

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1974

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Acad. prof. ȘT. PASCU

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

COMITETUL DE REDACȚIE: Prof. E. CHIFU, prof. C. LITEANU, prof. GH. MARCU,
prof. L. ONICIU, conf. E. VARGA

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

2

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

CHIMIE — TECHNOLOGIE CHIMICĂ

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — INHALT — CONTENTS — SOMMAIRE

- Facultatea de chimie în fața marilor evenimente ale anului 1974 • Химический факультет перед великими событиями 1974 года • La faculté de chimie devant les grands événements de 1974 3
- E. PERȚE, CONST. GH. MACAROVICI, Combinații complexe cu hidroxiacizi (XX). Privire generală asupra sistemelor Ga(III) și In(III) cu acidul D-gluconic și D-zaharic • Комплексные соединения с гидроксикислотами (XX). Общий взгляд на системы Ga(III) и In(III) с D-глюконовой и D-сахарной кислотами • • • • • 5
- Combinations complexes avec des hydroxyacides (XX). Vue générale sur les systèmes Ga(III) et In(III) aux acides D-gluconique et D-saccharique 5
- GH. MARCU, CS. VÂRHELYI, I. MÜLLER, Neue Chelate des Kobalts (III) mit schiffischen Basen des Diamino-bis-acetylacetonat Typs • Noi chelați cobaltici cu baze Schiff de tipul diamino-bisacetylacetonat • Новые кобальтовые хелаты с основаниями Шиффа типа диамино-бис-ацетилацетонат 13
- Acad. R. RIPAN, I. CETEANU, Studiul conductometric și pH-metric asupra sistemelor: molibdat de sodiu — acizi dicarboxilici • Кондуктометрическое и pH-метрическое исследование систем молибдат натрия-дикарбоксильные кислоты • • • • • 19
- Conductometric and pH-metric Study on the Systems: Sodium Molybdate-Dicarboxylic Acid 19
- I. MESTER, F. HODOȘAN, Acid Catalyzed Reactions of Alkyl-Furyl Carbinols • Реакції алкіл-фурил-карбинолов, каталізованні кислотами • • • • • 26
- Reactions of alkyl-furyl-carbinols catalyzed by acids • • • • • 26
- I. PANEA, I. HOPÂRTEAN, M. IONESCU, Acridone (L). Izomerizarea termică și spectral R.M.P. al 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilului • Акридоны (L). Термическая изомеризация и спектр ПМР 6-нитро-3-(3', 4'-диметокси)-фенил-антрапила • Acridone (L). Thermal Isomerization and PMR Spectrum of 6-Nitro-3(3', 4'-Dimetoxi) — Phenylantranil 30
- I. VODNĂR, Hydroperoxidation of Organic Compounds at the Liquid/Gas Interface (VIII). Hydroperoxidation of Cumene in a Metal Apparatus • Hidroperoxidarea substanțelor organice în pelicula de lichid (VIII). Hidroperoxidarea cumenului într-un aparat de oțel inoxidabil • Гидропероксидирование органических веществ в жидкой пленке (VIII). Гидропероксидирование кумола в приборе из нержавеющей стали 36

GH. MARCU, E. VERMEŞAN, Cercetări privind căldura de sublimare și vaporizare a telurului din sistemele Te—Te, Fe—Te, Pb—Te, Cu—Te, Sn—Te, Cu—Sn—Te ● Исследование теплоты сублимации и теплоты парообразования теллура в системах Te—Te, Fe—Te, Pb—Te, Cu—Te, Sn—Te, Cu—Sn—Te ● Studies Concerning the Sublimation and Vaporization Heat of Tellurium in the Te—Te, Fe—Te, Pb—Te, Cu—Te, Sn—Te, Cu—Sn—Te Systems	41
GH. MARCU, I. GHIZDAVU, Studiul Spectrofotometric UV al formării heteropolianionului decawolframodiniobosilicic ● Спектрофотометрическое УФ исследование образования декавольфрамодиниобосилицевого гетерополианиона ● Spectrophotometric UV Study on the Decawolframodiniobosilic Heteroanion Formation	46
Acad. R. RIPAN, M. VÁRHELYI, Kinetics of Aquation of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzyl-amine})]^{2+}$ in Acidic Medium ● Кинетика аквации комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{бензиламин})]^{2+}$ в кислой среде ● Кинетика аквации комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{бензиламин})]^{2+}$ в кислой среде	50
E. SCHMIDT, I. ONICIU, U. HABERPURSCH, Electrooxidarea alcoolilor inferiori (V). Oxidarea alcoolului etilic și n-propilic pe anod de Pd—Cu. ● Электроокисление низших спиртов (V). Окисление этилового и n-пропилового спирта на аноде Pd—Cu ● Electro-oxidation des alcools inferieurs (V). Oxydation des alcools éthylique et n-propylique sur l'anode de Pd—Cu.	55
V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, I. MESTER, Derivatives of Furan (XII). On the Bromination of 2-Furyl (2')-Benzothiazole ● Derivați ai furanului (XII). Despre bromurarea 2-furil (2')-benzotiazolului ● Производные фурана (XII). О bromировании 2-фурила (2')-бензотиазола	61
CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, I. KOZMA, Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XLIV). Neue Sulphito- und Selenitdioximinkomplexe des Kobalts ● Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XLIV). Sulfito- și selenito-complecși noi cobaltici cu α -dioxime ● Об α -диоксимах переходных металлов (XLIV). Новые кобальтовые сульфито- и селенитокомплексы с α -диоксимами	66
I. HAIDUC, M. CURTUI, Thin Layer Chromatography of some Transition Metal Diethylidithiophosphates ● Cromatografia pe strat subțire a dietilditiofosfaților unor elemente tranziționale ● Тонкослойная хроматография диэтилдитиофосфатов некоторых переходных металлов	71
L. ONICIU, S. AGACHI, Modelarea matematică a funcționării în regim staționar a unei pile de combustie metanol-oxigen ● Математическое моделирование функционирования, в стационарном режиме, топливного элемента метанол-кислород ● Mathematical Modelling of Steady State Working of a Methanol-Oxygen Fuel Cell	76
E. CHIFU, I. ALBU, Variation de la tension interfaciale pendant l'extraction liquide-liquide (I). Extraction de quelques acides aliphatiques monocarboxyliques dans le système acetate de butyl-eau ● Variația tensiunii interfaciale în timpul extracției lichid-lichid (I). Extracția unor acizi alifatici monocarboxilici în sistemul acetat de butil-apă ● Изменение межгранного натяжения во время экстрагирования жидкость-жидкость (I). Экстрагирование некоторых монокарбоксильных алифатических кислот в системе бутилацетат-вода.	83
A. CONSTANTINESCU, C. LITEANU, Separarea și identificarea electroforetică a ureei în amestecurile complexe rezultate plasmochimic din eter de petrol, amoniac și vapori de apă ● Отделение и электрофоретическая идентификация мочевины в комплексных смесях, полученных плазмохимически из петролейного эфира, аммиака и водяного пара ● Electrophoresis Separation and Identification of Urea in Complex Mixtures Issued Plasmochimically from Petroleum Ether, Ammonia and Water Vapours	89
Recenzii — Рецензии — Bücherbesprechung — Books — Livres parus	
L. Oniciu, Chimie fizică. Electrochimie (L. KÉKEDY)	92

FACULTATEA DE CHIMIE ÎN FAȚA MARILOR EVENIMENTE ALE ANULUI 1974

Facultatea de chimie întâmpină marile evenimente ale anului 1974 în plin avânt creator, angajată conștient pe drumul modernizării învățămîntului superior și al integrării în activitatea de cercetare și producție.

A 30-a Aniversare a Eliberării Patriei, Congresul al XI-lea al P.C.R. și scurgerea celor aproape două milenii de la atestarea Clujului ca municipiu constituie ocazii de bilanț a activității desfășurate de harnicul colectiv al Facultății de chimie.

Membrii corpului didactic se străduiesc să traducă în fapt indicațiile conducerii superioare de partid, perfecționîndu-și continuu nivelul profesional și cel ideologic, pentru a putea aborda procesul de instruire și educare al studenților la nivelul corespunzător cerințelor actuale.

În prezent, facultatea dispune de 71 cadre didactice, dintre care 3 au calificarea de doctor docent și 53 sînt doctori în chimie.

Tematicile de cercetare cunosc o ancorare din ce în ce mai trainică în economia națională, a cărei deservire constituie unul din obiectivele principale ale planurilor de cercetare. În acest sens este edificator că valoarea contractelor a înregistrat un progres continuu în ultimii ani, depășind în 1974 suma de 5 milioane lei, ceea ce reprezintă mai bine de 70 000 lei pe cercetător. La rezolvarea problemelor de cercetare contractuală participă colective largi, cuprinzînd cadre didactice și cercetători de la mai multe catedre, specialiști din industrie, doctoranzi și studenți.

Încasările provenite din contracte constituie fonduri de dotare cu aparatură, materiale și substanțe necesare unei desfășurări normale a procesului de instruire a studenților și a muncii de cercetare. Tot în direcția autodotării este orientată și activitatea atelierelor școlă care funcționează pe lângă Facultatea de chimie.

Facultatea dispune de laboratoare dotate cu aparatură modernă, care permite continuarea unor linii de cercetare fundamentală devenite tradiționale, cum ar fi studiul complexilor, aplicațiile radioizotopilor la elucidarea unor probleme de chimie anorganică, de cromatografie, de chimia suprafețelor, cinetică electrochimică ș.a., dar în același timp și de cercetare aplicativă, cum sînt cele de electrocataliză, de cataliză eterogenă, elaborarea unor sticle speciale, a unor surse electrochimice de putere, sinteza unor compuși elementorganici noi ș.a.

În cadrul Laboratorului de Cercetări de Chimie Analitică se efectuează și o activitate de microproducție de senzori electrochimici și materiale cromatografice.

Facultatea de chimie întreține relații de colaborare cu peste 30 de unități productive și institute de cercetare din Cluj-Napoca și alte localități din țară. Specialiști ai Institutului de Chimie din Cluj-Napoca sau de la Combinatul de Îngrășăminte Azotoase (CIA) din Tg. Mureș, predau cursuri studenților de la Facultatea de chimie. Pe lângă CIA — Tg. Mureș funcționează și o secție serală de subingineri a facultății, integrată pe platforma combinatului, care pregătește cadre pentru unități ale Ministerului Indu-

striei Chimice. Studenții ai Facultății de chimie efectuează stagii legate de elaborarea unor lucrări științifice, a unor teze de diplomă și doctorat, în uzine sau laboratoare de cercetare și control.

Începând cu anul universitar 1974/1975 la Facultatea de chimie a început să funcționeze și o secție de subingineri în specialitatea Tehnologia Materialelor de Construcție (TMC), având durata de școlarizare de 3 ani. Cu aceasta numărul secțiilor în care se pregătesc specialiști la facultatea noastră a crescut la 4 (Chimie, Fizică-Chimie, subingineri în specialitatea Tehnologie Chimică Anorganică — curs seral, pe lângă CIA — Tg. Mureș și Subingineri TMC).

Prin lărgirea profilului facultății cu secțiile de subingineri, facultatea dobândește noi valențe și noi forțe în procesul de integrare cu producția și cercetarea în care este angajată de câțiva ani încoace.

COMBINAȚII COMPLEXE CU HIDROXIACIZI (XX)*

Privire generală asupra sistemelor Ga(III) și In(III)
cu acidul D-gluconic și D-zaharic.

EUGENIA PERȚE și CONST. GH. MACAROVICI

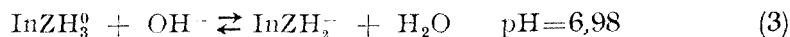
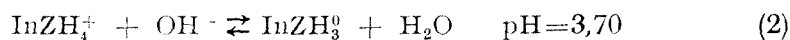
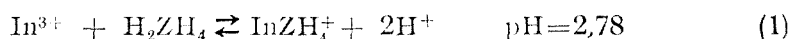
Pornind de la câteva încercări preliminare, care arătasera că acidul D-gluconic interacționează cu ionii de galiu, s-a efectuat un studiu [1—6] potențiomtric, conductometric, extracție și echilibru heterogen și preparativ asupra sistemelor: Ga(III)—HG₄, In(III)—HG₄, Ga(III)—H₂ZH₄ și In(III)—H₂ZH₄.

Măsurători potențiomtrice. Este cunoscut faptul că, între diferite elemente ce formează complecși cu aceeași structură, cea mai pronunțată scădere de pH are loc în sistemul care are cea mai mare tendință de a forma combinații complexe.

Din reprezentarea comparativă a curbelor potențiomtrice se pot obține o serie de informații utile asupra stabilității relative a diferiților complecși. Combinațiile complexe cercetate de noi sînt comparabile în acest sens, deoarece sînt de același tip și au aceeași sursă de proveniență a protonilor.

Fig. 1 cuprinde curbele de titrare potențiomtrică, cu bază, ale amestecurilor de Ga(II)—HG₄ și In(III)—HG₄, iar fig. 2 ale amestecurilor de Ga(II)—H₂ZH₄ și In(III)—H₂ZH₄.

Reacțiile ce au loc în acest caz, luînd ca exemplu sistemul In(III)—H₂ZH₄, sînt următoarele:



Examînd cu atenție aceste grafice, constatăm că cea mai pronunțată scădere de pH se remarcă la sistemele cu galiu, deci galiul are cea mai mare tendință de a forma combinații complexe.

Stabilitatea relativă a complecșilor se poate urmări și în funcție de constantele de hidroliză ale cationilor. Dacă se iau în atenție anionii complecși, atunci ca măsură a stabilității relative poate servi pH-ul la care are loc neutralizarea celui de al patrulea echivalent de hidrogen. După cum se observă din fig. 1, pentru amestecul de galiu cu acidul D-gluconic pH=5,82, pentru cel de indiu pH=6,90, iar la sistemele cu acidul D-zaharic, pentru amestecul de galiu pH=6,50; pentru cel de indiu pH=6,98. Constantele de hidroliză cresc și ele în același sens cu stabilitatea complecșilor

*) Eugenia Perțe și Const, Gh. Macarovici, Rev. Roumaine Chim., 16, 1749 (1971).

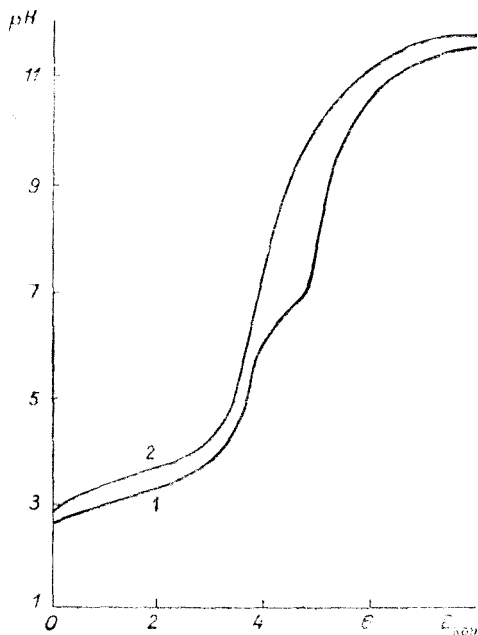


Fig. 1. Titrarea potențimetrică a sistemelor:
1. Ga(III)–HGH₄ = 1:1; 2. In(III)–
HGH₄ = 1:1.

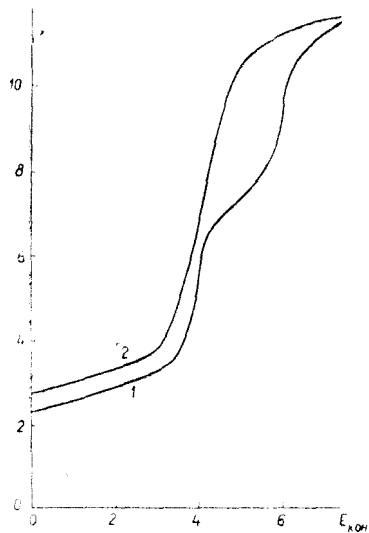


Fig. 2. Titrarea potențimetrică a sistemelor:
1. Ga(III)–H₂Zn₄ = 1:1
2. In(III)–H₂Zn₄ = 1:1.

anionici (la galiu $K=1,4 \cdot 10^{-3}$, iar la indiu $K=3,72 \cdot 10^{-5}$, dar pH-ul de neutralizare crește puțin (1,08, 0,48 unități de pH) față de constantele de hidroliză care se schimbă cu două ordine de mărime.

Concluzia ce se desprinde în urma acestor observații este: combinațiile complexe de galiu sînt mai stabile decît cele corespunzătoare de indiu.

Pentru a ilustra acțiunea complexantă a acestor hidroxiacizi față de elementele studiate, redăm în fig. 3 curbele potențimetrice ale amestecului echimolar de galiu cu ambii liganzi, iar în fig. 4 aceleași sisteme cu indiu. Atît la galiu, cît și la indiu curbele de titrare indică o acțiune complexantă a acidului D-zaharic mult mai pronunțată decît a acidului D-gluconic. Explicația acestui efect o găsim în bazicitatea primului carboxil al acidului D-zaharic, care este mai mare ($pK_1=3,01$) decît cea a carboxilului acidului D-gluconic ($pK=3,556$), deci și reactivitatea grupelor hidroxilice învecinate este mai puternică.

Rezultate similare obținem și din constantele de echilibru, calculate pentru toate cele patru sisteme [3–6] unde, între valoarea numerică a constantelor corespunzătoare amestecurilor cu galiu și a celor cu indiu, există o diferență de un ordin sau două ordine de mărime. Trebuie să spunem că deși s-au adus o serie de completări la metodele de calcul din literatură

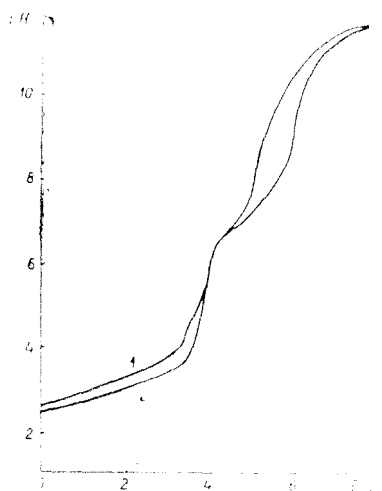


Fig. 3. Titrarea potențimetrică a sistemelor: 1. Ga(III)–HG H_4 ; 2. Ga(III)–H $_2$ ZH $_4$.

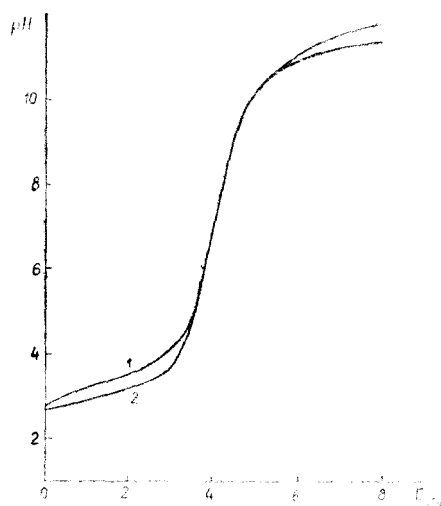


Fig. 4. Titrarea potențimetrică a sistemelor: 1. In(III)–HG H_4 ; 2. In(III)–H $_2$ ZH $_4$.

și deși s-a ținut seama de majoritatea proceselor ce au loc în soluțiile sistemelor luate în lucru, constantele respective nu reprezintă o evidență netă a stabilității complexilor formați. Ele sînt numai aparente deoarece stabilitatea reală reclamă cunoașterea constantelor de disociere (K_2 , K_3 și K_4) a celui de al doilea, al treilea și al patrulea proton hidroxilic al acidului D-gluconic, respectiv D-zaharic, or ele nu sînt cunoscute pînă în prezent.

Din reprezentările grafice ale cantităților procentuale [3–6] a fiecărei forme sub care se află ionul metalic în funcție de pH, s-a conturat suficient de bine stabilitatea speciilor complexe aflate în echilibru. În toate cazurile, cea mai stabilă formă complexă este anionul complex, care există de la

Tabel 1

Valoarea constantelor medii de formare ale complexelor

Sistemul	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
In(III)–HG H_4	$8,22 \cdot 10^2$	$2,38 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-8}$
Ga(III)–HG H_4	—	2,57	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
In(III)–H $_2$ ZH $_4$	—	1,66	$6,23 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-6}$
Ga(III)–H $_2$ ZH $_4$	—	—	$1,95 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$

început în sistem și a cărui concentrație crește progresiv pe măsura creșterii pH-ului. Constatăm absența cationului complex bivalent la sistemul $\text{Ga(III)}-\text{HGh}_4$ și $\text{In(III)}-\text{H}_2\text{ZH}_4$ și a celui bi- și monovalent în sistemul $\text{Ga(III)}-\text{H}_2\text{ZH}_4$. Practic, deci, în sistemele menționate, aceste tipuri de complecși nu se formează. Stabilitatea complecșilor electroneutrali este mai mare decât a celor cationici, deoarece legătura elementelor se face atât la oxigenul grupării carboxilice, cât și la cel al funcției olice. În acest fel, odată cu creșterea pH-ului, echilibrul în sistem este deplasat spre partea formării complecșilor electronaturali și anionici.

De remarcat că între constantele de echilibru ale celor două elemente cu unul și același hidroxiacid există aceeași diferență de câte două ordine de mărime, confirmându-se stabilitatea mai pronunțată a complecșilor de galiu.

O verificare că prezunțiile de la care am pornit în aceste calcule sînt juste, o constituie suma procentuală a tuturor formelor sub care există ionul metalic într-un sistem dat și care în toate cazurile este de $100\% \pm 0,8$.

În toate sistemele se formează unul și același tip de complex, în raport de 1:1, existînd, în funcție de pH, sub formă de cation complex, complex electroneutral și anion complex.

Diferitele specii complexe fiind în echilibru, alura curbelor este cauzată de ansamblul proceselor ce au loc. La sistemele cu indiu, curbele prezintă o regiune tampon relativ întinsă cu un singur punct de inflexiune datorat celor patru protoni neutralizați. În sistemele cu galiu se remarcă câte două puncte de inflexiune, al doilea corespunzînd formării hidroxocomplexului.

Măsurători conductimetrice. Folosind metoda seriilor izomolare [3--6] în conductometrie, la toate sistemele, se obțin date care atestă formarea combinațiilor complexe cu raport echimolar între componenți.

La titrarea componenților unul cu altul, odată cu creșterea concentrației unuia dintre componenți (gluconat sau zaharat) treptat crește și conductibilitatea electrică a sistemului, dovadă că în condițiile de concentrație studiate au loc procese generatoare de complecși și interacțiunea dintre componenți se petrece cu eliberare de ioni de hidrogen.

Măsurători de extracție. Datele experimentale obținute prin metoda extracției și echilibrului heterogen [1, 2,], deși în condiții diferite ($\text{pH} \geq 10$), confirmă formarea complecșilor tot cu raport de $1\text{Me}^{3+} : 1$ ligand.

Din valoarea numerică a coeficienților de repartiție (D) calculați, rezultă o creștere a lor (tab. 2 și 3) odată cu creșterea concentrației hidroxiacidului; coeficienții de repartiție ai galiului fiind mai mici decât ai indiumului, în sistemele cu ambii hidroxiacizi, rezultă o stabilitate mai mare a complecșilor celui dintîi. Stabilitatea mai mare a complecșilor de galiu se remarcă și din randamentele de extracție, E (tab. 2 și 3).

Pentru a obține date relative care să ne permită o mai bună comparație a stabilității complecșilor celor două metale cu unul și același hidroxiacid și a aceluiași metal cu ambii liganzi, am utilizat valoarea gradului de

Tabel 2

Valoarea coeficienților de repartiție și a randamentelor de extracție pentru sistemele: In(III)-HGH_4 și Ga(III)-HGH_4

pH	D (In)	D (Ga)	E(%) (In)	E(%) (Ga)
0,8	0,4984	0,3678	33,10	26,89
0,4	0,8164	0,5923	44,96	37,20
0,3	0,9524	0,6949	48,75	41,00
0,1	1,5680	1,0400	61,06	50,98
0,01	2,8520	1,5280	74,04	60,44

Tabel 3

Valoarea coeficienților de repartiție și a randamentelor de extracție pentru sistemele: $\text{In(III)-H}_2\text{ZH}_4$ și $\text{Ga(III)-H}_2\text{ZH}_4$

pH	D (In)	D (Ga)	E(%) (In)	E(%) (Ga)
0,1	0,6812	0,3316	40,52	24,90
0,08	0,7715	0,3793	43,54	27,51
0,05	0,9827	0,5290	49,56	34,60
0,03	1,1920	0,6611	54,38	39,81
0,01	1,5630	1,0120	60,98	50,30
0,008	1,6200	1,0490	61,83	51,20

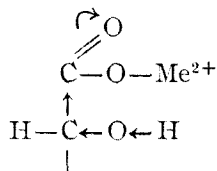
complexare a cationului metalic, în aceleași condiții de pH (≥ 10) și aceleași concentrații ale hidroxiacidului. Raportul gradelor de complexare calculat pe baza datelor experimentale demonstrează că complecșii cu galiu sînt mai stabili decît cei de indiu, fapt rezultat și din constantele aparente de formare obținute la același pH [1, 2].

Stabilitatea mai mare a gluconatilor și zaharaților complecși de galiu față de cei de indiu este în deplină concordanță cu rezultatele obținute de Piatnițki [7] la studiul interacțiunii dintre ionii de Al^{3+} , Ga^{3+} și In^{3+} cu acidul tartric.

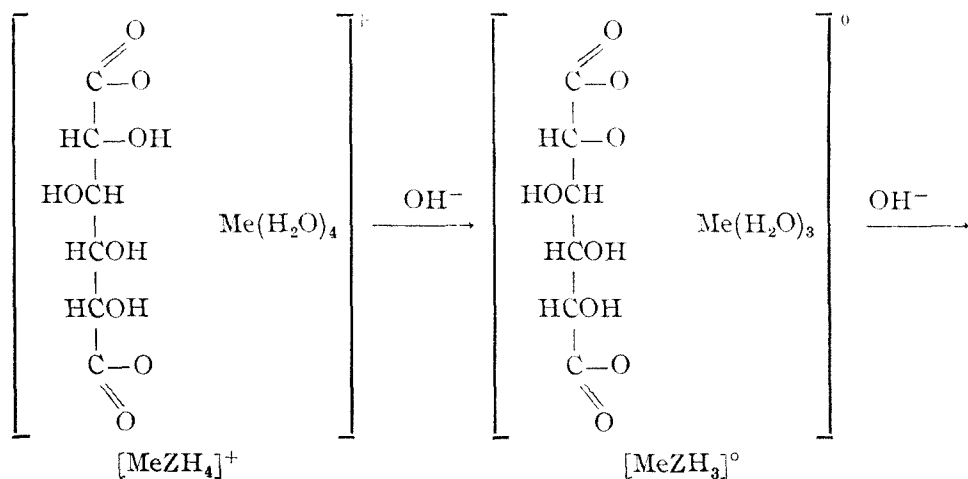
Tot din valoarea gradelor de complexare rezultă că și în mediu alcalin acțiunea complexantă a acidului D-zaharic este mai puternică decît a acidului D-gluconic. Alți cercetători [8, 9], cu alte elemente, conclud același lucru.

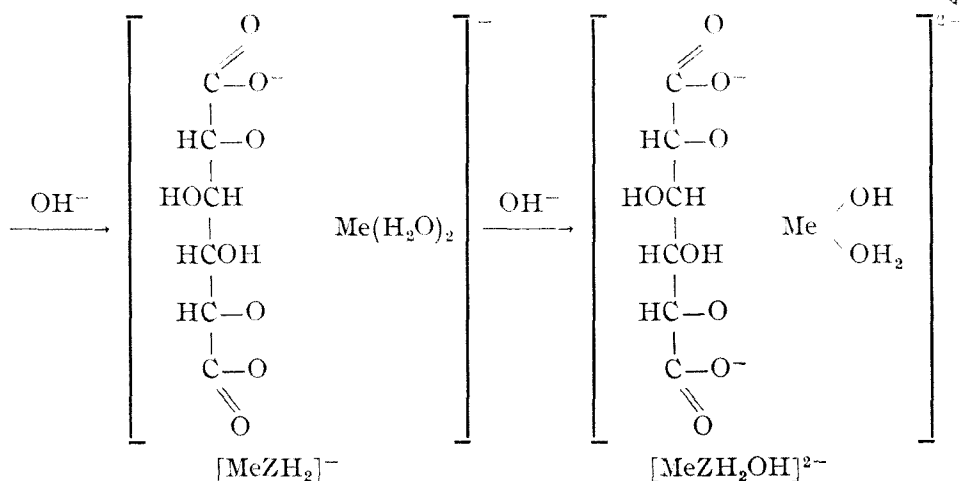
Constatările expuse sînt în strînsă legătură cu numărul grupărilor carboxilice din moleculele acestor hidroxiacizi. Presupunem că în timp ce substituirea hidrogenului grupelor carboxilice cu un ion alcalin influențează puțin mobilitatea ionilor de hidrogen din grupele olice, proces ilustrat la titrarea liganzilor singuri, substituirea acestor protoni cu metale mai grele, care formează cu oxigenul legătură covalentă, labilizează ionii de hidrogen ai grupelor hidroxilice și astfel devine posibilă eliminarea lor la un pH mult mai scăzut. Creșterea pH-ului sistemului și neutralizarea ionilor de hidrogen eliminați, favorizează deplasarea acestui proces de echilibru înspre formarea complexului.

Se presupune următoarea cale de migrare a electronilor :



Această cale de migrare a electronilor condiționează proprietățile electrodonoare ale oxigenului din gruparea olică și stabilizează legătura coordinativă a acestui oxigen cu metalul. Se labilizează legătura hidrogenului cu oxigenul hidroxilic și, ca urmare, se ușurează deplasarea protonului și formarea combinației complexe. Neutralizarea cu bază a protonilor eliminați condiționează acest proces de echilibru în partea formării complexilor. Cu hidrogenii mai îndepărtați (β , γ etc.) ai grupelor olice poate avea loc aceeași deplasare de electroni favorizînd, odată cu creșterea pH-ului, substituirea lor cu cationi metalici. Presupunem, de exemplu, pentru sistemul $\text{Me(III)}-\text{H}_2\text{ZH}_4$, următoarele formule structurale :





Sinteze și măsurători termogravimetrice. Complecșii acestor metale fiind ușor solubili în apă, pentru izolarea lor în stare solidă s-a folosit precipitarea cu alcool. În toate cazurile [1, 2] s-au obținut acizii liberi, sărurile lor de potasiu putând fi separate numai la sistemele acidului D-gluconic. Metoda preparativă în aplicație la studiul complecșilor cu hidroxiacizi prezintă mari dificultăți. Producții nu se pot izola în stare cristalină și deseori se obține o masă cleioasă la care individualitatea chimică este destul de îndoielnică.

Este extrem de greu să obții combinații anhidre și numeroși cercetători le atribuie forma sării bazice sau forma unei sări obișnuite cu apă de cristalizare. Noi am atribuit [1, 2, 4] formule simple tuturor combinațiilor, deși obținerea unor produși vâcoși ar indica o polimerizare.

Metoda preparativă nu ne-a permis să tragem concluzii referitoare la transformările reciproce ale complecșilor, nici în funcție de pH, nici în funcție de concentrația liganzilor.

Analiza termogravimetrică a combinațiilor obținute duce la concluzia că procesul de descompunere termică al acestora trece prin faza de carbonat la oxid metallic.

(Intrat în redacție la 22 noiembrie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. Const. Gh. Macarovici, Eugenia Perțe și Emilia Moțiu, Rev. Roumaine Chim., **12**, 975 (1967).
2. Const. Gh. Macarovici și Eugenia Perțe, Rev. Roumaine Chim., **14**, 1113 (1969).
3. Eugenia Perțe și Const. Gh. Macarovici, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 23 (1970).
4. Const. Gh. Macarovici și Eugenia Perțe, Bul. Inst. Politeh. Iași, Chim., **XVI**, 1-2, 103 (1970).

5. Eugenia Perțe și Const. Gh. Macarovici, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (2), 45 (1971).
6. Eugenia Perțe și Const. Gh. Macarovici, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1949 (1971)
7. I. V. Piatnițki și A. P. Kosișina, Zhur. neorg. Khim., **3**, 292 (1957).
8. I. A. Fialkov și N. G. Perișkina, Zhur. neorg. Khim., **2**, 749 (1957).
9. Const. Gh. Macarovici, H. Roth și L. Czeglédi, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **12**, 229 (1961).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XX)

Общий взгляд на системы Ga(III) и In(III) с D-глюконовой и D-сахарной кислотами

(Резюме)

В результате исследований, проведенных до сих пор [1-6] относительно систем Ga(III)-HGH₄, In(III)-HGH₄, Ga(III)-H₂ZH₄ и In(III)-H₂ZH₄ при помощи потенциометрического метода, кондуктометрического метода, метода экстрагирования и гетерогенного равновесия и препаративного метода, авторы сделали общие выводы о поведении и участии элементов и соответствующих лигандов в процессе комплексообразования, об отношении комбинирования компонентов и об устойчивости полученных комплексных соединений.

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES (XX)

Vue générale sur les systèmes Ga(III) et In(III) aux acides D-glucanique et D-saccharique

(Résumé)

A la suite des études entreprises jusqu'en présent sur les systèmes Ga(III)-HGH₄, In(III)-HGH₄, Ga(III)-H₂ZH₄ et In(III)-H₂ZH₄ par les méthodes: potentiométrique, conductométrique, de l'extraction et de l'équilibre hétérogène et préparative, on en tire des conclusions générales sur le comportement et la participation des éléments et des ligands respectifs au processus de complexification, sur le rapport de combinaison entre les composants et la stabilité des combinaisons complexement formées.

NEUE CHELATE DES KOBALTS(III) MIT SCHIFFSCHEN BASEN DES DIAMINO-BIS-ACETYLACETONAT TYPUS

GH. MARCU, GS. VÁRHELYI und ILDIKÓ MÜLLER

Die aliphatischen Diamine bilden mit α -Diketonen, wie Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, usw., bis-Schiffsche Basen. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungs-klasse, das Äthylendiimino-bis-acetylaceton (ec. H₂) wurde von uns aus koordinationschemischem Standpunkt untersucht.

Wir haben beobachtet, dass die aromatischen primären Aminen mit pK-Werten 9–12, und die Pyridinbasen leicht Chelate des Typs [Co(ec)(Amin)₂]⁺ bilden können. Die sehr schwachen Basen, wie Nitro-aniline, Anthranylsäuren, usw. mit pk-Werten 13–16 sind für diesen Zweck ungeeignet. In früheren Arbeiten [1–4] berichteten wir über die Bildung und Eigenschaften der [Co(ec)-(Amin)₂]X-Chelate. (Amin = Anilin, Toluidin, p-Phenetidin, Thiokarbamid.) Die Struktur der Chelate des Typs [Co(ec)(Amin)₂]⁺ mit einzähnigen Aminkomponenten entspricht zu vier optisch aktiven cis- und zu einer inaktiven trans-Modifikation. Von diesen isomeren ist die trans-Modifikation die beständigste, und die cis-Chelate verwandeln sich mit der Zeit in diesen über.

Bei Verwendung von aliphatischen Diaminen, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, oder heterocyclischen Diaminen, wie *z*, *z'*-Dipyridyl, *o*-Phenanthrolin, für die Synthese, erhalten wir gemischte Chelate mit der Zusammensetzung [Co(ec)(Diamin)]⁺. Diese Chelate können nur in zwei optisch aktiven Isomerpaaren auftreten, wie aus der Abb. 1. hervorgeht.

Nach unseren Untersuchungen entstehen sehr leicht lösliche Chelate mit Äthylendiamin, 1,2- und 1,3-Propylendiamin, Dipyridyl, bzw. *o*-Phenanthrolin, als Aminkomponente. Diese Chelate von zweiter Ordnung: [Co(ec)(Diamin)]⁺ wurden nach der klassischen Luftoxydationsmethode aus den Komponenten erhalten.

Für die Ausscheidung dieser Komplexe aus wässrigen-alkoholischen Lösungen verwendeten wir doppelte Umsetzungsreaktionen mit Pikrinsäure, und mit verschiedenen Komplexsäuren des Kobalts und Chroms [5, 6].

Einige Verbindungen des Typs [Co(ec)(*o*-Phen)]X und [Co(ec)(pn)]X sind in der Tabelle I charakterisiert.

In einer anderen Reihe von Versuchen haben wir zwei vierzählige Chelatbildner 1,2-Propylendiamino-bis-acetylaceton (1,2pn.ec.H₂), und 1,3-Propylendiamino-bis-acetylaceton (1,3pn.ec. H₂) durch eine Kondensations-

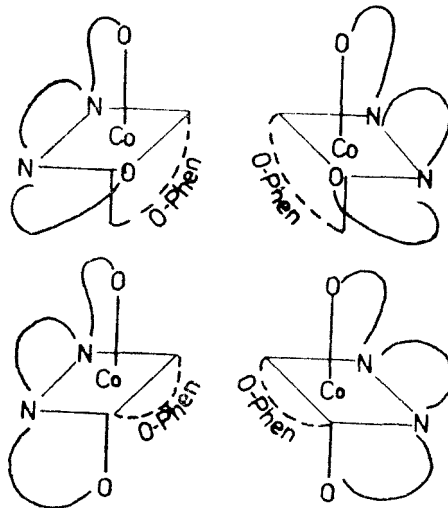


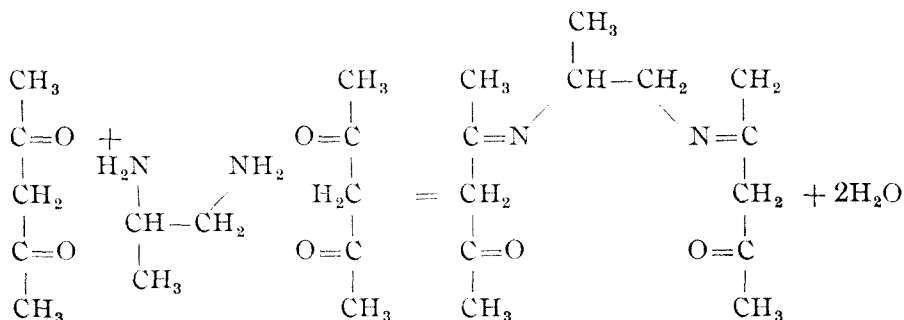
Abb. 1. Die möglichen stereoisomeren Strukturformen des asymmetrischen $[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})]^+$

Tabelle 1

Neue Komplexsalze des Typs $[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \text{X}$ und $[\text{Co}(\text{ec})(1,2\text{-pn})] \text{X}$

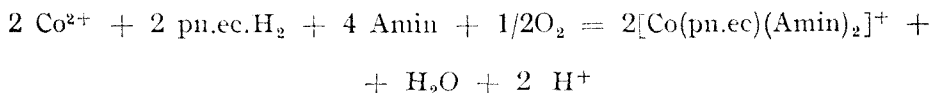
No.	Verbindung	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	558,9	20	Lange, gelbbraune Platten	Co 10,55 H ₂ O 6,40	10,99 7,20
2	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	764,8	15	Gelbe mikrocryst. Masse	Co 15,50 N 18,31 H ₂ O 3,53	16,90 18,10 3,67
3	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \cdot [\text{Cr}(\text{p-Anisidin})_2(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1028,4	40	Hellbraune mikrocryst. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ N 13,61 H ₂ O 3,50	14,83 13,46 4,00
4	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \cdot [\text{Cr}(\text{o-Toluidin})_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	994,9	50	Hellbraune mikrocryst. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ H ₂ O 5,43	15,15 15,87
5	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})] \cdot [\text{Cr}(\text{p-Toluidin})_2(\text{NCS})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	994,9	55	Hellbraune mikrocryst. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ H ₂ O 5,43	15,32 15,87
6	$[\text{Co}(\text{ec})(1,2\text{-pn})]_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1466,1	40	Braune mikrocryst. Masse	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ S 13,12	21,80 13,08
7	$[\text{Co}(\text{ec})(1,2\text{-pn})]_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	673,7	50	Braune mikrocryst. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ S 19,04	23,19 19,23

reaktion aus 1,2- bzw. 1,3-Propylendiamin und Acetylaceton erhalten. Die Schiffische Basen entstehen unter Wasserabspaltung:



Diese Reaktion führt im Falle des 1,2-Propylendiamins zu einem kristallinen Produkt. Die Schiffische Base mit 1,3-Propylendiamin wurde nur in Lösung erhalten.

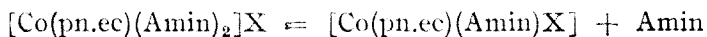
Die Schiffische Basen wurden zur Chelatsynthese nach dem Schema:



verwendet. Als Aminkomponente zur Darstellung der Chelate des Typs $[\text{Co}(\text{pn.ec})(\text{Amin})_2]^+$ benützten wir Anilin, Toluidin und Picoline. Durch Luftyoxydation entstehende dunkelbraune Flüssigkeiten enthalten die oben erwähnten Komplexe als sehr leicht lösliche Salze. Einige Derivate dieser gemischten Chelate des Kobalts sind in der Tabelle 2 charakterisiert. Für die Isolierung der $[\text{Co}(\text{pn.ec})(\text{Amin})_2]^+$ Chelate verwendeten wir Komplexsäuren, bzw. konz. NaClO_4 und KJ-Lösungen.

Die $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{pn.ec})(\text{Amin})_2]\text{X}$ -Komplexe verhalten sich analogerwise gegen Reagenzien. Ihre thermische Stabilität ist von der Natur der in der äusseren Koordinationsphäre gebundenen Anions, bzw. von der Zusammensetzung der inneren Sphäre beeinflusst.

Die partielle Deaminierung der Komplexe in Bedingungen einer thermogravimetrischen Analyse findet nicht statt nach dem folgendem Mechanismus:



Neue Komplexsalze des Typs $[\text{Co}(\text{pn.ec})(\text{Amin})_2]\text{X}$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	799,8	60	Braune mikrocryst. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 19,55 20,00	
2	$[\text{Co}(1,3\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	799,8	70	Braune mikrocryst. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 19,55 19,64	
3	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	799,8	65	Braune mikrocryst. Masse	$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 19,55 20,10 S 16,03 15,93	
4	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(m\text{-Toluidin})_2]_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1928,7	80	Braunviolette mikrocryst. Masse	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,40 16,50	
5	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(p\text{-Toluidin})_2]_3 \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1928,7	85	Braune mikrocryst. Masse	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 16,40 16,10 S 9,98 9,66	
6	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]\text{J}$	608,4	30	Unregelmässige braune Krist.	Co 9,68 9,79	
7	$[\text{Co}(1,3\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]\text{J}$	608,4	25	Braune Prismen	Co 9,68 9,56	
8	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]\text{ClO}_4$	580,9	35	Braune Prismen	Co 10,14 10,28	
9	$[\text{Co}(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	758,4	30	Gelbe Prismen	Co 15,54 15,23	

Analoge partielle Deaminationsprozesse wurden im Falle der Dimethylglyoximinkomplexe ($[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$) nachgewiesen und kinetisch ausgewertet [7].

Die Ultrarotspektren des 1,2-Propylendiimino-bis-acetylacetons und der $[\text{Co}(1,3\text{pn.ec})(\beta\text{Picolin})_2] \cdot \text{J}$ und $[\text{Co}(1,2\text{pn.ec})(\text{Picolin})_2] \text{ClO}_4$ -Komplexe sind in den Abb. 2. und 3. wiedergegeben.

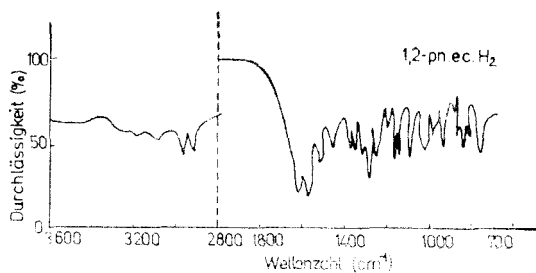


Abb. 2. Ultrarotspektrum des 1,2-propylendiimino-bis-acetylacetons ($1,2\text{pn.ec.H}_2$).

Für die Charakterisierung der Co-Ligand-Bindungen die wichtigsten Absorptionsbanden gehören zu den $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der Azomethin-Gruppe, bzw. zu den $\nu\text{C}-\text{O}$ -Frequenzen. Bei Koordination verschieben sich diese charakteristischen Banden der Ligande nach niederen Wellenzahlen. Diese Frequenzen wurden bei den freien, nichtkoordinierten ec.H_2 und

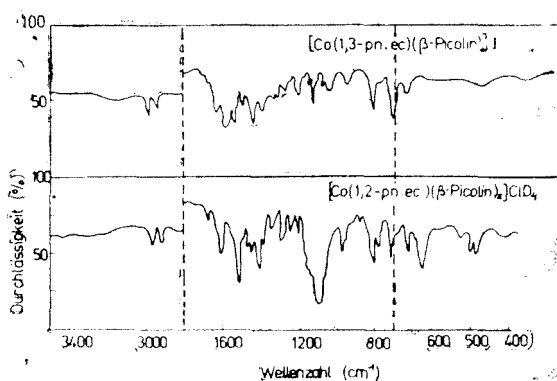
pn. ec. H_2 bei 1550 cm^{-1} , bzw. bei 1610 und 1590 cm^{-1} gefunden. Diese Bande wurde im Falle der $[Ni(ec)]$, $[Pd(ec)]$ und $[Cu(ec)]$ Chelaten bei 1520 und 1530 cm^{-1} gefunden [8,9].

In den UR Spektrogrammen der $[Co(1,3\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]J$ und $[Co(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]ClO_4$ erscheinen diese Banden bei 1510 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} . Die Verschiebung ist kleiner im Falle des 1,3-Propylendiamin-Derivatives, wahrscheinlich wegen der schwächeren Co—N-Bindung in den sechsatomigen Chelatingen.

Die ν_{C-O} -Banden der freien Ligande treten bei 1140 und 1160 cm^{-1} . In den Komplexen $[Co(1,3\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]J$ und $[Co(1,2\text{pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]ClO_4$ erkennen wir diese Banden bei $1118\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$, bzw. bei $1080\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$. Im letzten Falle erscheint auch eine Überlagerung der ν_3 -Bande des ClO_4^- -Ions. (Die anderen Perchlorat-Frequenzen wurden bei 625 cm^{-1} : ν_4 , und 460 cm^{-1} : ν_2 , wie im Falle anderer ionogen gebundenen ClO_4^- -Gruppen, identifiziert [10].)

Die ν_{C-H} , δ_{CH_3} und δ_{CH_2} -Frequenzen treten bei den freien und koordinierten Schiffsche Basen bei 2960 , $1460\text{--}70$ und $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ bei identischen Wellenzahlen, von dem Koordinationseffekt nicht beeinflusst.

Experimenteller Teil, Darstellung der Schiffischen Basen. 0,2 Mol Acetylaceton und 0,1 Mol Äthylendiamin (bzw. 1,2- oder 1,3-Propylendiamin) werden unter stetigem Umrühren tropfenweise versetzt. Das Äthylendiimino-bis-acetylaceton scheidet sich aus der Lösung nach 1/2–1 stündigem Stehenlassen. Für die Herstellung der 1,2- und 1,3-Propylendiamin-Derivate werden die sirupösen Flüssigkeiten zum Sieden erhitzt. Das 1,2-Propylendiimino-bisacetylaceton scheidet sich in schönen, farblosen Kristallen aus (Ausbeute: 60–70%). Der 1,3-Propylendiimino-Derivat bleibt in der Lösung und wird direkt zur Chelatsynthese verwendet. $[Co(ec)(Amin)_2]\text{-acetat}$ und $[Co(pn.ec)(Amin)_2]\text{-acetat}$ Lösungen 10 g (40 mMol) $Co(CH_3\text{--}COO)_2 \cdot 4H_2O$ werden in 100 ml Wasser aufgelöst und mit einer Mischung von 40 mMol $ec \cdot H_2$, 1,2-pn. ec. H_2 bzw. 1,3-pn.ec. H_2 und 80 mMol Monoamin, bzw. 40 mMol Diamin in 100 ml 70%-igem Äthanol versetzt. Die so entstandene braune Flüssigkeiten werden mit einem starken Luftstrom 4–5 Stunden lang oxydiert, dann von den Oxydationsnebenprodukten abfiltriert, mit Wasser auf 250 ml Volumen aufgefüllt. Je 50 ml von diesen Stammlösungen enthalten 8 mMol Chelat des obenerwähnten Typs. Aus den so hergestellten Stammlösungen erhält man die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung. Für diesem Zweck haben wir 1–3%-ige $K_3[Cr(NCS)_6]$, $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, $Amin \cdot H[Cr(NCS)_4 \cdot (Amin)_2]$, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, Pikrinsäure, (in, Wasser, bzw. in verd. Äthanol (1:1), bzw. 20–25%-ige KJ und $NaClO_4$ -Lösung verwendet.



b b. 3. Ultrarotspektren der $[Co(1,3\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]J$ – und $[Co(1,2\text{-pn.ec})(\beta\text{-Picolin})_2]ClO_4$ – Komplexsalze.

Chemische Analysen: Der Kobaltgehalt der Proben wurde komplexometrisch, der Schwefel gravimetrisch als BaSO_4 , die Summe der Metalle als $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (920)² und der Stickstoffgehalt gasvolumetrisch bestimmt.

Die Ultrarotspektren wurden mit einem UR 20 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) in KBr Presslingen untersucht.

(Eingegangen am 29 November 1973)

L I T E R A T U R

1. R. Ripan, Cs. Várhelyi und A. Nyeső, Z. anorg. Chem., **341**, 103 (1965).
2. Cs. Várhelyi, C. Stanisav und E. Hamburg, Stud., Univ. Babeş-Bolyai. Chem., **14** (2), 71 (1969).
3. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, und I. Müller, Rev. Roumaine Chim., **17**, 711 (1972).
4. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi und G. Cirstoiu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **18**, (1), 117 (1973).
5. J. Roessler, Liebigs Ann. Chem., **141**, 189 (1867).
6. A. Reinecke, Ann. der Chem. und Pharm., **126**, 113 (1863).
7. J. Zsakó, E. Kékedy und Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **1**, 339 (1969).
8. K. Ueno und A. E. Martell, J. Phys. Chem., **59**, 998 (1955).
9. K. Ueno und A. E. Martell, J. Phys. Chem., **60**, 1270 (1956).
10. H. Colm, J. Chem. Soc. **1952**, 4282.

NOI CHELAȚI COBALȚICI CU BAZE SCHIFF DE TIPUL DIAMINO-BIS-ACETIL-ACETONAT

(Rezumat)

S-au descris o serie de chelați cobalțici micști cu unele bis-baze Schiff tetradentate și cu amine organice.

Compoziția cationilor noi complecși: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{pn})]^+$, $[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})]^+$, $[\text{Co}(\text{pn-ec})(\text{p-toluidin})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{pn-ec})(\text{Picolin})_2]^+$ a fost stabilită printr-o serie de reacții de dublu schimb. („ec. H_2 ” = etilendiamiно-bis-acetilacetona, „pn-ec. H_2 ” = 1,2 sau 1,3-propilendiamiно-bis-acetilacetona).

Pe baza unor măsurători spectroscopice în IR s-au tras concluzii referitoare la legăturile chimice din complecși.

НОВЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ ХЕЛАТЫ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА ТИПА ДИАМИНО-БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ

(Резюме)

Описан ряд смешанных кобальтовых хелатов с некоторыми тетрадентатными бис-основаниями Шиффа и с органическими аминами.

Состав новых комплексных катионов: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{pn})]^+$, $[\text{Co}(\text{ec})(\text{o-Phen})]^+$, $[\text{Co}(\text{pn-ec})(\text{p-толуидин})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{pn-ec})(\text{пиколин})_2]^+$ был установлен рядом реакций двойного обмена („ec. H_2 ” = этилендиамино-бис-ацетилацетон, „pn-ec. H_2 ” = 1,2 или 1,3-пропилендиамино-бис-ацетилацетон).

На основе спектроскопических измерений в ИК области авторы сделали выводы о химических связях в комплексах.

STUDIUL CONDUCTOMETRIC ȘI pH-METRIC ASUPRA SISTEMELOR: MOLIBDAT DE SODIU — ACIZI DICARBOXILICI

Acad. RALUCA RIPAN și I. CETEANU

În literatura de specialitate [1—12] s-au descris o serie de combinații ce sînt considerate ca derivați ai acizilor oxalato-molibdenici și a căror compoziție și stabilitate a fost studiată prin diferite metode chimice și fizico-chimice

În lucrarea de față am studiat formarea și stabilitatea unor derivați analogi ai acizilor dicarboxilici: oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic și ftalic, prin metoda conductometrică și pH-metrică.

Partea experimentală. Prin acțiunea soluțiilor apoase ale acizilor: oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, malonic $HOOC-CH_2-COOH$, succinic $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, glutaric $HOOC-(CH_2)_3-COOH$, adipic $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ și ftalic $C_6H_4(COOH)_2$ asupra molibdatului de sodiu $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în soluție apoasă se formează oxalato-, malonato-, succinato-, glutarato-, adipinato- și ftalato-molibdați de sodiu solubili și incolori.

După variația conductivității electrice a soluțiilor apoase izomolare, 0,05 M de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC-(CH_2)_2-COOH$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC-(CH_2)_3-COOH$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC-(CH_2)_4-COOH$ și a soluțiilor apoase izomolare 0,02 M de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - C_6H_4(COOH)_2$ în funcție de concentrația în grame de acid oxalic, fig. 1, de acid succinic, fig. 2, de acid glutaric, fig. 3, de acid adipic, fig. 4, sau de acid ftalic fig. 5, se formează oxalato-, succinato-, glutarato-, adipinato-, ftalato-molibdat de sodiu, respectiv heteropoliconbinații incolore, care sînt solubile și conțin anionul $[MoO_2R_2]^{2-}$ (unde R^{2-} = radicalul acidului dicarboxilic respectiv), corespunzător raportului de combinare: $1Mo : 2R^{2-}$.

În fig. 1, 2, 3, 4 și 5 este prezentată de asemenea variația pH-ului soluțiilor apoase izomolare $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ — acid dicarboxilic în funcție de concentrația în grame de acid dicarboxilic folosit. Din datele reprezentărilor grafice reiese că oxalato-molibdatul de sodiu corespunzător anionului $[MoO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ se formează la $pH = 2,8$, ftalato-molibdatul de sodiu corespunzător anionului $[MoO_2(C_6H_4(COO)_2)_2]^{2-}$ rezultă la $pH = 3,40$ și că succinato-, glutarato-, și adipinato-molibdații de sodiu, corespunzător raportului de combinare $1Mo : 2R^{2-}$ (unde R^{2-} = rad. acidului dicarboxilic respectiv) se formează în mediu acid la $pH = 4 - 4,5$

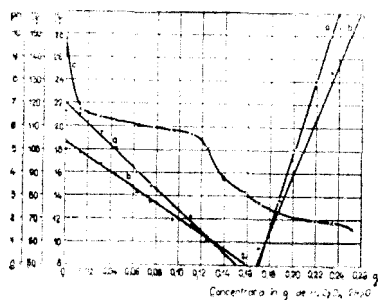


Fig. 1. Sistemul
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

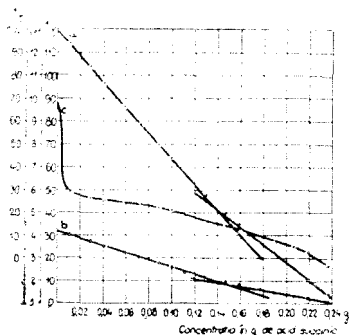


Fig. 2. Sistemul
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC - (CH_2)_2 - COOH$.

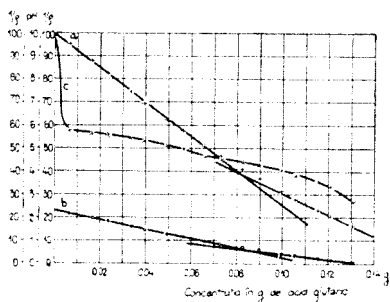


Fig. 3. Sistemul
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$.

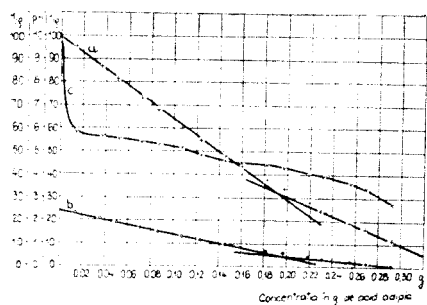


Fig. 4. Sistemul
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

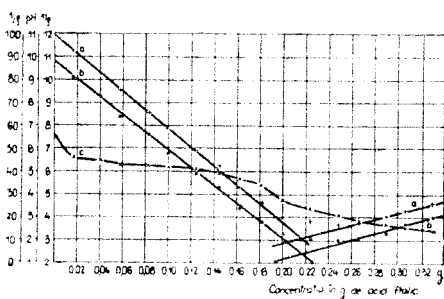


Fig. 5. Sistemul
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

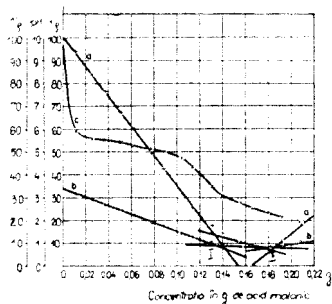


Fig. 6. Sistemul
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Urmărind variația conductivității electrice a soluțiilor apoase izomolare 0,05 M de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ în funcție de concentrația în grame a acidului malonic, fig. 6, pentru formarea malonato-molibdaților de sodiu incolori și solubili se constată apariția a două frânturi și anume: frântura I corespunde raportului de combinare $1\text{Mo} : 2\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ format la $\text{pH} = 3,1$ iar frântura II corespunde raportului de combinare $1\text{Mo} : 6\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ format la $\text{pH} = 2,4$.

Valorile conductivității electrice a soluțiilor apoase izomolare menționate au fost stabilite cu ajutorul unui conductometru Radelkis OK.102 la scara 50 milisimens cuplat cu un galvanometru multiflex la sensibilitatea 1:10, la folosirea acizilor oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic și la scara 15 milisimens cuplat cu galvanometrul multiflex la sensibilitatea 1:10 la utilizarea acidului ftalic.

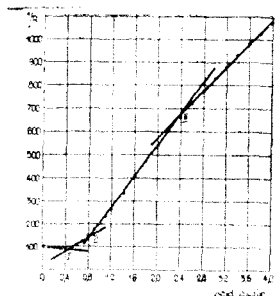
Valorile pH-ului au fost stabilite cu un pH-metru M.V. 11 folosind electroda de sticlă.

După variația conductivității electrice a soluțiilor apoase izomolare de molibdat de sodiu - acid dicarboxilic, în funcție de concentrația în grame a acidului respectiv, rezultă că cele mai stabile heteropoli-combinații corespund raportului de combinare $1\text{Mo} : 2\text{R}^{2-}$ (unde $\text{R}^{2-} = \text{rad}$, acidului dicarboxilic) și conțin anionul $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$, care se formează la $\text{pH} = 2,8 - 3,4$.

Prin titrarea conductometrică a unei soluții apoase de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentrație mai mare de N/100 cu o soluție apoasă $\sim \text{N}$ de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se obțin oxalato-molibdați

Tabel 1

Cotul	Valori experimentale	Valori calculate	Raport de combinare $\text{Mo} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
I	0,42 ml	0,40 ml	1 : 1
II	0,82 ml	0,80 ml	1 : 2
III	2,40 ml	2,40 ml	1 : 6

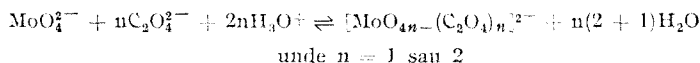
Fig. 7. Sistemul $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

de sodiu incolori și solubili, în compoziția cărora unui atom de molibden îi pot reveni una, două sau șase grupări coordinative oxalato - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

La titrarea conductometrică s-a folosit același conductometru la scara 50 milisimens, cuplat cu galvanometrul multiflex pentru sensibilitatea 1 : 1 și rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1 și figura 7.

Ținîndu-se seama de titrarea conductometrică și de variația conductivității soluțiilor apoase izomolare 0,05 M de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în funcție de concentrația acidului oxalic exprimată în grame, se poate deduce că pentru oxalato-molibdații de sodiu în soluție apoasă forma stabilă corespunde raportului de combinare $1\text{Mo} : 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ și că există echilibre între compușii corespunzători acestui raport și a celorlalte rapoarte de combinare.

Oxalato-molibdații alcalini corespunzători rapoartelor de combinare $\text{Mo} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1 : 1$ și $1 : 2$ se obțin în mediu acid după ecuația reversibilă:

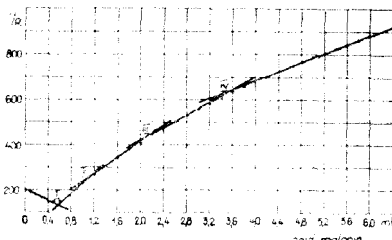


Cotul al treilea din fig. 7, corespunzător raportului de combinare $1\text{Mo} : 6\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, poate fi explicat prin formarea unor compuși, unde se produce o asociere a moleculelor ligandului (cum ar fi acidul oxalic, malonic și italic) prin punți de hidrogen, rezultînd astfel super-complecși.

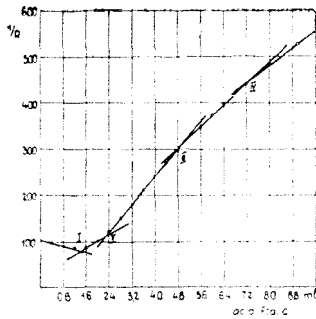
În fig. 8 este prezentată variația conductivității electrice a unei soluții apoase $\sim N/100$ de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în funcție de concentrația unei soluții apoase $\sim N$ de $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ adăugată în mod treptat. Cele 4 coturi din fig. 8, corespunzătoare datelor din tabelul 2, arată că se pot forma malonato-molibdații de sodiu incolori, și solubili, în compoziția cărora unui atom de molibden îi pot reveni una, două, patru sau șase grupări malonato: $\text{H}_2\text{C}(\text{COO})_2^-$. Pentru citirea valorilor conductivității electrice s-a ales la conductometru scara de 15 milisimens și s-a luat sensibilitatea de 1 : 1 la galvanometru multiflex.

Tabel 2

Cotul	Valori experimentale	Valori calculate	Raport de combinare $\text{Mo} : ^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
I	0,75 ml	0,58 ml	1 : 1
II	1,12 ml	1,12 ml	1 : 2
III	2,10 ml	2,20 ml	1 : 4
IV	3,42 ml	3,36 ml	1 : 6

Fig. 8. Sistemul $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Tabel 3

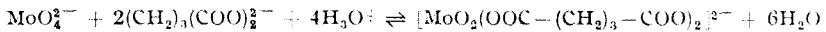
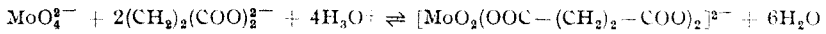


Cotul	Valori experimentale	Valori calculate	Raport de combinare Mo: $C_6H_4(COO)_2^{2-}$
I	1,22 ml	1,21 ml	1 : 1
II	2,38 ml	2,42 ml	1 : 2
III	4,84 ml	4,84 ml	1 : 4
IV	7,26 ml	7,26 ml	1 : 6

Fig. 9. Sistemul
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - C_6H_4(COOH)_2$.

Prin titrarea conductometrică a unei soluții apoase $\sim N/1000$ de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ cu o soluție apoasă $\sim 0,1 N$ de $C_6H_4(COOH)_2$ (folosind același conductometru la scara 5 milisimens cuplat cu galvanometrul multiflex pentru sensibilitatea 1:1) se formează patru ftalato-molibdați de sodiu solubili, în compoziția cărora unui atom de molibden i-ar reveni una, două, patru sau șase grupări ftalato- $C_6H_4(COO)_2^{2-}$. Datele experimentale sînt prezentate în tabelul 3 și fig. 9.

Urmărind variația conductivității unei soluții apoase $\sim N/100$ de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în funcție de concentrația unei soluții apoase $\sim N$ de $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, fig. 10, sau de $HOOC-(CH_2)_3-COOH$, fig. 11, care se adaugă în mod treptat, se deduce că se formează succinato-molibdat de sodiu, respectiv glutarato-molibdat de sodiu solubili, corespunzători raportului de combinare $1Mo:2R^{2-}$ (unde $R^{2-} = \text{rad. succinic sau glutaric}$), după ecuațiile de substituție reversibile care se produc în mediu acid:



La titrarea conductometrică a molibdatului de sodiu cu acid succinic s-a folosit conductometrul la scara 15 milisimens și galvanometrul multiflex la sensibilitatea 1:1 și la

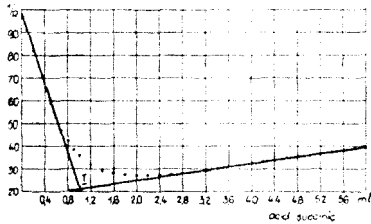


Fig. 10. Sistemul
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC-(CH_2)_2-COOH$.

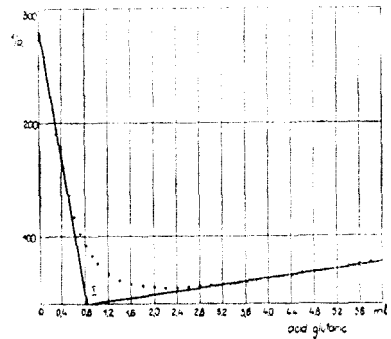


Fig. 11. Sistemul
 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O - HOOC-(CH_2)_3-COOH$.

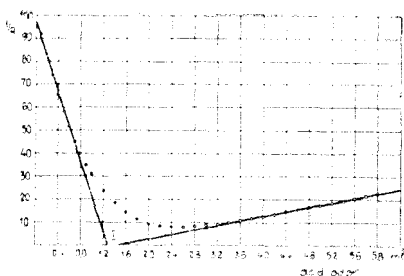


Fig. 12. Sistemul $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$.

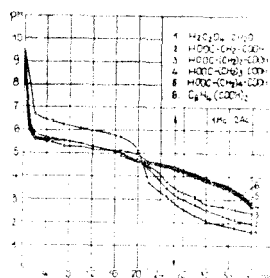
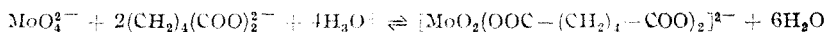


Fig. 13. Variația pH-ului la soluțiile izomolare din sistemele: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{acid dicarboxilic}$ (oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic, ftalic).

titrarea cu acid glutaric s-a utilizat conductometrul la scara 5 milisimens și galvanometrul multiflex la sensibilitatea 1:1.

În fig. 12 este prezentată variația conductivității electrice a unei soluții apoase $\sim N/250$ de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în funcție de concentrația unei soluții $\sim 0,2 N$ de $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ adăugată în mod treptat. După aspectul curbei conductometrice a acestei titrări se formează un singur adipinato-molibdat de sodiu solubil, corespunzător raportului de combinare $1\text{Mo}:2^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$.



La această titrare conductometrică s-a folosit conductometrul la scara 5 milisimens și galvanometrul multiflex la sensibilitatea 1:1.

Pentru a se urmări mai bine valoarea pH-ului (2,8 - 4,5) la care se formează oxalato-, malonato-, succinato-, glutarato-, adipinato- și ftalato-molibdații de sodiu, corespunzător raportului de combinare $1\text{Mo}:2\text{R}^{2-}$ (unde $\text{R}^{2-} = \text{rad. acidului dicarboxilic respectiv}$) se prezintă fig. 13.

Concluzii. 1. După variația conductivității electrice a soluțiilor apoase izomolare de molibdat de sodiu - acid dicarboxilic, în funcție de concentrația în grame a acidului dicarboxilic adăugat, rezultă că se formează heteropoliconbinații stabile corespunzătoare raportului de combinare $1\text{Mo}:2\text{R}^{2-}$ (unde $\text{R}^{2-} = \text{rad. acidului dicarboxilic}$), respectiv se formează anionii $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$.

2. Formarea anionilor $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$ (unde $\text{R}^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{C}(\text{COO})_2^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-}$ este bazată pe reacții de substituție reversibile și, la amestecarea soluțiilor apoase de molibdat de sodiu cu soluția unuia din acizii dicarboxilici menționați, echilibrul poate fi deplasat în sensul formării unuia sau a celuilalt tip de anion.

Prezența anionilor $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$ din soluțiile rezultate din amestecarea soluției molibdatului de sodiu cu acid oxalic, malonic, ftalic și a anionului $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$ rezultat la amestecarea soluției molibdatului de sodiu cu acid succinic, glutaric, adipic (după cantitățile stoechiometrice) se poate pune în evidență, prin reacții de precipitare cu cationii:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{CrEn}_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{CrEn}_2(\text{NCS})_2]^{+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ etc.

Acești cationi cu soluția molibdatului de sodiu sau cu soluția unuia din acizii dicarboxilici menționați, nu formează combinații cu solubilitate redusă, ci numai cu amestecul soluțiilor format din molibdat de sodiu cu unul din acizii dicarboxilici respectivi.

3. Prin formarea heteropolicominațiilor, care conțin în jurul atomului central de molibden grupări oxalato-, malonato-, succinato-, glutarato-, adipinato-, ftalato-, se dovedește acțiunea complexantă și nu condensantă a acizilor dicarboxilici asupra molibdatului de sodiu în soluție apoasă.

(Intrat în redacție la 20 decembrie 1973)

BIBLIOGRAFIE

1. M.E. Péchard, *Compt. rend.* **108**, 1052 (1889).
2. A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* **4**, 361 (1893); **21**, 15 (1899); **34**, 427 (1903).
3. H. M. Spittle și W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1748.
4. A. Tchakirian, O. Vartapetian, *Compt. rend.* **234**, 2, 2112 (1952).
5. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, tome XIV. Editeurs Masson Paris, 1959.
6. A. Rosenheim, *Compt. rend.* **132**, 475 (1901).
7. A. Trautman, *Dissert.* Bern, p. 22 (1906).
8. R. Ripan, A. Duca și I. Ceteanu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **9** (1), 4 (1958).
9. K. B. Iațimirschi și I. I. Alexeva, *Zhur. neorg. Khim.* **1**, 952 (1956).
10. I. V. Tananaev și A. A. Vorontova, *Zhur. neorg. Khim.* **4**, 445 (1959).
11. R. Rahmer, *Rev. Chim. Minér. (Paris)*, **1966**, 929.
12. D. S. Gaibakyan, Z. Z. Termezdzhyan, V. M. Tarayan, *Armian Khim. Zhur.* **23** (2), 128 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 19 088 (1970).

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ И PH-МЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ МОЛИБДАТ НАТРИЯ – ДИКАРБОКСИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Авторы прослеживали кондуктометрически и pH-метрически поведение молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе под действием водных растворов шавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой и фталевой кислот.

Наиболее устойчивые оксалато-, малonato-, фталато-молибдаты натрия соответствуют соотношениям комбинирования 1 Mo : 1 R²⁻ и 1 Mo : 2 R²⁻ соответственно анионам $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{-2}$; (где R²⁻ = радикал соответствующей дикарбоксильной кислоты).

Образование анионов $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$ и $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{-2}$ выявлено реакциями осаждения с рядом комплексных катионов.

CONDUCTOMETRIC AND pH-METRIC STUDY ON THE SYSTEMS:
SODIUM MOLYBDATE—DICARBOXYLIC ACIDS

(S u m m a r y)

In this paper the behaviour of the sodium molybdate $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution under the action of the aqueous solutions of the oxalic, malonic, succinic, glutaric, adipic and phthalic acids has been studied.

The most stable oxalato-, malonato-, phthalato- sodium molybdates correspond to the combination ratios: $1\text{Mo}:1\text{R}^{2-}$ and $1\text{Mo}:2\text{R}^{2-}$, to anions respectively $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$ (where R^{2-} = the dicarboxylic acid radical).

The formation of the anions $[\text{MoO}_3\text{R}]^{2-}$, $[\text{MoO}_2\text{R}_2]^{2-}$ has been tested through precipitation reactions with a series of complex cations.

ACID CATALYZED REACTIONS OF ALKYL-FURYL CARBINOLS

I. MESTER and F. HODOŞAN*

In the course of a research project on insect exohormones, it became of interest to synthesize long chain aliphatic acids. A way to obtain such compounds consists in the lengthening of aliphatic organometallics with five carbon atoms provided by a furfural molecule. The alkyl-furyl carbinols, resulted in the first step, undergo under the action of a catalytic amount of hydrochloric acid in dry alcohol a rather complicated ring opening reaction affording 4-ketoesters [1] which by Huang-Minlon reduction give finally the desired acids [2]. The main disadvantage of this method of preparation consists in the low yields in the furan ring cleavage step [5.5–64% [1a]]. Our experiments carried out on *n*-amyl-furyl carbinol (I), in methyl or ethyl alcohol, resulted in the formation of methyl and ethyl 4-ketodecanoate (II), respectively, in low yields (29–36%), too.

The influence of the hydrochloric acid concentration and of the reaction time on the ring opening reaction of alkyl-furyl carbinols were already carried out by Bukharov and Pozdnyakova [1a]. No systematic study concerning the nature of the acid catalyst was performed so far. Consequently, our efforts to improve the reaction conditions were directed especially towards this aspect of the problem.

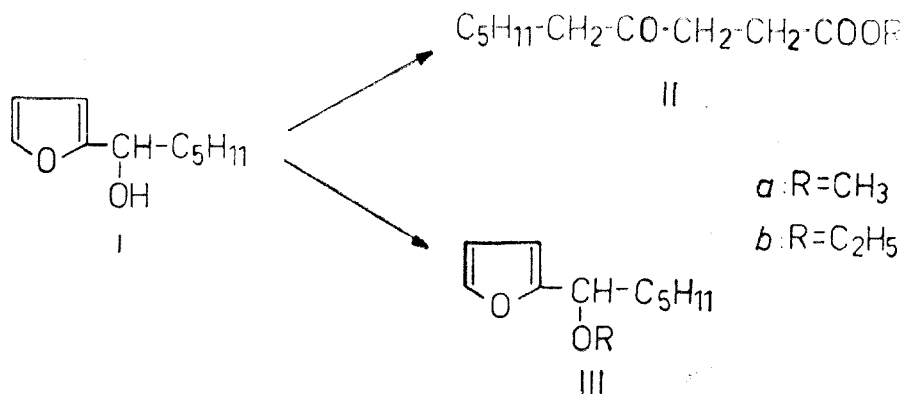
As proton sources seven acids were used (Table) and the reaction was followed by thin-layer chromatography (Figure). It is noteworthy that there are catalysts which leave the furan ring unchanged under certain conditions. Thus, compound I by refluxing in methyl or ethyl alcohol in the presence of a strong cationit (Amberlite IR-120, H⁺-form) afforded quantitatively the corresponding ethers IIIa and IIIb. In the *ir* spectrum of compound IIIa, besides the lack of the O-H stretching band, the following typical furyl vibrations [3] were observed: 3120, 1574, 1510, 887, and 740 cm⁻¹. The PMR spectrum of compound IIIa displays signals at $\delta = 0.86$ (t, J = 4.5 Hz, 3H, -CH₂-CH₃), 1.29 (m, 6H, methylene groups), 1.78 (m, 2H, -CH-CH₂-), 3.16 (s, 3H,

OCH₃), 4.12 (t, J = 6.5 Hz, 1H, -CH-CH₂) 6.22 (m, 2H, furan β -pro-

tones,) and 7.31 (m, 1H, furan α -proton). The same methyl ether IIIa could be obtained using phosphoric acid as catalyst.

Amberlite IR-120 converted carbinol I into a resinous material by boiling in aqueous dioxane. Similar results were obtained with acetic acid or with sulfuric and perchloric acid, respectively, in methanol. Acidic alumina in boiling benzene entailed no transformation of carbinol I.

* Institute of Chemistry, Cluj-Napoca, Str. Donath nr. 65-103



Huang-Minlon reduction of ethyl 4-ketodecanoate (IIb) gave *n*-decanoic acid in high yield (93%), characterized as amide.

Experimental. *Methyl n-4-ketodecanoate (IIa).* *n*-Amyl-furyl carbinol (I) [I] (9.9 g) in 25 ml of methanol containing 4.2% hydrochloric acid was refluxed for 30 minutes, the solution concentrated to 1/3 of the initial volume, poured into 100 ml of concd. potassium carbonate solution, extracted with ether, the ethereal solution dried over anh. potassium carbonate, and fractionated *in vacuo*. The fraction boiling at 95–96° (1 mm) weighed 4.7 g (36%). IR bands: 1724, 1747 cm⁻¹.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (200.3) calcd. C 65.97, H 10.06%; found C 65.97, H 9.67%.

Amyl-furyl carbinol methyl ether (IIIa). *n*-Amyl-furyl carbinol (I) [I] (9.9 g) in 50 ml of methanol was treated with 10 ml of Amberlite IR-120, H⁺-form, and refluxed under stirring for 3 hours. The ion-exchange resin was filtered and the filtrate fractionated *in vacuo*. The fraction boiling at 63–65° (2 mm) weighed 10 g (93%), n_D^{21} 1.4543.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182.3) calcd. = C 72.49, H 9.95%; found C 72.60, H 9.53%.

n-Decanoic acid. Ethyl *n*-4-ketodecanoate (IIb)(1.6 g) in 18.5 ml of diethylene glycole was treated with 1.2 g of hydrazine hydrate (91.6%) and refluxed for 15 minutes. After addition of 2 g of powdered potassium hydroxide the refluxing was continued for 5 hours. The solution was then chilled, diluted with 50 ml of water, acidulated, and extracted with

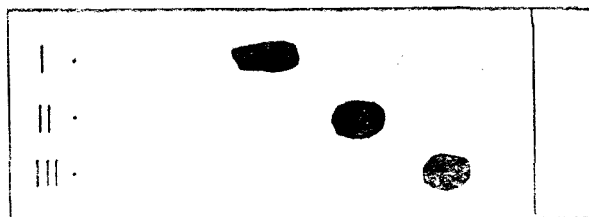


Fig. 1. Chromatogram of amyl-furyl carbinol (I), methyl or ethyl *n*-4-ketodecanoate (II), and amyl-furyl carbinol methyl or ethyl ether (III), on Merck's DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄; developing solvent: chloroform containing 1% ethanol; indicator: phosphomolybdic acid.

Table 1

Proton source	Solvent	Temperature °C	Time hrs.	Result
HCl	EtOH	boiling	0.5	IIb(29%) ^a + resin
HCl	MeOH	boiling	0.5	IIa(36%) ^a + resin
HCl	MeOH-H ₂ O (7:1)	boiling	0.5	resin
H ₂ SO ₄	MeOH	boiling	3	resin
HClO ₄	MeOH	boiling	3	resin
H ₃ PO ₄	MeOH	boiling	3	IIIa
AcOH	AcOH	ca.22	20	resin + ?
AcOH	AcOH	boiling	0.5	resin
IR-120 ^b	MeOH	ca.22	45	I + IIIa
IR-120	MeOH	boiling	3	IIIa (92.6%) ^a
IR-120	EtOH	boiling	3	IIIb
IR-120	MeOH	boiling	16	IIIa
IR-120	aq. dioxane	boiling	1	resin
alumina (acidic)	benzene	boiling	8	no reaction

a) isolated yield

b) Amberlite IR-120 (H⁺-form)

ether. The reaction product was extracted from the ethereal layer with 10% sodium carbonate solution, acidulated, and extracted once more with ether. The ethereal solution was washed with water, and dried over sodium sulphate. Removing the solvent, 1.2 g (93%) of *n*-decanoic acid was obtained, m.p. 30–32° (lit. [4] 31.5°), IR bands: 1718 and 1706 cm⁻¹.

Amide, from *n*-decanoyl chloride with concd. ammonia, m.p. 94–96° (lit. [4] m.p. 98°).

(Received January 16, 1974)

REFERENCES

1. a. V. G. Bukharov and T. E. Pozdnyakova, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1960**, 1108; b. A. A. Ponomarev and V. A. Sedavkina, *Zh. obshch. Khim.*, **31**, 984 (1961).
2. A. Maeder, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 120 (1946); R. D. Haworth, B. P. Moore and P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3271; N. P. Buu-Hoi and G. Saint-Ruf, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 624.
3. M. Yamaguchi, *Bunseki-Kagaku*, **7**, 210 (1958), cited by N. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy* Holden-Day, Inc. San Francisco and Naukodo Co. Ltd. Tokyo, 1962.
4. *Dictionary of Organic Compounds* (I. Heilbron and H. M. Bunbury, Eds.), London, 1946.

REAȚII ALE ALCHIL-FURIL-CARBINOLILOR CATALIZATE DE ACIZI

(Rezumat)

Spre deosebire de acidul clorhidric care transformă amid-furil-carbinolul dizolvat în metanol sau etanol în *n*-4-cetodecanoatul corespunzător, un cationit puternic cum ar fi Amberlit IR-120 (forma H⁺), sau acidul fosforic, catalizează formarea metil- respectiv etil-eterului amid-furil-carbinolului.

РЕАКЦИИ АЛКИЛ-ФУРИЛ-КАРБИНОЛОВ, КАТАЛИЗИРОВАННЫЕ
КИСЛОТАМИ

(Резюме)

В отличие от соляной кислоты, которая превращает амилфурил-карбинол, растворенный в метаноле или этаноле, в соответствующий *n*-4-кетодеканоат, сильный катионит, как Амберлит 1R-120 (форма H⁺) или фосфорная кислота, катализирует образование метил- и, соответственно, этилэфира амил-фурил-карбинола.

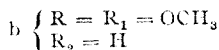
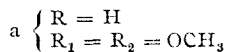
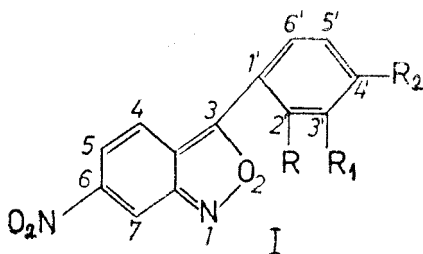
ACRIDONE (L)*

Izomerizarea termică și spectrul R.M.P. al 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilului

IOAN PANEA, IONEL HOPÂRTEAN și MARIA IONESCU

Într-o serie din lucrările noastre [1, 2, 3] am căutat să extindem sinteza Tănăsescu a acridonelor [4-5] folosind noi componente aromatice.

Întrucît în prima sa etapă sinteza Tănăsescu este o reacție de substituție aromatică electrofilă [5] pentru 3-fenilantranilul obținut prin condensarea 2,4-dinitrobenzalhidei cu dimetileterul pirocatechinei [2, 3] erau posibile două structuri [3], Ia și Ib, corespunzător producerii substituției în para, respectiv în orto. Structura 3-fenilantranilului I s-a stabilit pe cale chimică prin izomerizare la acridone și printr-un studiu fizico-chimic, de rezonanță magnetică protonică (R.M.P.)



A. *Izomerizarea termică a 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilului.* Izomerizarea termică a compusului Ia [6], a furnizat un amestec de două acridone, care au fost separate prin cromatografie pe strat subțire. Numai unul dintre cei doi 3-fenilantranili posibili și anume: 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilul (Ia) putea să conducă la amestecul de acridone (2,3-, respectiv 3,4-dimetoxi-6-nitroacridona) obținute și separate de noi. Datele experimentale sînt în favoarea mecanismului radicalic, cu intermediar de nitrenă, propus de C o e și colab. [7], respectiv O g a t a și colab. [8], pentru izomerizarea termică, respectiv fotochimică a 3-fenilantranililor.

B. *Spectrul R.M.P. al 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilului.* Structura Ia a 3-fenilantranilului I a fost confirmată și prin înregistrarea și interpretarea spectrului R.M.P.

Pentru a facilita interpretarea spectrului R.M.P. al 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilului s-a analizat și spectrul R.M.P. al 4-nitroveratrolului a cărui diagramă de scindare și spectru trebuia să fie asemănătoare cu cele ale fenilului substituit analog din poziția 3- a compusului Ia. Spectrul R.M.P. al 3-fenilantranilului Ia s-a analizat din însumarea subspectrelor de pseudoordinul întii a două sisteme de trei spini A_3 , corespunzînd protonilor alfațici din cele două grupe metoxil. Pentru sistemul

* Nota XLIX: vezi [3].

Deplasările chimice (δ , în ppm) ale protonilor compușilor discutați.

Compusul	Desplasarea chimică δ în p.p.m. a)	δ_{H_3}	δ_{H_4}	δ_{H_5}	δ_{H_6}	δ_{H_7}	$\delta_{H_{2'}}$	$\delta_{H_{3'}}$	$\delta_{H_{4'}}$	$\delta_{H_{5'}}$	$\delta_{H_{6'}}$	δ_{H-mCH_3O}	δ_{H-pCH_3O}
		antranilul	b)	8,83	7,57	6,96	7,28	7,695	—	—	—	—	—
	c)	9,40	7,53	6,92	7,24	7,665	—	—	—	—	—	—	—
6-nitroantranilul	d)	9,87	8,05	7,77	—	8,16	—	—	—	—	—	—	—
6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxi)-fenilantranilul (Ia)		—	8,02	7,78	—	8,61	7,55	—	—	7,07	7,65	3,98	4,01
4-nitroveratrolul		—	—	—	—	—	7,74	—	—	6,91	7,93	3,95	3,97
6-nitro-3-fenil-antranilul		—	8,13	7,88	—	8,67	8,09	7,65	7,74	7,67	8,15	—	—

a) pentru numerotare vezi I; b) literatura [12]; c) literatura [11], aici se dă și numerotarea corectă a ciclului antranilic; d) literatura [10]. Subliniem aici valoarea anormală de mică a deplasării chimice a protonului din poziția 7, care are în orto o grupă nitro (o dezechranare, în acest caz, de numai 0,48 ppm).

Tabel 2

Constantele de cuplare (J , in Hz) ale protonilor compușilor discutați

Com- pusul	Constantele de cuplare J_{HH} in Hz																Cuplări inter- cicluri	
	a)	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{2,3'}$	$J_{2;4'}$	$J_{2;5'}$	$J_{2;6'}$	$J_{3;4'}$	$J_{3;5'}$	$J_{3;6'}$	$J_{4;5'}$	$J_{4;6'}$		$J_{5;6'}$
antranilul b)	8,83	0,95	1,21	6,34	0,82	9,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
c)	8,66	0,99	0,93	6,72	0,76	8,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6-nitro- antranilul d)	9,6	—	1,2	—	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6-nitro-3- -3;4')- dimetoxi) fenil-antrani- lul (Ia)	9,2	—	0,7	—	1,7	—	—	—	0,4	2,2	—	—	—	—	—	8,4	—	$J_{5,6'} = 0,4$; $J_{7,2'} = 0,4$; $J_{7,6'} = 0,3$ $J_{5,2'} = 0,3$
4-nitro- veratrolul	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	2,4	—	—	—	—	—	8,6	—	
6-nitro-3-fenil antranilul	9,2	—	0,7	—	1,7	—	7,2	1,7	0,3	1,9	7,7	1,8	0,3	7,8	2,0	7,6	—	$J_{5,6'} = 0,4$ $J_{7,2'} = 0,3$ $J_{5,2'} = 0,3$ $J_{7,6'} = 0,3$

a) Valorile constantelor de cuplare de 0,3 și 0,4 Hz au fost apreciate pe baza apariției umerilor și a lărgimii semnalelor, având deci un caracter aproximativ. Pentru antranil și 6-nitroantranil nu s-au dat cuplajele în care intervine hidrogenul din poziția 3-, întrucât acesta lipsește din 3-flantranilii. Pentru numerotare vezi 1; b) literatura [12]; c) literatura [11]; d) literatura [10].

de spini ABC, corespunzând protonilor din fenil, atribuirea semnalelor s-a făcut întru totul analog și comparativ celor din spectrul 4-nitroveratrolului. Semnalele corespunzătoare celui alt sistem de spini ABC, constituit din protonii antranilici, au fost comparate cu parametrii spectrali obținuți pentru 6-nitroantranil [9–10]. Bazați pe rezultatele analizei de mai sus s-a interpretat și spectrul 6-nitro-3-fenilantranilului (al cărui spectru este constituit din două subspectre: cel al protonilor benzenoizi din ciclul antranilic respectiv cel al protonilor fenilici).

Rezultatele analizei spectrelor R.M.P. ale antranilului Ia, 3-fenilantranilului și ale 4-nitroveratrolului sînt redată în tabelele 1 și 2. Deplasările chimice (valori δ în ppm) și constantele de cuplare (J, în Hz) au fost obținute direct din spectrele experimentale. Pentru comparație aceste tabele conțin și parametrii spectrali ai antranilului și 6-nitroantranilului determinați anterior [10–12]. Valorile deplasărilor chimice ale protonilor fenilici din 6-nitro-3-fenilantranil și antranilul Ia, indică dezecranarea puternică a lor, ceea ce confirmă caracterul puternic electroatrăgător al ciclului antranilic în poziția 3— [10–12], efect ce se transmite în fenil neapărat și prin efect de conjugare [13].

Partea experimentală. 4-Nitroveratrolul [14] și 6-nitro-3-fenilantranilul [15] au fost preparați conform literaturii citate cu randamente de 96% respectiv de 60%.

6-Nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilul (Ia) s-a preparat conform procedurii descrise de noi anterior [2], cu randamente de 30--35%. 2,3- și 3,4-dimetoxi-6-nitroacridona au fost preparate prin metoda Ullmann [16] cu randamente de 63 respectiv 74%.

Izomerizarea termică a lui Ia a fost condusă în conformitate cu datele lui Kwock și Frank [6]. Produsul obținut la izomerizare a fost analizat prin C.S.S. S-au folosit plăci de sticlă de dimensiuni 12,8,5 cm, acoperite cu silicagel G. Pe aceeași placă s-au cromatografiat: (1) 2,3-dimetoxi-6-nitroacridona, (2) produsul de la izomerizare, (3) 3,4-dimetoxinitroacridona (4) amestecul celor două acridone cu antranilul inițial Ia și (5) antranilul Ia. Acestea au fost aduse pe placa cromatografică, la linia de start, sub forma unor soluții în cloroform. Developarea s-a făcut într-o cameră în S [17] cu CHCl_3 : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (9:1), folosind tehnica ascendentă, distanța de migrare a solventului fiind de 10 cm. Detectarea componentelor s-a făcut direct pe placa cromatografică întrucît acestea sînt colorate, precum și cu ajutorul I_2 , respectiv reactivului Dragendorff. Identificarea componentelor separate (Fig. 1) s-a făcut pe baza identității valorilor R_f ale componentelor în stare pură cromatografiate în aceleași condiții. După cum se observă componentele amestecului de la izomerizare sînt: 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxifenil)-antranilul nereacționat ($R_f = 0,70$), 2,3-($R_f = 0,10$) și 3,4-dimetoxi-6-nitroacridona ($R_f = 0,34$).

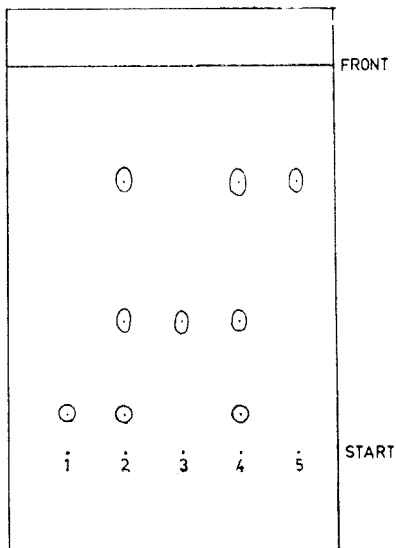


Fig. 1 Cromatograma pe strat subțire de silicagel G, a amestecului obținut la izomerizarea termică a 6-nitro-3-(3', 4'-dimetoxi)-fenilantranilului (2), a 2,3-dimetoxi-6-nitroacridonei (1), a 3,4-dimetoxi-6-nitroacridonei (3) și (6)-nitro-3-(3', 4'-dimetoxi)-fenilantranilului (5) puri, precum și a amestecului format din cei trei componenți puri de mai sus (4).

Spectrele R.M.P. au fost înregistrate cu un aparat JEOL NMC 60 HL operînd la 6 Hz, folosînd ca solvent CDCl_3 și tetrametilsilanul ca standard intern. S-a lucrat pe soluții saturate la temperatura de 20°C.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tănăsescu, M. Ionescu, I. Goia și H. Mantseh, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 698; M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **15** (1), **77**, **15** (2), 67, (1970); **16** (1), 117, (1971).
2. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **17** (2), 69, (1972).
3. M. Ionescu I. Hopârtean și I. Panea, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **19** (1) 53, (1974).
4. I. Tănăsescu, Bull. Soc. Chim. France[4] **39**, 1443, (1926); **41**, 528 (1927).
5. I. Panea I. Hopârtean și M. Ionescu Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **22**, 29, (1974).
6. R. Kwok și P. Prank, J. Org. Chem., **33**, 2880, (1968).
7. P. L. Coc, A. E. Jukes și J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., (C), **1966**, 2020.
8. M. Ogata, H. Matsumoto și H. Kano, Tetrahedron, **25**, 5205, (1969).
9. P. Yates și E. S. Hand, Tetrahedron Letters, **1961**, 669; Chem. Abstr., **56**, 12839g, (1962).
10. Altaf-ur-Rahman și A. J. Boulton, Tetrahedron, Suppl. 7, **1966**, 49.
11. B. Ternai, în *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 8, Editor: A. R. Katritzky și A. J. Boulton, Academic Press, London, 1967, p. 319, 320.
12. R. F. Rondeau, M. A. Berwick și H. M. Rosenberg, J. Heter. Chem **9**, 427, (1972).
13. L. M. Jackman și S. Sternhell, „*Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*”, ed. 2, Pergamon Press, London, 1969, cap. 2—3, p. 202.
14. F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem., **327**, 115, (1903).
15. I. Tănăsescu și M. Macarovicci, Bull. Soc. Chim. France,[4] **53**, 327, (1933).
16. M. Ionescu și I. Hopârtean, Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem., **17** (2), 105, (1972).
17. E. Stahl, *Dünschicht-Chromatographie*, ed. 2, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New—York, 1967, p. 70—72.

АКРИДОНЫ (I)

Термическая изомеризация и спектр ПМР 6-нитро-3-(3', 4' -- диметокси) — фенилантравила

(Резюме)

Приводится исследование термической изомеризации и протонного магнитного резонанса (ПМР) 3-фенилантравила I, полученного при конденсации 2,4-динитробензальдегида с диметилэфиром пирокатехина.

На основе полученных результатов установлена структура 6- NO_2 -3-(3', 4'-диметокси)-фенилантравила (IIa) для соединения I.

ПМР исследование соединения Ia и 6-нитро-3-фенилантравила подтверждает сильный электропритягательный характер антрацилового цикла в положении 3.

ACRIDONE (L).

*Thermal Isomerization and PMR Spectrum of 6-Nitro-3-(3', 4'-dimeto-**xi)-phenylantranil*
(S u m m a r y)

The paper presents the study of the thermal isomerization and proton magnetic resonance (PMR) of 3-phenylantranil I, obtained by the condensation of 2,4-dinitro-benzaldehyde with pyrocatechol dimethylether. According to the resulted data the 6-NO₂-3-(3',4'-dimeto-xi)-phenylantranil (Ia) structure for the compound I is established. The PMR study of Ia and 6-nitro-3-phenylantranil confirms the strong electron winning character of the antranilic cycle in the 3rd position.

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

Hydroperoxidation of cumene in a metal apparatus.

J. VODNÁR

The catalysis of metal salts (such as metal carboxylates and metal phthalocyanines) in the hydroperoxidation of cumene was studied by a lot of authors, who have concluded that the limiting rate of oxidation of cumene was just over half the theoretical rate. This result suggests that the induced decomposition of cumyl hydroperoxide due to cumyloxy radical proceeds rapidly [1-3]. The effect of the metal as catalyst in the hydroperoxidation of cumene was concluded to be caused by the decomposition of hydroperoxide and not by the activation of oxygen, since the rate of the hydroperoxidation increased with the increase in the rate of metal-catalyzed decomposition of hydroperoxide.

In spite of the mentioned conclusions, recently we found that the metal chemical reactor remarkably initiates the chain of hydroperoxidation of cumene, perhaps by the mechanism presented in the paper of H. H o c k and H. K r o p í [4].

On the basis of the experimental data, the kinetics of the process was designed, the activation enthalpy, entropy and other kinetic data were calculated.

Apparatus and Procedure. Hydroperoxidation of cumene was made in an usually constructed rustless steel reactor, having the same form as that described in a previous paper [5], which was used also, for comparison of the experimental data. The apparatus made the kinetic study possible.

Purified oxygen has been used as hydroperoxidizing agent. The cumene used as raw material was purified with concentrated sulphuric acid and a water solution of sodium hydroxide [6]. The quantities of cumene samples subjected to hydroperoxidation was 25 ml. Cumene hydroperoxide as initiator was used.

Hydroperoxidation is achieved by the procedure described in a previous paper [7].

Results and Discussion

The experimental results obtained are illustrated in table 1 and in figures 1-4. In the first series of experiments was compared the efficiency of the rustless steel reactor and that constructed from glass (see table 1). The flow of the oxygen was 7,5 l/h. As initiator of the process 0,329 mole/l cumene hydroperoxide was used.

It seems peculiar that the hydroperoxide content of the samples using rustless steel apparatus becomes higher than with glass apparatus, using the same amounts of cumene hydroperoxide as initiator. The most important conclusions we can draw, is that the side products appear approximately in the same quantities (see figure 1), after three hours.

In order to explain the rate of the accumulation of hydroperoxide, in figure 2 was presented the dependence between the hydroperoxide content of the samples on different temperatures after four hours of hydroperoxidation.

Table 1

The results obtained by using a rostless steel and a glass chemical reactor.

The time of the reaction, h	The hydroperoxide content of the samples on different temperatures using different chemical reactors, moles/l					
	Rostless steel reactor					Glass reactor
	105°	110°	115°	120°	125°	125°
1	2	3	4	5	6	7
1	—	—	0.3871	0.5000	0.7920	—
1,5	—	—	—	—	—	0.5000
2	0.3639	0.3812	0.5371	1.0070	1.8570	—
2,5	—	—	—	—	2.2470	—
3	0.3863	0.6064	0.8683	1.5100	2.2708	0.6900
3,5	—	—	—	—	3.4130	—
4	—	0.7821	1.2420	2.2380	3.5170	1.3000
4,5	—	—	—	—	4.0340	—
5	0.5693	1.1310	1.6480	2.6880	—	1.7008
6	—	1.4310	2.3340	3.1880	—	1.9000
7	1.0170	1.8170	—	3.3020	—	—
8	—	2.4990	3.0490	2.0740	—	—
9	1.4870	—	—	—	—	—

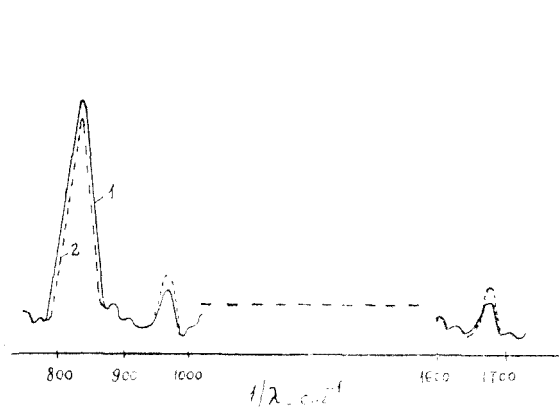


Fig. 1. I. R. Spectrum of the reaction products obtained in different chemical reactors: 1 — Glass reactor; 2 — Metal reactor. Acetophenone: 1680 cm^{-1} ; Cumyl alcohol: 955 cm^{-1} ; Cumene hydroperoxide: 837 cm^{-1} .

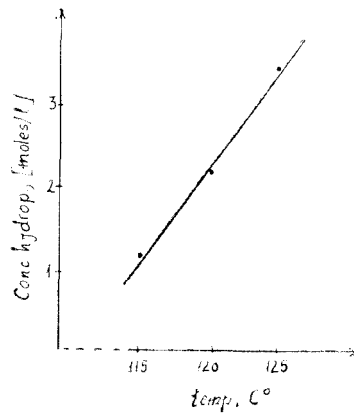


Fig. 2. Dependence between the hydroperoxide content of the samples, on the reaction temperature, after four hours.

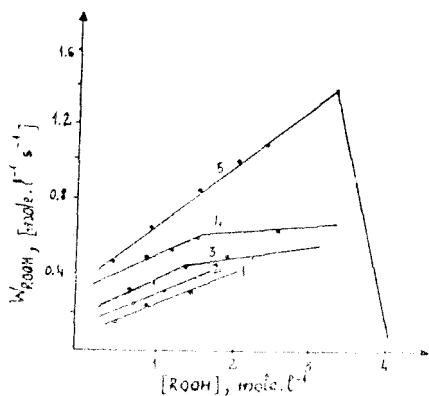


Fig. 3. Dependence between the rate of the hydroperoxidizing, on hydroperoxide content of the samples, at different temperatures: 1—105°; 2—110°; 3—115°; 4—120°; 5—125°;

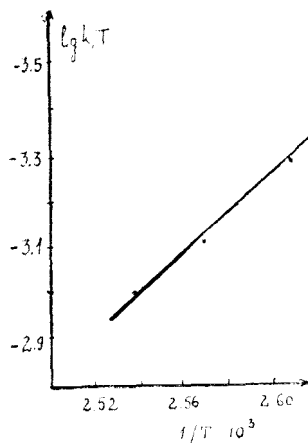


Fig. 4. Dependence between the $\lg k/T$ and $1/T$ values.

It is noticeable that by using cumene hydroperoxide as initiator, the rate of the accumulation of hydroperoxide increases linearly with temperature, between 115 and 125°. The hydroperoxide content of the samples varies from 1,2420 at 115° to 3,5170 mole/l at 125°.

Because the side products (acetophenon and cumyl alcohol) appeared in small quantities, we can consider that oxygen is consumed primarily in hydroperoxide formation and the side reactions can be neglected. Consequently, between the concentration of hydroperoxide and the rate of the hydroperoxidizing process must hold a linear dependence (at the same time of the reaction) until the hydroperoxidizing process begins to degenerate. This dependence is illustrated in figure 3.

It is not surprising to find that the degeneration of the process appears at low hydroperoxide content in experiences made on 115 and 120° and appears only by high concentration of the hydroperoxide on 125°, where the chain of the hydroperoxidizing process is clearly longer than in the first case. On the basis of figure 3 we can draw important conclusions concerning the best technological conditions for the hydroperoxidizing process.

On the basis of the experimental results obtained, the kinetics of the process is designed, using the following relation:

$$W_{ROOH} = k[ROOH] + W_0 \quad [8]$$

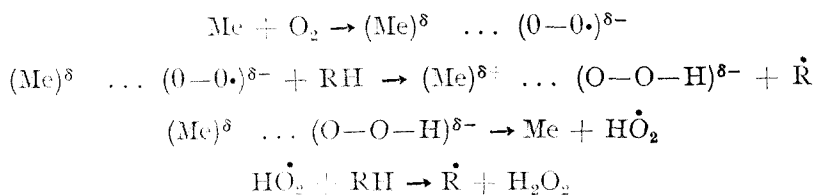
The activation enthalpy and entropy of the process are calculated from pairs of $\lg k/T$ and $1/T$ values (figure 4) in the temperature region, between 110 and 120°.

The obtained values are :

$$\Delta H^{\ddagger} = 17,03 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -17,88 \text{ cal/K}^{\circ}$$

The mentioned kinetic relation is consistent with the mechanism of the hydroperoxidizing process described by the author in a previous paper [8] and with that of H. Hock and H. Kropf:



(Received January 30, 1974)

REFERENCES

1. Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune and K. U. Ingold. *Can. J. Chem.*, **41**, 2020, 2034 (1963).
2. Y. Kamiya and K. U. Ingold, *Can. J. Chem.*, **42**, 1027 (1964).
3. Y. Kamiya, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 897 (1966).
4. H. Hock and H. Kropf, *Angew. Chem.*, **69**, 313 (1957).
5. I. Vodnár and D. Costin, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15** (1), 57 (1970).
6. B. A. Redoshkin, V. A. Shushunov and N. I. Kurochkin, *Trudy po khim. i khim. tekhnol.*, **1**, 3 (1960), Gorky.
7. I. Vodnár, *Lucrările celui de-al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială*, vol. 2, 13-17, București (1970).
8. I. Vodnár, *The II-nd Conference on the Applied Physical Chemistry*, vol. 2/2, 593 (1971), Veszprém (Hungary).

HIDROPEROXIDAREA SUBSTANTELOR ORGANICE ÎN PELICULA DE LICHID (VIII)

Hidroperoxidarea cumenului într-un aparat de oțel inoxidabil

Rezumat

Hidroperoxidarea cumenului a fost studiată de un număr mare de autori, care au recurs la utilizarea diferiților inițiatori de reacție, mulți dintre aceștia fiind săruri ale acizilor anorganici sau organici. Se admite, în general, că efectul de inițiere se produce prin descompunerea radicalică a hidropoxidului deja format. Prin creșterea concentrației sării metalice (inițiatorului), viteza de reacție tinde spre o valoare constantă [1-3]. În schimb, efectuând hidroperoxidarea cumenului în absența sărurilor, într-un reactor metalic, se constată un efect catalitic evident, în urma căruia viteza de reacție crește mai rapid decât viteza de acumulare a produșilor secundari, ceea ce ar pleda în favoarea mecanismului dat de Hock și Kropf [4].

ГИДРОПЕРОКСИДИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОЙ ПЛЕНКЕ (VIII)

Гидропероксидирование кумола в приборе из нержавеющей стали

(Резюме)

Гидропероксидирование кумола изучалось многочисленными авторами, которые прибегли к использованию различных инициаторов реакции, из которых многие являются солями неорганических или органических кислот. В основном допускают, что эффект иницирования имеет место путем радикального разложения уже образованной гидроперекиси. При повышении концентрации металлической соли (инициатора) скорость реакции стремится к постоянной величине [1–3]. Зато, производя гидропероксидирование кумола в отсутствие солей, в металлическом реакторе, отмечается явно выраженный каталитический эффект, вследствие которого скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость накопления второстепенных продуктов, что подтверждает механизм, данный Хокком и Кропфом. [4].

CERCETĂRI PRIVIND CĂLDURA DE SUBLIMARE ȘI VAPORIZARE
A TELURULUI DIN SISTEMELE Te—Te, Fe — Te, Pb — Te, Cu — Te,
Sn — Te, Cu — Sn — Te

GH. MARCU și ELENA VERMEȘAN

Cercetările anterioare efectuate de autori [1—5] asupra sistemelor binare: Te — Te, Fe — Te, Pb — Te, Cu — Te, Sn — Te și ternar Cu — Sn — Te, au dezvăluit o serie de transformări ce au loc în comportarea constituenților sistemelor, în ce privesc legăturile chimice care se stabilesc și tensiunea de vapori a elementelor, care provoacă modificarea compoziției chimice și a unor caracteristici fizico-chimice, fizico-mecanice etc.

Cunoașterea și determinarea atât a presiunii de vapori cât și a entalpiilor de vaporizare și sublimare a telurului dintr-un sistem în anumite condiții de temperatură și presiune, prezintă o importanță teoretică și practică deosebită, putându-se stabili exact cantitatea de telur ce poate părăsi sistemul sau forma în care Te rămîne în sistem.

Cînd se urmărește utilizarea în practică a sistemelor studiate, în funcție de efectele pe care le produce telurul în masa metalică în raport cu concentrația lui efectivă și nu cea introdusă, importanța cunoașterii acestor mărimi și a variațiilor lor crește și mai mult.

Literatura de specialitate conține unele date referitoare la căldura de vaporizare și sublimare a telurului în stare elementară, însă nu dă indicații privind aceste mărimi cînd telurul se găsește alături de alte elemente cu care formează unele sisteme.

Doolan J. J., Pargtington J. R. [6], determină căldura latentă molară de vaporizare (entalpia molară de vaporizare), din studiul presiunii de vapori, obținînd valoarea de 24 700 cal/mol, pentru intervalul de temperatură de 578—671°C și de 28 200 cal/mol în intervalul 488—578°C.

Studiind entalpia de vaporizare a telurului Brookes L. S. [7, 8] obține valoarea 27 260 cal/mol, fără a da indicații privind domeniul de temperatură.

Kudriavțev A. A. și Iustigov G. P. [9] folosind ecuația:

$$\log P_{\text{mm cal. Hg}} = -\frac{5960,5}{T} + 7,5992,$$

care stabilește relația între temperatura absolută și presiunea de vapori a telurului în intervalul dintre 13 și 760 mm col. Hg, calculează căldura latentă molară de vaporizare, obținînd valoarea $\Delta H_{\text{vapori}} = 27\,260$ cal/mol.

Prin extrapolarea curbei presiunii de vapori, obține temperatura de fierbere a telurului egală cu $990,1 \pm 1^\circ\text{C}$.

Studii privind căldura latentă molară de sublimare a telurului au fost întreprinse de Korneva I. V., Pasinkin A. S., Novoselova A. B. și Priselkov A. I. [10] folosind ecuația:

$$\log P_{\text{mm cal. Hg}} = -\frac{7599}{T} + 9,753, \text{ obținînd astfel}$$

valoarea $\Delta H_S = 34\,760$ cal/mol.

Cercetările prezente, privind căldura latentă de vaporizare și sublimare a telurului din sistemele binare: Te — Te, Fe — Te; Cu — Te; Pb — Te; Sn — Te și ternar Cu — Sn — Te, stabilesc modificările ce se produc asupra acestor mărimi, în funcție de temperatură și natura elementului care-l însoțește în sistem, și de legăturile pe care telurul le stabilește cu atomii elementelor respective.

Cercetările s-au efectuat pe baza studiilor asupra presiunii vaporilor saturați de telur din sistemele Te—Te Fe—Te; Cu—Te; Pb—Te; Sn—Te; Cu—Sn—Te [1—3], folosind metoda Langmuir, de urmărire a vitezei de vaporizare a elementelor de pe o suprafață deschisă în vid. Viteza de vaporizare și presiunea de vapori a telurului s-au determinat folosind relațiile descrise în lucrările anterioare [2, 3]. Izotopul radioactiv al telurului utilizat în acest scop a fost $^{125m} + ^{125} \text{Te}$.

Studiile experimentale au fost efectuate pe o instalație concepută și realizată de autori, a cărei descriere și principiu de funcționare au fost descrise în lucrările [2, 3].

Cercetările au fost făcute pe sisteme metalice cu telur (Me—Te), formate din pulberi metalice (Fe, Cu, Pb, Sn) în care s-au introdus cantități bine determinate de izotopi radioactivi ai telurului. În starea inițială de amestecare în sistem nu are loc nici o interacțiune între componenți și deci valorile entalpiilor sînt aditive. În cazul în care sistemele sînt tratate la temperatură mai ridicată trebuie să se țină seama de interacțiunile între componenți și deci de compoziția sistemului, cînd entalpia se exprimă prin relația:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \cdot dn_2$$

În condițiile experimentale s-au urmărit însă variațiile de stare și modificările căldurilor de vaporizare și sublimare a componentului minoritar din sistem (Te), care aduce modificări substanțiale metalului de bază chiar de la concentrații foarte mici. Cum se admite arbitrar că toate elementele în stare standard (25°C și 1 atm.) au un conținut caloric zero și telurul cristalizat va avea entalpia standard egală cu zero prin definiție.

Experimental s-a determinat activitatea inițială a radioizotopului introdus în probă, a celui condensat în urma evaporării și a celui rămas în sistem după încălzire. S-a calculat tensiunea de vapori a telurului la fiecare temperatură și sistem studiat pe baza relațiilor descrise în lucrările [2] și [3]. Din valorile obținute pentru presiunea de vapori a telurului la anumite temperaturi s-a calculat căldura de sublimare ΔH și vaporizare ΔH_v a telurului din sistemele studiate, ținînd seama de relația:

$$\log P = - \frac{\Delta H}{4,5737 \cdot T} + \text{constant.}$$

Pentru determinarea analitică a căldurii de vaporizare (ΔH_v) și sublimare (ΔH_s) s-a utilizat relația:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right],$$

Mărimea variației lui $\Delta H_{(v)}$ și $\Delta H_{(s)}$ este influențată de natura elementului cu caracter metalic care însoțește telurul în sistem, în modul arătat în figura 1. Pe figură a fost reprezentată și valoarea $\Delta H_{(v)}$ și $\Delta H_{(s)}$ a telurului obținută din studiul sistemului Te—Te*.

Tabel 1

Valorile $\Delta H_{(v)(s)}$ ale telurului ca element component al sistemelor Te-Te; Fe-Te; Cu-Te; Pb-Te; Sn-Te; Cu-Sn-Te, obținute din prelucrarea datelor experimentale

SISTEMUL	ΔH K cal/mol	Domeniul de temperatură °K
Te-Te	27,66(v)	763,65 - 1273,63
	36,18(s)	483,17 - 663,63
Fe-Te	8,78(v)	914,50 - 1403
	54,55(s)	713,95
Pb-Te	37,91(v)	799,00 - 956,0
	113,76(s)	704,22
Cu-Te	4,66(b)	885,50 - 1120
	86,35(s)	675,68
Sn-Te	7,88(v)	548,00 - 901,5
	91,69(s)	657,5
Cu-Cu-Sn-Te	20,61(v)	834,00 - 1141

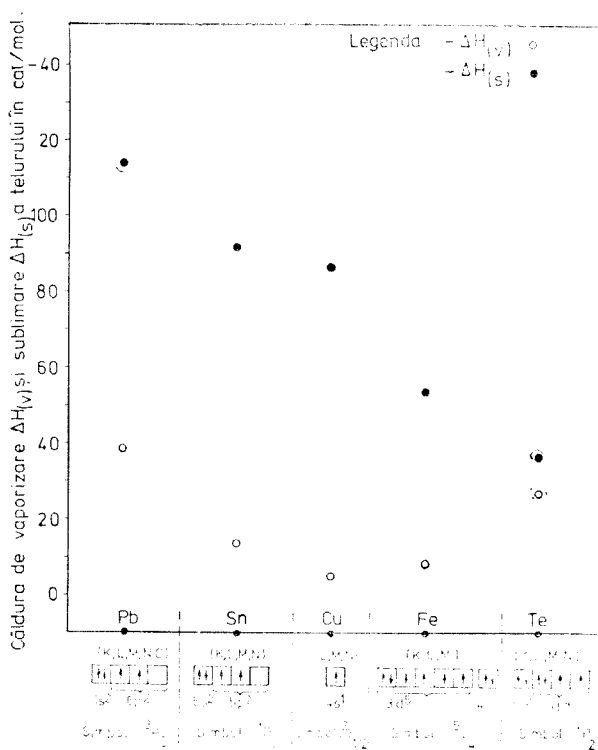


Fig. 1

Valorile căldurilor de vaporizare și sublimare a telurului citate în literatură

ΔH cal/mol	Domeniul de temperatură °K	Domeniul de presiune tori	Sursa bibliografică
24.700 (v)	851,15 -- 944,5		[6]
27.260(v)	—	13--760	[11]
27.260(v)	—	—	[9]
28.200(v)	761,15--851,15	—	[6]
23.800(v)	900,15	—	[8]
34.760(s)	sub punctul de topire		[10]

În procesele de vaporizare și sublimare, care au loc în acest caz, telurul trece din starea fundamentală $3P_2$ în stare de vapori. Vaporii de telur la temperaturile la care s-au făcut determinările experimentale sînt sub formă de molecule biatomice în care molecula în stare fundamentală este $3\Sigma_g$, cu o stabilitate ridicată avînd în vedere legătura puternică între cei doi atomi în moleculă (o legătură σ și două legături π).

Concluzii. 1. S-a studiat variația căldurii de vaporizare și sublimare a telurului din sistemele Te — Te, Fe — Te, Cu — Te; Sn — Te; Pb — Te; Cu — Sn — Te.

2. Valorile obținute în cazul fiecărui sistem arată modificări evidente ale căldurii de vaporizare a telurului în toate cazurile, față de cea din sistemul Te — Te.

3. Valorile căldurilor de vaporizare ale telurului din sistemele studiate variază în funcție de natura componentilor din sistem în sensul: (Cu — Te) < (Sn — Te) < (Fe — Te) < Cu — Sn — Te < (Pb — Te), cuprinse între 20,610 și 4.660 cal/mol.

4. Căldura de vaporizare calculată din datele experimentale pentru telurul care se evaporă din sistemul Te — Te, este egală cu 27 660 cal/mol valoare foarte apropiată de cele citate în literatură.

5. S-a calculat în același mod căldura de sublimare a telurului din sistemul Te — Te, obținîndu-se de asemenea o valoare foarte apropiată de valorile din literatură și egală cu 36 810 cal/mol.

(Intrat în redacție la 25 februarie 1974)

BIBLIOGRAFIE

- Gh. Marcu și Elena Vermeșan. *A III-a Conferință Republicană de chimie-fizică generală și aplicată*, București, 4-7 sept., 1972.
- Gh. Marcu și Elena Vermeșan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **18** (2), 87 (1973).
- Elena Vermeșan, *Studiul fizico-chimic al unor sisteme metalice cu conținut de telur (Fe-Te, Cu-Te, Pb-Te, Sn-Te, Cu-Sn-Te), în funcție de temperatură*, Teză de doctorat, Cluj, iunie, 1973.

4. Elena Vermeșan, Bul. Șt. Inst. Politeh. Cluj, Vol. 15, aprilie 1971.
5. Gh. Marcu și Elena Vermeșan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **18** (2), 115 (1973).
6. J. J. Doolan și J. R. Partington, Trans. Faraday Soc., **20**, 342, 344 (1924/1925).
7. L. S. Brookes, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 227 (1952).
8. L. S. Brookes, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3211 (1955).
9. A. A. Kudriavțev, G. P. Iustingov, Tr. Mosk. him.-tehnol. in. - ta im. D. I. Mendeleeva, Vip. XXXV, 1961.
10. I. V. Korneva, A. S. Pasinkin, A. B. Novoselova și A. I. Priselkov, Zhur. neorg. khim., **2**, 8 (1957).
11. H. Wartemberg, Z. Elektrochem. **19**, 482 (1913).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТЫ СУБЛИМАЦИИ И ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ
ТЕЛЛУРА В СИСТЕМАХ Te—Te, Fe—Te, Pb—Te, Cu—Te, Sn—Te, Cu—Sn—Te

(Резюме)

Авторы изучали величины, характерные для составных элементов системы. На основе давления паров теллура в изучаемых системах определены теплоты парообразования и сублимации теллура, а также их зависимость от природы элементов, с которыми образует систему.

STUDIES CONCERNING THE SUBLIMATION AND VAPORIZATION HEAT OF TELLURIUM IN THE Te—Te, Fe—Te, Pb—Te, Cu—Te, Sn—Te, Cu—Sn—Te Systems

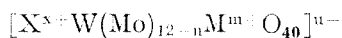
(Summary)

The paper reports the studies on the characteristic magnitudes of the component elements of the system. From the vapor pressure of tellurium in the systems investigated, the vaporization and sublimation heats of tellurium and their dependence on the nature of the associated elements in the system, are determined.

STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC UV AL FORMĂRII HETEROPOLIIONULUI DECAWOLFRAMODINILOBOSILICIC

GHEORGHE MARCU și LETIȚIA GHIZDAVU

Considerații generale. Elementele grupei a V-a, vanadiul și niobiul, au proprietatea de a forma în mediu acid, în prezența radicalilor MoO_4^{2-} sau WO_4^{2-} și a unui heteroatom, heteropolicompuși ternari de tipul:



care aparțin seriei 12[1–3]. În cazul în care $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{B}$ și $\text{M} = \text{V}$, n poate lua valorile: 1–4, 6 și 10, iar în cazul în care $\text{X} = \text{P}$ și $\text{M} = \text{Nb}$, $n = 1$ și 2. Valoarea lui n se calculează prin însumarea algebrică a sarcinilor dispuse în interiorul anionului. Dacă chimia heteropolicompușilor micști care conțin vanadiu a fost mult studiată [4–6], în cazul niobiului studiile s-au oprit la determinarea colorimetrică a acestuia sub formă de molibdoniobofosfat [7–9] și sinteza unor dinioboheteropolicompuși [10].

În vederea completării seriei heteropoliwolframaților micști care conțin niobiu s-au extins studiile asupra unor compuși noi, wolframoniobosilicații. În lucrarea de față s-au studiat și determinat condițiile de formare în soluție a compusului decawolframodiniobosilicic în funcție de concentrație, pH, temperatură și timp precum și stoechiometria reacției de formare, folosind metoda spectrofotometrică.

Partea experimentală. Ca soluții de plecare s-au folosit serii de soluții de wolframat de sodiu, silicat de potasiu și niobat de potasiu de concentrații: 10^{-3}M și $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ în prezență de HClO_4 1 M. Prepararea soluțiilor de niobat de potasiu și silicat de potasiu s-a descris într-o lucrare anterioară [11]. Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru VSU la $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ și $275 \text{ m}\mu$, folosind cuve de 0,5 cm.

1. Studiul soluțiilor cu raportul $\text{W} : \text{Si} : \text{Nb} = 10 : 1 : 2$ în funcție de pH, timp și temperatură.

Deoarece la formarea heteropolicompușilor, pH-ul și timpul de reacție sint doi factori foarte importanți de care trebuie să se țină cont, s-a urmărit stabilirea pH-ului optim de formare a anionului wolframoniobosilicic, precum și cinetica sa de formare. În acest scop s-au pregătit amestecuri de soluții de wolframat de sodiu, silicat de potasiu și niobat de potasiu în concentrație de 10^{-3}M în Si, $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ în Nb și 10^{-2}M în W la următoarele pH-uri: 0,20; 0,85; 1,05; 1,25; 1,73; 2,18; 2,57; 3,28; 3,77; 4,38; și 5,24. Stabilirea pH-urilor soluțiilor s-a făcut cu HClO_4 1 M, iar măsurarea lor s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru MV-11. Pentru urmărirea variației extincției și a stabilității soluțiilor în timp, măsurătorile s-au efectuat după 2 ore de la pregătirea probelor, după 5 ore, 24 de ore, în continuare zilnic timp de 7 zile și apoi după 30 de zile. (fig. 1). Soluțiile rămân limpezi citva timp chiar și la $\text{pH} < 1$, ceea ce atestă formarea unei combinații stabile în mediu acid, deci o puternică legare a niobiului în heteropolianion. Examinând curbele de formare a combinației la $\text{pH} > 1$, se observă că extincția maximă se atinge numai după 4 zile, ceea ce înseamnă că la temperatura camerei reacția este destul de lentă, echilibrul stabilindu-se în timp, lucru de altfel cunoscut pentru soluțiile de wolframați. După aceea maximum extincției se deplasează în timp către $\text{pH} = 1,73$ după 7 zile și rămâne constant și după 30 de zile (curba 5).

În concluzie pH-ul optim de formare al anionului wolframoniobosilicic este 1,73 cind acesta prezintă și stabilitatea maximă.

Prin încălzirea soluțiilor de compoziție $10\text{W} : \text{Si} : 2\text{Nb}$, heteropoliconbiinația se formează mai rapid. Dacă în formarea la temperatura camerei și $\text{pH} = 1,73$ maximum extincției

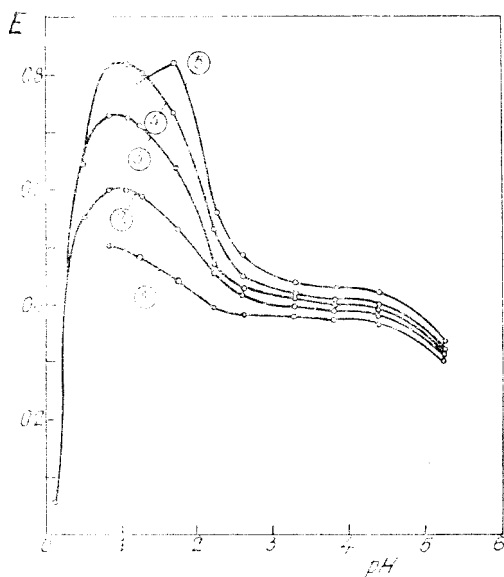


Fig. 1. Creșterea extincției amestecului de soluții cu raportul $W : \text{Si} : \text{Nb} = 10 : 1 : 2$ în funcție de pH și timp.

$\lambda = 265\text{m}\mu$, cuva de $0,5\text{cm}$. 1 — după 2 ore; 2 — după 5 ore; 3 — după 2 zile; 4 — după 4 zile; 5 — după 7 zile.

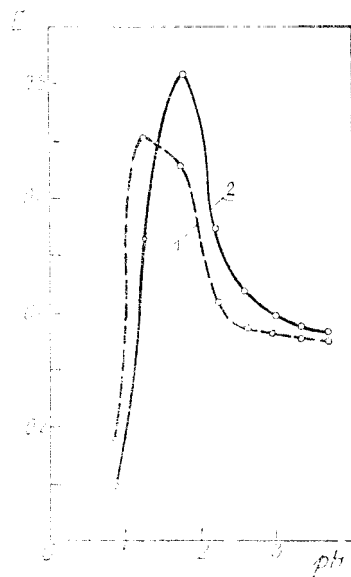


Fig. 2. Creșterea extincției amestecului de soluții cu raportul molar $10W + 2\text{Nb} + 1\text{Si}$ la fierbere în funcție de pH și timp ($\lambda = 265\text{m}\mu$, cuva $0,5\text{cm}$). 1 — după 4 ore; 2 — după 24 ore.

se atinge după o săptămână, în cazul încălzirii soluțiilor la 70° timp de 30 minute maximul extincției se atinge după 3 zile, iar prin încălzire în apă clocotindă timp de 30 de minute maximul extincției se atinge după numai 24 de ore (fig. 2). Deci pentru obținerea acidului decawolframodiniobosilicic este necesar să se lucreze la cald și $\text{pH} = 1,73$.

2. *Determinarea raportului de combinare $W : \text{Si} : \text{Nb}$.* Pentru determinarea compoziției heteropolianionului în soluție s-a folosit metoda rapoartelor molare [12], varianta de titrare spectrofotometrică.

2.a. *Titarea spectrofotometrică a amestecului silicat și niobat cu wolfram.* Practic s-au preparat o serie de soluții de concentrație 10^{-3}M în Si , $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ în Nb și concentrație variabilă de $W : 0 - 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ a căror pH a fost stabilit la valoarea $1,73$ cu HClO_4 1M . Pentru atingerea echilibrului, soluțiile s-au păstrat la temperatura camerei 7 zile. Extincția a fost măsurată la 265 și $275\text{m}\mu$ cu o cuvă de $0,5\text{cm}$, și s-au trasat curbele $E = f(W/\text{Si})$ (curbele 1 și 2 fig. 3)

Din fig. 3 se observă un singur punct de intersecție corespunzător raportului $W : \text{Si} = 10 : 1$, de la care extincția începe să crească puțin datorită excesului de W care absoarbe la această lungime de undă. Rezultate identice s-au obținut și în cazul unor soluții mai concentrate: $\text{Si} = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 10^{-2}M .

2.b. *Titarea spectrofotometrică a amestecului de wolfram și silicat cu niobat de potasiu.* S-au preparat o serie de soluții de concentrație 10^{-3}M în Si , 10^{-3}M în W și $0 - 4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ în Nb care au fost aduse la $\text{pH} = 1,73$ cu HClO_4 1M și lăsate în repaus timp de 7 zile la temperatura camerei, pentru atingerea echilibrului. Din reprezentarea grafică $E = f(\text{Nb}/\text{Si})$ (fig. 4, curbele 1 și 2) se observă un punct de intersecție net pentru raportul $\text{Nb} : \text{Si} = 2$, urmat de un

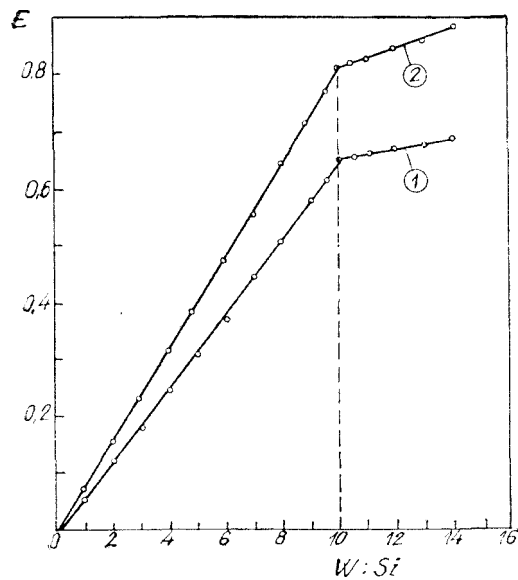


Fig. 3. Titration spectrofotometrică a amestecurilor Si/Nb cu W.

$[\text{Si}] = \frac{1}{2} [\text{Nb}] = \text{const} = 10^{-3} \text{M}$; 1 - $\lambda = 275 \text{ m}\mu$,
 l = 0,5 cm; 2 - $\lambda = 265 \text{ m}\mu$, l = 0,5 cm.

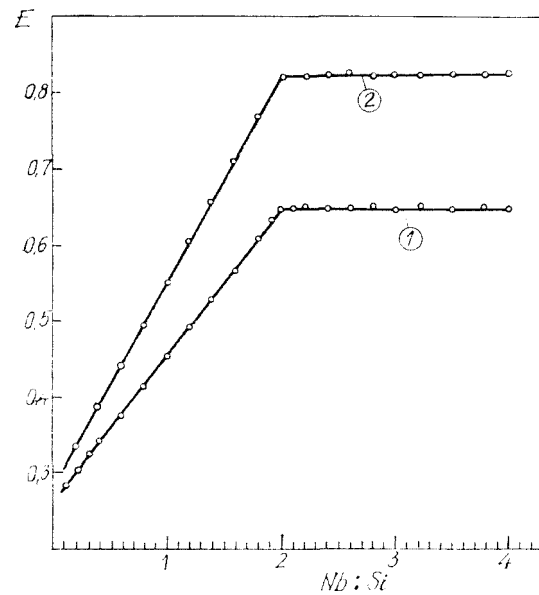


Fig. 4. Titration spectrofotometrică a amestecului Si/W cu Nb.

$[\text{Si}] = \frac{1}{10} [\text{W}] = \text{const} = 10^{-3} \text{M}$; 1 - $\lambda = 275 \text{ m}\mu$,
 l = 0,5 cm; 2 - $\lambda = 265 \text{ m}\mu$, l = 0,5 cm.

palier orizontal, excesul de Nb nefiind absorbant în aceste condiții de pH și la această lungime de undă.

Prepararea acestui heteropoliacid și a sărurilor sale [11], a căror analiză stabilește raportul $\text{W}/\text{Nb} = 5$ și $\text{Nb}/\text{Si} = 2$, confirmă formarea și existența anionului decawolframodiniobosilic în soluție.

(Intrat în redacție la 15 martie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. P. Courtin, Françoise Chauveau și P. Souchay, *Compt. rend.*, **258**, 1247 (1964).
2. P. Courtin, *Bull. Soc. chim. France*, **12**, 4799 (1968).
3. P. Souchay și P. Courtin, *Compt. rend.*, **270**, 1714 (1970).
4. A. Gee și V. R. Deitz, *Analyt. Chem.*, **25**, 1320 (1953).
5. D. K. Gullstrom și M. G. Mellon, *Analyt. Chem.*, **25**, 1809 (1953).
6. B. Charretton, F. Chaveau, G. Bertho și P. Courtin, *Chem. analyt.*, **47**, 17 (1965).
7. A. K. Babke și Yu. F. Shkaravski, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 1565 (1962).
8. Yu. F. Shkaravski, *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 2668, (1963).
9. Yu. F. Shkaravski, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1179 (1965).
10. J. H. Kennedy (E. J. du Pont de Nemours Co), *Amer. Pat.* 3. 227, 518, 4 Ian. 1966.
11. Gh. Marcu și Letiția Ghizdavu (sub tipar).
12. A. S. Meyer, Jr. și G. H. Ayres, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2671 (1955).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ УФ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕКАВОЛЬ- ФРАМОДИНИОБОКРЕМНИЕВОГО ГЕТЕРОПОЛИАНИОНА

(Резюме)

Авторы определили условия образования в растворе вольфрамониобокремниевого аниона в зависимости от концентрации, pH, температуры и времени. Оптимальный pH образования и устойчивости аниона равняется 1,73. Экстинкция смеси компонентов при этом pH является максимальной через 7 дней при комнатной температуре и через 24 часа при 90°. Путем спектрофотометрического титрования определено отношение комбинирования $10\text{W} : 1\text{Si} : 2\text{Nb}$ в изучаемом соединении, подтвержденное и элементарным химическим анализом.

SPECTROPHOTOMETRIC UV STUDY ON THE DECAWOLFRAMODINI OBOSILIC HETEROPOLYANION FORMATION

(Summary)

The formation conditions of the wolframoniobosilic anion in solution were determined, in respect with the concentration, pH, temperature, time. The optimal pH of formation and stability of the anion is 1.73. The extinction of the mixture components at this pH reaches its highest value after 7 days at room temperature, and after 24 hours at 90°. By spectrophotometric titration the combination ratio was determined as $10\text{W} : 1\text{Si} : 2\text{Nb}$ in the combination investigated, which was also confirmed by elementary chemical analysis.

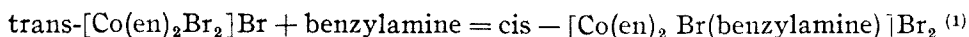
KINETICS OF AQUATION OF $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})]^{2+}$ IN ACID MEDIUM

Acad. RALUCA RIPAN and MARIA VÁRHELYI*

Salts derived from the complex ion $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{benzylamine})]^{2+}$ were first obtained by Meisenheimer and Kiderlen [1] starting from praseo-chloride and benzylamine.

In this paper the analogous bromo-benzylamine derivative is described and the aquation kinetics of this complex investigated.

The above mentioned complex is formed according to the following scheme:



The IR spectrum of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$ is given in fig. 1.

This spectrum enables to choose between the cis and trans geometric configurations, viz. on the basis of the CH_2 rocking frequencies of the cobalt-ethylenediamine rings. These frequencies are presented in table 1 for $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$ as compared to some alkylamine derivatives examined by Baldwin [2] and by Chan [3, 4]. Baldwin observed that the most consistent differences between the spectra of cis and trans isomers of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XY}]\text{X}$ appear in the CH_2 -rocking region, i.e. $870 - 900 \text{ cm}^{-1}$. Here complexes with a cis-configuration show two bands, while those with trans-structure show one. The splitting of the i.r. band in this region arises from the lower symmetry of the cis-isomer. Since in the $870 - 900 \text{ cm}^{-1}$ region two rocking frequencies appear, the studied complex must be of the cis-configuration.

The 508 and 470 cm^{-1} (m) absorption bands, which appear in the case of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, too, can be assigned probably to the Co-N stretch which is consistent with the covalent character of the Co-N bond. In the $3300 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ region appear three N-H stretching bands 3300 (m), $3180 - 3240 \text{ cm}^{-1}$ (s) shifted with $200 - 250 \text{ cm}^{-1}$ towards lower frequencies as compared with the free non coordinated amines. The position of these bands is indicative of the strong covalent character of the Co-N bond.

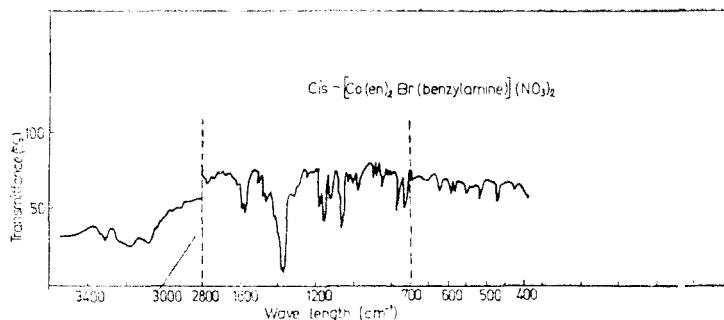


Fig. 1. IR spectrum of $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$.

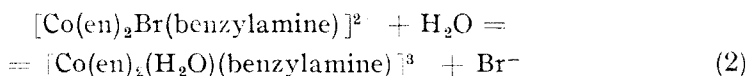
* Part of the thesis.

Table 1

 CH_2 -rocking frequencies (cm^{-1}) in the infrared spectra of some $[\text{Co}(\text{en})_2\text{XY}]\text{X}$ type complexes

Formula	Frequency	References
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)](\text{ClO}_4)_2$	888	2
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$	888	2
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{n-propylamine})]\text{Cl}_2$	891 873	3
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{pyridine})](\text{NO}_3)_2$	901 888	6
$\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$	901 877	this paper

In aqueous solutions of the $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$ the following ligand exchange reaction takes place:



The bromide ion is replaced by a water molecule in an apparently first order reaction.

The aquation kinetics of the bromo-pentamine type complexes was very little studied, as compared to the analogous chloroderivatives. A thorough study of the acid and basic hydrolysis of some complexes of $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{amine})]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{amine})]^{2+}$ types showed the ratio of the aquation rate of the bromo- and chloro-pentamines to equal 2.5–3.5. These results are consistent with the observations concerning the aquation of $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ and $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]$ [4,5].

In the present paper the substitution of Br^- ions from $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$ has been followed by titration with a silver nitrate solution. The plot of $\log c$ against time showed a good linearity, which enabled us to derive apparent first order rate constants. The influence of perchloric acid upon the reaction rate has been studied. The influence is the same as in the case of the $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{amine})]^{2+}$ (amine = pyridine, picoline [6]. type complexes, i.e. the rate constant decreases with increasing acidity, until $[\text{H}^+]$ reaches the value of about 10^{-3} M, and the remains practically constant in spite of further increases in $[\text{H}^+]$. This effect is illustrated in fig. 2.

In addition the influence of the temperature has been studied in order to derive activation enthalpy and entropy values. The kinetic runs for

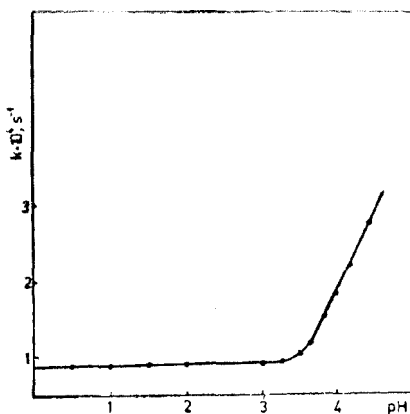


Fig. 2. Influence of perchloric acid upon the rate of reaction (2) $t = 65^\circ\text{C}$.

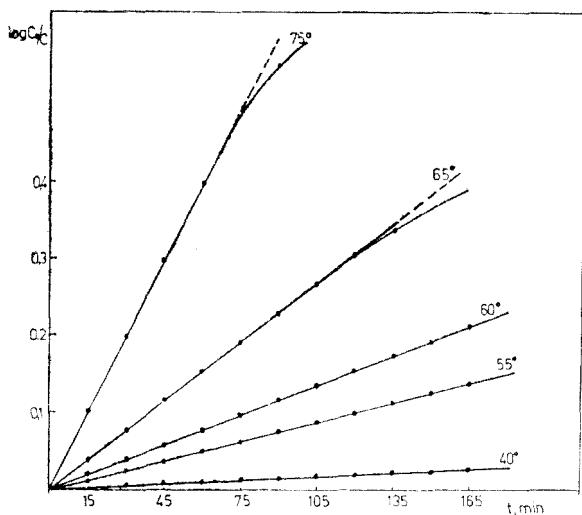


Fig. 3. Determination of the first order rate constants of reaction (2) at $[H^+] = 2 \cdot 10^{-3} M$.

Chan et al. in the case of other $[Co(en)_2Br(amine)]^{2+}$ type complexes.

From the slopes of the straight lines, corresponding to the linear portion of the $\log c_0/c$ versus time curves, first order rate constants have been calculated. Mean values of these rate constants are given in table 2.

this purpose have been carried out in solutions with $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3} - 10^{-1} M$ at the constant ionic strength of $\mu = 0.1 M$, by five temperatures: $40 - 55 - 60 - 65$ and 75° . The graphical plot of $\log c_0/c$ versus time for several runs is given in fig. 3.

As seen from these figures good linearity is observed at the beginning of the aquation, but at higher conversion degrees negative deviations appear, indicating the reversible character of the aquation reaction, reported also by

Table 2

First order rate constants of reaction (2) in acid solutions for $[Co(en)_2 Br (benzylamine)]^{2+}$

$t^\circ C$	$[H^+] \cdot 10^3$	$k \cdot 10^5$	$t^\circ C$	$[H^+] \cdot 10^3$	$k \cdot 10^5$	k_{Br}/k_{Cl}^*
40	1	0.410	60	1	7.1	
	2	0.526		2	5.04	4.50
	3	0.552		3	4.97	
	10	0.575	10	4.92	(40°)	
55	20	0.557	65	96	5.01	
	1	3.60		1	9.0	4.1
	2	2.98		2	8.58	(50°)
75°	3	2.85	75°	3	8.63	
	10	2.88		10	8.50	
	20	2.92		96	8.57	3.87
				1	28.2	(60°)
				2	24.1	
			3	23.3	3.50	
			10	23.6	(70-75°)	
			96	23.2		

* Data for $[Co(en)_2Cl (benzylamine)]^{2+}$ taken from Ref. [7].

The plot of $\log k$ against $1/T$ shows good linearity, as seen in fig. 4. By means of the least square method, the following activation enthalpy and entropy values have been calculated:

$$\Delta H^\ddagger = 22.6 \pm 0.3$$

kcal/mole;

$$\Delta S^\ddagger = 10.7 \pm 1.2 \text{ e.u.}$$

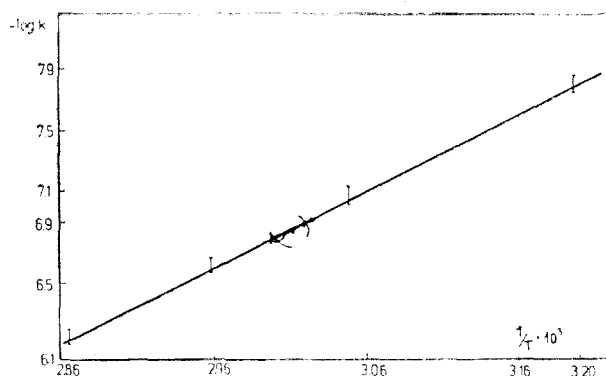


Fig. 4. Determination of the activation enthalpy and entropy of reaction (2) in acid solutions.

Errors have been calculated in the usual statistical way, on the basis of the standard deviations, using tabulated $t_{0.95}$ values.

By comparing the kinetic behaviour of the $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})]^{2-}$ studied with that of the analogous chloro-complex: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{benzylamine})]^{2-}$ [7] one can see that the aquation rate of the bromo-derivative is about 3.5 times larger than that of the chloro-derivative. This is in agreement with the above mentioned literature data concerning the aquation of bromo- and chloro-complexes.

The activation enthalpy value is smaller for the bromoderivative than for the corresponding $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{benzylamine})]^{2-}$.

This can be explained easily if we assume an S_N1 mechanism for the aquation reaction. In this case only bond breaking is involved in the formation of the transition complex, and so the activation enthalpies are expected to be in the order $\text{Br} < \text{Cl}$, i.e. the same as for the dissociation energies of the $\text{Co}-\text{Br}$ and $\text{Co}-\text{Cl}$ bonds. The assumed S_N1 mechanism is consistent also with the obtained small negative entropy value (ΔS^\ddagger). The dissociation of Br leads to the increase of the electrical charge of the complex ion, which intensifies the hydration.

Experimental. *Synthesis of cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzylamine})](\text{NO}_3)_2$.* 42 g (0.1 mole) $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$, completely acid free, are dissolved in 150 ml water and 11 g (0.1 mole benzylamine) are added, drop by drop, under permanent stirring. The yellow-green solution becomes gradually violet-red. After standing about 1–1 1/2 hrs it is filtered and mixed with a concentrated aqueous solution of $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$. After a short time a brilliant reddish-violet precipitate, consisting of irregular plates, appears. After 10–15 minutes the complex salt is filtered, washed with ice water and dried in air. Yield: 60–65%.

Analysis:	Found	Co	12.15	Br	16.18	NO_3	24.90
	Calcd. for	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}_2)(\text{NO}_3)_2$	(mol. wt. calcd. 490.0)				
		Co	12.03	Br	16.31	NO_3	25.32

Kinetic measurements: The weighed samples of the complex salt ($4 \cdot 10^{-3}$ M) were dissolved at the desired temperature in distilled water, the wanted acidity and ionic strength of the solution were realized with HClO_4 and NaNO_3 solutions (all preheated to the temperature of the experiment. The liberation of Br^- ions was followed by potentiometric titration. 10 ml samples were cooled quickly to 0°C , 20 ml 0.1 M HNO_3 was added (cooled to 0°C , too) and the bromide ion was titrated with 0.01 M AgNO_3 solution, using a silver wire as indicator electrode.

(Received March 19, 1974)

REFERENCES

1. H. Meisenheimer and E. Kiderlen, Liebigs Ann. Chem., **433**, 217 (1924).
2. M. E. Baldwin, J. Chem. Soc., **1960**, 4369.
3. S. C. Chan, C. Y. Cheng and F. Leh, J. Chem. Soc., (A), **1967**, 1586.
4. S. C. Chan and M. L. Taube, J. Chem. Soc., **1963**, 5700.
5. F. Basolo, E. Matoush and R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4883 (1956).
6. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and D. Dobocan, J. inorg. nuclear Chem., **31**, 1459 (1969).
7. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and L. Banici, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **13** (2), 21, (1968).

CINETICA DE ACVAŢIE A COMPLEXULUI $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzilamină})]^{2+}$ ÎN MEDIU ACID

(REZUMAT)

Se descrie sinteza complexului $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzilamină})](\text{NO}_3)_2$. Se studiază cinetica de acvaŢie a ionului $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{benzilamină})]^{2+}$ în mediu acid.

КИНЕТИКА АКВАЦИИ КОМПЛЕКСА $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{бензиламин})]^{2+}$ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

(Резюме)

Описан синтез комплекса $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{бензиламин})](\text{NO}_3)_2$. Изучалась кинетика аквации иона $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}(\text{бензиламин})]^{2+}$ в кислой среде.

ELECTROOXIDAREA ALCOOLILOR INFERIORI (V)

Oxidarea alcoolului etilic și n-propilic pe anod de Pd—Cu

E. SCHIMDT, L. ONICIU și U. HABERPURSCH

Lucrarea continuă cercetările anterioare [1—3] și urmărește electrooxidarea alcoolului etilic și n-propilic pe electrodul poros de Pd—Cu în mediu alcalin.

Comportarea anodică a acestor alcooli a fost studiată de diverși autori pe metale platinice [4—7].

1. Condiții de lucru. S-a folosit un electrod poros de compoziție 90% Pd — 10% Cu obținut prin presare la $\sim 2\,000$ kgf/cm² a unui amestec de pulbere de Cu și Pd de aceeași granulăție, descris într-o lucrare anterioară [2]. Ca electrolit s-a folosit o soluție apoasă de KOH care conținea combustibilul (etanol sau n-propanol) în diferite concentrații.

Modificarea polarizării electrodului s-a realizat într-un circuit de electroliză [2]. Determinările s-au efectuat în regim izoterm și de agitare constantă.

2. Rezultate experimentale. Discuții. S-a urmărit influența diverșilor factori (concentrația alcoolilor, concentrația electrolitului și temperatura) asupra formei și poziției curbelor de polarizare.

În figurile 1—3 sînt redată curbele de polarizare la oxidarea anodică a etanolului la diverse concentrații de KOH și etanol și la trei temperaturi diferite.

Se observă că toate curbele prezintă două paliere care devin mai pronunțate și apar la intensități de curent mai ridicate, o dată cu creșterea concentrației etanolului și a hidroxidului de potasiu.

În tabelul 1 figurează variația potențialului staționar φ_0 (mV) la $I = 0$, în funcție de concentrația etanolului și a hidroxidului. Se constată că potențialul staționar cel mai negativ este obținut în soluția cu compoziția :

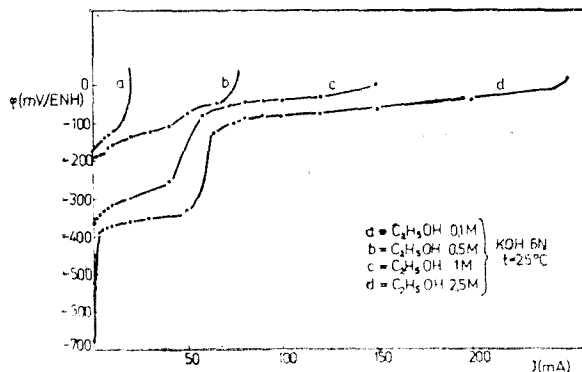


Fig. 1. Curbe de polarizare la oxidarea anodică a etanolului la diferite concentrații de etanol.

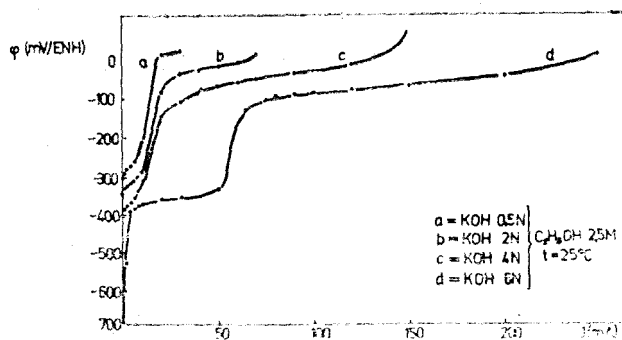


Fig. 2. Curbe de polarizare la oxidarea anodică a etanolului la diferite concentrații de hidroxid de potasiu.

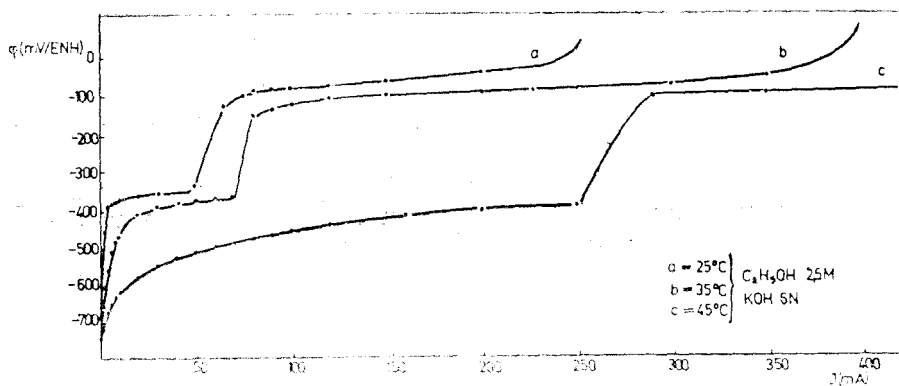


Fig. 3. Curbe de polarizare la oxidarea anodică a etanolului în funcție de temperatură.

Tabel 1

Conc. etanol (mol/l) KOH 6M	φ_0 (mV)	Conc. KOH) mol/l) etanol 2,5M	φ_0 (mV)	t °C etanol 2,5M KOH 6 M	φ_0 (mV)
0,1	-175	0,5	-309	25	-680
0,5	-194	2,0	-350	35	-705
1,0	-391	4,0	-404	45	-736
2,5	-680	6,0	-680		

Tabel 2

φ (mV)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)
-600	29,76
-550	27,67
-500	30,5
-450	31,4
-400	35
-350	16,37
-300	11,16
-250	12,22
-200	9,22
-150	9,97

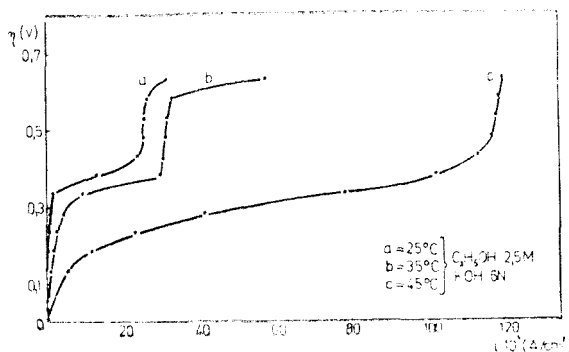


Fig. 4. Variația supratensiunii în funcție de densitatea de curent la diferite temperaturi pentru soluția 2,5M $C_2H_5OH + KOH 6M$.

$C_2H_5OH 2,5M + KOH 6M$. Tot aici se observă că intensitatea limită (primul palier) are valoarea cea mai mare la potențialul cel mai negativ dintre toate soluțiile studiate, tocmai ceea ce se urmărește într-o pilă de combustie.

Pentru această soluție s-a urmărit influența temperaturii (fig. 3). Cea mai mică polarizație și totodată curentul limită cel mai mare se obține conform așteptărilor, la $45^\circ C$ (fig. 4). Totuși valorile densităților de curent aparente limită obținute pe electrodul Pd—Cu (90%—10%) sînt mai mici, adică performanțele sînt mai slabe decît cele ale electrocului de platină [6—7].

Din fig. 2 s-au calculat entalpiile de activare aparente (ΔH^\ddagger) pentru diferite potențiale dinamice φ redade în tabelul 2.

Aceste date duc la concluzia că procesul global de oxidare la început (pînă la primul palier) este controlat de transferul de sarcină, iar în zona palierului avem o limitare datorată difuziei și poate adsorbției unor intermediari.

Trasînd graficul supratensiune-log i se obține o variație lineară pentru prima porțiune ascendentă a curbei de polarizare (fig. 5; excepție măsurătorile la $25^\circ C$).

Panta Tafel calculată (tab. 3) corespunde la un transfer monoelectronic în concordanță cu alte studii pe electrod de platină și pentru care autorii au propus un mecanism de dehidrogenare urmat de oxidarea rapidă a hidrogenului format [8].

În tabelul 3 sînt trecute și densitățile curenților de schimb i_0 obținute prin extrapolarea pantei Tafel la $\mu = 0$

Au fost determinate de asemenea curbele de polarizare ale n-propanolului. Deși solubilitatea acestui alcool în apă este nelimitată, în soluții apoase de KOH ea scade considerabil. De aceea s-a lucrat cu soluții de n-propanol $\sim 0,5 M$ și KOH 6 M.

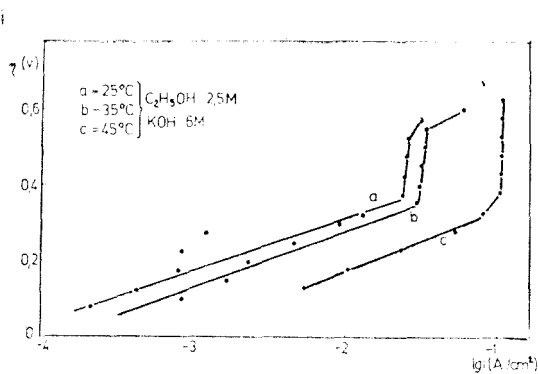


Fig. 5. Reprezentări Tafel.

are loc oxidarea n-propanolului. La celelalte temperaturi curbele prezintă numai un palier iar în zona ascendentă o variație lineară între suprațensiune și $\log i$ (fig. 7), găsindu-se la 35 și 45°C pante Tafel de 0,104 respectiv 0,118V, ceea ce corespunde unui transfer monoelectronic. În tabelul 4 sînt redată valorile potențialelor staționare în funcție de temperatură. Se observă o variație mare a lor spre deosebire de soluția de etanol 2,5 M.

Trebuie menționat faptul că atât potențialul staționar cît și potențialele dinamice se stabilizează mult mai încet decît la metanol și etanol, iar reproductibilitatea lor este slabă.

3. Concluzii. Din cercetările întreprinse asupra oxidării anodice a alcoolilor inferiori pe electrodul poros de Pd—Cu (90%—10%) în electrolit alcalin rezultă că:

— electroactivitatea alcoolilor scade cu creșterea numărului de atomi de carbon în moleculă în concordanță cu unele studii pe alți electrozi;

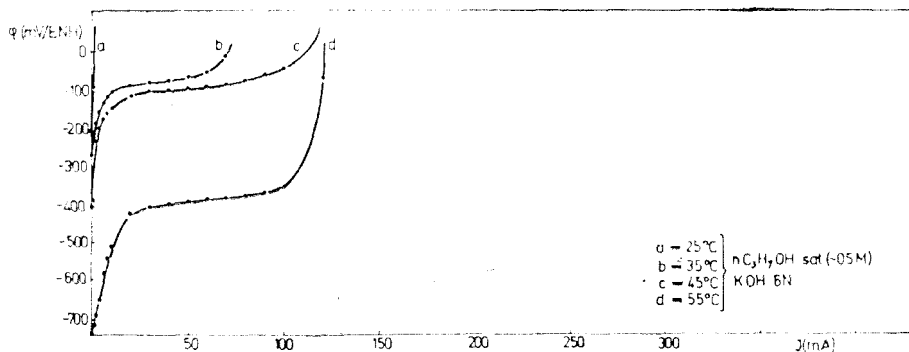


Fig. 6. Curbe de polarizare la oxidarea anodică a n-propanolului la diferite temperaturi.

Tabel 3

$t^{\circ}\text{C}$	$b(\text{V})$	$i_0 (\text{A}/\text{cm}^2)$
25	0,176	$6,92 \cdot 10^{-5}$
35	0,192	$1,99 \cdot 10^{-4}$
45	0,142	$7,58 \cdot 10^{-4}$

S-a urmărit influența temperaturii asupra curbelor de polarizare (fig. 6). Urmărind aceste curbe se constată că la temperatura de 25°C nu

Tabel 4

$t^{\circ}\text{C}$ propanol 0,5M + KOH 6M	η_0 (mV)
25	-217
35	-286
45	-415
55	-742

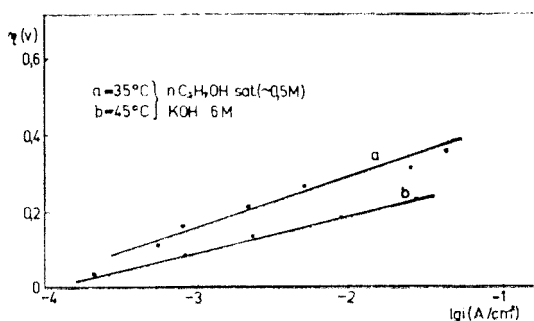


Fig. 7. Reprezentări Tafel.

— din valorile entalpiilor de activare aparente se poate presupune că în intervalul $-600 - (-400)$ mV transferul de sarcină este etapa determinantă de viteză;

— panta Tafel calculată pentru prima zonă ascendentă a curbelor de polarizare a tuturor alcoolilor studiați, corespunde la un transfer mono-electronic sugerînd că și pe acest electrod are loc un mecanism de dehidrogenare urmat de oxidarea hidrogenului format

(Intrat în reducere la 21 martie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, A. Soó și E. Schmidt, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **14** (1), 107 (1969).
2. L. Oniciu, A. Soó, E. Schmidt și I. Lieberman, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **14**(2), 41 (1969).
3. L. Oniciu, E. Schmidt, A. Soó și I. Aleman, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **18**(1), 75 (1973).
4. H. Binder, A. Köhling, M. Krupp, K. Richter și G. Sandstede, Adv. Chem. Ser. **47**, 269 (1965).
5. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, Adv. Chem. Ser. **47**, 283 (1965).
6. D. M. Dražić și V. Dražić, Electrochim. Acta, **11**, 1235 (1966).
7. A. N. Frumkin și B. I. Podlovchenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **150**, 349 (1963).
8. V. J. Dražić și D. M. Dražić, Glas HemDrus. Belgrad, **32** (8 - 10), 401 (1967).

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НИЗШИХ СПИРТОВ (V)

Окисление этилового и *n*-пропилового спирта на аноде Pd—Cu
(Резюме)

Изучалось электроокисление этанола и *n*-пропанола на пористом электроде Pd—Cu в щелочной среде. Авторы прослеживали влияние концентрации спиртов, электролита и температуры на поляризационные кривые и вычислили кажущиеся энthalпии активации при окислении спиртов.

Установлено, что электроактивность спиртов спадает с ростом числа атомов C в молекуле в соответствии с другими исследованиями.

ELECTRO-OXYDATION DES ALCOOLS INFÉRIEURS (V)

Oxydation des alcools éthylique et n-propylique sur l'anode de Pd-Cu

(R é s u m é)

On a étudié l'électro-oxydation de l'éthanol et du n-propanol sur l'électrode poreuse de Pd-Cu en milieu alcalin. On a observé l'influence de la concentration des alcools, de l'électrolyte et de la température sur les courbes de polarisation et l'on a calculé les enthalpies d'activation apparentes à l'oxydation des alcools.

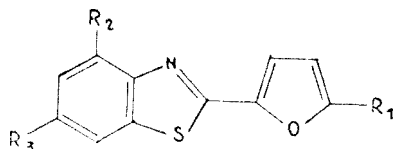
On a constaté que l'électro-activité des alcools décroît avec le nombre d'atomes de C dans la molécule de l'alcool, en concordance avec d'autres recherches.

DERIVATIVES OF FURAN (XII)*

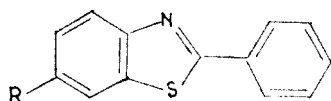
On the bromination of 2-furyl (2') — benzothiazole

VALER FĂRCĂȘAN, FLORICA PAIU and IULIU MESTER

By reacting 2-furyl(2')-benzothiazole (I) with bromine, the 2-[5'-bromofuryl(2')] — benzothiazole (II) was obtained [2]. We considered of interest to find out if in this reaction



- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| I: $R_1 = R_2 = R_3 = H.$ | II: $R_1 = Br; R_2 = R_3 = H.$ |
| V: $R_1 = R_3 = H; R_2 = Br.$ | VI: $R_1 = R_2 = H; R_3 = Br.$ |
| VII: $R_1 = R_2 = Br; R_3 = H.$ | VIII: $R_1 = R_3 = Br; R_2 = H.$ |
| IX: $R_1 = H; R_2 = R_3 = Br.$ | X: $R_1 = R_2 = R_3 = Br.$ |



- III: $R = H;$ IV: $R = Br$

no other bromo derivatives were formed, taking into account particularly the work of B o g e r t and A b r a h a m s o n [3] which shows that in similar conditions the 2-phenyl-benzothiazole (III) — an analogous of I — is brominated in the benzothiazole ring, namely at the 6-position to afford the 2-phenyl-6-bromo-benzothiazole (IV).

With this aim in view we prepared the series of bromo derivatives which in principle are more likely to be obtained by the bromination of I, namely II, the 2-furyl(2')-4-bromo-benzothiazole (V) [4], 2-furyl(2')-6-bromo-benzothiazole (VI) [5], 2-[5'-bromofuryl(2')]—4-bromo-benzothiazole (VII), 2-[5'-bromofuryl(2')]—6-bromo-benzothiazole (VIII), 2-furyl(2')-4,6-dibromobenzothiazole (IX) and 2-[5'-bromofuryl(2')]—4,6-dibromo-benzothiazole (X).

The compounds II [2], V [4] and VI [5] were described in our earlier works. For the synthesis of IX the 2,4-dibromofuranilide (XI) was thionated to afford the 2,4-dibromo-thiofuranilide (XII) which was then oxidized yielding the 2-furyl(2')-4,6-dibromo-benzothiazole (IX). Direct halogenation of V, VI and IX gave rise to VII, VIII and X.

* Part XI see [1].

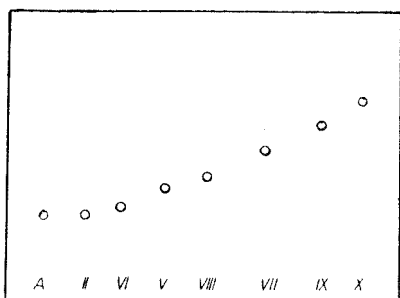


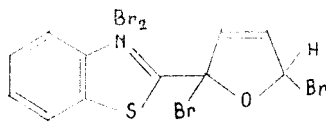
Fig. 1. Thin layer chromatogram of compounds II, IV, VI, VII, VIII, IX, X and the crude product A, on silicagel G Merck; developing solvent toluene: carbon tetrachloride 9:1; indicator: phosphomolibdenic acid.

By comparing the thin layer chromatograms of these compounds with that of the crude product (A) obtained when I is brominated in the conditions described in another paper [5] (see fig. 1), it is obvious that exclusively II and VI may be supposed as reaction products with unimpaired furan and benzothiazole rings. But the obtention of VI is very unlikely owing to the much higher reactivity of 5'-position as compared to 6 one in the 2-furyl(2')-benzothiazole (I). Thus it may be concluded that by the bromination of I only 2-[5'-bromofuryl(2')]-benzothiazole (II) is formed. Evidently no degradation products were considered. In order to realize

why substitution does not occur at the 6-position, we investigated more thoroughly this reaction.

By reacting 2-furyl(2')-benzothiazole (I) with bromine at room temperature in the conditions given in the experimental section, a red-orange product may be isolated. This one is rather unstable and by boiling with glacial acetic acid, water or if it is macerated with 2% metabisulfite loses halogen to afford in very good yield II. Thus was proved that the red-orange product is an intermediate in the synthesis of 2-[5'-bromofuryl(2')]-benzothiazole (II).

The analytical data enable us to ascribe the formula XIII for this intermediate.



XIII

Indeed XIII contains four bromine atoms. Iodometric determination points out two „available” bromines. If XIII is exhaustively macerated with a diluted solution of metabisulfite, II is obtained almost quantitatively and in the solution three bromide ions — „reducible” bromine — may be determined.

Attempts to study the electronic spectrum of this compound were unsuccessful; XIII is not stable in the conditions required for the recording.

This formula is supported also by the known behaviour of the benzothiazoles and of the furans. Thus the benzothiazoles react with bromine, to supply charge-transfer complexes [6, 7, 8]. Presumably the substitutions in the furans take place initially with 2,5-addition followed by elimination [9].

With this data in view let us examine the bromination of I and III, looked on as 2-substituted derivatives of benzothiazole (XIV).

In the given conditions the halogenation of XIV is an electrophilic substitution.

It is also known that in benzothiazole the electronic effects are easily transmitted from 2 — to the 6-position [10].

By III the electrophilic attack involves a benzothiazole substituted in the 2-position with the phenyl, which may increase the electronic density in the 6-position and thus to promote the substitution. In the other case the attack of the electrophile in the 6-position is not supported by I but by the intermediate XIII. Here the substitution in the mentioned position is handicapped by the presence in the 2-position of the 2,5-dibromodihydrofuryl group with obvious electron attracting nature.

These considerations supply a plausible, of course not exhaustive, explanation for the difference observed if I and III are reacted with bromine.

Experimental. The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected. For the recording of IR spectra a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR-10 was used; the substances were prepared as KBr pellets. The elemental analyses were carried out at the Institute of Chemistry, Cluj Str. Donath 65.

The new compounds obtained by our methods elaborated for similar compounds in previous papers [4,5], are presented in Table 1.

2-[5'-Bromofuryl(2')]-benzothiazole (II). a) From I in the conditions described in another paper [5].

b) 0.3267 g XIII were macerated several times on a sintered glass funnel with 10–15 ml 2% sodium metabisulfite and filtered by suction. The residue was thoroughly washed with water yielding 0.2037 g (98 · 5%) crude product (m.p. 123°C). Recrystallization from ethanol afforded the pure substance m.p. 127°C. The IR spectrum of this product is identical with that of I obtained in the conditions described above.
IR: 769, 910, 1018, 1238, 1320, 1470, 1510 cm^{-1} .

Intermediate XIII. To a solution of 0.5 g I in 15 ml anhydrous chloroform, 0.25 ml bromine were added at room temperature and the mixture stirred for 15 minutes. Then once more 0.25 ml bromine were added the mixture stirred again for 15 minutes and allowed in the dark for 24 hours.

The precipitate was filtered and washed with 60 ml anhydrous chloroform. During the filtration a device was used to avoid the access of water vapours. The precipitate was dried in a desiccator with sodium hydroxide and paraffin. This 0.5 g (30.6%) red-orange pure product was obtained XIII shows not sharp m.p.

The water vapours, the heating and the light decompose the substance. Attempts to obtain solutions of XIII failed.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_4\text{NOS}$ (520 · 90). Calcd. N 2.66; Found N 2.9

Determination of bromine

a) *Iodometric determination* („available” bromine)

0.2 g XIII were treated with 15 ml of 40% potassium iodide, 15 ml 5 N acetic acid and heated on the steam-bath for 30 minutes after cooling was titrated with N/10 sodium thiosulfate.

Calculated for 2 Br 30.71; Found 30.2

b) *Gravimetric determination of bromide ion* („reducible” bromine). 0.2 g XIII was macerated with 30 ml 2% sodium metabisulfite in a mortar. The mixture was quanti-

New compounds

Product obtained	Starting substances	Method*	Solvent used for recrystallization
2,4-Dibromo-furanilide (XI)	2,4-Dibromo aniline and furoyl chloride	a	Ethanol
2,4-Dibromo-thiofuranilide (XII)	XI	b	Ethanol
2-Furyl(2')-4,6,-dibromobenzothiazole (IX)	XII	c	Ethanol
2-[5'-Bromofuryl(2')]-4-bromo-benzothiazole (VII)	V[4]	d	Ethanol and then glacial acetic acid
2-[5'-Bromofuryl(2')]-6-bromo-benzothiazole (VIII)	VI[5]	d	Ethanol and then glacial acetic acid
2-[5'-Bromofuryl(2')]-4,6-dibromobenzothiazole (X)	IX	d	Ethanol and then glacial acetic acid

* See the methods for similar compounds: a [4], b [4], c [4], d [5].

Table 1

Melting point °C	Formula (Molecular weight)	Analysis			
		Calculated %		Found %	
115	C ₁₁ H ₆ Br ₂ NO ₂ (344.00)	C	38.40	C	38.40
		H	1.75	H	2.0
121	C ₁₁ H ₆ Br ₂ NOS (360.10)	C	36.69	C	36.7
		H	1.67	H	2.2
176	C ₁₁ H ₅ Br ₂ NOS (358.10)	C	36.76	C	36.9
		H	1.40	H	1.6
		N	3.91	N	4.1
154	C ₁₁ H ₅ Br ₂ NOS (358.10)	C	36.76	C	36.3
		H	1.40	H	1.4
		N	3.91	M	4.2
		Br	44.63	Br	44.5
195	C ₁₁ H ₅ Br ₂ NOS (358.10)	C	36.76	C	37.1
		H	1.40	H	1.6
		N	3.91	N	4.2
		Br	44.63	Br	44.5
190	C ₁₁ H ₄ Br ₃ NOS	C	30.16	C	29.6
		H	0.91	H	1.3
		Br	54.76	Br	54.9

tatively poured into a beaker by washing with 20 ml 2% sodium metabisulfite and warmed on the steam-bath for 30 minutes. Then was filtered in a 200 ml calibrated flask, the residue washed thoroughly with water, and the flask completed to quota. 50 ml samples were taken and the bromide determined gravimetrically with silver nitrate in the usual manner.

Calculated for 3 Br 46.03; Found 46.1

(Received March 25, 1974)

REFERENCES

1. I. Oprean, V. Fărcășan and F. Paiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 1901 (1972).
2. V. Fărcășan, *Studii și Cercet. Chim. Fil. Cluj*, **13** (1), 103 (1962).
3. M. T. Bogert and E. M. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 832 (1922).
4. V. Fărcășan and I. Mester, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **12**(2), 69 (1967).
5. V. Fărcășan and C. Makkay, *Studii și Cercet. Chim. Fil. Cluj*, **10**, 148 (1959).
6. M. T. Bogert and E. M. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 826 (1925).
7. R. F. Hunter, *Chem. News* **129**, 235 (1924) and *J. Chem. Soc.* **1926**, 533.
8. E. R. Ward and C. N. Williams, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2248.
9. P. Bosshard and C. H. Eugster, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. by A. R. Katritzky and A. J. Boulton. Academic Press New York and London, 1966 v. 7 p. 396.
10. P. E. Todesco, *Boll. Sci. Fac. chim. Ind. Bologna*, **23**, 107 (1965).

DERIVAȚI AI FURANULUI (XII)

Despre bromurarea 2-furil (2') benziazolului

(Rezumat)

Se studiază detaliat bromurarea 2-furil(2') benziazolului (I). Comparind cromatograma în strat subțire a compușilor II, V, VI, VII, VIII, IX și a produsului brut obținut la bromurarea lui I, se ajunge la concluzia că II este singurul produs de bromurare cu ciclurile intacte. Se izolează un intermediar XIII care oferă o explicație a faptului că în cazul lui I nu are loc halogenarea în poziția 6.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА (XII)

О bromировании 2-фурил (2') бензиазола

(Резюме)

Подробно изучалось bromирование 2-фурил(2') бензиазола (I). Сравнивая тонкослойную хроматограмму соединений II, V, VI, VII, VIII, IX и неочищенного продукта, полученного при bromировании соединения I, авторы пришли к выводу, что соединение II является единственным продуктом bromирования с целыми циклами. Авторы изолировали промежуточное соединение XIII, которое объясняет тот факт, что в случае соединения I не имеет место галоидирование в положении 6.

ÜBER α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XLIV)*

Neue Sulphito- und Selenito-dioximinkomplexe des Kobalts

CSABA VÁRHELYI, MAGDA SOMAY und IMRE KOZMA

Das Sulphit-Ion bildet mit einigen Übergangsmetallen Komplexe von verschiedenen Typen. Im allgemeinen verhält sich das SO_3^{2-} Ion als einzähniger Ligand. Es wurden auch Verbindungen mit Sulphito-Brückengruppen beschrieben. Sulphito-Chelate mit zweizähnigem SO_3^{2-} treten nur selten auf [1, 2]. Von den Selenito-Komplexen des Kobalts ist bis jetzt nur das $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SeO}_3)]\text{X}$ bekannt [13]. Tellurito-kobalt III-Verbindungen wurden in der Literatur nicht erwähnt. Ablöv und Syrzova haben beobachtet dass die komplex gebundenen NH_3 und H_2O -Liganden in den Dimethylglyoximino-kobalt(III)-Chelaten durch SO_3^{2-} leicht ausgetauscht werden [4–10].

Es wurde auf präparativem Wege bestätigt, daß kein anderes einzähniges Ligand — außer der Cyano-Gruppe — so erheblichen Trans-Effekt, wie SO_3^{2-} , hat [6–10].

Ausser dem Dimethylglyoxim wurden auch das α -Benzoyldioxim [7] und das Monomethylglyoxim [9] zur Darstellung von gemischten Sulphito-bis-dioximato-kobalt(III)-Chelaten verwendet.

In vorliegender Arbeit haben wir eine Reihe von Ligand austauschreaktionen der $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{X}_2]$ Komplexsäuren, bzw. der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ Nichtelektrolyte ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}, \text{NCSe}, \text{NO}_2$) mit Na_2SO_3 , Na_2SeO_3 und Na_2TeO_3 , in wässrigen alkoholischen Lösungen durch präparative Methoden untersucht.

Die Anationsreaktionen führen im allgemeinen nicht zur Bildung der gemischten $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}(\text{EO}_3)]^{2-}$ — Chelate. Wegen des starken Trans-Effektes der EO_3^- — Ionen bilden sich wahrscheinlicher die entsprechenden Anione der dreibasischen Komplexsäuren: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{EO}_3)_2]^{3-}$. Die Wechselwirkung der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}, \text{NCSe}$ und NCO) mit Na_2SO_3 und Na_2SeO_3 gibt nur $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{EO}_3)_2]^{3-}$. Im Falle des Nitro-aquo-nichtelektrolytes $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ könnten wir aber auch $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]^{2-}$ isolieren. Zu diesem Zweck verwendeten wir doppelte Umsetzungsreaktionen mit Kobalt(III)- und Chrom(III)-amin-Basen. Die besten Fällungsmittel erwiesen sich die Kationen der Diacido-tetramin-Reihe. Einige Komplexsalze von diesem Typ sind in Tabelle 1 charakterisiert.

Beim Behandeln der $\text{H}[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{X}_2]$ -Säuren oder der $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ — Nichtelektrolyte mit überschüssigem Na_2SO_3 oder Na_2SeO_3 entstehen immer die $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{EO}_3)_2]^{3-}$ — Anionen. Diese Komplexe können aus wässrigen alkoholischen Lösungen am meisten mit Hexaminsalzen getrennt werden. Im Falle der schwerlöslichen Benzoyldioxim -De-

* XLIII. Mitt. Z. Finta, J. inorg. nucl. chem. im Druck.

Tabelle 1

Neu Komplexsalze des Typs $\text{Kat}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	997,8	10	Glänzende, gelbgrüne Prismen	Co 17,73 H ₂ O 3,61 N 18,20	17,48 3,40 17,75
2	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1072,4	18	Lanzenförmige gelbgrüne Kristalle	Co 16,48 H ₂ O 5,04 N 17,34	15,90 5,30 17,77
3	$\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1038,4	15	Gelbbraune Dendrite	1/3Co ₃ O ₄ + Cr ₂ O ₃ 22,37 N 22,91	22,10 23,30
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1357,2	20	Gelbbraune, kleine Nadeln	Co 13,03	12,90
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1613	20	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co 10,97 N 14,75	11,01 14,99
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1469,2	15	Gelbbraune Dendrite	Co 12,04	12,29
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1412	20	Gelbbraune, kleine Plättchen	Co 12,51	12,48
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Xylidin})_2]_2 [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$	1525,0	12	Kleine, gelbbraune unregelmässige Prismen	Co 11,60 N 15,60	12,10 16,10

ivate können auch Monoacido-pentamine und Diacido-tetramine zur doppelten Umsetzung verwendet werden.

Die in der Tabelle 2 beschriebenen Verbindungen sind in der Literatur noch nicht erwähnt.

Die IR-Spektren der $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph. H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 1. wiedergegeben.

Die SO_3^{2-} - Gruppe, mit einer pyramidalen Struktur, wie SeO_3^{2-} und TeO_3^{2-} zeigt vier Hauptschwingungsfrequenzen:

$$\nu_1: 967 - 1010 \text{ (S - O)}, \quad \nu_2: 620 - 630 \delta(\text{SO}_3); \quad \nu_3: 933 - 961 \text{ (S - O)}$$

$$\delta_4: 469 - 496 \text{ cm}^{-1}$$

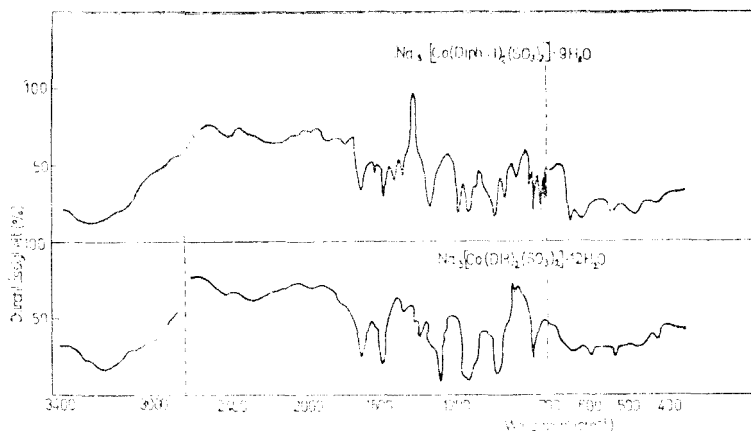
Diese Frequenzen erscheinen bei den untersuchten Verbindungen bei 1100 cm^{-1} (1090 - 1100) (s.s), 970 cm^{-1} (960) (s.s), $620,660 \text{ cm}^{-1}$ (625 - 630) cm^{-1} (m), 480 (m) (440, 470) (m) (die Frequenzwerte in Klammern werden den Benzylidioxim-Derivaten zugeordnet.

Neue Derivate der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ — und $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ — Anione

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$[\text{Cr}(\text{en})_2]_3 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	843,7	80	Hellgelbe, mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 18,52 S 7,60 H ₂ O 19,10	18,20 7,34 18,60
2	$[\text{Cr}(\text{en})_2]_3 \cdot [\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1001,9	90	Hellgelbe, mikrokrist. Masse	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 15,60 S 6,40 H ₂ O 7,19	15,19 60,80 6,77
3	$[\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot [\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1044,9	90	Gelbe, kleine Nadelchen	Co 11,28 S 6,13 H ₂ O 10,34	11,33 5,81 10,05
4	$[\text{Co}(\text{o-Phen})_3]_3 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2 - (\text{SO}_3)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1337	75	Kleine, gelbe unregelmäss. Krist.	Co 8,81 S 4,79 H ₂ O 21,50	8,65 4,40 21,10
5	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{o-Phen})]_3 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2 - (\text{SO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	893,7	80	Gelbe mikrokrist. Masse	Co 13,19 S 7,17 H ₂ O 16,12	13,30 7,40 16,81
6	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{pn})]_3 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2 - (\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	810,5	70	Kleine, gelbe Nadelchen	Co 14,54 S 7,91 H ₂ O 13,33	14,20 8,10 13,40
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]_3 \cdot [\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2181,6	60	Gelbe unregelmäss. Kristalle	Co 13,51 S 5,87 H ₂ O 9,91	13,40 5,77 10,10
8	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{Benzylamin})]_3 \cdot [\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2468,3	65	Dunkelgelbe mikrokrist. Masse	Co 11,93 S 5,18 H ₂ O 4,38	11,70 4,70 4,10

Die Lage der SO_3 -Frequenzen bestätigt, daß die $\text{Co}-\text{SO}_3$ Bindung durch das Schwefelatom verwirklicht, und von der Natur des Dioxims kaum beeinflusst wird.

Einige charakteristische UR-Frequenzen der untersuchten Verbindungen: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$: $\nu\text{C} = \text{N}$: 1580 cm^{-1} (s.s.), $\nu\text{N} - \text{O}$: 1240 cm^{-1} (s.s.), $\nu\text{N} - \text{OH}$: 1090 cm^{-1} (s.s.) $\delta\text{O} - \text{H}$: 1700 cm^{-1} (schw) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]$: $\nu\text{C} = \text{N}$: 1550 cm^{-1} (s.s.), $\nu\text{N} - \text{O}$: 1290 cm^{-1} (s.s.), $\nu\text{N} - \text{OH}$: 1135 cm^{-1} (s.s.) $\delta\text{O} - \text{H}$: 1770 cm^{-1} (schw). Es ist bemerkenswert, daß eine Überlagerung der $\nu\text{S} - \text{O}$ und $\nu\text{N} - \text{O}$ Frequenzen bei 1100 cm^{-1} im Falle des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ — Komplexes stattfindet. Im Vergleich mit dem $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$ sind die $\nu\text{N} - \text{O}$ Schwingungsfrequenzen des $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]$ nach höheren Wellenzahlen ver-



A b b. 1. Ultrarotspektrum von
 a) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$; b) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]$

schoben. Diese Verschiebung ist durch die Anwesenheit der mit der $\text{C} = \text{N}$ -Doppelbindung konjugierten Phenyl-Gruppen zu erklären. Die Delokalisierung dieses π -Systems gibt einen partiellen Doppelbindung-Charakter der $\text{N}-\text{O}$ -Bindung. Für die $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoff-brückenbindung charakteristische $\delta\text{O}-\text{H}$ Frequenzen erscheinen bei 1700, bzw 1770 cm^{-1} (schw). Metallsalze des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]^{2-}$ konnten wir noch nicht isolieren.

Experimenteller Teil. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: 50 mMol $\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ (17 g) werden in 100 ml wässriger Suspension mit 100 mMol $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auf dem Wasserbade erwärmt. Die braune kristalline Masse wird allmählich gelöst. Die entstehende gelbe Lösung wird abgekühlt und mit 250 ml Aceton versetzt. Nach einigen Minuten wird eine gelbe, schimmernde krist. Masse abfiltriert und mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 80%.

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. 50 mMol $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ werden mit 200 ml Methanol 70% und 100 mM $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ behandelt. Die Mischung wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 1/2–3/4 Stunden gekocht. Die entstehende dunkelgelbe Lösung wird abfiltriert und in einer Kristallisationsschale stehen gelassen. Nach 5–6 Stunden werden die seidenglänzenden nadelförmigen Kristalle abfiltriert und mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 70–75%.

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{SeO}_3]$ – Lösung. 50 mMol fein gepulvertes $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ werden mit 50 mMol Na_2SeO_3 in 200 ml Wasser auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Aquo-nitro-nichteletrolyt löst sich allmählich auf. Die entstehende braune Lösung wird abfiltriert und zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet man 5%-ige $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]$, 5–7%-ige $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{SeO}_3)]$ in Wasser, bzw. 2–3%-ige $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]$ in 70–80%-igem Methanol.

Die Komplexsalze von Hexamin-, Monoacido-pentamin-, bzw. Diacido-tetramin Typ werden in Wasser oder in verd. Methanol gelöst (2–3g/100 ml Lösung).

(Eingegangen am 30 März 1971)

L I T E R A T U R

1. S. E. Livingstone, *Quarterly Review*, **19**, 386 (1965).
2. A. H. Norbury und A. I. P. Sinha, *Quarterly Review*, **21**, 78 (1970).
3. H. Riley, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2986.
4. A. V. Ablov und G. P. Syrzova, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1222 (1960).
5. G. P. Syrzova und L. N. Korletyanu, *Zhur. neorg. Khim.*, **11**, 2302 (1966); **13**, 2161 (1968).
6. G. P. Syrzova, A. V. Ablov und L. N. Korletyanu, *Zhur. neorg. Khim.*, **13**, 2713 (1968).
7. G. P. Syrzova *Zhur. neorg. Khim.* **15**, 1308 (1970).
8. G. P. Syrzova und N. N. Cheban, *Zhur. neorg. Khim.*, **16**, 2471 (1971).
9. G. P. Syrzova und Nguen zui Luong, *Zhur. neorg. Khim.*, **15**, 1027 (1970).
10. G. P. Syrzova, Yu. Ya. Kharitinov und T. S. Bolgar, *Zhur. neorg. khim.*, **17**, 2719 (1972); **18**, 749 (1973).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XLIV)*Sulfito- și selenito-complecși noi cobaltici cu α -dioxime*

(R e z u m a t)

S-au studiat o serie de reacții de anatație la diferiți acvo-neelectroliți dioximato cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ ($\text{Diox} \cdot \text{H}_2 = \text{dimetilgloximă și benzildioximă}$ X = Cl, Br, J, NO_2 , NCS, NCSe și SO_3) cu Na_2SO_3 și Na_2SeO_3 .

S-au descris 16 derivați noi ai anionilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{Diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_2)]^{2-}$.

S-a constatat că reacțiile de precipitare sînt mai puțin caracteristice pentru derivații cu seleniu.

S-a efectuat un studiu spectroscopic în infraroșu asupra unor derivați alcalini.

ОБ α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XLIV)*Новые кобальтовые сульфито- и селенитокомплексы с α -диоксими*

(Р е з ю м е)

Изучен ряд реакций анатации различных диоксиматокобальтовых акво-неэлектролитов типа $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$ ($\text{Diox} \cdot \text{H}_2 = \text{диметилглиоксим и бензилдиоксим}$) X = Cl, Br, J, NO_2 , NCS, NCSe, и SO_3) с Na_2SO_3 и Na_2SeO_3 .

Описано 16 новых производных анионов $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SeO}_3)(\text{NO}_2)]^{2-}$.

Установлено, что реакции осаждения являются менее характерными для производных с селением.

Авторы провели спектроскопическое исследование в ИК области некоторых щелочных производных.

Visualization of the spot. For this purpose the dried plates were sprayed with colour reagents, as follows:

UO_2^{2+} : yellow complex; brown colour with $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Ni^{2+} : violet complex; red colour with dimethylglyoxime in alcohol (1%) in the presence of ammonia

Co^{2+} : blue-green complex; black colour with Na_2S 5%

Cu^{2+} : brown complex; black colour with Na_2S 5%

Ag^+ : colourless complex; black colour with Na_2S 5%

Hg^{2+} : colourless complex; black colour with Na_2S 5%

Fe^{2+} : brown complex; blue colour with $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Mn^{2+} : colourless complex; pink colour with NaIO_4 .

Results and discussion. The R_F values obtained for the complexes investigated in various solvent systems are listed in Table I.

An interesting observation is that the R_F values of some chelate complexes are affected by the composition of the mixture in certain solvent systems. Thus, the presence of UO_2^{2+} , when using the solvent systems D, E and G, decreases the R_F of Ni^{2+} and with the solvent systems I and J increases the R_F of iron. This influence is explained by some sort of interaction between the two metal complexes.

It was also noted that the presence of UO_2^{2+} increases the R_F value of Hg^{2+} in the solvent systems B, D, F, H, I and J and the R_F value of Mn^{2+} in the systems I and J. Also, in the solvent systems E, I and J the presence of UO_2^{2+} eliminates the tails of Cu^{2+} spots, observed in its absence. This behaviour is not entirely clear, but the differences observed during the reciprocal influence of the chelates are rather small and do not interfere with the separations of the ions.

In most of the solvent system used Ni^{2+} has a strong tendency to form tails. The presence of chloroform or carbon tetrachloride in butanol reduces significantly these tails. The same effect has also perchloric acid.

In the solvent systems investigated the UO_2^{2+} ions remain on the start, which affords a good separation from Cu^{2+} , Ag^+ and Hg^{2+} . A good separation of Co^{2+} from UO_2^{2+} is conditioned by the use of a freshly prepared solution of cobalt diethyldithiophosphate. Otherwise, two spots are observed for cobalt, due to alteration (oxidation or decomposition) of the cobalt chelate.

The iron and manganese chelates are identified at the start, together with the UO_2^{2+} complex. The presence of a small amount of perchloric acid in the system modifies the R_F values for UO_2^{2+} , Mn^{2+} and Fe^{2+} chelates to an extent which depends upon the concentration of the acid. Thus, the separation of Mn^{2+} and Fe^{2+} from uranium can also be achieved as illustrated in Fig. 1 for the solvent system J.

Table 1

Rf values for diethyldithiophosphate complexes

Solvent system	UO ₂ ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺ ^a	Co ²⁺	Co ²⁺ ^a	Cu ²⁺	Cu ²⁺ ^a	Ag ⁺	Ag ⁺ ^a	Hg ²⁺	Hg ²⁺ ^a	Fe ²⁺	Fe ²⁺ ^a	Mn ²⁺	Mn ²⁺ ^a
A	0	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00	1.00	1.00	1.00	0	1.00 ^b	1.00	1.00	0	0	0	0
B	0	1.00 ^b	1.00 ^b	0.79	0.81	1.00	1.00	1.00	1.00 ^b	1.00	1.00	0	0	0	0
C	0	0.95 ^b	0.95 ^b	0.95	0.95	0.95	0.95	0	0.95	0.95	0.79	0	0	0	0
D	0	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00	1.00	1.00	1.00	0.88	1.00	0	0	0	0
E	0	0.94 ^b	0.85 ^b	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00	1.00	1.00	0.88	1.00	0	0	0	0
F	0	0.85 ^b	0.74 ^b	0.90	0.90	0.90	0.90	1.00	1.00	0.59	1.00	0	0	0	0
G	0	0.80 ^b	0.65 ^b	1.00	1.00	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00	1.00	0.80	1.00	0	0	0	0
H	0	1.00 ^b	1.00 ^b	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.81	1.00	0	0	0	0
I	0.11	1.00 ^b	0.90 ^b	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.81	1.00	0	0.07	0.15	0.20
J	0.28	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.81	1.00	0.04	0.08	0.30	0.40

a) In the presence of UO₂²⁺.

b) Tails.

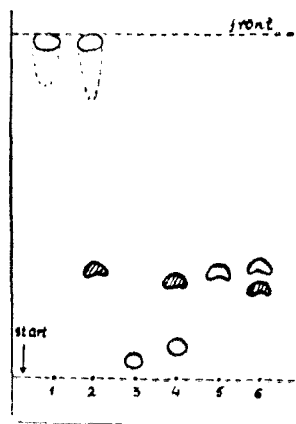



Fig. 1. Chromatogram J system.
 1 — Ni^{2+} ; 2 — $\text{Ni}^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$;
 3 — Fe^{2+} ; 4 — $\text{Fe}^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$;
 5 — Mn^{2+} ; 6 — $\text{Mn}^{2+} - \text{UO}_2^{2+}$.
 — UO_2^{2+}

It follows from the results discussed here, that the thin layer chromatographic behaviour of some transition metal dithiophosphates (on silicagel) is selective and affords the separation of uranium from other metal ions.

The data obtained (table I) suggest that other separations are possible as well.

(Received April 1, 1971)

REFERENCES

1. J. R. Wasson, G. M. Woltermann and H. J. Stoklosa, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **35**, 65 (1973).
2. A. K. De, S. M. Khopkar and R. A. Chalmers, *Solvent Extraction of Metals*, Reinhold Publ. Co., New York, 1970.
3. H. Bode and W. Arnsward, *Z. analyt. Chem.* **185**, 179 (1962).
4. T. H. Handley and J. A. Dean, *Analyt. Chem.* **34**, 1312 (1962).
5. G. Marcu, M. Curtui and I. Haiduc, unpublished results.

CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE A DIETILDITIOFOSFAȚILOR UNOR ELEMENTE TRANZIȚIONALE

(Rezumat)

S-a studiat comportarea dietilditiofosfato-chelaților de UO_2^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} și Fe^{2+} pe plăci cromatografice cu strat subțire de silicagel, pentru ionii individuali și în amestecuri binare $\text{UO}_2^{2+} - \text{M}^{n+}$. Separarea ionului uraniu de alți cationi este posibilă cu unele dintre sistemele de solvenți folosite.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДИЭТИЛДИТИОФОСФАТОВ
НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Резюме)

Изучено поведение диэтилдитиофосфато-хелатов UO_2^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} на хроматографических пластинках с тонким слоем силикагеля, как для индивидуальных ионов, так и для бинарных смесей UO_2^{2+} M^{n+} . Разделение уранил иона от других катионов возможно с некоторыми системами растворителей, используемыми в этой работе.

MODELAREA MATEMATICĂ A FUNCȚIONĂRII ÎN REGIM STAȚIONAR A UNEI PILE DE COMBUSTIE METANOL-OXIGEN

L. OMIGIU ȘI S. AGACHI

Această lucrare face parte dintr-un program mai larg de optimizare a funcționării în regim staționar a unei pile de combustie metanol-oxigen, care se află în momentul de față în cadrul preocupărilor noastre.

Cercetarea de față este preliminară, interesându-ne la structura actuală dată a electrozilor numai modul în care răspunde pila la diferitele variații ale parametrilor de funcționare.

Considerăm procesul chimic dintr-o pilă de combustie ca o cutie neagră (black-box) cu intrări și ieșiri (fig. 1): principalele mărimi de intrare sînt debitul de electrolit (Q_e), concentrația electrolitului (C_e), temperatura de funcționare (t°) și presiunea oxigenului (p_o); mărimea de ieșire urmărită este puterea debitată pe o sarcină constantă, p .

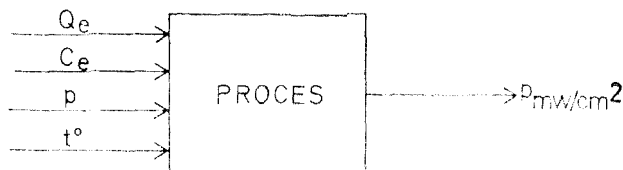


Fig. 1. Variabilele de intrare și ieșire ale procesului.

Dorim, din considerente pe care le vom expune ulterior, să determinăm din punct de vedere cantitativ corelația dintre mărimea de ieșire (variabilă dependentă) și mărimile de intrare (variabilele independente).

Considerînd procesul ca fiind extremal (fig. 2), să presupunem că ne situăm inițial cu parametrii de funcționare (mărimile de intrare) într-un punct relativ depărtat de extremum (x_{10}, x_{20}); reprezentarea grafică într-un spațiu 5-dimensional este dificil de făcut, așa că apelăm la o reprezentare în spațiul tridimensional. Urmărim să ajungem la extremum prin pași succesivi și în număr cît mai mic, pentru a face economie de efort de experimentare. Aceasta înseamnă că avansul către regiunea de optim trebuie să se facă pe linia de cea mai mare pantă. După fiecare pas făcut se verifică dacă direcția de deplasare corespunde sau nu gradientului, iar dacă nu corespunde, se determină o nouă direcție. Dacă în centrul experimentului aproximăm suprafața de răspuns cu un hiperplan, consinuşii directori ai hiperplanului, care sînt de fapt coeficienții gradientului în punctul respectiv (vezi anexa, paragraf 1), ne dau direcția și sensul de deplasare către extremum. Dacă modelul matematic este de forma:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_n x_n \quad (1)$$

consinuşii directori ai planului sînt chiar coeficienții a_1, a_2, \dots, a_n .

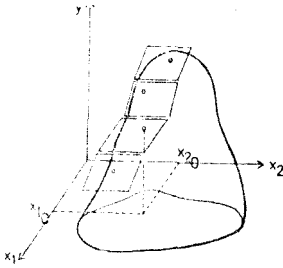


Fig. 2. Suprafața de răspuns a unui proces extremal; aproximarea suprafeței prin plane pe parcursul drumului către optim.

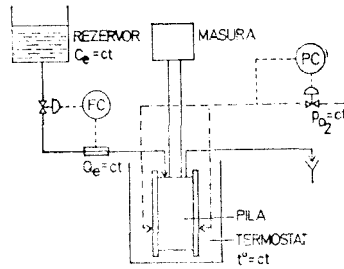


Fig. 3. Instalație de măsură în flux continuu.

Deplasându-ne în sensul și proporțional cu mărimea lor, ne deplasăm pe direcția gradientului. Coeficienții modelului îi vom determina după fiecare pas, sau cel mult la doi pași făcuți în direcția optimului.

Determinarea lor se face cu ajutorul unui experiment factorial ortogonal la două nivele [1, 2], care asigură acoperirea tuturor combinațiilor posibile de variații simultane ale parametrilor. Ortogonalitatea experimentului se obține lucrând cu variabile centrate și normate, astfel încât unei variații în sens pozitiv față de centrul experimentului i se afectează valoarea +1, iar în sens negativ valoarea -1.

Experimentul a fost realizat în jurul centrului de coordonate :

$$C_e = u_1 = 6N$$

$$t^\circ = u_3 = 30^\circ C$$

$$Q_e = u_2 = 0,051/h$$

$$p_{O_2} = u_4 = 125 \text{ mmHg}_2O$$

și cu pași

$$\Delta C_e = \Delta_1 = 1N$$

$$\Delta t^\circ = \Delta_3 = 10^\circ C$$

$$\Delta Q_e = \Delta_2 = 0,0151/h$$

$$\Delta p_{O_2} = \Delta_4 = 25 \text{ mmHg}_2O$$

Datele experimentale au fost culese pe o instalație simplă (fig. 3), care asigură funcționarea pilei în regim continuu, depășind astfel cu un prim pas stadiul de laborator.

Datorită dispozitivelor de reglare cei patru parametri luați în considerație pot fi menținuți constanți la diferite valori, la alegere. Datele experimentale obținute sînt prezentate în tabelul 1. Valorile centrate și normate cu care vom lucra mai departe, se găsesc în tabelul 2.

Variațiile simultane ale parametrilor duc la variații ale mărimii de ieșire urmărite. Deoarece nu putem observa influența cărui parametru de funcționare are o pondere mai mare, mai mulți parametri variind simultan, apelăm la prelucrarea statistică a datelor, care are la bază metoda

Tabel 1

C _e (N)	Q _e (l/h)	t ^o (°C)	P mm H ₂ O	P _{mw}	
				I	II
5	0,03	20	100	12,75	12,00
5	0,03	20	150	9,75	6,00
5	0,03	40	100	13,68	14,04
5	0,03	40	150	9,10	7,80
5	0,06	20	100	5,72	5,98
5	0,06	20	150	6,00	5,75
5	0,06	40	100	16,00	20,00
5	0,06	40	150	11,20	12,60
7	0,03	20	100	11,56	11,22
7	0,03	20	150	9,00	9,00
7	0,03	40	100	5,20	4,80
7	0,03	40	150	8,64	6,60
7	0,06	20	100	5,60	5,80
7	0,06	20	150	5,00	5,00
7	0,06	40	100	15,60	15,00
7	0,06	40	150	14,00	13,68

Tabel 2

x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y	
				I	II
-1	-1	-1	-1	12,75	12,00
-1	-1	-1	+1	9,75	6,00
-1	-1	+1	-1	13,68	14,04
-1	-1	+1	+1	9,10	7,80
-1	+1	-1	-1	5,72	5,98
-1	+1	-1	+1	6,00	5,75
-1	+1	+1	-1	16,00	20,00
-1	+1	+1	+1	11,20	12,60
+1	-1	-1	-1	11,56	11,22
+1	-1	-1	+1	9,00	9,00
+1	-1	+1	-1	5,20	4,80
+1	-1	+1	+1	8,64	6,60
+1	+1	-1	-1	5,60	5,80
+1	+1	-1	+1	5,00	5,00
+1	+1	+1	-1	15,60	15,00
+1	+1	+1	+1	14,00	13,68

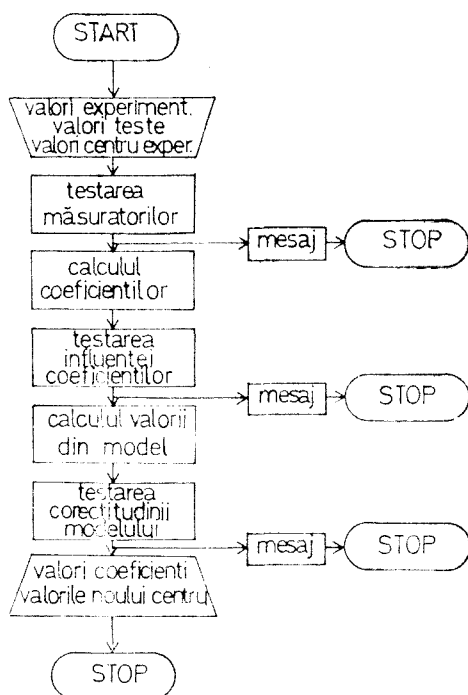


Fig. 4. Organigrama programului de calcul „Factorial la două nivele”.

celor mai mici pătrate. Coeficienții modelului au fost găsiți pe această bază (vezi anexa, paragraf 2), cu ajutorul unui program de calcul original*. Programul, în afara calculului propriu-zis, realizează și testări succesive ale corectitudinii măsurătorilor, ponderii coeficienților în model și corectitudinii modelului (vezi anexa, paragraf 3). acest lucru este reflectat de organigramă (fig. 4).

Considerînd că pentru măsurătorile preliminare la care ne aflăm în prezent nu este necesară cea mai precisă aproximare a suprafeței de răspuns, experimentul este realizat numai la 2 nivele. Vom utiliza un experiment factorial la 3 nivele, numai pentru aproximarea regiunii din jurul optimumului, deoarece în acest caz efortul de culegere de date pe instalație este mult mai mare.

Este necesar să precizăm următoarele: matricea variabilelor de intrare trebuie completată cu valori ± 1 (variabile centrate și normate);

* Programul poate fi consultat la Catedra de chimie fizică a Fac. de chimie din Cluj.

matricea variabilei de ieșire se completează cu valorile efective ale mărimii urmărite; pe imprimantă apar, la terminarea programului, coeficienții modelului (calculați conform paragrafului 2 din anexă), centrul următorului experiment (calculat conform paragrafului 3 din anexă), mărimea pașilor efectuați în experiment și valorile testelor statistice cu ajutorul cărora s-a verificat modelul (paragraf 4 din anexă). Programul de calcul dă, pe parcursul rulării, mesaje care avertizează operatorul asupra eventualelor erori pe care le-a făcut în experimentare, ca de exemplu: „Adaugă termeni de ordin superior. Regresia nu corespunde”.

Pentru cele trei teste statistice a fost considerat un grad de siguranță de 90%.

Regresia obținută este de forma:

$$y = 18,310 + 1,86x_2 + 12,52x_3 - 6,58x_4 \quad (2)$$

confirmându-se așteptările:

— lucrând cu concentrații apropiate de 6N coeficientul modelului s-a obținut egal cu 0,00, indicându-se că din punctul de vedere al acestui parametru de funcționare ne aflăm într-un optim;

— dependența de debit este destul de slabă: coeficientul 1,86 ne indică necesitatea creșterii valorii parametrului la 0,2 l/h (vezi indicațiile din program);

— dependența de temperatură este cea mai puternică, coeficientul de 12,52 trimițându-ne la valori superioare de experimentare, de cca 60°;

— dependența de presiune este comparabilă cu cea de debit. Semnul minus indică presiuni de lucru prea mari, algoritmul de calcul conducându-ne la valori mai mici, de cca 80 mmH₂O.

Noul centru de experimentare va fi, conform algoritmului Box-Wilson:

$$\begin{array}{ll} C_e = 6N & t^\circ = 60^\circ\text{C} \\ Q_e = 0,2 \text{ l/h} & p_{o_2} = 80 \text{ mmH}_2\text{O} \end{array}$$

*

Această lucrare prezintă rezultate obținute pînă în prezent, în procesul de optimizare a funcționării în regim staționar a pilei de combustie metanol-oxigen. Programul de calcul folosit este util și în orice altă modelare matematică bazată pe experiment factorial la două nivele.

A N E X A

1. Ținînd seama că modelul este de forma:

$$y = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_nx_n \quad (1.1)$$

proiecțiile gradientului pe axe vor fi

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = a_1; \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} = a_2; \quad \dots; \quad \frac{\partial y}{\partial x_n} = a_n \quad (1.2)$$

Aceasta înseamnă că deplasarea pe direcția gradientului se va face proporțional cu mărimea coeficienților modelului.

2. Considerînd un model matematic real:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_n x_n \quad (2.1)$$

îl vom aproxima cît mai bine posibil prin coeficienții a_0, a_1, \dots, a_n , dacă suma erorilor este minimă:

$$\epsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{\text{măsurări}} - y_{\text{model}})^2 = \min \quad (2.2)$$

Condiția aceasta se reduce la un sistem de ecuații:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial a_i} = 0 \quad (2.3)$$

care matricial, poate fi scris:

$$[U^T][U][A] = [U^T][V] \quad (2.4)$$

unde matricea $[U]$ este matricea valorilor de intrare [3] iar vectorii $[A]$ și $[V]$ sînt vectorul coeficienților, respectiv vectorul mărimilor de ieșire. Prin rezolvarea ecuației obținem coeficienții:

$$[A] = ([U^T][U])^{-1}[U^T][V] \quad (2.5)$$

care, în cazul unor măsurători ortogonale ($\sum u_{ij} u_{kj} = 0$) și a unor variabile centrate și normate [3], sînt de forma:

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad a_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ki} y_i \quad (2.6)$$

3. Deplasarea punctului de funcționare către extremum se face, conform algoritmului Box-Wilson [3,4], în sensul și proporțional cu coeficienții modelului:

$$u_K = u_{0K} + 0,5a_K \Delta_K \quad (3.1)$$

Dacă, făcînd cete o măsurătoare la doi pași succesivi, se observă că performanța urmărită scade de la unul la celălalt, înseamnă că ne aflăm în zona de optim și suprafața de răspuns trebuie explorată mai amanușit, printr-un experiment la trei nivele; dacă se observă că performanța crește, la fiecare doi pași facem cete un set de n măsurători pentru recalcularea coeficienților modelului [2, 3, 4].

4. Analiza statistică a datelor experimentale cuprînde:

4.1. Verificarea preciziei celor n măsurători, efectuată cu ajutorul testului Cochran [2] pentru un număr de $n-1$ grade de libertate:

$$G_{\max} = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2} < G \quad (4.1)$$

deoarece o măsurătoare ieșită din comun are o dispersie foarte mare în raport cu suma tuturor dispersiilor. n acest caz, pentru medierea erorilor, măsurătorile trebuie repetate de un număr mai mare de ori.

4.2. Verificarea ponderii coeficienților în model se face cu ajutorul testelor Student sau Fischer [5,6]; astfel, coeficientul este semnificativ (considerat diferit de zero) dacă:

$$\frac{|a_i|}{s_{a_i}} < t_{\alpha, n_2} \quad \text{sau} \quad \frac{a_i^2}{s_{a_i}^2} < F_{\alpha, n-1} \quad (4.2)$$

În acest caz respingem ipoteza de zero $a_i^2 = \sigma_{a_i}^2$ și acceptăm ipoteza alternativă $a_i^2 < \sigma_{a_i}^2$. Intuitiv putem spune că dacă mărimea coeficienților este comparabilă cu dispersia lor de determinare, influența coeficienților este zero. Aceasta nu înseamnă numai că mărimile y și x_i nu sînt corelate, dar poate însemna sau că procesul se află din punct de vedere al variabilei x_i la optim, sau că dispersiile de măsurare sînt prea mari, sau că unitățile de variație Δ_i sînt prea mici.

4.3. Verificarea corectitudinii modelului se face cu ajutorul testului Fischer, comparînd dispersia reziduală sau remanentă cu dispersia de determinare a mărimii de ieșire:

$$\frac{s_{y, x_1, \dots, x_n}^2}{s_y^2} < F_{\alpha, n-k-1, n-1} \quad (4.3)$$

În cazul satisfacerii inegalității (4.3) respingem ipoteza de zero $\sigma_{y, x_1, \dots, x_n}^2 = \sigma_y^2$ și acceptăm alternativa:

$\sigma_{y, x_1, \dots, x_n}^2 < \sigma_y^2$ [5,6]. În acest caz regresia nu este satisfăcătoare și trebuie completată cu termeni de ordin superior. Dispersia reziduală s_{y, x_1, \dots, x_n}^2 cuprinde dispersia datorată erorii de determinare a mărimii de ieșire și dispersia datorată imperfecțiunii modelului. Prin suprapunerea efectelor ar urma că:

$$s_{y, x_1, \dots, x_n}^2 = s_y^2 + s_{\text{model}}^2 \quad (4.4)$$

Ideal ar fi ca $s_{\text{model}}^2 \rightarrow 0$, iar $s_{y, x_1, \dots, x_n}^2 \rightarrow s_y^2$

BIBLIOGRAFIE

1. V. V. Nalimov, *Primenenie matematicheskoj statistiki pri analize vecestva*, Izd. F. M., Moscova, 1960, p. 164–167.
2. V. V. Nalimov, *Novie idei v planirovanii eksperimenta*, Izd. Nauka, Moscova, 1969, p. 52–58.
3. C. Penescu, G. Ionescu, M. Tertisco, E. Creangă, *Identificarea experimentală a proceselor automatizate*, Ed. Tehn. București, 1971, p. 232–243.
4. G. E. Box, K. B. Wilson, J. Roy. *Statistical. Soc.*, B, 1(1951).
5. G. Ciucu, V. Craiu, *Teoria estimăției și verificarea ipotezelor statistice*, Ed. did. și ped., București, 1969.
6. V. Craiu, *Verificarea ipotezelor statistice*, Ed. did. și ped., București, 1973.
7. A. Gluck, *Metode matematice în industria chimică*, Ed. Tehn. București, 1971, p. 150–166.
8. I. Oniciu, *Pile de combustie*, Ed. șt., București, 1971, p. 97–103.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ, В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ, ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТАНОЛ-КИСЛОРОД

(Резюме)

Приведенная математическая модель найдена на основе статистической обработки экспериментальных данных. Модель имеет вид $y = 18,31 + 1,86x_2 + 12,52x_3 - 6,58x_4$, причем показывается соотношение между выходной переменной (мощность) и входными переменными (концентрация электролита, расход электролита, температура функционирования, давление кислорода). Обработка данных осуществлена при помощи программы вычисления, приведенной в статье. При помощи градиентного алгоритма Бокс-Вильсона найдены новые значения экспериментирования, более близкие к оптимуму.

MATHEMATICAL MODELLING OF STEADY STATE WORKING OF A METHANOL-OXYGEN FUEL CELL

(Summary)

The mathematical modelling showed was found according to the statistical processing of the experimental data. The pattern being of the type $y = 18,31 + 1,86x_2 + 12,52x_3 - 6,58x_4$, the correlation between the output variable (power) and the input variables (electrolyte flow, work temperature, oxygen pressure) is stated. Working up the data has been performed according to a computing program described in the paper. By means of the gradient algorithm Box-Wilson the new experiment values closer to the optimum ones were found.

VARIATION DE LA TENSION INTERFACIALE PENDANT L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE (I)

Extraction de quelques acides aliphatiques monocarboxyliques dans le système acétate de butyl-eau

EMIL CHIFU et IOSIF ALBU

Introduction. La thermodynamique des processus irréversibles montre qu'en présence du gradient d'une propriété intensive on peut induire dans un système le gradient d'une autre propriété intensive [1].

A. A. Zhukhovitskii, V. A. Grigoryan et E. Mikhailik [2] ont établi une relation entre le gradient — ou la différence — de potentiel chimique et la variation de la tension interfaciale. Dans un système formé de deux phases où le transfert d'un seul composant a lieu d'une phase à l'autre, la force thermodynamique

$$X_1 = \Delta\mu, \quad (1)$$

$\Delta\mu$ étant la différence de potentiel chimique, détermine le flux conjugué

$$J_1 = \frac{dn}{dt}, \quad (2)$$

où n est le nombre des moles de substance transférée et t le temps. À température constante, la différence de potentiel chimique peut induire — dans certaines conditions — la variation $\Delta\sigma$ de la tension interfaciale, respectivement la force thermodynamique X_2 :

$$X_2 = -\Delta\sigma, \quad (3)$$

le flux couplé étant

$$J_2 = \frac{dA}{dt}, \quad (4)$$

où A est l'aire de l'interface. En tenant compte des relations linéaires entre les flux et les forces thermodynamiques

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (5)$$

où L_{ij} sont les coefficients phénoménologiques, les auteurs [2] obtiennent, pour $J_2 = 0$ (état stationnaire), l'expression

$$\Delta\sigma = M\Delta\mu \quad (6)$$

dans laquelle

$$M = \left(\frac{J_1}{J_2} \right)_{X_2=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}, \quad (7)$$

et, en conformité avec les relations de réciprocity de Onsager,

$$L_{12} = L_{21}. \quad (8)$$

L'équation (6) est valable seulement pour $M \neq 0$. Cette expression a été vérifiée dans certains cas [3].

En particulier, au cours du processus d'extraction liquide-liquide, le transfert de masse déterminé par le gradient du potentiel chimique peut provoquer des variations de la tension interfaciale liquide/liquide.

G. T. Frumin, M. V. Ostrovskii et A. A. Abramzon [4] ont appliqué l'équation (6) à l'extraction dans quelques systèmes liquide-liquide. On écrira

$$\Delta\sigma = \sigma_e - \sigma, \quad (9)$$

où σ_e et σ sont, respectivement, les valeurs de la tension interfaciale à l'équilibre et au moment t de l'extraction.

Puisque

$$\Delta\mu = \mu_{\text{org}} - \mu_{\text{aq}}, \quad (10)$$

où μ_{org} est le potentiel chimique du composant que l'on extrait dans la phase organique et μ_{aq} le potentiel chimique dans la phase aqueuse, en introduisant (9) et (10) dans la relation (6), les auteurs [4] obtiennent :

$$\Delta\sigma = MRT \ln \frac{KM_{\text{org}}d_{\text{aq}}}{M_{\text{aq}}d_{\text{org}}} - MRT \ln \frac{c_{\text{aq}}}{c_{\text{org}}}. \quad (11)$$

Dans cette expression M_{org} est le poids moléculaire et d_{org} est la densité de la phase organique, M_{aq} et d_{aq} sont les mêmes grandeurs pour la phase aqueuse, c_{aq} et c_{org} sont les concentrations de la substance qui se distribue au moment t dans la phase aqueuse et, respectivement, dans celle organique, R est la constante des gaz et T la température absolue. K représente la constante de partage exprimée par le rapport des fractions molaires dans les deux phases, à l'équilibre :

$$K = \frac{x_{\text{aq}}^e}{x_{\text{org}}^e}. \quad (12)$$

Quoique la tension interfaciale doit jouer un rôle important dans l'extraction liquide-liquide, la variation de cette grandeur au cours de ce processus est peu étudiée dans la littérature. Dans ce travail nous nous proposons de vérifier la validité des équations (6) et (11) au cas du transfert des acides aliphatiques monocarboxyliques : acétique, propionique, n-butyrique et n-valérique dans le système acétate de butyl-eau. Ici l'extraction des acides susmentionnés n'est pas accompagnée par d'autres processus comme en seraient les associations moléculaires en phase organique (dimérisation) ; la dissociation ionique de ces acides — dont les constantes d'acidité en solution aqueuse sont de l'ordre du 10^{-5} — peut être,

elle aussi, considérée négligeable. Par conséquent les équations (6) et (11), lesquelles ont été établies pour le passage simple d'un composant d'une phase à l'autre, doivent être entièrement valides dans notre cas.

Partie expérimentale. La vérification expérimentale de l'équation (11) nécessite des mesures simultanées de tension interfaciale (σ , dyn/cm) et de concentration, en phase aqueuse (c_{aq} , mole/l) aussi bien qu'en phase organique (c_{org} , mole/l) à divers intervalles de temps, au fur et à mesure que le processus d'extraction avance jusqu'à l'établissement de l'équilibre de distribution.

Le volume initial de chacune des deux phases était de 50 ml. Les mesures ont été effectuées à la température de $25^\circ \text{C} \pm 0,1$.

La concentration initiale des acides acétique, propionique et butyrique était de 0,50 mole/l pendant que celle de l'acide valérique, dont la solubilité en phase aqueuse est plus faible, était de seulement 0,38 mole/l.

Les valeurs des concentrations à divers intervalles de temps ont été mesurées en retirant un ml de chaque phase et en dosant avec une solution aqueuse de NaOH en présence de la phénolphthaléine. Par cette mesure parallèle du titre de l'acide dans les deux phases on s'est assuré en même temps que la valeur globale de la concentration dans les deux phases était identique à celle initiale dans l'acétate de butyl.

La tension interfaciale liquide/liquide a été mesurée, avec une erreur de $\pm 0,05$ dyn/cm, par la méthode du Nouÿ, en utilisant un anneau de platine.

Résultats expérimentaux. Discussion. Pour pouvoir apprécier le comportement des systèmes étudiés, on a déterminé au préalable les courbes de l'équilibre de distribution : concentration dans la phase acétate de butyl (c_{org}^e) — concentration dans la phase aqueuse (c_{aq}^e), au moment où l'équilibre de distribution a été atteint. Dans la figure 1 on a représenté les résultats obtenus pour les acides acétique (1), propionique (2), butyrique (3) et valérique (4). On constate, dans le domaine de concentration étudié, une proportionnalité directe entre les deux concentrations. Ainsi, les systèmes se comportent de façon quasi-idéale et les associations moléculaires ne sont pas probables.

On a évalué ensuite expérimentalement les grandeurs $\Delta\sigma$ — conformément à l'équation (9) — et $\log(c_{aq}/c_{org})$ pour les acides plus haut mentionnés, quand le transfert a lieu de la phase organique (acétate de butyl) dans la phase aqueuse. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2 pour les acides acétique (1), propionique (2), butyrique (3) et valérique (4).

On observe que la dépendance linéaire indiquée par l'équation (11) est respectée d'une manière tout à fait satisfaisante.

Afin d'effectuer une vérification supplémentaire, les systèmes ci-dessus ont été étudiés aussi dans le cas inverse, celui du transfert des acides aliphatiques de la phase aqueuse dans la phase organique. On constate, de même, que $\Delta\sigma$ varie linéairement avec $\log(c_{aq}/c_{org})$.

En utilisant l'équation (11) nous avons calculé les constantes de partage, à partir de l'ordonnée à l'origine des droites de la figure 2. Les résultats sont portés dans le tableau 1 (colonne 2).

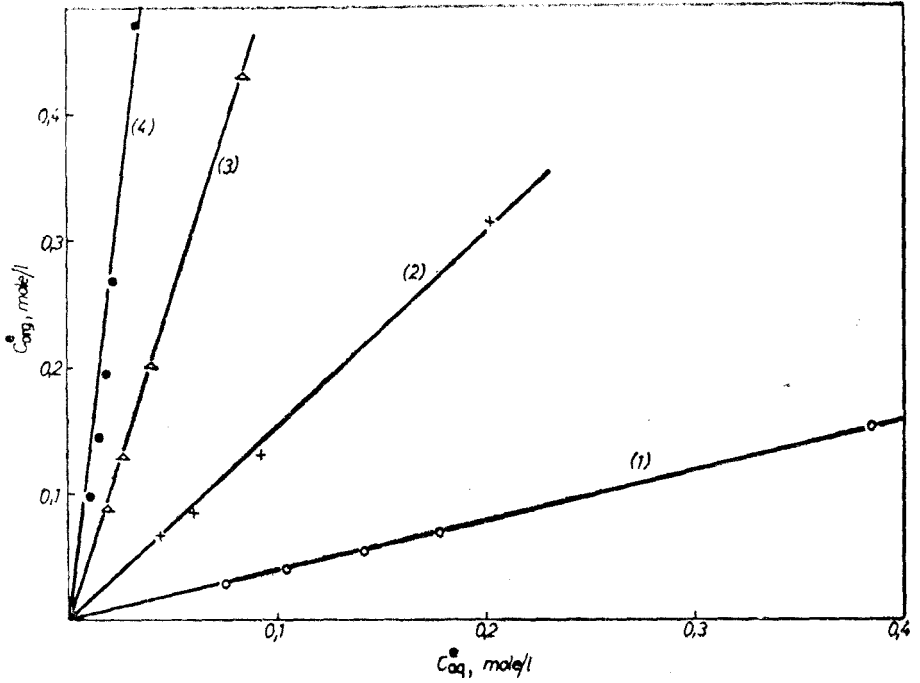


Fig. 1. Courbe d'équilibre: concentration en phase organique (C_{org}^0) — concentration en phase aqueuse (C_{aq}^0), à la distribution des acides acétique (1), propionique (2), butyrique (3) et valérique (4) entre l'acétate de butyl et l'eau.

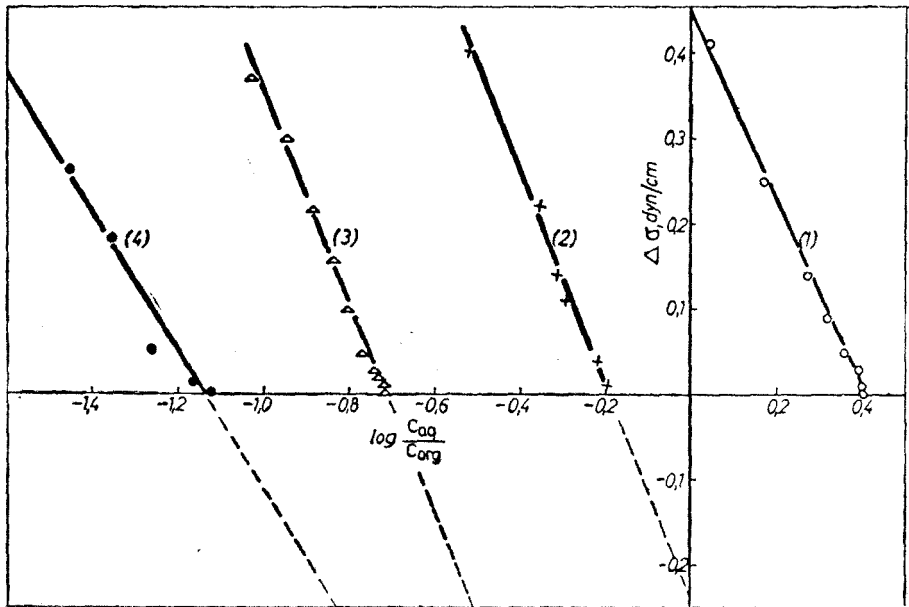


Fig. 2. Variation de la tension interfaciale ($\Delta\sigma$) et des concentrations en phase aqueuse (C_{aq}) et organique (C_{org}) pendant le transfert des acides acétique (1), propionique (2), butyrique (3) et valérique (4) de l'acétate de butyl dans de l'eau.

Tableau 1

Constantes de partage calculées à l'aide de l'équation (11) et déterminées expérimentalement de manière directe à l'extraction de quelques acides aliphatiques monocarboxyliques dans le système acétate de butyl-eau.

	K calculé	K expérimental
Acide acétique	0,356	0,344
Acide propionique	0,088	0,089
Acide butyrique	0,029	0,027
Acide valérique	0,01	0,01

Les valeurs des constantes de partage, ainsi calculées, peuvent être comparées avec celles déterminées directement par le dosage des acides à l'équilibre de distribution, en utilisant les pentes des droites de la figure 1. Les résultats sont portés dans la colonne 3 du tableau. La concordance entre les deux séries de valeurs est satisfaisante.

En conclusion, les données expérimentales présentées confirment la validité des équations (6) et (11) dans le cas du transfert, supposé simple, des acides acétique, propionique, n-butyrique et n-valérique de la phase organique d'acétate de butyl dans la phase aqueuse.

(Manuscrit reçu le 6 avril, 1971)

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*, Dunod, Paris, 1968.
Kazimierz Gumiński, *Termodinamica proceselor ireversibile*, Ed. Academiei Republicii Populare Române, București, 1964.
2. A. A. Zhukhovitskii, V. A. Grigoryan et E. Mikhailik, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **155**(2), 392 (1964).
3. D. L. Roi et E. Mikhailik, *Zhur. fiz. Khim.*, **39**(2), 510 (1965).
4. G. T. Frumin, M. V. Ostrovskii et A. A. Abramzon, *Zhur. priklad. Khim.*, **40**(6), 1328 (1967).

VARIAȚIA TENSIUNII INTERFACIALE ÎN TIMPUL EXTRAȚIEI LICHID-LICHID (I)

Extracția unor acizi alifatici monocarboxilici în sistemul acetat de butil-apă

(Rezumat)

În lucrare se prezintă date experimentale privind variația tensiunii interfaciale în timpul extracției lichid-lichid a acidului acetic, propionic, n-butyric și n-valerianic din acetat de butil în apă. Rezultatele confirmă validitatea unor ecuații din termodinamica proceselor ireversibile care prevăd variația liniară a tensiunii interfaciale cu logaritmul raportului concentrațiilor de acid în faza apoasă și organică.

ИЗМЕНЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВО ВРЕМЯ ЭКСТРАКЦИИ
ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ (I)

*Экстракция некоторых монокарбоксильных алифатических кислот в системе
бутилацетат-вода*

(Резюме)

Авторы привели экспериментальные данные об изменении межфазного натяжения во время экстракции жидкость-жидкость уксусной, пропионовой, н-масляной и н-валериановой кислот из бутилацетата в воде. Результаты подтверждают справедливость некоторых уравнений термодинамики необратимых процессов, которые предусматривают линейное изменение межфазного натяжения с логарифмом отношения концентраций кислот в водной и органической фазах.

SEPARAREA ȘI IDENTIFICAREA ELECTROFORETICĂ A UREEI ÎN AMESTECURILE COMPLEXE REZULTATE PLASMOCHIMIC DIN ETER DE PETROL, AMONIAȘ SI VAPORI DE APĂ

A. CONSTANTINESCU ȘI C. LITEANU

Din studiul literaturii de specialitate rezultă că în condițiile descărcărilor electrice de înaltă frecvență asupra amestecurilor gazoase de metan, amoniac și vapori de apă, se obține uree împreună cu numeroși alți compuși organici aminați [1—6].

În această lucrare ne-am propus să identificăm prezența ureei și în amestecurile complexe obținute prin descărcări electrice de înaltă frecvență asupra amestecurilor gazoase de eter de petrol, amoniac și vapori de apă. Scopul urmărit a fost obținerea de indicații pe cale electroforetică în ceea ce privește cantitatea de uree formată în această descărcare electrică, comparativ cu aceea efectuată, în aceleași condiții, asupra amestecului de metan, amoniac și vapori de apă.

Material și metodă. Amestecurile de analizat provin de la Laboratorul de Chimie fizică al Facultății de Farmacie din București, unde au fost obținute într-o instalație de descărcări electrice de înaltă frecvență cu electrozi exteriori, concepută și realizată de D. Ș t e f ă n e s c u [7]. S-au folosit următorii parametri de descărcare electrică: tensiunea la electrozi 3400 V, curentul de descărcare 200 mA, frecvența oscilatorului 1,5 MHz.

Separarea ureei din amestecurile complexe obținute plasmochimic din eter de petrol, amoniac și vapori de apă s-a făcut cu un aparat de electroforeză adaptat pentru tehnica verticală.

S-a folosit ca electrolit soluția de acid formic 2 N, intensitatea curentului 6 mA, tensiunea 420 V, timpul de migrare electroforetică de 6 ore, benzi de hirtie cromatografică Whatman nr. 1 având lungimea de 34 cm, iar lățimea de 4 cm.

Rezultate și discuții. În condițiile de lucru menționate, ureea rămâne în apropierea liniei de start și la pulverizarea electroforegramei cu soluția 1% de p-dimetilaminobenzaldehidă în etanol se colorează în galben, ca și proba martor (ureea pură).

Electroforeza constituie astfel un procedeu eficace de separare a ureei din amestecul complex de compuși formați plasmochimic.

Decupând zonele corespunzătoare ureei la un număr de 15 electroforegrame și fracționându-le în mici porțiuni, după extracție apoasă s-a obținut o soluție al cărui spectru de absorbție UV indică prezența unor maxime de absorbție la lungimile de undă de 191, 193 și 198 nm, aceleași care se regăsesc și în spectrul UV al ureei pure (fig. 1).

Se confirmă astfel prin spectroscopie UV prezența ureei în amestecul compușilor rezultați plasmochimic în descărcarea electrică de înaltă frecvență asupra amestecului gazos de eter de petrol, amoniac și vapori de apă.

Spotul ureei separată prin metoda electroforetică este de circa cinci ori mai mare decât cel datorit ureei obținute prin descărcări electrice de înaltă frecvență, în aceleași condiții, asupra amestecului de metan, amo-

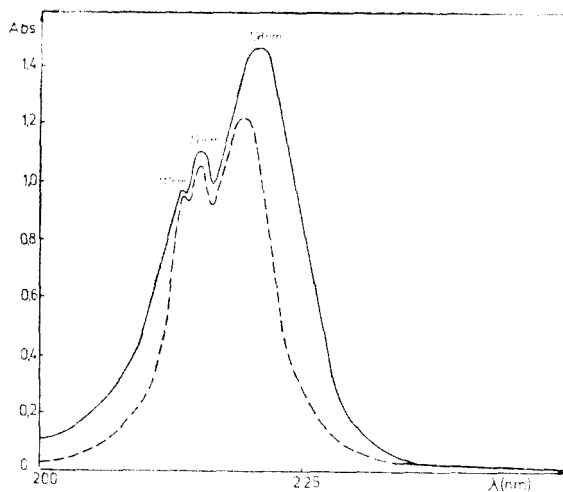


Fig. 1. Spectrul de absorbție în UV al soluției extrasă cu apă din spoturi electroforetice (-----) și al ureei pure (———)

niac și vapori de apă. Obținerea plasmochimică a ureei prin descărcări de înaltă frecvență asupra amestecului avînd drept componentă hidrocarbonată metanul este, așadar, mai puțin indicată în comparație cu aceea efectuată asupra amestecului avînd component hidrocarbonat eterul de petrol.

(Intrat în redacție la 17 februarie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2351 (1955).
2. P. H. Abelson, Science, **124**, 935 (1956).
3. Lu Hsi-K'un, Chan Tsu-K'ang, Wang Ch'in-Wei, Yong Ch'i-Kuang, Ku T'i-Jen și Li Wai-Lang, Chem. Abstr., **54**, 4209 (1960).
4. K. Grossenbacher și C. A. Knight, *The Origins of Prebiological Systems and of their molecular matrices*, W. Fox, Sidney, 1962 p. 173.
5. L. Czuchajowski, H. Francik, W. Gosecka, Ann. Soc. Chim. Polonorum **42**, 869 (1968).
6. A. Constantinescu, *Teză de doctorat*, Univ. „Babeș-Bolyai”, Facultatea de Chimie, Cluj, 1971.
7. D. Ștefănescu, D. Moraru, I. Predescu, P. Birză, T. Stanciu și Fl. Coman, Farmacia, **17**, 115 (1969).

ОТДЕЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЧЕВИНЫ В
КОМПЛЕКСНЫХ СМЕСЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИ ИЗ
ПЕТРОЛЕЙНОГО ЭФИРА, АММИАКА И ВОДЯНОГО ПАРА

(Резюме)

Используя электрофорез на бумаге, авторы отделили мочевину из комплексной смеси веществ, полученных посредством высокочастотных электрических разрядов на газообразные смеси петролейного эфира, аммиака и водяного пара. Пятно мочевины, полученной и отделенной этим способом, больше, чем пятно мочевины, полученной плазмохимически в тех же условиях из смесей метана, аммиака и водяного пара.

ELECTROPHORESIS SEPARATION AND IDENTIFICATION OF UREA IN COMPLEX
MIXTURES ISSUED PLASMOCHEMICALLY FROM PETROLEUM ETHER, AMMONIA,
AND H₂O VAPOURS

(Summary)

Using the electrophoresis on paper the separation of urea from a complex mixture of substances formed by electric discharge at high frequencies on certain gas mixtures of petroleum ether, ammonia, and water vapours has been obtained. The urea spot thus obtained and separated is greater than that due to urea obtained plasmochimically under the same conditions from mixtures of methane, ammonia, and water vapours.

RECENZII

L. Oniciu: **Chimie fizică. Electrochimie.** Editura didactică și pedagogică București, 1974.

În ultimele decenii electrochimia a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă datorită atât unor progrese importante în teorie și în metodologia investigațiilor, cât și mai ales în urma implicațiilor pe care această disciplină le-a dobândit în rezolvarea unor probleme practice deosebit de importante. Pentru ilustrare ajunge să amintim că azi procedeul cel mai promițător de conversie a energiei este considerat cel electrochimic, sau că fenomenul de coroziune și căile eficiente de combatere a ei sînt de natură electrochimică. Electrosinteza organică în zilele noastre deschide perspective încă nebănuite în obținerea unor substanțe mult căutate în condiții deosebit de avantajoase. În domeniul teoriei recunoașterea rolului interfeței pe care îl are în procesele de electrod a produs o adevărată revoluție în studiul și interpretarea fenomenelor electrochimice.

Manualul profesorului Oniciu este între primele care consemnează aceste progrese prin prezentarea unui material modern în conținut, concepție și metodologie, oferind cititorilor o imagine clară despre aspectele de bază ale electrochimiei. Partea întâi a lucrării este consacrată studiului ionilor în soluție, transportului ionilor în soluții de electroliți, protonilor, respectiv electronilor în soluție. În partea a doua sînt expuse problemele care azi sînt considerate ca fiind miezul electrochimiei: structura interfeței metal-electrolit și fenomenele ce au loc în această interfață în cursul proceselor electrochimice. În capitolul „Bazele termodinamice și cinetice ale reacțiilor de electrod” se discută stratul dublu electrochimic, electrosorbția, reacțiile de electrod, precum și

metodele moderne de cercetare a acestor reacții. Se expun originea diferențelor de potențial, problema izotermelor de adsorbție, metodele de determinare a electrosorbției. Studiul mecanismelor de reacție este indicat prin metode electrochimice: potențiostatice, galvanostatice, culostatice, precum și prin metode neelectrice cum ar fi reflexia, elipso-metria, rezonanța electronică de spin. În capitolul următor se discută detaliat unele procese de electrod cu implicații practice deosebite cum ar fi electrodepunerea metalelor, reacția de descărcare a hidrogenului și a oxigenului, coroziunea și pasivarea metalelor, procese de electrod ale substanțelor organice, precum și alte procese frecvent întâlnite în industria electrochimică (industria clorosodică, producerea apei grele, fluorurarea electrochimică, electrodepunerea vopselelor, etc.). În partea a treia a manualului (capitole speciale) autorul tratează problema electrochimiei topiturilor și a gazelor, precum și aspectele conversiei electrochimice a energiei.

Lucrarea este o expunere modernă a problemelor majore ale electrochimiei actuale cu calități didactice pronunțate: succesiunea logică, explicații clare, utilizarea unui aparat teoretic modern dar în același timp accesibil cititorilor. Prezentarea unui număr mare de metode de investigare împreună cu indicarea literaturii reprezentative sînt menite să ajute pe cititor în aprofundarea problemelor discutate, deschizînd orizontul și spre preocupări care momentan aparțin viitorului. Considerăm că manualul este de un real folos tuturor cărora le-a fost destinat: studenților, doctoranzilor și specialiștilor din industria electrochimică și este o realizare bună a intențiilor autorului de a aduce o contribuție la modernizarea învățămîntului universitar în țara noastră.

L. KÉKEDY





43 870

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali
și prin difuzorii de presă.

Lei 10