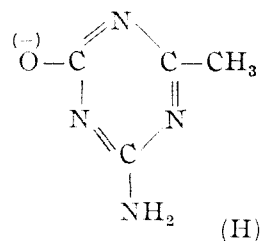
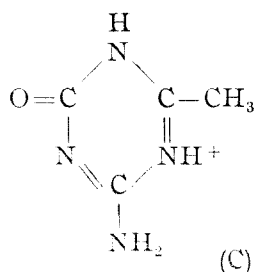
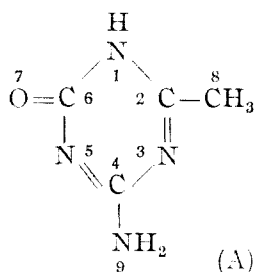
Auf Grund der Klassifizierungskriterien der Übergangszustände [4] vermuten wir, daß der Bande II ein  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugrunde liegt, da die große Intensität und dieselbe Lage auch im sauren Medium erhalten bleibt.

Wir stellen eine bathochrome Verschiebung der Bande beim Vergleich zwischen: neutrales Molekül und geladene Form ( $\pm$ ) fest. Ein ähnliches Verhalten hat auch das Benzaldoxim [5] und das Pyridin-2-aldoxim [6]. Im Bezug auf die Bande III möchten wir erwähnen, daß im Spektrum der wäßrigen Lösungen von Pyridin-2- und Pyridin-4-aldoxim eine Bande von sehr schwacher Intensität bei  $\sim 360$  nm auftritt. Die Bande wurde von Mason

[7] der Form des Doppelions zugeschrieben, das sich in kleinen Mengen im Gleichgewicht mit der normalen Form befindet. In unserem Falle hat aber die Bande bei 320 nm eine ziemlich große Intensität, so daß sie wahrscheinlich einer Ursache anderer Natur zuzuschreiben ist.

Beim Acetoguanid konnte wegen ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit kein Spektrum der neutralen Form aufgenommen werden. Wir haben aber Richtwerte für die Absorptionsmaxima der Substanz im sauren Medium (245nm; < 200 nm) und im alkalischen Medium (247 nm; < 210 nm).

Für die Berechnung der elektronischen Spektren der neutralen und ionischen Formen haben wir die durch Lösen der Säkulargleichungen erhaltenen Ergebnisse (Tabelle 2) für folgende Strukturen verwendet:



Diese sind nicht immer die von der Berechnung als stabilste Strukturen ausgewiesen [1]. Da es bekannt ist, daß die energetischen Daten nicht genügend sicher für die Schätzung der Stabilität sind, haben wir diejenigen Strukturen in Betracht genommen, welche die physiko-chemischen Eigenschaften der Substanzen am besten widerspiegeln.

Für jede Molekülart enthält die Tabelle die Energieniveaus, die als Funktion der Lösungen der charakteristischen Gleichung:  $x = \frac{\alpha - \epsilon_{\mu}}{\beta}$  ausgedrückt sind. Die molecular orbitals  $\psi_{\mu}$  sind in der Reihenfolge der steigenden Energie angeführt.

Tabelle 2

Energieniveaus der Moleküle von Acetoguanid und Dioxim

Acetoguanid				Dioxim			
$\psi_\mu$	Molekülart			$\psi_\mu$	Molekülart		
	A	C	H		I	J	P
	$\frac{\alpha - \epsilon_\mu}{\beta}$				$\frac{\alpha - \epsilon_\mu}{\beta}$		
9	1,8257	1,7321	1,7059	12	1,8860	1,7718	1,8894
8	1,0265	0,8921	0,9978	11	1,3328	1,3302	1,3471
7	0,8077	0,7800	0,7196	10	1,0716	1,0329	1,0773
6	-0,8294	-0,8962	-0,9991	9	0,4327	0,3360	0,4815
5	-1,1444	-1,3673	-1,3113	8	-0,5210	-0,6356	-0,3092
4	-1,5253	-1,7294	-1,6941	7	-1,0348	-1,1358	-0,7445
3	-2,1224	-2,1673	-2,1330	6	-1,1368	-1,1925	-1,0504
2	-2,2376	-2,3022	-2,3350	5	-1,7726	-2,0247	-1,3966
1	-2,8008	-2,9419	-2,9506	4	-2,0379	-2,1429	-1,6874
				3	-2,3595	-2,3689	-1,9671
				2	-2,4191	-2,4199	-2,2078
				1	-2,9413	-3,0506	-2,9323

Mit Hilfe dieser Angaben haben wir die Energien der elektronischen Übergangszustände:  $\psi_m \rightarrow \psi_{m+1}$ ,  $\psi_m \rightarrow \psi_{m+2}$  und  $\psi_{m-1} \rightarrow \psi_{m+1}$  berechnet, wo  $\psi_m$  das höchste besetzte molecular orbital bedeutet. Die Werte dieser Energien sind neben den experimentell gewonnenen Werten in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Energien der elektronischen Übergänge für Acetoguanid

Molekülart	Übergang	Übergangsenergie (nm)	
		berechnet	experimentell
A	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$ $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ $\psi_8 \rightarrow \psi_7$	-1,637 $\beta$ = 245 -1,856 $\beta$ = 216 -1,952 $\beta$ = 205	(228)
C	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$ $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ $\psi_8 \rightarrow \psi_7$	-1,676 $\beta$ = 239 -1,788 $\beta$ = 224 -2,147 $\beta$ = 186	245 ; (236)
H	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$ $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ $\psi_8 \rightarrow \psi_7$	-1,719 $\beta$ = 233 -1,997 $\beta$ = 201 -2,031 $\beta$ = 197	247 ; (253)

$\beta = - 25.000. \text{ cm}^{-1}$

Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf das 2-Amino-4-hydroxy-1, 3, 5-triazin.

Wie schon erwähnt, haben wir für das Acetoguanid keine quantitative spektralen Daten. Daher haben wir auch die Absorbtionen des 2-Amino-4-hydroxy-1,3,5-triazins berücksichtigt, die nicht allzuviel von denen unserer Substanz abweichen dürften. Flament und Mitarbeitern [8] geben folgende Werte der Absorbtionsmaxima für die wäßrige Lösung des 2-Amino-4-hydroxy-1,3,5-triazins an:

pH = 1	Schulter	236 nm
pH = 7	Schulter	228 nm
pH = 11		253 nm

Beim Vergleichen der experimentell bestimmten mit den berechneten Energien stellten wir fest, daß die Lage der Absorbtionsbanden in ausreichenden Übereinstimmung wiedergefunden wird, wenn man für das Austauschintegral den üblichen Wert  $\beta_{\text{spektroskopisch}} = -25.000 \text{ cm}^{-1}$  (übernommen von Benzol) verwendet.

Die berechneten Daten stimmen aber mit den experimentell bestimmten im Falle der Verschiebung der Banden beim Übergang von der neutralen Form zu den geladenen Formen nicht überein. Um Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erhalten, haben wir im Falle des Dioxims einen viel größeren Wert für  $\beta$  als üblich verwendet (s. Tabelle 4). Höhere Werte als üblich (obwohl nicht so groß) sind auch bei anderen Triazinen festgestellt worden [3].

Tabelle 4

Energien der elektronischen Übergänge für Dioxim

Molekülart	Übergang	Übergangsenergie	
		berechnet	experimentell
I	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	$-0,954\beta = 328$	230
	$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	$-1,467\beta = 213$	
	$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	$-1,593\beta = 197$	
J	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	$-0,971\beta = 322$	245
	$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	$-1,472\beta = 213$	
	$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	$-1,668\beta = 188$	
P	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	$-0,791\beta = 395$	275
	$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	$-1,226\beta = 255$	
	$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	$-1,386\beta = 225$	

$$\beta = -32.000 \text{ cm}^{-1}$$

Die experimentell festgestellte bathochrome Verschiebung bei der Protonierung und der sauren Dissoziation des Dioxims wird durch die Berechnung nur im zweiten Falle wiedergefunden (Bildung des Anions).

Die Verschiebungsrichtung der Absorbtionsbanden infolge der Ionisierung (protolytische Prozesse) könnte im Prinzip auch durch eine Störungsrechnung vorausbestimmt werden.

Die Änderung der durch Ionisierung verursachten Energie ( $\Delta\varepsilon$ ) ist proportional der Ladungsdichte und der Änderung des Coulombschen Integrals am gestörten Atom [9]:

$$\Delta\varepsilon = \Delta(\Delta E_{k,n}) \simeq \Delta\alpha_i(c_{k,i}^2 - c_{n,i}^2)$$

wobei:

- $\Delta\alpha_i$  = die Änderung des Coulombschen Integrals des gestörten Atoms;
- $c_i$  = der Koeffizient des atomic orbital in den molecular orbitals (k und n), zwischen denen der Übergang stattfindet.

Wir haben die Größe  $\Delta\varepsilon$  für den Protonierungsprozeß unter Verwendung der eigenen Vektoren aus der Tabelle 1 berechnet. Wenn man berücksichtigt, daß  $\alpha_{\text{NH}^+} > \alpha_{\text{N}}$  [1], und daß  $\alpha$  eine negative Größe ist, erhält man für den ersten Übergang im Falle des Acetoguanids eine hypsochrome Verschiebung, wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist.

Tabelle 5

Energieänderungen der Übergänge im Protonierungsprozeß (neutrales Molekül  $\rightarrow$  Kation)

Verbindung	gestörtes Atom	Übergang	$\Delta\varepsilon$
Acetoguanid	N <sub>3</sub>	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	$-0,1367\Delta\alpha_{\text{N}}$
		$\psi_6 \rightarrow \psi_3$	$0,0264\Delta\alpha_{\text{N}}$
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	$0,2765\Delta\alpha_{\text{N}}$
			hypsochrome bathochrome bathochrome Verschiebung
Dioxim	N <sub>3</sub>	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	$-0,0438\Delta\alpha_{\text{N}}$
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	$-0,0439\Delta\alpha_{\text{N}}$
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	$-0,1177\Delta\alpha_{\text{N}}$
			hypsochrome Verschiebung

Für das Dioxim zeigen alle Übergänge eine hypsochrome Verschiebung.

Die tatsächliche Änderung der Lage der Absorptionsmaxima in den Spektren der beiden Substanzen in protonierter Form erfolgt aber entgegengesetzt zu diesen Vorausberechnungen.

Im Falle der sauren Dissoziation wird dieselbe Berechnung für die Ionisierung einer einzelnen Funktion verwendet. Ionisieren mehrere Funktionen, erhält man die Energieänderung durch die Summierung der Beiträge aller Störungsfaktoren. Die Berechnungsergebnisse im Falle der sauren Dissoziation (neutrales Molekül  $\rightarrow$  Anion) von Acetoguanid und Dioxim sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Unter Berücksichtigung der Werte des Coulombschen Integrals [1], da  $\alpha_{\text{OH}} < \alpha_{\text{O}^-}$ , stellt man fest, daß in beiden Fällen die Protolyse ein Abnehmen der Übergangsenergie und dementsprechend ein Zunehmen der Wellenlänge bewirkt. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Energieänderungen der Übergänge im Prozeß der sauren Dissoziation

Verbindung	gestörtes Atom	Übergang	$\Delta\epsilon$	
Acetoguanid	O <sub>7</sub>	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	$-0,4020\Delta\alpha_O$	bathochrome bathochrome hypsochrome Verschiebung
		$\psi_8 \rightarrow \psi_8$	$-0,3014\Delta\alpha_O$	
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	$0,0036\Delta\alpha_O$	
Dioxim	O <sub>7</sub> O <sub>10</sub> O <sub>12</sub>	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	$-0,0663\Delta\alpha_O$	bathochrome bathochrome hypsochrome Verschiebung
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	$-0,3608\Delta\alpha_O$	
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	$0,0131\Delta\alpha_O$	

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die theoretische Deutung der elektronischen Spektren mit Hilfe der MO-Methode (Hückel) im Falle der untersuchten Triazine nur teilweise mit den experimentell gewonnenen Daten übereinstimmt.

(Eingegangen am 27 Januar 1976)

## LITERATUR

1. E. Gavrilă und I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **22** (1), 35 (1977).
2. I. Cădăriu, E. Gavrilă und G. Niac, Z. phys. Chem., **242**, 391 (1969).
3. E. Gavrilă und I. Cădăriu, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1899 (1974).
4. M. Kasha, Discuss. Faraday Soc., **9**, 14 (1950); J. W. Sidman, Chem. Revs., **58**, 689 (1958).
5. L. Fey und N. Bodor, Rev. Roumaine Chim., **14**, 319 (1969).
6. R. W. Green and I. R. Free, J. Phys. Chem., **65**, 2211 (1961).
7. S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1960**, 22.
8. I. Flament, R. Promel et R. H. Martin, Bull. Soc. Chim. Belges, **73**, 585 (1964).
9. S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1959**, 1253.

## TRIAZINE (LIV)

*Interpretarea spectrelor electronice ale unor derivați triazinici prin metoda HMO*

(R e z u m a t)

Spectrul electronic, deplasările benzilor produse la ionizarea (acceptare sau eliberare de protoni) unor derivați triazinici sînt interpretate prin metoda HMO.



ÜBER TRIAZINE (LV)<sup>[1]</sup>

Die Molekulardiagramme und die physiko-chemischen Eigenschaften einiger Triazine, wie sie sich aus der MO-Methode (Hückel) ergeben

EUGENIA GAVRILĂ, JANOS ZSAKÓ und ION CĂDARIU

Das Molekulardiagramm bietet eine theoretische Grundlage für die Deutung des chemischen Verhaltens der untersuchten Substanzen mit Hilfe der MO-Methode [1].

Aus den Koeffizienten der atomic orbitals ( $c_i$ ) in der Wellenfunktion, die jedem molecular orbital  $\psi_\mu$  entspricht, wurde berechnet: der Bindungsgrad der  $\pi$ -Bindung ( $p_{ij}$ -im Diagramm zwischen den beteiligten Atomen eingetragen), die  $\pi$ -Elektronendichten ( $\xi_i$ -in Klammern neben jedem Atom angeführt) und das Maß für die von jedem Atom ausgehende freie Valenz ( $F_i$ -an den Enden der Pfeile, die von den entsprechenden Atomen ausgehen).

In den Abbildungen 1, 2 und 3 sind die Parameter angegeben, welche den molekularen Art (neutrale Form, Kation und Anion) von Acetoguanid (A) entsprechen.

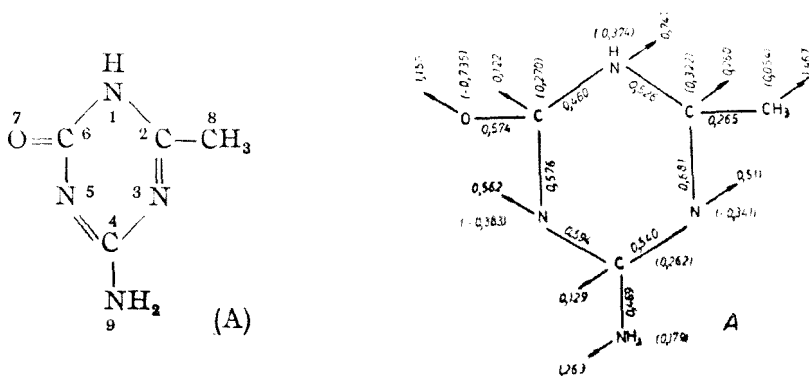


Abb. 1. Molekulardiagramm des neutralen Acetoguanid.

Die Bindungsgrade im Molekulardiagramm zeigen für die neutrale Form (Abb. 1) eine relativ gleichmäßige  $\pi$ -Elektronenverteilung. Eine Ausnahme bildet die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Ring; diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass die Methylgruppe einen schwach elektronenabgebenden Charakter hat.

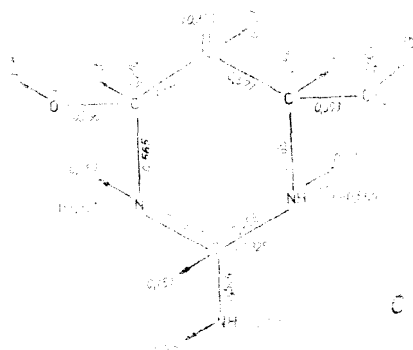


Abb. 2. Molekulardiagramm des Acetoguanid-Kations.

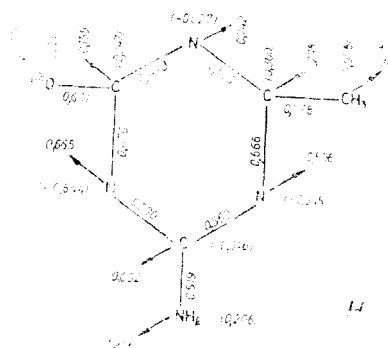
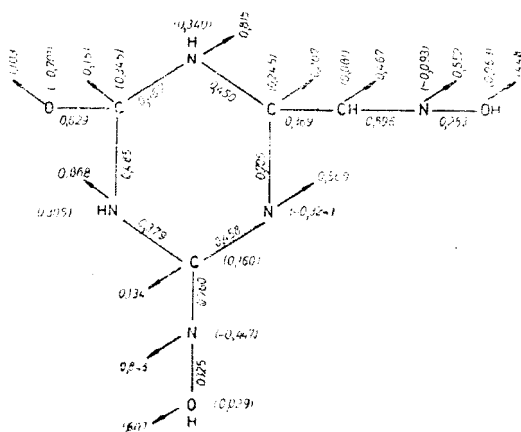
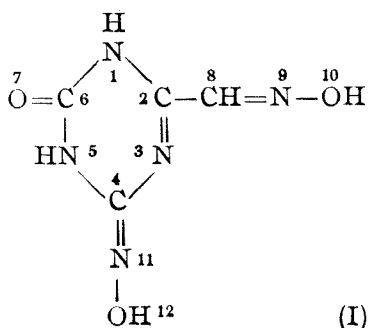


Abb. 3. Molekulardiagramm des Acetoguanid-Anions.

Beim Betrachten der Ladungsverteilung stellt man fest, daß das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom  $N_1$  weitgehend mit den vier  $\pi$ -Elektronen des Rings in Konjugation tritt. Es ist gleichfalls ersichtlich, daß ein stärkerer elektronegativer Charakter der Stickstoffatome ( $N_3$ ,  $N_5$ ) und des Sauerstoffatoms ( $O_7$ ) sich nur dann bemerkbar macht, wenn die Atome mit einem p-Elektron und nicht mit dem freien Elektronenpaar an der Konjugation beteiligt sind. Aus der Ladungsverteilung ergibt sich für den Angriffspunkt elektrophiler Reagenzien die Reihenfolge:  $O_7$ ,  $N_5$  und  $N_3$ .

Im konkreten Fall des sauren Angriffs wurde gezeigt, daß die Stabilität der Kationen für die Protonierung am Sauerstoffatom  $O_7$  spricht [2]. Die IR-Daten [3] scheinen aber für eine Protonierung am tertiären Stickstoffatom zu sprechen. Das von uns unternommene Stabilitätsstudium hat die Struktur, in der die Protonierung am Stickstoffatom  $N_5$  stattfinden würde, nicht berücksichtigt; obwohl eine solche Struktur wäre nicht im Widerspruch mit dem IR-Absorptionspektrum. Die Ladungsdichten und die Bindungsgrade im Kation (Abb. 2) zeigen erwartungsgemäß eine Elektronenverschiebung zum Protonierungszentrum ( $N_3$ ) hin. Andere nennenswerte Änderungen treten im Molekulardiagramm des Kations nicht auf.

Im Falle des Anions (Abb. 3) behalten die Bindungsgrade, mit Ausnahme von  $p_{5-6}$ ,  $p_{6-7}$  und  $p_{4-9}$ , die größer sind, fast denselben Wert wie im neutralen Molekül. Das bedeutet eine Verstärkung der  $C_6-O_7$ -Bindung und eine stärkere Konjugation der  $NH_2$ -Gruppe mit dem Ring. Alle diese Daten zusammen mit denen aus dem Stabilitätsstudium [2] könnten für einen größeren Anteil der Amid-Grenzstruktur im mesomeren Anion sprechen. Mit Hilfe der MO-Koeffizienten wurden auch die Parameter der Elektronenverteilung für die drei molekulare Spezies des Dioxims (I) berechnet.

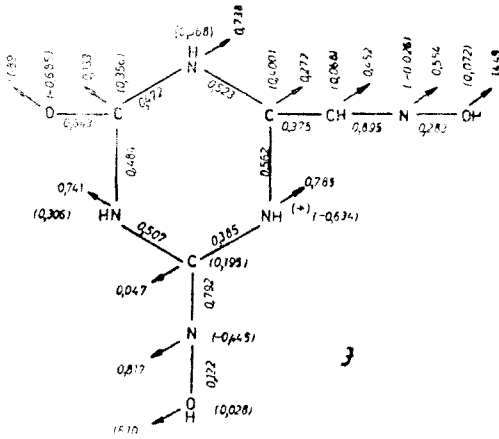


A b b. 4. Molekulardiagramm des neutralen Dioxims.

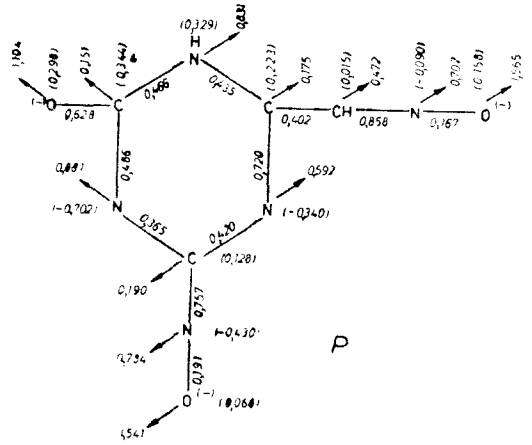
Die Bindungsgrade und die  $\pi$ -Ladungsdichte zeigen für das Molekül (Abb. 4) eine ziemlich schwache Konjugation der Oximgruppen mit dem Ring. Infolgedessen sind die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome ( $O_{10}$  und  $O_{12}$ ) relativ lokalisiert. Im Ring ist die Elektronenverteilung des  $\pi$ -Systems zwischen den 6 Atomen ziemlich ungleichmäßig (siehe  $p_{2-3}$  und  $p_{4-5}$ ). Man beobachtet gleichfalls, daß die  $\pi$ -Ladungsdichte den größten Wert am Carbonylsauerstoff  $O_7$  gefolgt von dem der Stickstoffatome  $N_{11}$  und  $N_3$  hat. Eine größere Elektronendichte am Atom  $O_7$  würde — wie im Falle des Acetoguanids — die Ergebnisse der Stabilitätsberechnung die Struktur des Dioximkations betreffend unterstützen; das steht aber in Gegensatz zu den Ergebnissen der IR-Spektraluntersuchungen [4]. Die Diagrammdaten zeigen eine etwas stärkere Konjugation der Ketoximgruppe mit dem Triazinring. Mit aller Zurückhaltung, die man bei der Korelation dieser Feststellung mit dem Verhalten der Substanz in Lösung haben muß, scheint es interessant, daß diese Feststellung mit der von uns vermuteten Reihenfolge der Ionisierung der sauren Funktionen übereinstimmt [5].

Zum Unterschied vom neutralen Molekül stellt man im Kation (Abb. 5) eine Änderung der Bindungsgrade im Sinne ihrer gleichmäßigen Verteilung fest. Die Ladungsdichte am protonierten Stickstoffatom  $N_3$  steigt stark an.

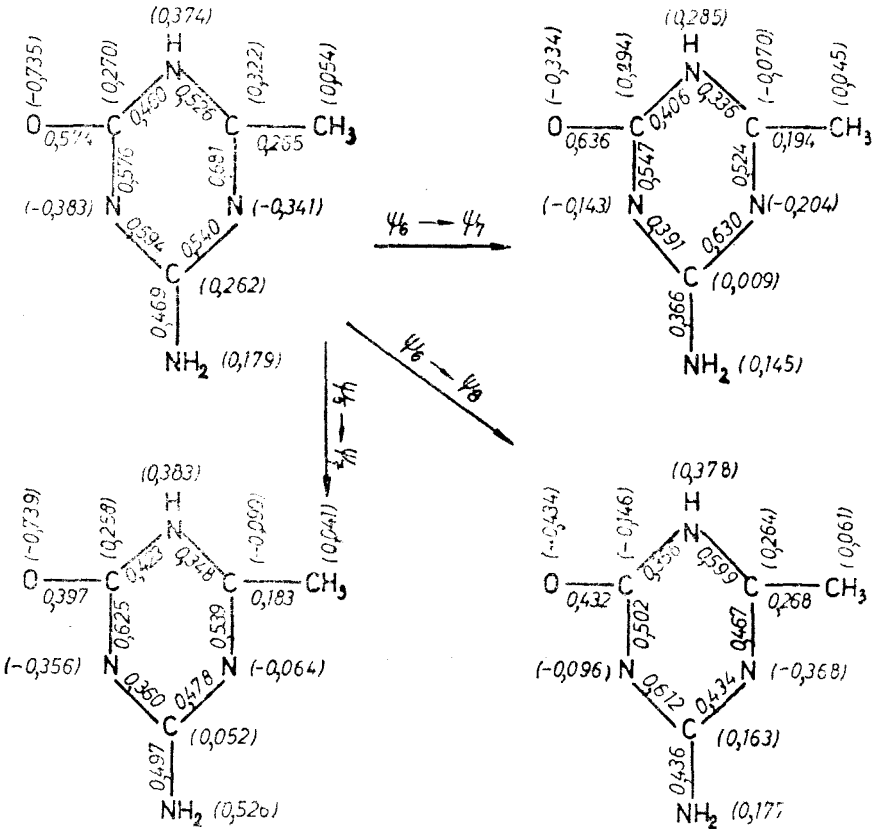
Für das dreiwertige Anion des Dioxims zeigen die gewonnenen Daten (Abb. 6) eine Struktur, die sehr ähnlich der Struktur des neutralen Moleküls ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Ladungen der Atome  $O_7$  und  $N_3$  lagemäßig ausgetauscht sind. Analog dem Anion des Acetoguanids scheint der Anteil der Lactam-Struktur am mesomeren Anion größer zu sein.



A b b. 5. Molekulardiagramm des Dioxim-Kations.



A b b. 6. Molekulardiagramm des dreiwertigen Dioxim-Anions.



A b b. 7. Die Molekulardiagramme des Acetoganids im Grundzustand und in den angeregten Zuständen.

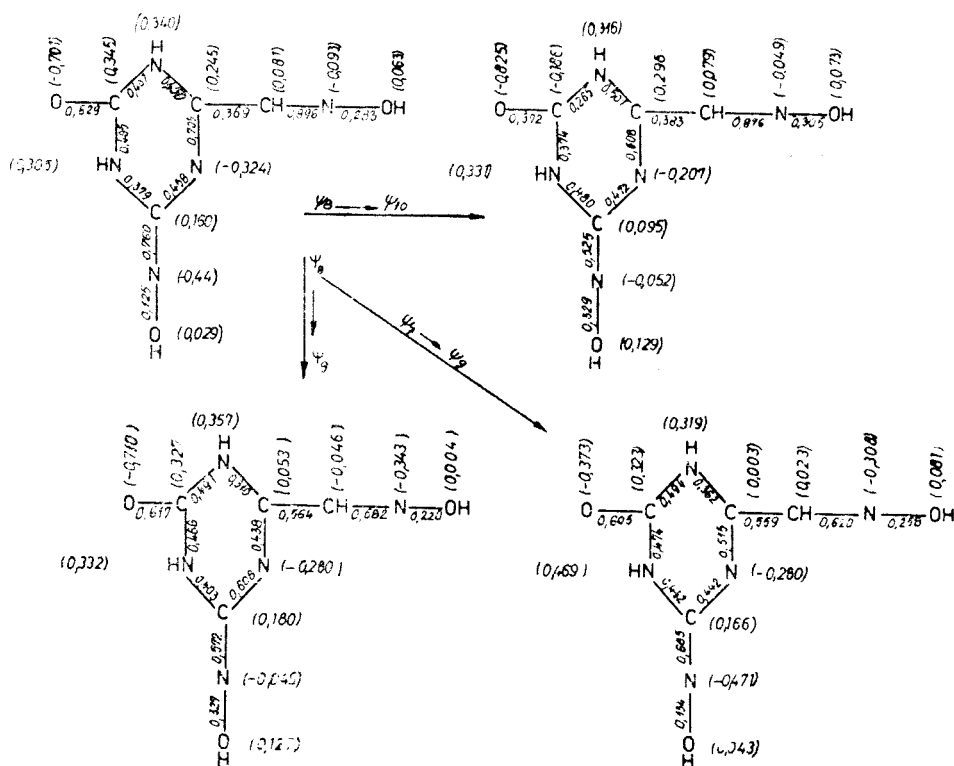


Abb. 8. Die Molekulardiagramme des Dioxims im Grundzustand und in den angeregten Zuständen.

Wir haben das Molekulardiagramm auch für die zwei untersuchten Substanzen (neutrale Spezies) in angeregten Zuständen mit Hilfe der MO-Methode (Hückel) berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildern 7 und 8 wiedergegeben.

Für das Acetoguanid sind die drei Übergangszustände mit einem Ladung-sübergang von der Carbonylgruppe zum Ring ( $\psi_6 \rightarrow \psi_7$  und  $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ ) bzw. von der Aminogruppe zum Ring ( $\psi_5 \rightarrow \psi_8$ ) verbunden.

Im Falle des Dioxims beobachtet man eine Elektronenverschiebung vom Ring zur Formaldoximgruppe im Übergangszustand  $\psi_8 \rightarrow \psi_9$ , von der Carbonylgruppe zur Formaldoximgruppe im Übergangszustand  $\psi_7 \rightarrow \psi_8$  und von der Ketoximgruppe zur Carbonylgruppe im Übergangszustand  $\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$ .

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Molekulardiagramme zufriedenstellend mit Daten aus früheren Arbeiten und mit einigen chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen in Einklang gebracht werden können.

## L I T E R A T U R

1. E. Gavrilă und I. Cădariu, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **22** (1), 41 (1977).
2. E. Gavrilă und I. Cădariu, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **22** (1), 35 (1977).
3. I. Cădariu și E. Gavrilă, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **21**, 34 (1976).
4. I. Cădariu și E. Gavrilă, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **21**, 68 (1976).
5. E. Gavrilă und I. Cădariu, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1899 (1974).

## TRIAZINE (LV)

*Diagramele moleculare și proprietățile fizico-chimice ale unor derivați triazinici obținute prin metoda HMO*

## (R e z u m a t)

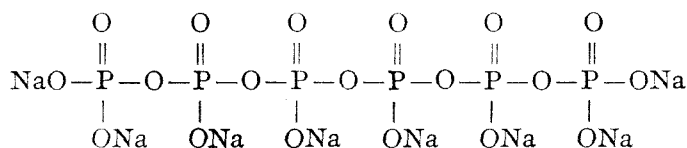
S-au calculat diagramele moleculare pentru doi derivați triazinici (speciile neutre, cationice și anionice) corelându-se datele cu unele proprietăți fizice și chimice ale acestora. La excitarea moleculelor, se pune în evidență un transfer de sarcină între diversele grupări substituente și ciclul triazinic.

## SINTEZA UNOR NOI HEXAPOLIFOSFAȚI METALICI ȘI COMPLECȘI

C. STANISAV și ANGHELINA LAZAROV

Hexapolifosfații fiind mai puțin studiați pînă în prezent, ne-am oprit pentru început asupra unor sinteze de hexapolifosfați.

În toate sintezele efectuate s-a plecat de la hexapolifosfatul de sodiu  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$ , care are o structură liniară:



În acidul corespunzător sării de hexapolifosfat de sodiu fiecare atom de fosfor are cîte o grupare  $-\text{OH}$  corespunzătoare unui acid tare, iar cei doi atomi de fosfor terminali au și cîte o grupare  $-\text{OH}$  ce corespunde unui acid slab, fapt dovedit prin titrarea acidului hexapolifosforic  $-\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$  — potențio-metric [1,2] sau în prezență de indicatori [3] cu  $\text{NaOH}$ .

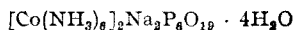
*Sinteza hexapolifosfatului de hexamincobalt (III).* Se dizolvă în apă, separat, 10 g  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$  și 10 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  (prepararea  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  s-a efectuat după metoda [4]). Turnînd soluția de complex peste soluția de  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$  se obține un precipitat galben-portocaliu.

Pentru stabilirea rapoartelor de combinare și a formulei noului complex s-a efectuat analiza elementară (tabelul 1).

Tabel 1

Nr. crt.	Componenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	cobalt	12,62	12,68
2	amoniac	21,60	21,93
3	sodiu	5,02	4,91
4	fosfor	20,73	20,00
5	apa	7,66	7,74

Din aceste date conchidem că substanța sintetizată are formula:



Este interesantă comportarea termică a complexului sintetizat. Dacă se încălzește  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  la o temperatură cuprinsă între 250 — 350°C se obține o nouă substanță de culoare albastră solubilă în apă la cald, înregistrîndu-se o pierdere în greutate de 26,44% (pierdere calculată = 26,04%). Prin încălzire în continuare la peste 500°C substanța pierde tot amoniacul și trece în final într-un compus roșu-violet, greu solubil în apă, acizi minerali și chiar în apă regală. În acest caz se mai înregistrează o pierdere în greutate de 3,95%, pierdere în greutate totală fiind de 30,39% (pierdere de greutate totală calculată = 29,67%).

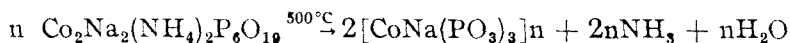
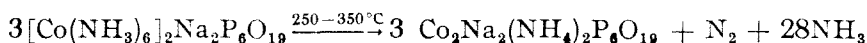
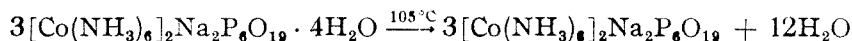
Pentru a stabili formula substanței albastre s-a făcut analiza elementară a acesteia (tabelul 2).

Tabel 2

Nr. crt.	Compenenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	cobalt	17,24	17,10
2	amoniac	5,14	5,21
3	sodiu	7,05	6,95
4	fosfor	27,12	26,95

Substanța albastră are formula:  $\text{Co}_2\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3\text{P}_6\text{O}_{19}$  și este un hexapolifosfat triplu de cobalt (II), sodiu și amoniu. Compusului violet, insolubil, nu i-am putut efectua analiza, dar pe baza pierderii în greutate cu 30,39% presupunem că este un polifosfat macromolecular de cobalt (II) și sodiu.

Cunoscând formulele celor trei substanțe, putem scrie ecuațiile reacțiilor ce au loc la diferite temperaturii:



*Sinteza hexapolifosfatului de diacvotetrammincobalt (III).* Sinteza s-a efectuat plecând de la  $\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{19}$  și un exces de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$  dizolvați în apă. Prin amestecarea soluțiilor se obține un precipitat de culoare roșie. Rezultatele analizei elementare a precipitatului roșu sînt trecute în tabelul 3.

Tabel 3

Nr. crt.	Compenenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	cobalt	14,20	13,63
2	fosfor	22,42	19,20
3	aoa	8,09	7,70

Din aceste date concludem că substanța sintetizată are formula:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

În mod analog, plecând de la  $\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{19}$  și un exces de perclorat de acvopentammincobalt (III), s-a sintetizat hexapolifosfatul de acvopentammincobalt (III):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2\text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

În continuarea studiului nostru am sintetizat combinații prin reacția dintre  $\text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{19}$  și azotat de hexaacvocrom (III) la rece în rapoartele inițiale  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 : \text{Na}_3\text{P}_6\text{O}_{19}$  1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. În toate aceste cazuri la început s-au obținut substanțe viscoase, de culoare verde, care prin ședere în etanol sau acetonă cristalizează. Rezultatele analizei elementare a compuşilor obținuți sînt trecute în tabelele 4,5,6.



Tabel 4

Nr. crt.	Compoenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	crom	11,11	10,75
2	sodiu	4,89	4,77
3	fosfor	19,59	19,29
4	apă	11,68	11,21

Formula complexului este :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \text{Na}_2\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tabel 5

Nr. crt.	Compoenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	crom	13,08	13,07
2	fosfor	18,00	17,52
3	apă	13,88	13,58

Formula complexului este :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{P}_6\text{O}_{19})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Tabel 6

Nr. crt.	Compoenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	crom	13,59	13,07
2	fosfor	18,48	17,52
3	apă	13,90	13,58

Formula complexului este :  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_3(\text{P}_6\text{O}_{19})_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ .

*Sinteza hexapolifosfatului de pentaaminclorocobalt (III).* Se dizolvă în apă, separat în două pahare,  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$  și  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , apoi se toarnă excesul de soluție de complex peste  $\text{Na}_8\text{P}_6\text{O}_{19}$ . Se obține un precipitat de culoare roșie. Rezultatele analizei elementare a complexului obținut sînt trecute în tabelul 7.

Tabel 7

Nr. crt.	Compoenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	cobalt	17,30	18,43
2	fosfor	14,80	14,53
3	apa	5,44	5,62

Din aceste date conchidem că formula complexului sintetizat este :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_4 \text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

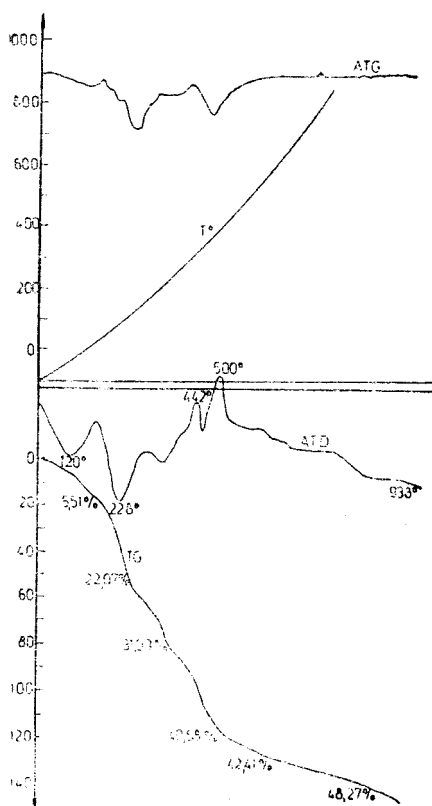


Fig. 1. Termodiagrama complexului  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_4\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

două soluții ( $\text{BaCl}_2$  fiind în mic exces), rezultă un precipitat alb. Rezultatele analizei elementare a complexului sintetizat sint trecute în tabelul 8.

Acest complex a fost studiat și în fază solidă prin metoda termogravimetrică și termodiferențială. Înregistrarea termogramei și termodiferențialei au fost realizate cu un derivatograf PaulikErdely tip OD-102, pînă la temperatura de 950°C.

Din figura 1 remarcăm pe curba TG începutul procesului de deshidratare la 70°C și desfășurarea sa ulterioară în patru etape:

I. Între 70–170°C are loc eliminarea a patru molecule de apă obținându-se complexul anhidru  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ . Pierderea în greutate obținută este de 5,51%, cea calculată fiind 5,62%.

II. Între 170–270°C are loc un proces de dezaminare în care din cele 20 de molecule  $\text{NH}_3$  se elimină 12. Pierderea în greutate găsită este de 16,56, iar cea calculată 15,95%.

III. Între 270–370°C se continuă procesul de dezaminare început în etapa a II-a. Pierderea celor 8 molecule de  $\text{NH}_3$  corespunde unei scăderi în greutate de 10,02%, pierderea calculată fiind de 10,63%.

IV. Între 370–490°C are loc declorurarea complexului, înregistrându-se o pierdere în greutate de 8,59%, pierderea calculată fiind de 7,83%.

După cele 4 etape, se obține hexapolifosfatul de cobalt (II).

Pe curba diferențială (ADT) se evidențiază două efecte endotermice și două efecte exotermice. Primul efect endotermic la 220°C corespunde primei etape de dezaminare. Efectul endotermic cu maximul la 340°C marchează a doua etapă la dezaminare. Cele patru etape decurg cu viteze diferite, fapt ilustrat de curba ATG. Efectele exotermice de la 442°C și 500°C indică unele transformări ale ionului hexapolifosforic care trece, fie în alte forme ale rețelelor cristaline, fie în alți polifosfați.

Sinteza hexapolifosfatului de bariu. Se dizolvă în apă, separat,  $\text{Na}_3\text{P}_4\text{O}_{19}$  și  $\text{BaCl}_2$ . Amestecând cele două soluții ( $\text{BaCl}_2$  fiind în mic exces), rezultă un precipitat alb. Rezultatele analizei elementare

Tabel 8

Nr. crt.	Componenți dozați	Găsit %	Calculat %
1	fosfor	16,76	16,49
2	bariu	46,18	47,69
3	apă	7,81	7,97

Din datele analizei atribuim formula complexului:  $\text{Ba}_4\text{P}_6\text{O}_{19} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Din rezultatele analizei complexilor sintetizați se remarcă o diferență în ceea ce privește numărul ionilor de sodiu substituiți din  $\text{Na}_3\text{P}_4\text{O}_{19}$  și anume: în cazul combinațiilor în care avem cationi complecși în starea de oxidare 3+ nu se substituie toți cei opt atomi de sodiu (exceptînd complexul  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_3$

( $P_6O_{19}$ )<sub>3</sub> · 24 H<sub>2</sub>O), spre deosebire de cazul în care cationul complex are starea de oxidare 2<sup>+</sup> cînd toți opt atomii de sodiu se substituie.

S-au obținut nouă substanțe noi care au dovedit octobazicitatea acidului hexapolifosforic.

(Intral în redacție la 12 februarie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

1. J. R. Van Wazer și K. A. Holst, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4123 (1953).
2. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Interscience Publ. New York, 1959.
3. C. Stanisav, *Teză de disertație*, 1964, pag. 38.
4. N. G. Kliucinikov, *Manual de sinteză anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1955, p. 343.

#### SYNTHESIS OF SOME NEW METALLIC AND COMPLEX HEXAPOLYPHOSPHATES

##### (S u m m a r y)

Some new metallic and complex hexapolyphosphates were prepared by the reaction of sodium hexapolyphosphate and water soluble metal salts or complexes. Elemental analysis established the composition of the hexapolyphosphates synthesized and the basicity 8 of the hexapolyphosphoric acid, in agreement with the results obtained by titration of  $H_8P_6O_{19}$  with sodium hydroxide.

The DTG and DTA investigation of the compound  $[Co(NH_3)_5Cl]_4 P_6O_{19} \cdot 4 H_2O$  established that the loss of ammonia occurs in two steps, the final product being a cobalt (II) polyphosphate.

## CONDUCTOMETRIC TITRATIONS IN A.C. WITH AMALGAMATED SILVER ELECTRODES

CSABA MUZSNAY

It is generally known, that the electrolytic conductivity is determined most exactly with „platinized” Pt electrodes [1–3], nevertheless this electrodes are sometimes replaced in conductometry with different electrode-materials due to the inconveniences causes by the platinum black. Frequently, the substitution of „platinized” Pt electrode was made with bright platinum for the purpose of eliminating the disadvantages related to the existence of porous, active surfaces. For other purposes the measurements need not be very precise, the question is to find a less noble metal than platinum, thus were used e.g. Ni electrodes [4], inoxidizable steel [5] and graphite [6] electrodes, respectively. The diversity of the electrode-materials used in d.c. technique [7] is still more considerable than that pointed out in a.c. technique.

The required exactness of the conductometric titration did not suppose the unconditional use of the platinum black electrodes. On the other hand, the conductometric senzors constructed from less precious material than Pt could be contributed to the larger use of the conductometric determinations in industrial analysis and control.

**Experimental. Conductance cell.** On the basis of the above mentioned considerations it was studied both the behaviour and the possibilities of employment of amalgamated silver electrodes in the a.c. conductometric titrations. Two kinds of dip type Ag electrodes were used, such as biaxial (Fig. 1a) and monoaxial electrodes (Fig. 1b) The value of cell constant (C) was the following:  $C = 0.20 \text{ cm}^{-1}$  for the biaxial electrodes and  $C = 0.40 \text{ cm}^{-1}$  for the monoaxial electrodes. The amalgamated electrodes have quite agreeng characteristics to those presented by the d.c. conductometric titration in the presence of internal depolarizers [8, 9]. The amalgamation of electrodes was made with bidistilled Hg in conformity with the procedure given in the quoted papers.

**Conductivity measurements.** The variation of the solution conductance during the titration was determined either by measuring cell resistance with the help of a Wheatstone bridge using a “magic eye” tube as a detector of the null point, or by measuring potential drop across a standard resistance coupled in series with the cell (On this potentiostatic principle operates e.g. the conductivity-meter „Radelkisz” Type OK 102/1.)

**Recording and evaluation of the titration curves.** The titration curves were recorded either manually — point by point — using both of the above mentioned methods, or automatically, by employing potentiostatic method. The delivery of titrant with a fixed rate was carried out by means of a membrane pump previously presented [9]. The total volume of solution pressed by the pumpe was constant in the period in which the piston did a round (returning time in the initial piston-position: 40 sec). The yield of titrant was adjusted between 1.0–1.7 ml/period and 1.5–2.6 ml/min, respectively being kept at a fixed value during a given titration. In the delivering rate of solution appeared small fluctuation, in such a way that titration curves have a lightly serrated character. These small oscillations did not exert a sensible influence on the exactness of positioning of e.p. In case of the continuous recording, the equivalence volume was determined partly from the delivering rate of the titrant, partly from the running time of recorder before the e.p. (from the start of adding of titrant up to the e.p.). It was made repeatedly a direct correlation between the volume of solution delivered by the pumpe and the distance made from the paper of recorder before the e.p. is being reached.

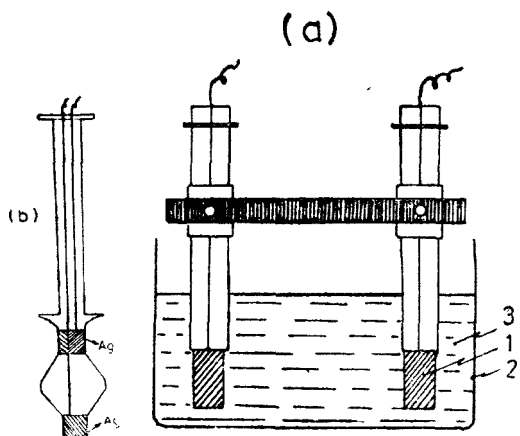


Fig. 1. Conductance cell with two cylindrical electrodes. a) biaxial electrode, 1. electrodes, 2 cell, 3. solution to be titrated. b) monoaxial electrode.

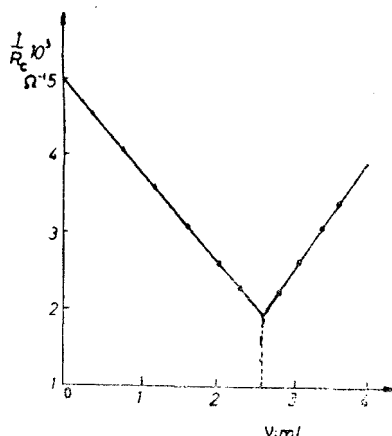


Fig. 2. Titration of 250 ml  $10^{-2}$  n sulphuric acid — point by point — with 1 n sodium hydroxide ( $f = 0.949$ )

**Results — Titration curves.** Some typical conductometric titrations — such as acidimetric, precipitometric, complexometric — was carried out. The most frequently used titration cell is shown in Fig. 1a.

*Acidimetric titrations.* The shape of the titration curves does not differ from those obtained with the platinized Pt electrodes. Within the range of accepted experimental errors the e.p. coincides with those obtained by classical (noninstrumental) methods too. Titration of a strong acid with a strong base is represented in Fig. 2, while Fig. 3a and Fig. 3b show the curves correspon-

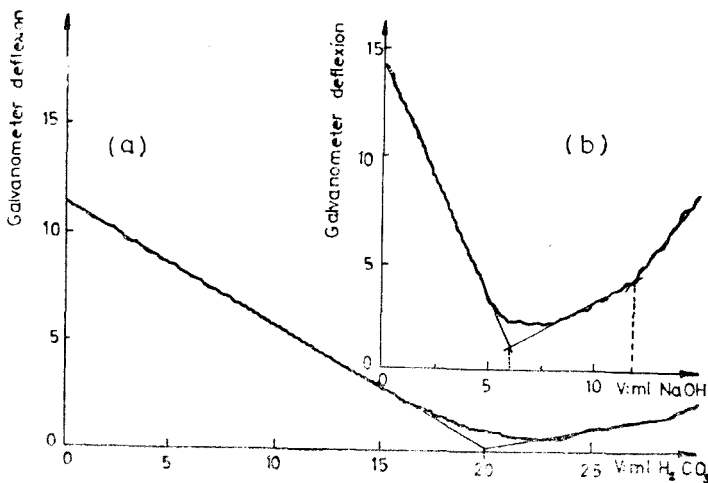


Fig. 3. Automatic recorded acidimetric titration curves: a) 10 ml 0.1 n barium hydroxide in 300 ml solution titrated with  $5 \cdot 10^{-2}$  n acid carbonic. b) titration of a mixture of  $2.5 \cdot 10^{-3}$  n hydrochloric acid +  $2.5 \cdot 10^{-3}$  n acetic acid with 0.1 n sodium hydroxide.

ding to the titration of a strong base with a weak acid and the analysis of mixture (strong + weak acid) with a strong base, respectively.

*Precipitating titrations.* These titrations could be divided in two categories: a) either the titrand nor the titrant contain the silver ion ( $\text{Ag}^+$ ) and the mercury species ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ). For the lack of these ions we do not observe any difference with respect to the Pt electrodes neither concerning their function not regarding the shape of obtained curves. Fig. 3b shows a precipitating titration of that kind.

b) If the titrant or the titrand contains species of mercury and (or) silver ions, the electrode function becomes reversible. The presence of these ions effects so the shape of the titration curves as the reactions which take place near the surface of the electrodes.

In this respect, the shape of curve corresponding to the titration of  $\text{Ag}^+$  ion with  $\text{Cl}^-$  ion does not differ from that given in the special literature (Fig. 4a). On the contrary, after each titration the electrodes were covered with a thin calomel layer, which can be removed by easy wiping. The possibility of renewal of electrode surfaces denotes an appreciable advantage. In the case of the precipitation of  $\text{AgI}$  the shape of curves differs from the classical one by appearing of a small minimum near the e.p. On the other hand one does not observe the formation of the adherent layer on the surface of electrodes. In view of the bimetallic electrodes used, these have a very near electrode potential towards the potentials of the pure electrodes (such as the  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  electrode and the  $\text{Hg}/(\text{Hg}_2^{2+} + \text{Hg}^{2+})$  electrode). The exchange current results from the contribution of both types of species. On this account in the titration of  $\text{AgNO}_3$  with  $\text{NaCl}$  precipitates also  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  near the electrodes but remains in solution  $\text{Hg}^{2+}$  ions. In the titrations with  $\text{KJ}$  (Fig. 4b) the following precipitates appear on the surface of electrodes, before the e.p.:  $\text{AgI}$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ . After the e.p. these precipitates are dissolved — especially  $\text{HgI}_2$  and  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  by forming  $\text{HgI}_4^{2+}$

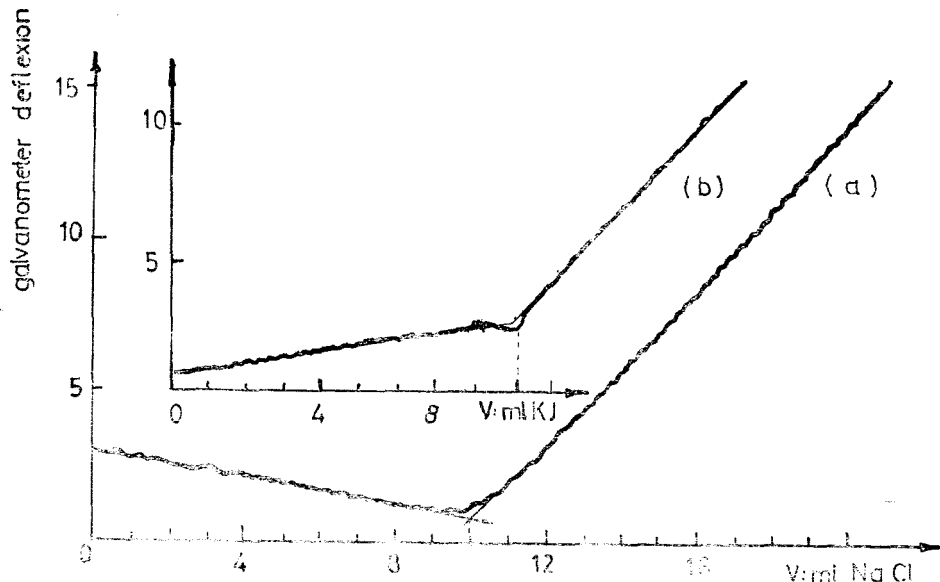


Fig. 4. Automatic recorded precipitating titrations. a) 10 ml  $1.0438 \cdot 10^{-1} \text{ n}$   $\text{AgNO}_3$  in 350 ml  $\text{H}_2\text{O}$  titrated with  $1.0583 \cdot 10^{-1} \text{ n}$   $\text{NaCl}$ . b) 10 ml  $1.0438 \cdot 10^{-1} \text{ n}$   $\text{AgNO}_3$  in 350 ml  $\text{H}_2\text{O}$  titrated with  $1.0656 \cdot 10^{-1} \text{ n}$   $\text{KI}$ .

ions. In e.p. the concentration of electroactive species is suddenly diminished. In like manner it decreases the exchange current and it increases correspondingly, the degree of polarization of cell and there appears a small minimum of conductivity. When the titration is done in d.c., this minimum becomes much deeper than that observed in a.c. [9]. The titration curve represented in Fig. 4b constitutes a certain proof with respect to the significant modification of degree of cell polarization in e.p. under the condition of the applying of low a.c. tension (0.2 V) across the cell.

*Complexometric titrations.* The curve corresponding to the titration of mercuric nitrate with NaCl has similar shape to that represented in

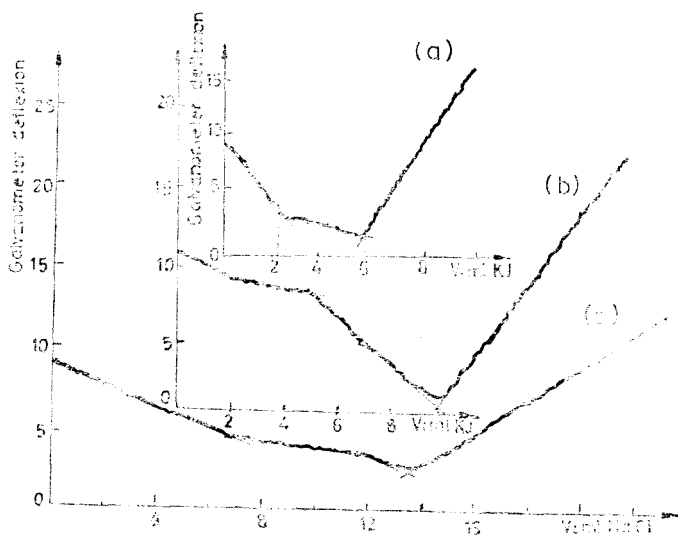


Fig. 5. Automatic recorded precipitating and complex forming titrations. a)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  titrated with KI. b)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$  titrated with KI. c)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$  titrated with NaCl.

Fig. 5c. From the two breaks the first corresponds to the formation of  $\text{HgCl}^+$  complex ion and the second for the slightly ionizing  $\text{HgCl}_2$ . On the surface of the electrodes are formed  $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . The precipitate is easily removed by wiping.

*Titrations based on the successive precipitation and complexation reaction.* In the titration of strongly dissociating mercury salt with KI appears two very distinct and reproducible breaks. It happened the stepwise formation of the following complexes (Fig. 5a):  $\text{HgI}^+$  (first break),  $\text{HgI}_2$  (second break),  $\text{HgI}_3^-$ ,  $\text{HgI}_4^{2-}$ . After the titration, an adherent  $\text{AgI}$  layer remains on the surface of the amalgamated electrodes. The sum of  $\text{Ag(I)} + \text{Hg(II)}$  was also titrated with  $\text{Cl}^-$  or  $\text{I}^-$  (e.g. Fig. 5b and 5c). It is not possible the selective determination of the components from graphs because the formation of mixed metal-haloid complexes.

**Conclusions.** The use of amalgamated silver electrode in a.c. conductometry offers the following advantages with respect to the platinated Pt electrodes: 1. More reduced contamination by absorption, and more reduced poisoning of the proposed electrodes, 2. More reduced sensitivity towards the mechanical shocks and towards the touches, which also makes possible the continuous and instantaneous recording of conductance by using the electrodes without bell protection; 3. The easy renewing possibility of the electrode surfaces by means of washing, wiping and amalgamation or by complete substitution of sensor; a lower price than the platinum electrodes; 4. The possibility of the use in other electrochemical methods, such as in d.c. conductometry [8,9], in potentiometric titration [10] and in polarography [11].

Some disadvantage of the Ag(Hg) electrodes towards the platinated Pt electrodes are the following: 1. Less noble and less indifferent character of the proposed electrodes; 2. Reduced chemical stability towards the very corrosive substances; 3. An easy modification of the cell constant (C) due to the repeated amalgamations and the modification with time of degree of amalgamation. This fact is significant only in some absolute determination method of conductivity but it is of no importance in titrations.

The minimal polarization as well as the maximal reversibility of electrodes are assured in the presence of the Ag and Hg species.

(Received February 13, 1976)

#### REFERENCES

1. F. Kohlrausch and L. Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Verlag Teubner, Leipzig, 1916.
2. F. Oehme, *Angewandte Konduktometrie*, Verlag Hüthig, Heidelberg, 1961.
3. G. Kortüm and E. W. Zahn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 1228—(1970).
4. H. Chang and G. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1071 (1952).
5. L. C. Radu, Paper presented at the Engineering-Scientific Session. Third Section. *Accionări electrice, automatizări și calcul electronic*, București, 1970.
6. E. Oehme, *Chem. Techn.*, **9**, 292 (1957).
7. Cs. Muzsnay and L. Kékedy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 21 (1961).
8. L. Kékedy, Cs. Muzsnay and L. Lukács — *to be published*.
9. L. Kékedy, Cs. Muzsnay and M. Szabó, *Euroanalysis II, Second European Conference on Analytical Chemistry*, 1975, 292.
10. W. Clark, *J. Chem. Soc. (London)*, **1926**, 749.
11. F. Oehme, *Chem. Techn.*, **7**, 270 (1955).

#### TITRĂRI CONDUCTOMETRICE ÎN CURENT ALTERNATIV CU ELECTROZI DE ARGINT AMALGAMAT

(Rezumat)

S-a studiat comportarea senzorului conductometric de Ag(Hg) în titrări conductometrice obișnuite și cu înregistrare automată. Majoritatea curbelor de titrare acido-bazice, de precipitare și de complexare, au aluri identice cu cele obținute prin intermediul electrozilor de Pt platinată. În titrările prin formare de precipitate avantajul electrozilor de Ag(Hg) este evident. În prezența speciilor de argint sau de mercur curentul de schimb se mărește prin participarea activă a ambelor specii, gradul de polarizare a celulei scade, ceea ce determină ca uneori în p.e. alura curbelor de titrare să difere de a celor clasice.



## COROZIUNEA OȚELULUI ÎN MEDIU DE HIDROGEN SULFURAT, LA TEMPERATURA ORDINARĂ

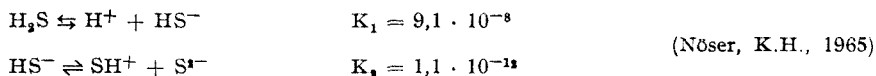
L. ONICIU și MARIA ILIEȘ

1. **Introducere.** Comportarea la coroziune a oțelului în mediu de hidrogen sulfurat este mai puțin studiată de literatura de specialitate. Ramura industrială care cercetează acțiunea corosivă a  $H_2S$  asupra oțelurilor, este industria petrolieră, unde corodarea și fisurarea materialelor reprezintă o problemă serioasă pentru întreaga industrie a rafinăriiilor. De aceea, se apreciază oportunitatea unui astfel de studiu, în scopul stabilirii duratei de funcționare a instalațiilor, precum și a perioadelor de revizie și în vederea luării unor măsuri pentru combaterea coroziunii.

În prezenta lucrare se expun rezultatele obținute la studierea comportării la coroziune a unor sorturi de oțel, în soluție apoasă cu conținut variabil de hidrogen sulfurat, la temperatura ordinară și în condiții statice.

La baza determinărilor procesului de coroziune a stat metoda electrochimică de măsurare a potențialelor electrozilor polarizați cu o sursă exterioară de curent.

2. **Rezultate experimentale. Discuții.** Primele încercări în studiul polarizării probelor luate spre cercetare au fost efectuate în soluții apoase de hidrogen sulfurat, de concentrații cuprinse între 0,2–0,8 g/l. Avind însă în vedere faptul că hidrogenul sulfurat este un acid foarte slab, care se disociază în mică măsură, după relațiile:



soluțiile aveau o slabă conductibilitate și polarizarea probelor nu s-a putut efectua.

În această situație, s-a ales un electrolit cu o bună conductibilitate și anume, clorura de potasiu, de concentrație 0,5 N, în care s-a introdus, prin barbotare, hidrogen sulfurat, care apoi s-a dozat, obținându-se soluțiile ale căror concentrații sînt cuprinse în tabelul I.

Tabel 1

Concentrația soluțiilor corosive

Soluția	Concentrația	
	KCl (normalitate)	$H_2S$ g/l
Nr. 1	0,5	—
Nr. 2	0,5	0,90
Nr. 3	0,5	1,50
Nr. 4	0,5	2,20

Oțelurile studiate, precum și compoziția lor chimică, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 2

## Compoziția chimică a oțelurilor

Oțel-tip	19 Mn 5	W 4571	W 4505
Compoziție (%)			
Carbon	0,105	0,10	0,05
Siliciu	0,570	1,00	1,00
Mangan	1,200	2,00	2,00
Sulf	0,019	—	—
Fosfor	0,017	—	—
Crom	0,090	16,50—18,50	16,50—18,50
Molibden	—	2,50	2,00—2,50
Nichel	—	10,50—13,50	19,00—21,11
Cupru	—	—	1,80—2,20
Titan	—	minim 5% din C	—
Niobiu + Titan	—	—	minim 8% din C

În vederea efectuării măsurătorilor de polarizare s-au confecționat probe din oțelul respectiv, de dimensiunile:  $20 \times 10 \times 1$  mm, care, după o prealabilă pregătire, s-au supus procesului de polarizare în soluțiile prezentate în tabelul 1. S-a lucrat la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ), la presiunea atmosferică și în condiții statice.

Rezultatele obținute sînt prezentate sub formă de diagrame, potențial —  $\lg i$ , pentru fiecare din soluțiile specificate. Aspectul acestora, pentru soluția de KCl 0,5N, fără conținut de hidrogen ulfurat, rezultă din fig. 1.

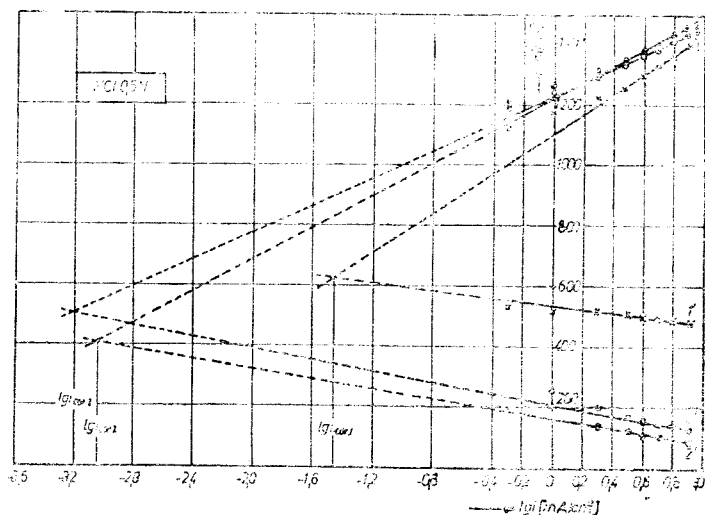


Fig. 1. Diagramele, potențial —  $\lg i$  trasate pentru soluția de KCl 0,5 N. 1.1'. OL 19 Mn 5; 2.2'. OL W 4571; 3.3'. OL W 4505.

Evident, și în soluția de clorură de potasiu are loc procesul de coroziune, cu formae de rugină.

Formarea ruginii a fost remarcată în special la suprafața oțelului 19 Mn 5, care s-a dovedit a fi cel mai puternic corodat în condițiile experimentale, în comparație cu celelalte sorturi studiate.

Diagramele caracteristice soluțiilor cu conținut de hidrogen sulfurat sint prezentate în fig. 2, 3 și 4.

Din analiza acestor diagrame rezultă că prezența hidrogenului sulfurat favorizează procesul de coroziune care se intensifică în funcție de concentrația acestuia. De asemenea, se constată că cele mai ridicate valori ale curenților de coroziune corespund oțelului 19 Mn 5, pentru care, la un conținut de 2,20 g/l  $H_2S$ , se ajunge la 4,80 mA/cm<sup>2</sup>.

Pe baza rezultatelor obținute, se stabilește că acest oțel este nerezistent la coroziune, în condițiile arătate, comparativ cu OL W 4571 și în special cu OL W 4505, pentru care, în situații similare, valoarea curentului de coroziune ajunge abia la 0,70 mA/cm<sup>2</sup>.

Această comportare rezultă și din fig. 5, în care apare evidentă diferența între valorile indicilor de coroziune pentru cele trei sorturi de oțel.

Faptul că pentru oțelul 19 Mn 5 s-a înregistrat cea mai pronunțată coroziune, se datorează compoziției sale chimice; acest oțel nu conține elemente de aliere, cum ar fi: Cr, Ni, Mo, care să mărească rezistența la coroziune și nici elemente stabilizatoare (Ti, Nb, Ta).

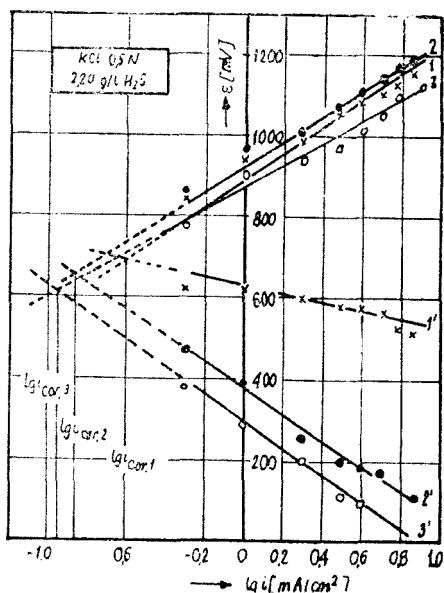


Fig. 2. Diagramele, potențial -  $lg i$  trasate pentru soluția de KCl 0,5 N + 0,90 g/l  $H_2S$ . 1.1'. OL 19 Mn 5; 2.2'. OL W 4571; 3.3'. OL W 4505.

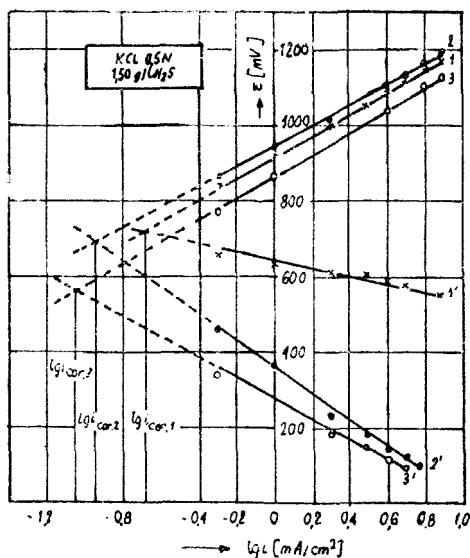


Fig. 3. Diagramele, potențial -  $lg i$  trasate pentru soluția de KCl 0,5 N + 1,50 g/l  $H_2S$ . 1.1'. OL 19 Mn 5; 2.2'. OL W 4571; 3.3'. OL W 4505.

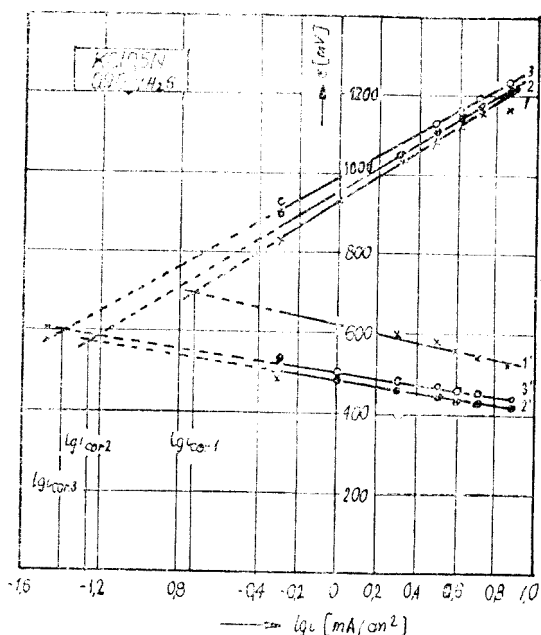


Fig. 4. Diagrammele, potențial -  $\lg i$  trasate pentru soluția de KCl 0,5 N + 2,20 g/l  $H_2S$ . 1.1'. OL 19 Mn 5; 2.2'. OL W 4571; 3.3'. OL W 4505.

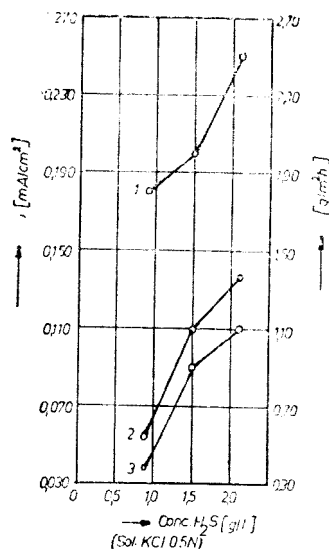
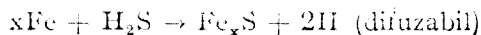


Fig. 5. Influența concentrației hidrogenului sulfurat asupra vitezei de coroziune. 1. OL 19 Mn 5; 2. OL W 4571; 3. OL W 4505.

Prezența cromului în oțel favorizează formarea unui strat de acoperire pasiv la suprafața metalului, lucru confirmat de literatura de specialitate pentru sorturile de oțel având compoziție similară cu OL W 4571 și OL W 4505 [1]. Pasivarea realizată pe suprafața oțelului și rolul specific al cromului au constituit obiectul multor cercetări, care au condus la formularea unor teorii. Astfel, Uhling [2] presupune că are loc formarea la suprafața oțelului a unei pelicule adsorbite, din ionii inhibitori, ceea ce ar permite oxidarea ionilor de fier bivalent. Pe de altă parte, Hoar și Evans, [3,4] admit fixarea și menținerea unei pelicule protectoare, constituită din cromat de fier și din oxizi micști de fier și de crom în contact intim cu metalul. Fără a exista un consens, ambele teorii sînt, în esență, de acord că prezența cromului întîrzie reacțiile anodice și catodice ale coroziunii.

La toate tipurile de oțel studiate s-a constatat creșterea vitezei de coroziune în funcție de concentrația hidrogenului sulfurat, proces datorat formării hidrogenului difuzabil la suprafața metalului, conform reacției:



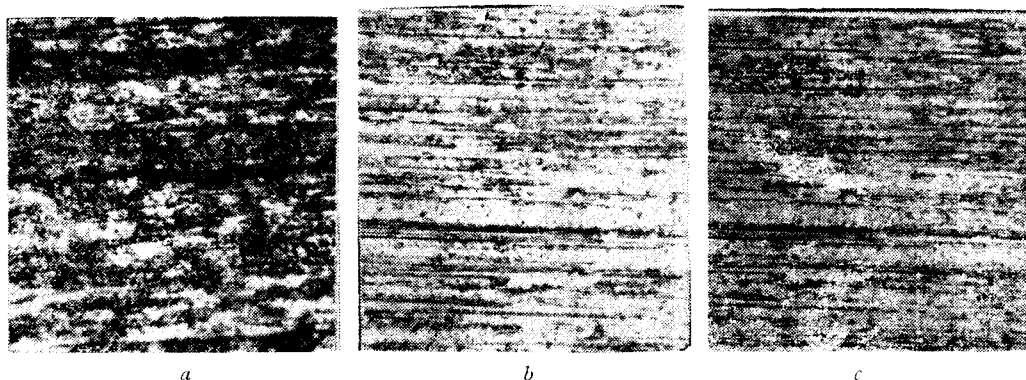


Fig. 6 a, b, c. Aspectul probelor după corodare.

Prezența hidrogenului favorizează procesul catodic de fixare a electronilor proveniți din reacția anodică și, prin aceasta, întreține coroziunea.

De asemenea, studiile efectuate în această direcție [5,6] au stabilit că prezența hidrogenului este principala cauză a coroziunii, prin fisurare, a oțelului, indiferent de condițiile de apariție a acestuia în metal (în timpul turnării sau topirii, metalului, în timpul tratamentelor în atmosfere reducătoare, sub acțiunea mediilor care conțin hidrogen etc...).

Rezultatele obținute prin măsurători electrochimice au fost confirmate de analiza microscopică a probelor, prin care s-a pus în evidență aspectul suprafeței acestora după coroziune în condițiile amintite.

Se vor prezenta doar microfotografiile obținute după expunerea probei, timp de 3 ore, în soluția cu conținutul maxim în hidrogen sulfurat și anume 2,20 g/l.

Suprafața oțelului 19 Mn 5 apare acoperită cu un strat de sulfură de fier, repartizat uniform, dar neaderent și cu un înalt grad de porozitate (fig. 6 a). În acest caz, difuzia agentului corosiv spre suprafața probei este facilitată, ceea ce duce, în continuare, la întreținerea procesului de coroziune.

Pentru sorturile de oțel W 4571 și W 4505, apreciate prin metode electrochimice ca fiind cele mai rezistente la coroziune în hidrogen sulfurat, analiza microscopică stabilește același lucru (fig. b și c). La suprafața acestora, sulfura de fier apare în strat fin și aderenț, iar prezența porilor nu este semnalată.

Procesul se desfășoară însă foarte lent și nu prezintă pericol decât în cazul în care are loc în mod necontrolat pe o perioadă îndelungată de timp.

În concluzie, se apreciază că aceste două sorturi de oțel se pot utiliza în diferite instalații industriale care funcționează în regimul de corodare specificat, deoarece prezintă o rezistență apreciabilă la coroziune.

(Intrat în redacție la 6 aprilie 1976)

## BIBLIOGRAFIE

1. L. Becker și L. Herzog, *Corrosion*, **15**,(3), 117 (1967).
2. H. H. Uhling, *J. Electro. Soc.*, **97**, 215 (1950).
3. T. P. Hoar și U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3432.
4. U. R. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1020.
5. V. M. Popa, *Petrol și gaze*, **25**(2), 99 (1974).
6. M. Smialowski, *Hydrogen in Steel*, Pergamon Press, London, 1972, p. 50.

LA CORROSION DE L'ACIER DANS UN MILIEU D'HYDROGÈNE SULFURÉ, À  
TEMPÉRATURE ORDINAIRE

(R é s u m é)

Dans l'article on expose les résultats obtenus à la suite des études électrochimiques et microscopiques sur trois sortes d'aciers soumis à la corrosion dans des milieux aqueux contenant du hydrogène sulfuré à température ordinaire et dans des conditions statiques.

Les recherches entreprises permettent d'en formuler des conclusions concernant les domaines d'utilisation de ces aciers dans les installations industrielles.

## N-HETEROCYCLIC DERIVATIVES (I)

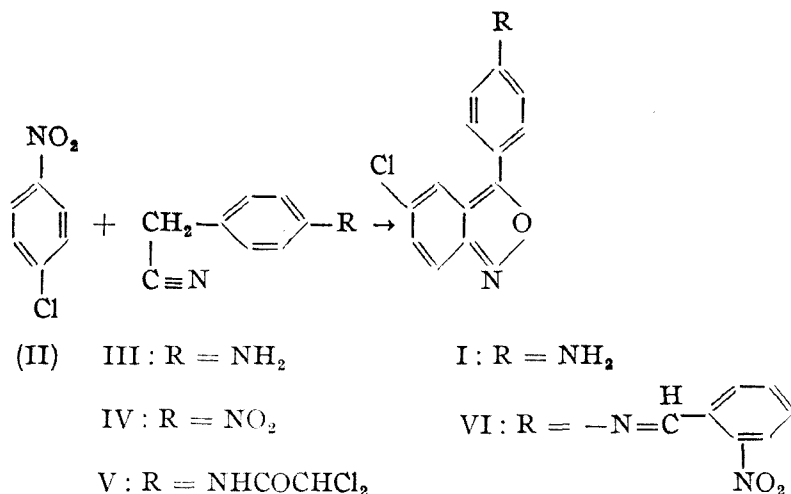
A new way for the synthesis of 5-chloro-3-(4'-amino) phenyl-anthranyl

CECILIA ANGHEL, ANA MIHON and KLAUS LIENERT

3-Aryl-anthranyls show interest in the syntheses of some compounds of pharmaceutical intermediates [1,2].

The previous known methods dealing with the synthesis of 5-chloro-3-(4'-amino)-phenyl-anthranyl (I) [3,4,5] use as starting material o-nitrobenzaldehyde, a compound difficult to obtain. Moreover these methods are laborious and give low yields.

This paper reports the results obtained in the attempts to prepare the 5-chloro-3-(4'-amino)-phenyl-anthranyl (I) from p-nitrochlorobenzene (II) and p-aminobenzylcyanide (III) using the R.B. Davis and L.C. Pizzini general method [2].



Because of the difficulties encountered in the isolation of (III) from the crude product obtained by the reduction of IV by means of the known method [6], we tried, a new reduction way using hydrazine hydrate and Ni(from formiate). The yields are low (27.0%).

The reaction of p-nitrochlorobenzene (II) with p-aminobenzylcyanide (III) in methanolic KOH solution — (the conditions of Dawis-Pizzini method) — do not yield the heterocyclic compound I.

The failure of the condensation was supposed to be due to the presence of the amino group. Indeed in the strong basic medium the reaction involves the carbanion formation at the level of the methylene group of p-aminobenzyl-

caynide (III), which in this case is unfavoured by the donor effect of the amino group. To prove this assumption we tried to diminish this effect by the acylation of the amino group with dichloroacetyl chloride possessing a strong (—I) effect.

The reaction of *p*-(dichloroacetamido)-benzylcyanide (V) with *p*-nitrochlorobenzene (II) in methanolic KOH solution gives a reaction product which after boiling with ethanol and concentrated HCl afforded 5-chloro-3-(4'-amino)-phenyl-anthranyl (II). The mixed melting point with an authentic sample [5] shows no depression. The IR spectra of the two products are identical.

The compound presents in ethanolic solution a green fluorescence and it is irritant.

By treating (I) with *o*-nitrobenzaldehyde, 5-chloro-3-(4'-*o*-nitro-benzilidene-amino)-phenyl-anthranyl (VI) was obtained, which was identical to a product prepared by us in another manner [5].

The above data confirm the explanation assumed by us for the failure of the expected reaction between (II) and (III).

**Experimental.** *p*-Amino-benzylcyanide (III). 5.0 g *p*-nitrobenzylcyanide were thoroughly mixed with Ni from formiate. The mixture was suspended in 50 ml EtOH and 2 ml hydrazine hydrate were added. After stirring for 15 min. the mixture was gently heated (40°). In case the H<sub>2</sub> development slowed, additional NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (6 ml) was added. After 1–2 hours the mixture was refluxed for 8 hours. 0.1 g charcoal were added and the solution was filtered. The filtrate was concentrated under vacuum (15 mm/170–180°). A viscous liquid, with characteristic smell was obtained. It crystallized after 2–3 days (m.p. 43–46°C). Yield 1.1 g (27.0%).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (132.0) Calcd. N% 21.21 Found N% 20.83.

*p*-Dichloroacetamido-benzylcyanide (V). 4.0 *p*-Amino-benzylcyanide (III) were suspended in 20 ml 10% NaOH. 4.5 g dichloroacetyl-chloride were gradually added, the solid product filtered and thorough washed with water. The product was crystallized twice from MeOH, giving 4.2 g (52.2%) pale yellow crystals with m.p.: 147–148°C.

C<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>8</sub>O (242.9) Calcd. N% 11.53 Found N% 11.45.

5-Chloro-3-(4'-amino)-phenyl-anthranyl (I). 4.0 g (V) were treated with 30 ml MeOH and the suspension added to a methanolic KOH solution (60 g KOH were heated with 10 ml H<sub>2</sub>O and 120 ml MeOH were added). The mixture was then cooled to 0°. A solution of 4.6 g *p*-nitrochlorobenzene in 40 ml MeOH was dropwise added under continuous stirring and then stirred for 6 hours, the temperature being maintained between 0–7°C. Afterwards the mixture was allowed for a few hours at room temperature poured on water and filtered. The brick red precipitate (2.8 g) was boiled in 50 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, and the hot suspension was filtered, giving 1.0 g product. This was then boiled for an hour, with a mixture of conc. HCl/EtOH (6:4). The precipitate was suspended in water and neutralized with NH<sub>3</sub>. After crystallization from EtOH 0.3 g product (I) was obtained (m.p. 194–197°C). Crystallization from benzene (b.p. 120°) yielded a compound with m.p. 203°C. IR: 828, 1184, 1508, 1605, 3223 and 3338 cm<sup>-1</sup>, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O (244.5) Calcd. N% 11.45 Found N% 11.09.

5-Chloro-3-(4'-*o*-nitrobenzilidene)-phenyl-anthranyl (VI) 0.1 g (I) were suspended in 10 ml EtOH 96% 0.2 g *o*-nitro-benzaldehyde were added and the mixture refluxed for 1/2 hours. The precipitate thus obtained was filtered, crystallized from C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOH (1:3). M.p. 218° (identical with that of an authentic sample, lit. [7]).

(Received April 19, 1976)



## REFERENCES

1. A. Hetzheim, H. Haack and H. Beyer, Z. Chem., **1966**, 218.
2. R. B. Davis and L.C. Pizzini, J. Org. Chem., **25**, 1884 (1960).
3. I. Tănăsescu and M. Suci, Bull. Soc. chim. France, **51**, 1357 (1932).
4. S. Secăreanu and A. Silber, Bull. Soc. chim. France, (5) **3**, 1777 (1936)
5. I. Tănăsescu, C. Anghel and A. Popescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **8** (2), 141 (1963).
6. R. Pschorr, O. Wolfes and W. Bucov, Ber. ditsch. Chem. Ges., **33**, 170 (1900).
7. I. Tănăsescu, C. Anghel and P. Popescu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Chem., **9** (1) 89 (1964).

## DERIVAȚI DIN CLASA HETEROCICLURILOR (I)

*O nouă cale de obținere a 3-(4'-amino)fenil-5-clor-antranilului*

(Rezumat)

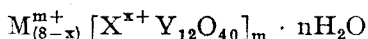
Se dă o nouă metodă de preparare a p-aminocianurii de benzil (IV) care se transformă în p-(dicloracetamido-cianura de benzil (V) (compus nou) în scopul obținerii 3-(4'-amino)-fenil-5-clorantranilului (I).

Obținerea pe o cale nouă a 3-(4'-amino)-fenil-5-clorantranilului (I) [3, 4, 5] include, în același timp, extinderea reacției Davis-Pizzini [2].

## SCHIMBUL IONIC AL UNOR HETEROPOLIWOLFRAMAȚI ORGANICI FAȚĂ DE URANIU ȘI PRODUSII SĂI DE FISIUNE CU APLICAȚII LA SEPARAREA LOR

GH. MARCU și LETIȚIA GHIZDAVU

Heteropolicombinațiile 1:12 sînt o clasă de substanțe intens investigată în ultimii ani [1], de formula:



unde X este unul din elementele P, As, Si etc; Y = Mo, W, V iar M = H<sup>+</sup>, cation<sup>m+</sup>. Datorită structurii lor speciale formată dintr-o rețea cristalină rigidă în care unități structurale [X<sup>x+</sup>Y<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(8-x)-</sup> se repetă identic, între ele fiind situați cationii M<sup>m+</sup>, și datorită solubilității lor reduse în apă și acizi, heteropolisărurile prezintă proprietatea de schimb cationic. Astfel, aceste combinații funcționează ca schimbători de ioni anorganici cu selectivitate și capacitate de schimb foarte ridicată față de metalele alcaline, produșii de fisiune și alte sisteme de cationi [2-10].

În lucrările noastre anterioare [11-13] am studiat în special schimbul ionic al sărurilor acidului 12-wolframosilicic, folosind ca tehnică de lucru cromatografia pe hîrtie impregnată. Scopul prezentei lucrări este acela de a extinde studiile asupra 12-wolframosilicațiilor de 2-picolină și oxină și a 12-wolframosilicațiilor de piridină și 2-picolină ca schimbători de ioni față de: <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup>, <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup> și Zr<sup>4+</sup> și a elabora o metodă de separare a acestor ioni. S-a ales acest sistem deoarece, la recuperarea cesiului din deșeurile de fisiune, elementele UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> jenează separarea sa în stare pură.

**Partea experimentală.** Benzile cromatografice impregnate cu heteropoliwolframați organici au fost obținute prin precipitarea directă a heteropolisărurilor pe hîrtie, precipitate fine și aderente la hîrtie. În acest scop benzile de hîrtie Whatman Nr. 5 de dimensiuni 20 × 1,5 cm au fost inițial introduse într-o soluție 0,1 M de acid 12-wolframosilicic, H<sub>4</sub>[SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] respectiv acid 12-wolframosilicic, H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] și uscate la temperatura camerei. Apoi, acestea au fost introduse într-o soluție clorhidrică de 10% piridină, respectiv 10% 2-picolină sau soluție acetică de 5% ortooxichinoleină, avînd loc precipitarea heteropoliwolframatului organic pe hîrtie. După uscare, fișile de hîrtie astfel tratate au fost spălate cu apă acidulată cu acid clorhidric, respectiv acid acetic, pentru a îndepărta excesul de bază organică.

**Dezvoltarea cromatogramelor.** Soluțiile sărurilor metalice de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> și eluenții s-au preparat prin cîntărire, plecînd de la reactivi pentru analiză. Soluțiile marcate de <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>, <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> și <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup> s-au preparat prin diluție izotopică. În toate cazurile, soluțiile (1-2 μl) au fost aplicate la start cu o micropipetă la aproximativ 2 cm de la capătul hîrtiei. A fost folosită tehnica de cromatografie ascendentă, lucrîndu-se în vase închise. Durata de dezvoltare pentru un spațiu mediu de migrare de 16 cm este de 50 minute. Ca eluenți s-au folosit soluții de: azotat de amoniu 0,1 M; 1 M acid azotic 0,1 M; 1 M și amestecul (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1M + HNO<sub>3</sub> 0,1 M)/1.

**Identificarea ionilor metalici** s-a făcut radiometric prin măsurarea activității de-a lungul benzilor uscate din 3 în 3 mm cu un contor Geiger-Müller în cazul <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>, <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup> și <sup>60</sup>Co<sup>2+</sup> precum și chimic prin reacții de culoare în cazul UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup> și Zr<sup>4+</sup>, după cum urmează:

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>: culoare brună cu K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Ru<sup>3+</sup>: culoare neagră cu Na<sub>2</sub>S 5%

Zr<sup>4+</sup>: culoare roșie cu Alizarina S

**Rezultate și discuții.** Valorile  $R_F$  obținute în urma studierii comportării cromatografice a cationilor:  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  pe hîrtie impregnată cu heteropoliwolframați organici sînt trecute în tabelele 1 și 2. Migrarea ionilor este determinată de o serie de factori, ca: raza cationului care se schimbă, tăria legăturii pe care o poate realiza acesta cu heteropoli-anionul, natura și pH-ul eluantului și heteropolisarea folosită ca schimbător.

Tabel 1

**Valorile  $R_F$  în funcție de natura și concentrația eluantului la eromatografia pe hîrtie impregnată cu dodecawolframosilicați organici**

Eluant	12-wolframosilicat de picolină					
	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ru <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M	0,02	0,73	0,76	0,72	0,02	0,03
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M	0,05	0,78	0,80	0,74	0,05	0,04
HNO <sub>3</sub> 0,1 M	0,04	0,85	0,63	0,70	0,03	0,24
HNO <sub>3</sub> 1 M	0,05	0,90	0,67	0,76	0,18	0,55
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M						
HNO <sub>3</sub> 0,1 M	0,07	0,94	0,80	0,74	0,16	0,24
	12-wolframosilicat de oxină					
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M	0,03	0,70	0,62	0,37	0,03	0,05
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1 M	0,08	0,74	0,65	0,45	0,05	0,07
HNO <sub>3</sub> 0,1 M	0,05	0,67	0,58	0,51	0,13	0,16
HNO <sub>3</sub> 1 M	0,08	0,78	0,60	0,72	0,30	0,28
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M						
HNO <sub>3</sub> 1 M	0,08	0,75	0,65	0,54	0,13	0,16

În toate sistemele investigate, ionul Cs<sup>+</sup> rămîne la start, fapt ce dovedește că acesta prezintă un schimb ionic ridicat cu heteropolisărurile organice. Prin intrarea sa în rețea se formează heteropolisărurile de cesiu, foarte stabile, el neputînd fi eluat cu HNO<sub>3</sub> respectiv NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Ionii de Ru<sup>3+</sup> și Zr<sup>4+</sup> sînt de asemenea identificați la start în sistemele de eluție cu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ceea ce arată la fel un schimb ionic puternic. Utilizarea acidului azotic ca eluant determină modificarea valorilor  $R_F$  pentru acești cationi, în funcție de concentrația ionilor H<sup>+</sup>.

Prin electroforeză pe hîrtie impregnată cu heteropoliwolframații organici studiați, în electrolit HNO<sub>3</sub> 0,1 M respectiv 1M, s-au obținut valori (+) ale migrării Ru<sup>3+</sup> și Zr<sup>4+</sup>. În acest caz se formează complexe de tip anionic care sînt responsabili de obținerea valorilor  $R_F$  mai ridicate.

Tabel 2

Valorile  $R_F$  în funcție de natura și concentrația eluantului la cromatografia pe hîrtie impregnată cu dodecawolframofosfați organici

Eluant	12-2olframofosfat de piridină					
	$^{137}\text{Cs}^+$	$^{90}\text{Sr}^{2+}$	$^{60}\text{Co}^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{Ru}^{3+}$	$\text{Zr}^{4+}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 0,1 M	0,07	0,77	0,75	0,74	0,01	0,07
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1 M	0,04	0,92	0,79	0,76	0,05	0,09
$\text{HNO}_3$ 0,1 M	0,01	0,82	0,62	0,71	0,07	0,24
$\text{HNO}_3$ 1 M	0,03	0,86	0,66	0,73	0,16	0,52
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1 M + $\text{HNO}_3$ 0,1 M	0,05	0,93	0,84	0,76	0,17	0,28

12-wolframofosfat de 2-picolină						
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 0,1 M	0,05	0,75	0,77	0,75	0,04	0,08
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1 M	0,07	0,97	0,82	0,78	0,07	0,11
$\text{HNO}_3$ 0,1 M	0,03	0,87	0,65	0,72	0,18	0,38
$\text{HNO}_3$ 1 M	0,10	0,90	0,69	0,77	0,19	0,57
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1 M + $\text{HNO}_3$ 0,1 M	0,07	0,97	0,84	0,78	0,18	0,38

Ionii  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{UO}_2^{2+}$  prezintă  $R_F$ -uri de valoare medie către mare, ceea ce dovedește că aceștia prezintă o comportare cromatografică asemănătoare.

Pentru un același eluent mobilitatea variază în funcție de natura suportului cromatografic. Dacă comparăm schimbul 12-wolftamosilicațiilor și 12-wolframofosfaților care au același cation organic, picolină, se observă că schimbul 12-wolframofosfatului de picolină este mai mare, dar nu cu mult decît al 12-wolframofosfatului de picolină. În cazul 12-wolframofosfaților (tabelul 2) o dată cu creșterea volumului cationului organic capacitatea de schimb scade. Aceasta se datorează faptului că cationii mari organici, ca picolina, blochează cavitățile prezente în structura cristalină a sării, deranjînd mișcarea liberă a cationului și implicit schimbul ionic. Obținerea unor  $R_F$ -uri mult diferite în cazul 12-wolframofosfatului de oxină pentru cationii studiați ar putea fi datorată unor scurte interacțiuni între ionii metalici și oxină.

Comparativ cu hîrtia Whatman nr. 5 neimpregnată, unde  $R_F$ -urile pentru acești cationi sînt apropiate între ele și de valoarea 0,98, în eluenții folosiți de noi, rezultatele obținute pe hîrtie impregnată cu aceste heteropolisăruri indică posibilitatea separării lor prin schimb cu acestea. Separările optime obținute sînt redade în fig. 1.

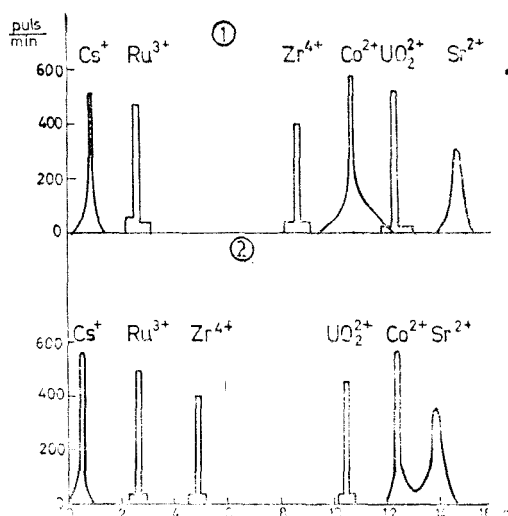


Fig. 1. Separarea  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$  pe hirtie Whatman Nr. 5 impregnată cu: 1-12 wolframossilicat de picolină și eluție cu  $\text{HNO}_3$  1 M și 2-12-wolframofosfat de piridină și eluție cu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M +  $\text{HNO}_3$  0,1 M.

**Concluzii.** Heteropoliwolframații organici studiați prezintă proprietăți avantajoase de schimb ionic, fapt verificat prin urmărirea comportării cromatografice a:  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ , și  $\text{Zr}^{4+}$ .

Pe baza rezultatelor obținute s-a elaborat o metodă simplă de separare a acestor cationi, metodă care poate fi aplicată la separarea produșilor de fisiune, la purificarea cesiului sau verificarea purității sale.

(Intrat în redacție la 20 aprilie 1976)

#### BIBLIOGRAFIE

1. L. P. Kazanskii, E. A. Torcenkova și V. I. Spitsin, *Uspekhi Chim.* **7**, 1138 (1974).
2. G. Alberti și G. Grassini, *J. Chromatog.* **4**, 423 (1960).
3. J. van R. Smit, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 227 (1965).
4. M. Lesigang, *Mikrochim. Acta*, **1964**, 34.
5. M. Lesigang și P. Hecht, *Mikrochim. Acta*, **1964**, 508.
6. G. Alberti, *J. Chromatog.* **31**, 358 (1965).
7. J. van R. Smit, W. Robb și J. J. Jacobs, *Nucleonics*, **17**, 117 (1959).
8. H. Schroeder, *J. Chromatog.*, **6**, 361 (1961).
9. J. van R. Smit, *Chem. Ind. (London)*, **49**, 2018 (1964).
10. T. V. Healy, *Radiochim. Acta*, **3**, 106 (1964).
11. G. h. Marcu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **12**(2), 140 (1967).
12. G. h. Marcu și L. Ghizdavu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **14** (1), 39 (1969).
13. G. h. Marcu și L. Ghizdavu, *Lucrările celei de a II-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică IUPAC*, vol. IV. p. 85 (1971).

## L'ÉCHANGE IONIQUE DES HÉTÉROPOLYTUNGSTATES ENVERS L'URANIUM ET SES PRODUITS DE FISSION AVEC APPLICATION À LEUR SÉPARATION

(R é s u m é)

Par la méthode de la chromatographie sur papier imprégné on a étudié par comparaison le comportement d'échange ionique des sels de pyridine, 2-picoline et oxine des acides 12-tungstosilylique et 12-tungstophosphorique envers les ions :  $^{137}\text{Cs}^+$ ,  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{60}\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  și  $\text{Zr}^{4+}$ . En se basant sur ces études, on a élaboré une nouvelle méthode de séparation de ces cations avec plusieurs systèmes d'éluants.

ÜBER  $\alpha$ -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XLV)\*  
 Papier- und dünn-schichtchromatographische Untersuchungen einiger Kobalt  
 (III) — und chrom (III) — amin — komplexe

CSABA VÁRHELYI, ATTILA SOÓ und GYÖNGYI KISS GÁLFALVI

In früheren Arbeiten [1—3] haben wir die relativen Mobilitäten ( $R_F$ ) einer Reihe von verschiedenen Kobalt (III)-Komplexen mit Amin-, bzw. Dioximinliganden unter Anwendung von Methanol-n-Butanol- wässriger HCl- Lösung, Methanol-Aceton-Mischungen als Laufmittel, auf papier- und dünn-schichtchromatographischem Wege bestimmt. Es wurden einige empirische Regelmäßigkeiten in der Änderung der  $R_F$  — Werte in Funktion der Zusammensetzung und der geometrischer Konfiguration der Komplexe bzw. der Natur des Laufmittels beobachtet.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir in vorliegender Arbeit Kobalt(III) — und Chrom (III) — komplexe von verschiedenen Typen, wie Monoacido-pentamine  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}(\text{Amin})]^{2+}$ , Diacido-tetramine  $([\text{M}(\text{Amin})_4\text{XY}]^+)$  und Tetraacido-diamine (Reineckesalzanaloga:  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]^-$ , bis-Dioximinokobaltiate:  $[\text{Co}(\text{diox.H})_2\text{XY}]^-$ ) mit den obenerwähnten Forschungsmethoden aufgearbeitet. Es wurden die relativen Mobilitäten in Methanol-n-Butanol-wässr. Salzsäurelösungen bestimmt und mit früheren chromatographischen Daten verglichen.

Tabelle 1

Papierchromatographische  $R_F$ -Werte einiger Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{X}_2]\cdot\text{Y}$

No.	Formel	Laufmittel				Konz. g.10 <sup>-2</sup> / 100 ml
		A	B	C	D	
1	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Cl}$	0,66	0,61	0,60	0,54	4,30
2	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Cl}$	0,63	0,60	0,58	0,50	„
3	trans- $[\text{Co}(\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\cdot\text{Cl}$	0,71	0,62	0,57	0,59	4,16
4	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{NO}_3$	0,62	0,54	0,55	0,22	4,48
5	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{NO}_3$	0,61	0,50	0,51	0,18	4,50
6	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{NO}_3$	0,68	0,67	0,54	0,54	4,50
7	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{NO}_3$	0,62	0,61	0,52	0,48	4,56
8	cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\cdot\text{Br}$	0,64	0,54	0,59	0,53	4,24
9	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\cdot\text{Br}$	0,62	0,49	0,57	0,49	4,20
10	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\cdot\text{Cl}$	0,67	0,65	0,60	0,48	4,20
11	cis- $[\text{Co}(\text{o-fen})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{Br}$	0,71	0,65	0,49	0,42	4,16
12	cis- $[\text{Co}(\text{dip})_2(\text{NO}_2)_2]\cdot\text{Br}$	0,73	0,71	0,50	0,44	4,18

Laufmittel: „A“ : Methanol-n-Butanol-0,1 N HCl (6:1:3)

„B“ : Methanol-n-Butanol-0,1 N HCl (7:1:2)

„C“ : Methanol-n-Butanol-0,1 N HCl (7:2:1)

„D“ : Methanol-n-Butanol-0,1 N HCl (8:1:1)

\* XLIV. Mitt. Cs. Várhelyi, M. Somay, I. Kozma, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 19, (2) 66 (1974).

Tabelle 2

Einfluss der Acidität auf die papierchromatographischen  $R_F$ -Werte der Komplexe des Typs  $[M(en)_2X_2] \cdot Y$ 

Nº.	Formel	HCl-Konz. im Laufmittel			
		0,1 N	0,2 N	0,5 N	1 N
1	cis- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$	0,66	0,79	0,85	0,87
2	trans- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$	0,64	0,74	0,82	0,84
3	cis- $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$	0,63	0,73	0,83	0,85
4	cis- $[Co(en)_2(NCS)_2]NO_3$	0,62	0,77	0,86	0,92
5	trans- $[Co(en)_2(NCS)_2]NO_3$	0,61	0,76	0,83	0,90
6	cis- $[Cr(en)_2(NCS)_2]NO_3$	0,60	0,74	0,84	0,86
7	cis- $[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$	0,68	0,77	0,80	0,85
8	trans- $[Co(en)_2(NO_2)_2]NO_3$	0,62	0,72	0,78	0,82

Laufmittel: Methanol- n-Buthanol- wässr. HCl (6:1:3)  
Konz.  $4,5 \cdot 10^{-2}$  g/100 ml

Tabelle 3

Papier- und dünn-schichtchromatographische  $R_F$ -Werte einiger Komplexe des Typs  $[Co(en)_2X(Amin)]Y_2$ 

Nº.	Formel	Laufmittel						Konz. $g \cdot 10^{-2}/$ 100 ml
		A	A*	B	C	D	D*	
1	$[Co(en)_2Br(Benzylamin)](NO_3)_2$	0,68	—	0,49	0,49	0,67	—	4,56
2	$[Co(en)_2Cl(Benzylamin)](NO_3)_2$	0,76	—	0,58	0,55	0,68	—	4,24
3	$[Co(en)_2Br(m\text{-Xylidin})](NO_3)_2$	0,69	0,41	0,59	0,36	0,47	0,28	4,30
4	$[Co(en)_2Cl(m\text{-Xylidin})](NO_3)_2$	0,72	0,49	0,66	0,40	0,48	0,36	4,20
5	$[Co(en)_2Br(m\text{-Toluidin})](NO_3)_2$	0,70	0,44	0,45	0,40	0,60	0,28	4,28
6	$[Co(en)_2Cl(Anilin)](NO_3)_2$	0,73	—	0,62	0,49	0,54	—	4,24

\* Dünn-schichtchromatographische  $R_F$ -Werte

Tabelle 4

Papier- und dünn-schichtchromatographische  $R_F$ -Werte einiger Reineckesalz-analoga

Nº.	Formel	Laufmittel						Konz. $g \cdot 10^{-2}/$ 100 ml
		A	A*	B	C	D	D*	
1	$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$	0,63	0,58	0,49	0,39	0,36	0,29	4,40
2	$NH_4[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]$	0,70	0,60	0,42	0,41	0,30	0,26	4,16
3	$NH_4[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$	0,73	0,54	0,39	0,39	0,38	0,30	4,20
4	$NH_4[Cr(NCS)_4(Pyridin)_2]$	0,65	0,57	0,40	0,34	0,31	0,28	4,20
5	p-Toluid.H $[Cr(NCS)_2(p\text{-Toluid.})_2]$	0,62	0,56	0,50	0,45	0,38	0,28	4,10
6	p-Anisid.H $[Cr(NCS)_2(p\text{-Anisid.})_2]$	0,76	0,53	0,40	0,38	0,32	0,30	4,30

\* Dünn-schichtchromatographische  $R_F$ -Werte



Tabelle 5

Papierchromatographische  $R_F$ -Werte einiger Dioximino-Komplexe des Typs  $H[Co(diox.H)XY]$ 

Formel	Laufmittel		Formel	Laufmittel	
	A	C		A	C
$H[Co(DH)_2Cl_2]$	0,75	0,48	$H[Co(DH)_2(N_3)Cl]$	0,58	0,50
$H[Co(DH)_2J_2]$	0,70	0,42	$H[Co(DH)_2(N_3)J]$	0,56	0,38
$H[Co(DH)_2(N_3)_2]$	0,57	0,44	$H[Co(DH)_2(N_3)(NCS)_2]$	0,52	0,34
$H[Co(Propox.H)_2Cl_2]$	0,69	0,44	$H[Co(DH)_2(N_3)(NCS)_2]$	0,42	0,32
$H[Co(Propox.H)_2J_2]$	0,68	0,39	$H[Co(DH)_2(CN)Cl]$	0,74	0,57
$H[Co(Dip.H)_2Cl_2]$	0,68	0,63	$H[Co(DH)_2(CN)Br]$	0,70	0,55
$H[Co(Dip.H)_2J_2]$	0,65	0,50	$H[Co(DH)_2(CN)J]$	0,69	0,53
$H[Co(Dip.H)_2(N_3)_2]$	0,66	0,54	$[Co(DH)_2(Py)_2] \cdot$		
$H[Co(DH)_2(NO_2)Cl]$	0,69	0,46	$[Co(DH)_2(N_3)Cl]$	0,58	0,57
$H[Co(DH)_2(NO_2)Br]$	0,58	0,44	$[Co(DH)_2(Py)_2] \cdot$		
$H[Co(DH)_2(NO_2)J]$	0,50	0,41	$[Co(DH)_2(N_3)Br]$	0,57	0,56
			$[Co(DH)_2(Py)_2] \cdot$		
			$[Co(DH)_2(N_3)J]$	0,56	0,54

Konz. der Komplexsäuren:  $4,2-4,4 \cdot 10^{-2}$  g/100 ml.

**Experimenteller Teil.** A) *Papierchromatographische Untersuchungen*

Die Komplexverbindungen wurden in Methanol, bzw. im Wasser gelöst. Volumen der untersuchenden Lösung: 0,02 ml. Laufmittel: Methanol, n-Butanol und wässrige Salzsäurelösung in verschiedenen Volumverhältnissen. Versuchstemperatur: 20 °C. Papiersorte: „Scheicher und Schüll Nr. 2043/b“. Die  $R_F$ -Werte wurden nach dem aufsteigenden Verfahren bestimmt. Da die Komplexverbindungen stark gefärbte Substanzen sind, wurden zur Entwicklung der Flecke keine Reagenzien verwendet.

B) *Dünnschichtchromatographische Untersuchungen.* Die Herstellung der Silikagelschichten wurde aus einer homogenen Suspension von gereinigtem Kieselgel, Gips und Wasser nach der von Balogh angegebenen Methode durchgeführt. (Silikagel G.). Die Ausführung der Versuche ist in unseren früheren Arbeit [1] angegeben.

*Darstellung der untersuchten Verbindungen.* Die  $[Co(en)_2X_2]Y$  und  $[Co(en)_2X(Amin)]Y_2$  Komplexe wurden aus trans- $[Co(en)_2Cl_2]Cl$  und  $[Co(en)_2Br_2]Br$  durch eine Reihe von Substitutionsreaktionen erhalten [5, 6]. Die verschiedenen Chrom(III)-Derivate wurden aus  $[Cr(en)_3X_3]$  durch teilweise Desaminierung [7], bzw. aus  $K_3[Cr(NCS)_6]$  durch Substitutionsreaktionen ohne Verwendung von Lösungsmitteln erhalten. [8]. Die monobasischen Komplexsäuren des Typs  $H[Co(diox \cdot H)_2XY]$  ( $X = Y$ ,  $X \neq Y$ ) diox.  $H_2 =$  Dimethylglyoxim, Propox  $\cdot H_2 =$  Methylisopropylidioxim, Dip  $\cdot H_2 =$  Benzylidioxim) wurden in unseren früheren Arbeiten charakterisiert [9, 10].

**Schlussfolgerungen.** 1. Es wurden die relativen Mobilitäten ( $R_F$ -Werte) von 5 Komplextypen in verschiedenen Methanol-n-Butanol-wässr. HCl - Mischungen (Volumverhältnissen) „A“: 6:1:3, „B“: 7:1:2, „C“: 7:2:1, „D“: 8:1:1 als Laufmittel auf papier- und dünnschichtchromatographischem („A“ und „D“) Wege untersucht.

2. Es wurde allgemein beobachtet, dass die  $R_F$ -Werte mit der Verminderung des Wassergehaltes des Laufmittels abnehmen. Die grössten  $R_F$ -Werte wurden bei Anwendung von Laufmittel „A“ beobachtet.

3. Die auf papierchromatographischem Wege erhaltenen  $R_F$  und  $\Delta R_F$ -Werte sind grösser, als diejenigen die aus dünnschichtchromatographischen Messungen hervorgehen.

4. Die  $R_F$ -Werte der monobasischen Komplexsäuren des Typs  $H[Co(Diox \cdot H)_2X_2]$  mit identischen X - einzähnigen Liganden und mit verschiedenen Dioximen fallen in folgenden Reihen:

Laufmittel „A”:  $DH_2 > Propox.H_2 > Diph.H_2$

Laufmittel „C”:  $Diph.H_2 > DH_2 > Propox.H_2$

5. Die  $R_F$  — Werte der Dimethylglyoximin-chelate des Typs: Kation.  $[Co(DH)_2XY]$  ändern sich in folgenden Reihen:

Laufmittel „A”:  $XY: Cl, NCS > Cl_2 > Cl, CN > Cl(NO_2) > Cl(N_3)$

Laufmittel „A”:  $XY: J_2 > J, CN > J(N_3) > J(NO_2)$

Laufmittel „C”:  $XY: Cl, CN > Cl, NCS > Cl, (N_3) > Cl_2 > Cl(NO_2)$

Laufmittel „C”:  $XY: J, CN > J_2 > J(NO_2) > J(N_3)$

Diese Reihenfolgen sind von der Natur und Zusammensetzung des Laufmittels stark beeinflusst. Die  $R_F$  — Werte nehmen in allen verwendeten Laufmitteln in der Reihe  $X, Cl > X, Br > XJ$  ab. (Einfluss des Atomgewichtes des Halogens).

6. Von den isomeren  $[M(en)_2X_2]Y$  — Komplexen haben die cis-Verbindungen einen grösseren  $R_F$  -Wert. Die  $\Delta R_F$  — Werte zwischen cis- und trans-Isomeren erreichen nur 0,05—0,08 bei den beiden chromatographischen Methoden. Die  $R_F$  — Werte nehmen parallel mit der Säurekonzentration zu, die  $\Delta R_F$  — Werte bleiben aber unverändert. Die Chrom(III)-Derivate haben eine kleinere relative Mobilität als die analogen Kobalt(III)-komplexe.

7. Analoge Beobachtungen wurden auch im Falle der  $[Co(en)_2 X(Amin)]^{2+}$  -Komplexe erhalten.

8. Die  $R_F$  — Werte der Tetrathiocyanato-diamin-chromiate nehmen auch mit der Verminderung des Wassergehaltes des Laufmittels ab sowohl bei den papier-, als auch bei den dünn-schicht-chromatographischen Messungen.

Es wurden keine Regelmässigkeiten zwischen der Natur des koordinierten Aminligands, der Zusammensetzung des Laufmittels und der  $R_F$ -Werte der Reineckesatzanaloga gefunden.

(Eingegangen am 3 Mai, 1976)

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

1. A. Soó, Cs. Várhelyi und Á. Sipos, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **13** (1), 57 (1968).
2. A. Soó, Cs. Várhelyi und M. Bartunek, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **17** (2), 23 (1972).
3. A. Soó, Cs. Várhelyi und Gy. Kiss-Gálfalvi, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **18** (2), 47 (1973).
4. Á. Balogh, *Dissertation*, Babeş—Bolyai Universität, Cluj, 1961, S. 101.
5. A. Werner, Liebigs Ann. Chem., **386**, 1 (1912).
6. H. Meisenheimer und E. Kiderlen, Liebigs Ann. Chem., **438**, 217 (1924).
7. P. Pfeiffer, Ber. dtsh. chem. Ges., **37**, 4255 (1907).
8. Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Monatshefte, **98**, 472 (1967).
9. Z. Finta und Cs. Várhelyi, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **83**, 281 (1974).
10. Cs. Várhelyi, Z. Finta, A. Benkő und A. Binder, Monatshefte, **105**, 490 (1974).

#### DESPRE $\alpha$ -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XLV)

Noi date cromatografice pe hîrtie și pe strat subțire asupra unor complecși cobalt (III) — și crom (III) — aminici

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

S-a studiat comportarea cromatografică pe hîrtie și pe strat subțire a unor complecși de cobalt (III) și de crom (III) de tipurile:  $[M(en)_2XY]^+$ ,  $[Co(en)_2X(amină)]^{2+}$ ,  $[Cr(NCS)_4(amină)_2]^-$  respectiv  $[Co(diox.H)_2XY]^-$  (diox.H<sub>2</sub> = dimetilgloximă, benzildioximă sau propoximă), folosind diferite amestecuri de metanol-butanol- HCl diluat, ca eluenți. S-au găsit câteva relații empirice referitoare la valorile  $R_F$ -urilor în funcție de natura liganzilor și de compoziția eluenților.

În cel de al XXII-lea an (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

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

На XXII году издания (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* выходит два раза в год со следующими специальностями :

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

Dans sa XXII-e année (1977) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* paraît semestriellement dans les spécialités :

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



43 870

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin ILEXIM Departamentul Export-Import Presă, P.O. Box 136-137, telex 11226, București, str. 13 Decembrie nr. 3.

**Lei 10**