

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1965

C L U J

În cel de al X-lea an de apariție (1965) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:

matematică—fizică (2 fascicule);
chimie (2 fascicule);
geologie—geografie (2 fascicule);
biologie (2 fascicule);
filozofie—economie politică;
psihologie—pedagogie;
științe juridice;
istorie (2 fascicule);
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На X году издания (1965) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующими сериями:

математика — физика (2 выпуска);
химия (2 выпуска);
геология — география (2 выпуска);
биология (2 выпуска);
философия — политэкономия;
психология — педагогика;
юридические науки;
история (2 выпуска);
языкознание — литературоведение (2 выпуска).

Dans leur X-ème année de publication (1965) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

mathématiques—physique (2 fascicules);
chimie (2 fascicules);
géologie—géographie (2 fascicules);
biologie (2 fascicules);
philosophie—économie politique;
psychologie—pédagogie;
sciences juridiques;
histoire (2 fascicules);
linguistique—littérature (2 fascicules).

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1965

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI
Anul X 1965

REDACTOR ȘEF:

Acad. prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI:

**Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, Prof. AL. ROȘCA, membru corespondent al Academiei
prof. I. URȘU, membru corespondent al Academiei**

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

**Prof. I. CĂDARIU, conf. L. KÉKEDY, Prof. C. MACAROVICI, membru corespondent al
Academiei (redactor responsabil), Acad. prof. R. RIPAN, Lector E. VARGHA**

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

S U M A R

I. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, E. KÉKEDY, Date cinetice referitoare la piroliza unor complecși de tipul $[Co(DH)_2(Amin)_2]$ pe baza analizelor termogravimetrice	7
P. KRÖBL, A. MORÉ-JAZIGIAN, N. SZÉGHŐ, I. TURBUȚIU, Studiul pirolizei smoalelor prin aplicarea metodei termogravimetrice diferențiale (TGD)	17
A. SILBERG, Z. FRÉNKEL, E. BAUER, Studii asupra o-nitrozobenzofenonei, produs intermediar ipotetic în reacția Lehmstedt—Tănăsescu	31
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, L. CORMOȘ, Oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon (I). Încercări făcute cu un ozonizor confecționat din cuarț	35
G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR, L. CORMOȘ, Oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon (II). Interacțiunea dintre produsele de oxidare în soluțiile apoase	49
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, A. NYESŐ, Noi chelați tetradentați cobaltici cu etilendiamino-bis-acetilacetonă (II)	55
G. BODA, CS. VÁRHELYI, A. MOSTIS, Studii termogravimetrice asupra unor reinecachi ai N-bazelor alifatice și heterociclice	63
GH. MARCU, K. SAMOCHOCKA, Studiul formării combinațiilor complexe de europiu, promețiu, americiu și curiu în mediu de acid tartric prin electroforeză pe hîrtie	71
E. VARGHA, I. BALÁZS, Asupra α -N-diacilamino-imidaților și amidinelor (V). Obținerea 2-aminometil-benzimidazolului și a 2-amino-metil-4-hidroxi-6-metilpirimidinei	79
E. CHIFU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (V). Debit „superficial” și de „volum”	85
R. DEUTSCH, P. SANDRU, E. CHIFU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (VI). Scurgerea superficială prin canale orizontale cu secțiune triunghiulară și dreptunghiulară	91
R. DEUTSCH, H. SZŐCS, E. CHIFU, Despre mobilitatea superficială a soluțiilor de substanțe tensioactive (VII). Scurgerea superficială prin canale înclinate cu secțiunea triunghiulară și dreptunghiulară cînd stratul superficial devine imobil	99
A. POP, R. POPESCU, W. POPESCU, P. DUMITRESCU, M. GEORGESCU, Studiul compoziției unor gaze românești	107
A. POP, R. POPESCU, W. POPESCU, P. DUMITRESCU, M. GEORGESCU, Studiul compoziției unor țigări românești cu privire la conținutul de hidrocarburi individuale	113
I. CRIȘAN, Reacții de adiție între reactanți neparticipanți la alte echilibre	127
L. NAGY, E. FELSZEGHY, M. BOGDAN, Tabele și diagrame exergetice (II). Calculul și diagrama exergiei pentru difluordiclorometan (freon 12) în intervalul de temperatură 203—383°K. (Notă rezumativă)	149

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ИОАН ЖАКО, ЧАБА ВАРХЕЙ, ЕЛИСАБЕТА КЕКЕЛИ. Кинетические данные о пиролизе некоторых комплексов типа $\text{Co}(\text{DN})_2(\text{Амин})_2$ J, на основании термогравиметрических анализов (I)	7
ПАУЛ КРЭБЛ, АНА МОРЕ ЯЗИГИАН, НИКОЛАЕ СЕГЕ, ИОАН ТУРБУЦИУ. Исследование пиролиза смол путём применения дифференциального термогравиметрического метода (ДТГ)	17
АЛЕКСАНДРУ ЗИЛБЕРГ, ЗОЛТАН ФРЕНКЕЛ, ЕКАТЕРИНА БАУЕР. Исследование о-нитробензофенона, гипотетического промежуточного соединения в реакции Лемитгетта-Тэнзеску	31
ГЕЗА И. КУЛЧАР, ИОАН ВОДНАР, ЛИВИУ КОРМОШ. Частичное окисление метана посредством иницирования озоном (I). Испытания сделанные с кварцевым озонатором	35
ГЕЗА И. КУЛЧАР, ИОАН ВОДНАР, ЛИВИУ КОРМОШ. Частичное окисление метана посредством иницирования озоном (II). Взаимодействие продуктов окисления в водных растворах	49
Акад. РАДУКА РИПАН, ЧАБА ВАРХЕЙ, АНА НЕШЕ. Новые кобальтовые тетраденатные хелаты с этилендиамино-бис-ацетилацетоном (II)	55
ГАВРИЛ БОДА, ЧАБА ВАРХЕЙ, АРПАД МОШТИШ. Термогравиметрическое исследование некоторых реинкагов алифатических и гетероциклических λ -оснований	63
ТЕОРГЕ МАРКУ, КРЫСТЫНА САМОХОЦКА. Исследование образования сложных соединений европия, прометия, америция и кюрия в среде винной кислоты методом электрофореза на бумаге	71
ЭУДЖЕН ВАРГА, ИЛЯНА БАЛАЖ. О α -N-диациламино имидатах и -амидинах (V). Получение 2-аминометилбесимидазола и 2-аминометил-4-гидрокси-6-метилпиримидина	79
ЭМИЛЬ КИФУ. О поверхностной подвижности растворов поверхностноактивных веществ (V). „Поверхностный“ и „объёмный“ дебит	85
РУДОЛФ ДОЙЧ, ПЕТРЕ ШАЕДРУ, ЭМИЛЬ КИФУ. О поверхностной подвижности растворов поверхностноактивных веществ (VI). Поверхностный сток через горизонтальные каналы с треугольным и прямоугольным сечениями	91
РУДОЛФ ДОЙЧ, ХУБА СЕЧ, ЭМИЛЬ КИФУ. О поверхностной подвижности растворов поверхностноактивных веществ (VII). Поверхностный сток через наклонные каналы с треугольным и прямоугольным сечениями, когда поверхностный слой становится неподвижным	99
АУГУСТИН ПОП, РАДУ ПОПЕСКУ, ВАЛТЕР ПОПЕСКУ, ПОМПИЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, МИРЧА ДЖОРДЖЕСКУ. Исследование состава некоторых румынских газолитов	107
АУГУСТИН ПОП, ВАЛТЕР ПОПЕСКУ, РАДУ ПОПЕСКУ, ПОМПИЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, МИРЧА ДЖОРДЖЕСКУ. Исследование состава румынских нефтей в отношении содержания индивидуальных углеводородов	113
ИОН КРИШАН. Реакции присоединения реагентов, не участвующих в других равновесиях	127
ЛАДИСЛАУ НАДЬ, ЭДМУНД ФЕЛСЕГИ, МИХАИЛ БОГДАН. Эксергийные таблицы и диаграммы (II). Вычисление и диаграмма эксергии для дифлуордихлорметана (фреон 12) в температурных интервалах 203-383 К	149

S O M M A I R E

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI, ELISABETA KÉKEDY, Données cinétiques relatives à la pyrolyse de complexes du type $[Co(DI)_{2}(Amine)_{2}]$ sur la base des analyses thermogravimétriques	7
PAUL KRÖBL, ANA MORE-JAZIGIAN, NICOLAE SZEGHÓ, IOAN TURBUTIU, Étude de la pyrolyse des brais par l'application de la méthode thermogravimétrique différentielle (TGD)	17
ALEXANDRU SILBERG, ZOLTAN FRENKEL, ECATERINA BAUER, Études sur l'o-nitrosobenzophénone, produit intermédiaire hypothétique dans la réaction Lehmstedt-Tănăsescu	31
GÉZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR, LIVIU CORMOȘ, L'oxydation partielle du méthane par amorçage à l'ozone (I). Essais faits avec un ozoneur confectionné en quartz	35
GÉZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR, LIVIU CORMOȘ, L'oxydation partielle du méthane par amorçage à l'ozone (II). Interaction entre les produits d'oxydation dans les solutions aqueuses	49
Acad. RALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI, ANA NYESÓ, Nouveaux kélates tétra-dentés cobaltiques à éthylène-diimino-bisacétylacétone (II)	55
GAVRIL BODA, CSABA VÁRHELYI, ARPAD MOSTIS, Études thermogravimétriques sur des reineckates des N-bases aliphatiques et hétérocycliques	63
GHEORGHE MARCU, KRYSZYNA SAMOCHOCKA, Étude de la formation des combinaisons complexes d'europlum, de prométhium, d'américium et de curium, dans un milieu d'acide tartrique, par l'électrophorèse sur papier	71
EUGEN VARGHA, ILEANA BALÁZS, Sur les α -N-diaéylamino-imidates et -amidines (V). Obtention du 2-aminométhyl-benzimidazol et de la 2-amino-méthyl-4-hydroxy-6-méthylpyrimidine	79
EMIL CHIFU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (V). Débit „superficiel” et „de volume”	85
RUDOLF DEUTSCH, PETRE ȘANDRU, EMIL CHIFU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (VI). Écoulement superficiel par canaux horizontaux à section triangulaire et rectangulaire	91
RUDOLF DEUTSCH, HUBA SZÓCS, EMIL CHIFU, Sur la mobilité superficielle des solutions de substances tensioactives (VII). Écoulement superficiel par canaux inclinés à section triangulaire et rectangulaire, quand la couche superficielle devient immobile	99
AUGUSTIN POP, RADU POPESCU, WALTER POPESCU, POMPILIA DUMITRESCU, MIRCEA GEORGESCU, Recherches sur la composition de gazolines roumaines	107
AUGUSTIN POP, WALTER POPESCU, RADU POPESCU, POMPILIA DUMITRESCU, MIRCEA GEORGESCU, Étude de la composition de pétroles bruts roumaines et de leur contenu en hydrocarbures individuels	113
ION CRIȘAN, Réactions d'addition entre réactifs non-participants à d'autres équilibres	127
LADISLAU NAGY, EDMUND FELSZEGHY, MIHAIL BOGDAN, Tableaux et diagrammes exergetiques (II). Calcul et diagramme de l'exergie pour le difluordichlorométhane (fréon 12) dans l'intervalle de température 203-383°K	149

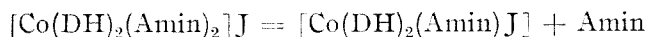
DATE CINETICE REFERITOARE LA PIROLIZA UNOR COMPLEXI
DE TIPUL $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{AMIN})_2]\text{J}$ PE BAZA ANALIZELOR TERMO-
GRAVIMETRICE (I)

de

IOAN ZSAKÓ, CSABA VÁRDIÉLYI și ELISABETA KÉKEDY

Într-o lucrare anterioară [1] am studiat termogravimetric piroliza unui număr mare de chelați de ordinul doi de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, unde „DH” reprezintă radicalul dimetilgliximei: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{O}\cdot)-\text{CH}_3$, „Amin” = amine aromatice, iar „X” = anioni simpli și complecși monovalenți, ca de exemplu Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$. S-a constatat că aspectul termogramelor depinde în mare măsură de natura anionilor din sfera exterioară de coordinare. În cazul clorurilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ s-a pus în evidență că prin termoliză se formează intermediar neelectroliții $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{Cl}]$.

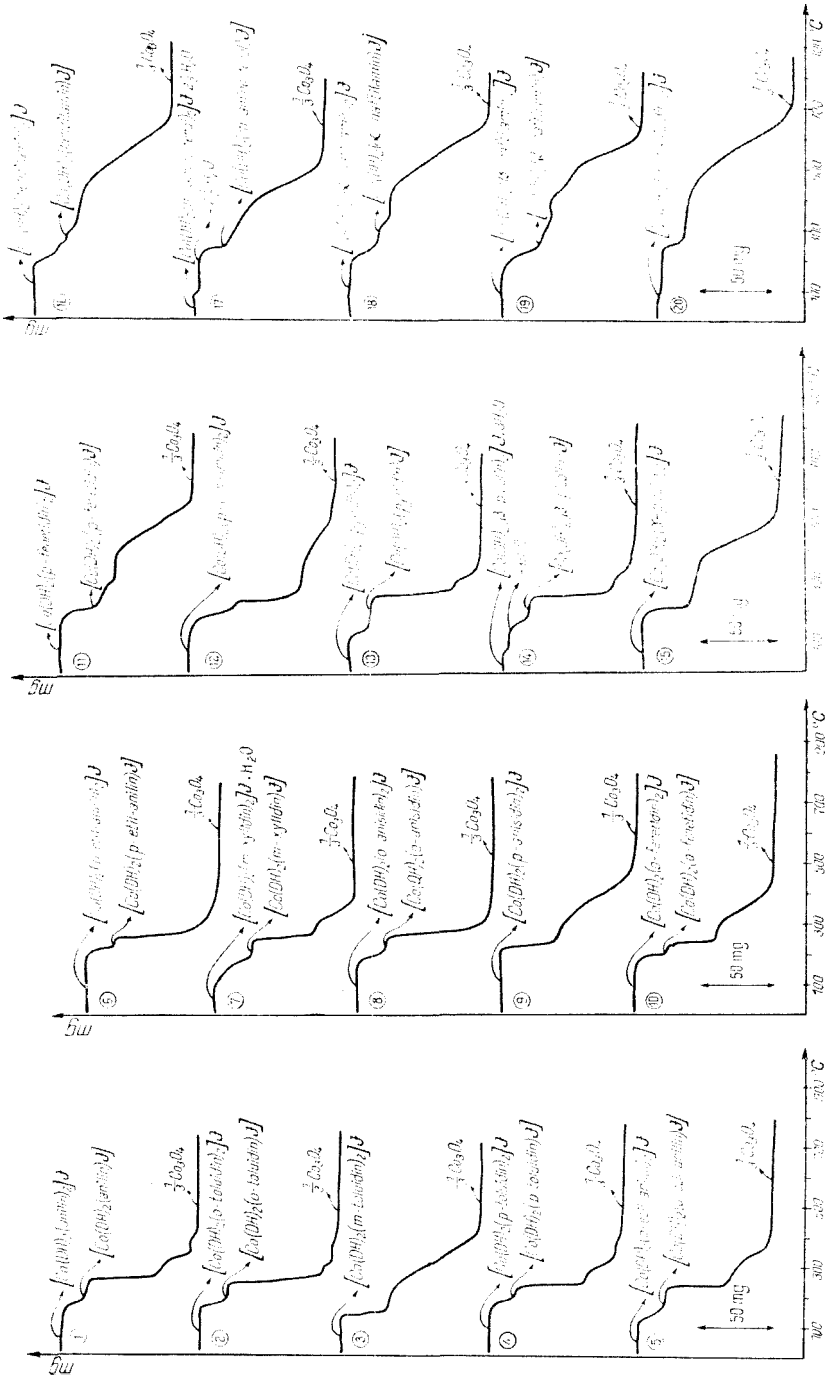
În lucrarea de față s-a studiat termogravimetric piroliza a 20 de săruri binare de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$, descrise în lucrările anterioare [2—4]. Măsurătorile arată că termoliza acestor substanțe duce la formarea neelectroliților: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{J}]$ în prima fază de descompunere conform ecuației:



Făcînd o comparație între descompunerea termică a sărurilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$, și cea a substanțelor studiate în lucrarea de față, se poate constata, că formarea combinațiilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{J}]$ este mai evidentă, decît cea a $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{Cl}]$. Palierile corespunzătoare neelectroliților $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{J}]$ sînt mai nete, mai bine definite. Termogramele sărurilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$ sînt reprezentate în figurile 1—4.

Pentru a demonstra formarea intermediară a neelectroliților, în cîteva cazuri, s-a făcut și analiza TG a acestor neelectroliți sintetizați de noi mai înainte [5]. Comparînd aceste termograme cu TG-ele sărurilor binare corespunzătoare, se poate constata că la primele lipsește prima treaptă de descompunere, în rest însă alura curbelor — în mai multe cazuri — este aproape identică. Acest fapt pledează pentru formarea intermediară a neelectroliților $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{J}]$.

După cum reiese din curbele TG din fig. 5, neelectroliții se descompun prin degajare de amină și de dimetilgliximă fără produși intermediari

Fig. 1 -- 4. Termogramele unor săruri de tipul $[Co(DH)_2(Amin)_n] \cdot nH_2O$.

bine definiți. Produsul final al pirolizei, în toate cazurile examinate, a fost Co_3O_4 , care se formează într-un raport stoechiometric la $850\text{--}900^\circ$. Rezultatele măsurătorilor TG sînt reprezentate în tabelul 1.

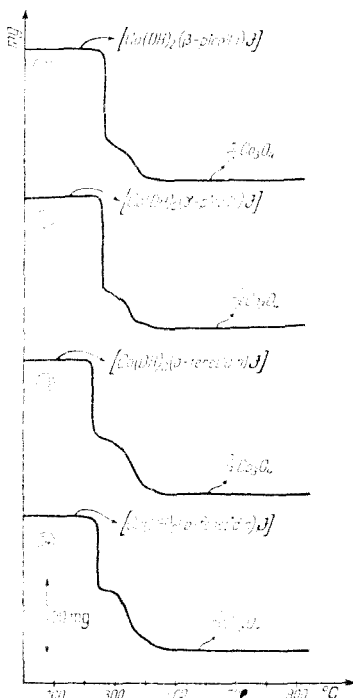
Tabel 1

Date termogravimetrice referitoare la piroliza unor complecși de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$						
Formula substanței	Cantitatea cîntărită mg	Neelectrolitul format (mg)		Temperatura $T^\circ\text{C}$	Co_3O_4 format la 920°C (mg)	
		Calculat	Găsit		Calculat	Găsit
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-toluidin})_2]\text{J}$	101,8	84,5	84,7	230	12,96	13,15
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{benzilamin})_2]\text{J}$	100,6	83,05	83,6	230	12,81	12,80
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{piridin})_2]\text{J}$	100,7	86,83	86,7	240	14,08	14,10
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-etil-anilin})_2]\text{J}$	100,5	81,70	82,3	250	12,23	12,10
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etil-anilin})_2]\text{J}$	100,0	81,6	81,5	230	12,03	12,10
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-toluidin})_2]\text{J}$	100,8	83,66	83,0	230	12,80	12,70
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenetidin})_2]\text{J}$	102,0	81,73	82,10	220	11,86	11,80
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisidin})_2]\text{J}$	103,0	83,8	83,9	230	12,47	12,60
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]\text{J}$	100,3	84,8	84,4	225	13,37	13,10
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenetidin})_2]\text{J}$	101,8	81,65	80,0	230	11,75	11,90
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolin})_2]\text{J} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100,6	81,20	81,90	250	12,94	13,05
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{J}$	101,6	81,00	82,8	280	11,60	12,00
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{J}$	90,3	72,11	73,0	230	10,3	10,15
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xyloidin})_2]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$	100,6	79,43	79,15	210	11,86	12,00

Termogramele au fost trasate cu ajutorul datelor furnizate de analiza termogravimetrică a dimetilgloximaților mai sus menționați, efectuată cu o balanță termogravimetrică, realizată după datele din literatură [6–7]. Cîntărirea s-a făcut cu o balanță „MEOPTA”, funcționînd cu amortizare de aer. Viteza de încălzire a cuptorului a fost $10^\circ/\text{minut}$.

În cele ce urmează s-a încercat să se tragă concluzii referitoare la cinetica descompunerii termice a substanțelor studiate.

Interpretarea curbelor TG și analiza lor cantitativă este posibilă în acele cazuri cînd piroliza are loc în etape succesive bine definite, fiecare etapă sfîrșindu-se cu formarea unui produs intermediar bine determinat. În cazul substanțelor studiate această condiție se îndeplinește doar în prima etapă a pirolizei, în care, la majoritatea substanțelor, are loc descompunerea moleculei prin pierderea unei moleculele de amină din sfera interioară de coordinare și prin pătrunderea ionului de iodură din sfera exterioră de coordinare în cea interioară. În acele cazuri cînd se poate pune în evidență formarea neelectrolitului


 Fig. 5. Termogramele unor neelectroliti de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$.

[Co (DH)₂(Amin)J] ca produs intermediar, prima porțiune a curbei TG poate fi supusă unei analize cinetice, determinînd ordinul de reacție și valoarea căldurii de activare.

La această analiză s-a folosit metoda propusă de H. H o r o w i t z și G. M e t z g e r [8]. Într-o reacție de ordinul n viteza de descompunere poate fi dată cu ajutorul relației

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

în care C este concentrația substanței inițiale, t este timpul, k este constanta de viteză. În conformitate cu legea lui Arrhenius constanta de viteză poate fi dată cu ajutorul relației

$$k = Ze^{-E^*/RT} \quad (2)$$

unde Z este factorul de frecvență sau constanta de acțiune, E^* este căldura de activare, R — constanta gazelor, T — temperatura absolută.

Dacă la efectuarea analizei TG viteza de încălzire este constantă:

$$\frac{dT}{dt} = q \quad (3)$$

dt poate fi exprimat din relația (3) și fiind introdus în (1), luîndu-se în considerare totodată și relația (2), se obține următoarea ecuație diferențială:

$$\frac{dC}{C^n} = \frac{Z}{q} e^{-E^*/RT} dT \quad (4)$$

Pentru ca ecuația (4) să devină integrabilă, H o r o v i t z și M e t z g e r fac anumite simplificări. Ei introduc o nouă variabilă în conformitate cu ecuația

$$T = T_s + \vartheta \quad (5)$$

în care T_s este o temperatură potrivit aleasă în domeniul în care are loc piroliza. Cu această nouă variabilă obținem

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \vartheta} = \frac{1}{T_s} \frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{T_s}} \quad (6)$$

Dat fiind că $\frac{\vartheta}{T_s} \ll 1$, H o r o v i t z și M e t z g e r fac simplificarea

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \vartheta} \cong \frac{1}{T_s} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s}\right) \quad (7)$$

Introducînd această valoare aproximativă a lui $\frac{1}{T}$ în exponentul din partea dreaptă a ecuației (4), se obține ecuația

$$\frac{dC}{C^n} = -\frac{Z}{q} \exp \left\{ -\frac{E^*}{RT_s} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s}\right) \right\} d\vartheta \quad (8)$$

Condiția simplificatoare (7) nu este altceva decât primii doi termeni ai dezvoltării în serie a părții drepte din ecuația (6)

$$\frac{1}{T_s} \frac{1}{1 + \frac{\vartheta}{T_s}} = \frac{1}{T_s} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s} + \frac{\vartheta^2}{T_s^2} - \dots \right) \quad (9)$$

Pentru a lărgi domeniul de valabilitate a ecuației (8), am încercat să luăm în considerare și cel de al treilea termen din (9), dar astfel se obțin ecuații neintegrabile.

H o r o v i t z și M e t z g e r fac integrarea în presupunerea că E^* nu depinde de temperatură. Dat fiind că descompunerea are loc într-un interval de temperatură de câteva zeci de grade, această simplificare nu este nicidecum justificată. Totuși ea este necesară, deoarece încercările noastre au arătat că ecuația (8) nu poate fi integrată dacă E^* este în funcție de temperatură, chiar dacă admitem o dependență lineară, și cu atât mai puțin dacă se presupune o serie de puteri cu mai mulți termeni.

Ecuația (8) poate fi integrată ușor. În cazul unei reacții de ordinul întâi H o r o v i t z și M e t z g e r obțin prin integrarea acestei ecuații expresia

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{Z}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \exp \left\{ - \frac{E^*}{RT_s} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s} \right) \right\} \quad (10)$$

Acești autori fac deci o integrare hotărâtă, și înainte de introducerea variabilei ϑ ei indică drept limită inferioară de integrare $T = 0$. Acceptînd această limită, după introducerea variabilei ϑ limita inferioară de integrare devine $-T_s$. Dar făcînd integrarea de la $-T_s$ la ϑ , nu se obține ecuația (10). La obținerea ecuației (10) autorii integrează partea stîngă a ecuației (8) de la C_0 la C , iar în partea dreaptă fac o integrare nedefinită, fără a lua însă în considerare constanta de integrare. Ecuația (8) s-a obținut cu condiția (7), deci o integrare poate fi efectuată numai într-un interval în care este valabilă relația (7), deci în apropierea temperaturii T_s .

Funcția de integrat nu este altceva, decât raportul dintre constanta de viteză și viteza de încălzire. Constanta de viteză variază exponențial cu temperatura și este practic egală cu zero, aproape pînă la temperatura T_s . Luînd drept limită inferioară de integrare temperatura la care începe piroliza cu o viteză măsurabilă, valoarea integralei va fi într-adevăr zero la limita inferioară. Deci felul cum procedează autorii susmenționați nu este corect din punct de vedere formal, dar dat fiind că viteza variază foarte rapid cu temperatura, formula obținută (10) poate fi acceptată.

La reacții de ordinul întâi H o r o v i t z și M e t z g e r găsesc că temperatura T_s trebuie să fie aleasă în așa fel, încît la această temperatură să fie valabilă egalitatea

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{c}$$

Acceptînd această definiție, la temperatura T_s ecuația (10) se transformă în ecuația de mai jos :

$$-1 = -\frac{Z}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \exp \left\{ -\frac{E^*}{RT_s} \right\} \quad (11)$$

Din ecuațiile (10) și (11) rezultă că

$$\ln \frac{C}{C_0} = \exp \left\{ -\frac{E^* \vartheta}{RT_s^2} \right\} \quad (12)$$

Logaritmiînd ecuația (12), ajungem la formula finală dată de autorii de mai sus :

$$\ln \ln \frac{C_0}{C} = \frac{E^* \vartheta}{RT_s^2} \quad (13)$$

Reprezentînd grafic partea stîngă a ecuației (13) în funcție de ϑ , la reacții de ordinul întii se obțin drepte, iar din coeficientul unghiular al acestora se calculează căldura de activare E^* .

La reacții de ordin superior n , integrarea ecuației (8) ne dă :

$$\frac{C^{1-n} - 1}{1-n} = -\frac{Z}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \exp \left\{ -\frac{E^*}{RT_s} \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s} \right) \right\} \quad (14)$$

H o r o v i t z și M e t z g e r propun ca la aceste reacții T_s să fie astfel aleasă încît această temperatură să corespundă punctului de inflexiune a curbei TG , adică

$$\left(\frac{d^2C}{dT^2} \right)_{T=T_s} = 0 \quad (15)$$

Din ecuația (14) cu condiția (15) rezultă pe de o parte

$$C^{1-n} - 1 = (n-1) \exp \left\{ \frac{E^* \vartheta}{RT_s^2} \right\} \quad (16)$$

iar pe de altă parte rezultă ecuația

$$C_{T=T_s} = n^{1/(1-n)} \quad (17)$$

Din (17) poate fi determinat deci ordinul reacției, dacă se cunoaște valoarea concentrației la punctul de inflexiune.

Prin logaritmierea ecuației (16) ajungem la ecuația finală

$$\ln (C^{1-n} - 1) = \frac{E^* \vartheta}{RT_s^2} + \ln (n-1) \quad (18)$$

Reprezentînd grafic partea stîngă a ecuației (18) în funcție de ϑ , se obține tot o dreaptă cu panta determinată de căldura de activare a reacției.

Aplicînd metoda de mai sus la analiza curbelor din fig. 1—4, a trebuit să constatăm mai întîi că pe baza datelor obținute de noi nu se poate determina exact punctul de inflexiune al curbei TG , deci ordinul de reacție nu poate fi determinat cu ajutorul ecuației (17). De aceea am făcut cîte o reprezentare grafică după ecuația (13), respectiv după ecuația (18), dînd lui n valoarea 2, 3, etc. Dacă această reprezentare a dat o dreaptă, am considerat că ordinul de reacție este acela, căruia îi corespunde ecuația după care s-a făcut reprezentarea.

Dintre substanțele studiate s-a putut pune în evidență formarea intermediară a neelectrolitului în 14 cazuri. Dintre acestea la 2 substanțe prin reprezentare grafică am obținut o dreaptă presupunînd că reacția este de ordinul întîi, la 11 combinații în presupunerea unei reacții de ordinul doi și numai la o singură substanță se obține $n = 3$. Credem însă că în acest din urmă caz ordinul este numai un ordin aparent care s-a obținut din cauza faptului că produsul de descompunere, α -naftilamina, avînd un punct de fierbere cu aproximativ 80° mai ridicat decît temperatura de descompunere a complexului, nu se elimină cantitativ și astfel piroliza pare a fi mai lentă decît este în realitate. Probabil avem de a face și aici cu o reacție de ordinul doi.

Concentrațiile din ecuația (13) s-au calculat din variațiile de greutate, după formula

$$\frac{C_0}{C} = \frac{W_0 - W_t}{W - W_t}$$

în care W_0 este greutatea probei înainte de începerea pirolizei, W este greutatea probei la temperatura respectivă și W_t greutatea probei după eliminarea unei molecule de amină, adică greutatea probei la o temperatură la care întreaga cantitate de complex s-a transformat în produsul intermediar.

Concentrația din ecuația (18) s-a calculat după formula

$$C = \frac{W - W_t}{W_0 - W_t}$$

Reprezentările grafice s-au făcut în funcție de temperatura dată în grade Celsius. Dacă reprezentarea a dat o dreaptă, s-a calculat ecuația acestei drepte cu metoda celor mai mici pătrate. Intersecția acestei drepte cu axa de temperatură ne dă valoarea lui T_s (dată în tab. 2) în cazul cînd reacția este de ordinul întîi sau doi. Căldura de activare s-a calculat cu ajutorul relației

$$E^* = mRT_s^2$$

unde m este coeficientul unghiular al dreptei obținute. În general s-au obținut drepte foarte bune, de multe ori cu toate punctele experimentale situate pe dreaptă. Rezultatele calculelor sînt date în tabelul 2.

Tabel 2

Ordinul de reacție („n”), temperatura de descompunere (T_d) și căldura de activare (E^*) la reacțiile de piroliză: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J} = [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{J}] + \text{Amin}$

Denumirea aminei	„n”	T_d °K	E Kcal/mol
Orto-toluidină	2	441,9	47,61
Benzilamină	2	476,9	49,42
Piridină	2	422,4	53,85
Para-etil-anilină	2	499,1	30,29
Orto-etil-anilină	1	427,4	25,85
Para-toluidină	2	466,7	35,94
Orto-fenetidină	2	470,0	43,20
Orto-anisidină	2	485,8	33,94
Anilină	2	454,2	36,69
Para-fenetidină	2	470,0	43,20
β — picolină	1	441,2	33,20
α — naftilamină	3	496,0	28,0
β — naftilamină	2	488,3	22,9
4 — amino-meta-xilenă	2	448,9	22,5

Din datele de mai sus se poate vedea că descompunerea pare a fi o reacție de ordinul doi cu o căldură de activare destul de mare. Încercările noastre de a găsi vre-o relație univocă între constantele caracteristice ale aminelor și căldurile de activare obținute n-au dus la rezultate pozitive.

BIBLIOGRAFIE

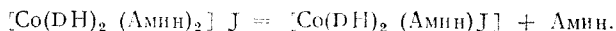
1. R. Ripan, Cs. Várhelyi, și E. Kékedy Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1 19 (1965).
2. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, 152 (1940).
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi și B. Böhm, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 113 (1963).
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi și L. Simon, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 123 (1963).
5. Cs. Várhelyi și B. Böhm, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 55 (1964).
6. L. Erdey și F. Paulik, Magy Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 5. Nr. 4, 461 (1955).
7. L. Kékedy, P. Kröbl, A. Szurkos și E. Kékedy, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. 3, 99 (1958).
8. H. H. Horowitz și G. Metzger, Analyt. Chem. 35, 1464 (1963).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ПИРОЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ
ТИПА $[\text{Co}(\text{DH})_2](\text{AMIN})_2\text{J}$ НА ОСНОВАНИИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ
АНАЛИЗОВ (I)

(Резюме)

Авторы изучили термогравиметрически пиролиз 20 соединений типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$, где „DH” — радикал диметилглиоксима: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{O}\cdot)-\text{CH}_3$, а „Амин” — анилин, о-, м- и п-толуидин, о- и п-этил-анилин, 4-ами-

но-м-ксилол, о- и п-анизидин, о- и п-фенетидин, п-хлоранилин, пиридин, β- и γ-пиколин, бензиламин, α- и β-нафтиламин, о-дианизидин. Установилось, что при пиролизе этих веществ вообще образуются неэлектролиты, как промежуточные продукты разложения, согласно уравнению:



Не смогли выявить этого промежуточного продукта в случае производных м-толуидина (Термограмма № 3), п-анизидина (ТГ № 9), п-хлоранилина (ТГ № 12), γ-пиколина (ТГ № 15) и о-дианизидина (ТГ № 20).

Образование этих неэлектролитов при пиролизе было подтверждено и анализом некоторых неэлектролитов, непосредственно полученных синтезом (ТГ № 21, 23).

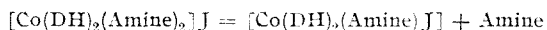
Ход этой реакции связан с выделением одной молекулы амина в пареобразном состоянии, что позволяет анализ термогравиметрических кривых с точки зрения кинетической. Обсуждается метод Г о р о в и ц а и М е й с е р а [8] и показывается, что сделанные ими упрощения и пренебрежения частично обоснованы, но полностью необходимы, так как в противоположном случае получаются неинтегрируемые дифференциальные уравнения. Применяя метод к разложению исследуемых комплексов установилось, что пиролиз является, вообще, реакцией второго порядка с достаточно большой теплотой активации. Полученные значения приведены в таблице 2.

Попытки найти какое-либо однозначное отношение между характеристическими постоянными аминов и полученными теплотами активации не привели к положительным результатам.

DONNÉES CINÉTIQUES RELATIVES À LA PYROLYSE DE COMPLEXES DU TYPE $\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{AMINE})_2 \text{ J}$ SUR LA BASE DES ANALYSES THERMOGRAVI-MÉTRIQUES (I)

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié par la voie thermogravimétrique la pyrolyse de 20 combinaisons du type $[\text{Co}(\text{DH})_2 (\text{Amine})_2] \text{ J}$, où „DH” est le radical de la diméthylglyoxime: $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{N} = \text{O} - \text{H}) - \text{C}(=\text{N} - \text{O} \dots) - \text{CH}_3$, et „Amine” = aniline, о, m, et p-toluidine, о, et p-éthyle-aniline, 4-amino-m-xylène, о- et p-anisidine, о- et p-phénétidine, p-chlore-aniline, pyridine, β- et γ-picoline, benzylamine, α- et β-naphtylamine, о-dianisidine. Ils ont constaté que la pyrolyse de ces substances provoque la formation générale de non-électrolytes comme produits intermédiaires de décomposition, conformément à l'équation:



On n'a pas pu mettre ce produit intermédiaire en évidence dans le cas des dérivés de la m-toluidine (ТГ no 3), de la p-anisidine (ТГ no 9), de la p-chlore-aniline (ТГ no 12), de la γ-picoline (ТГ no 15) et de la о-dianisidine (ТГ no 20).

La formation de ces non-électrolytes par pyrolyse a été confirmée aussi, dans plusieurs cas, par l'analyse de certains non-électrolytes obtenus directement par synthèse à la voie humide (ТГ nos 21, 23).

La bonne marche de cette réaction implique l'élimination d'une molécule d'amine à l'état de vapeurs, ce qui permet l'analyse des courbes ТГ du point de vue cinétique. On discute la méthode de H o r o w i t z et M e t z g e r [8] et l'on montre que les simplifications et les omissions qu'ils ont faites sont non seulement en partie justifiées mais même entièrement nécessaires, sinon l'on obtiendrait des équations différentielles non intégrables. En appliquant la méthode à la décomposition des complexes étudiés, on a constaté que la pyrolyse est en général une réaction d'ordre deux, avec une chaleur d'activation assez forte. Les valeurs obtenues sont transcrites dans le tableau 2.

Les tentatives faites pour trouver une relation univoque entre les constantes caractéristiques des amines et les chaleurs d'activation obtenues sont demeurées sans résultats positifs.

STUDIUL PIROLIZEI SMOALELOR PRIN APLICAREA METODEI TERMOGRAVIMETRICE DIFERENȚIALE (TGD)

de

PAUL KRÖBL, ANA MORE-JAZIGIAN, NICOLAE SZEGHŐ și IOAN TURBUȚIU

Smoala de uilă se utilizează actualmente în cea mai mare parte ca liant în industria electrozilor, și al materialelor cărbunoase. În procesele de piroliză smoala se transformă în produse volatile și într-un reziduu solid, numit cocs de smoală.

Comportarea smoalei în cursul pirolizei influențează hotărâtor calitatea produselor finite, mai ales a electrozilor.

Procesele care se petrec în cursul pirolizei sînt în principiu aceleași, indiferent de calitatea smoalei; intensitatea acestora și mărimea intervalului de temperatură în care aceste procese decurg au însă o influență hotărâtoare.

Întrucît procesul de piroliză a smoalei are o importanță deosebită din punct de vedere practic, aceasta a constituit obiectul a multor cercetări. Scopul acestor studii a fost atît elucidarea unor probleme teoretice, ca constituția chimică și structura, proprietățile fizico-chimice cît și comportarea smoalei în diferite procese pirolitice. S-au efectuat multe cercetări și în vederea îmbunătățirii caracteristicilor smoalei precum și a asigurării calităților necesare pentru folosirea sa ca materie primă în industria electrozilor. Se remarcă lucrările autorilor [1—10] în care se aprofundează studiul variației unor proprietăți ale smoalei în cursul procesului de cocsificare, a proprietăților cocsului ce se obține în funcție de calitatea materiei prime precum și condițiile de prelucrare cu scopul de a îmbunătăți acest proces. Și mai numeroase și variate sînt cercetările făcute în vederea stabilirii unor caracteristici cît mai bune pentru smoala folosită ca liant în industria electrozilor. În lucrările cu aplicație pentru industria electrozilor se studiază :

a) indicii caracteristici ai smoalelor utilizate [10,11];

b) dependența acestor indici de natura materiei prime și de procedeul tehnologic de obținere [18, 19];

- c) proprietățile necesare diferitelor tipuri de electrozi [12—14];
- d) efectul diferitelor fracții obținute din smoală prin solvire fracționată, asupra procedurii de piroliză și calității de liant [1, 15];
- e) îmbunătățirea calității produsului cu ajutorul reactivilor chimici [1, 12].

În lucrarea de față, încercăm să utilizăm metoda termogravimetrică diferențială (TGD) pentru urmărirea proceselor ce au loc în timpul pirolizei smoalelor. Această metodă comodă, care astăzi este foarte larg aplicată în alte domenii de cercetare, dar nu prea a fost utilizată pentru studierea pirolizei smoalelor, surprinde începutul degajării materiilor volatile, stabilește temperatura la care descompunerea termică are valoare maximă [temperatura de descompunere $[-dG/dt]$] precum și sfârșitul degajării. Această metodă ne dă o vedere de ansamblu asupra tuturor fenomenelor într-un proces foarte complex cum este și în cazul pirolizei smoalelor.

Prin aplicarea acestei metode ne-am propus studierea unor parametri care ar putea influența degajarea materiilor volatile :

- a) influența punctului de înmuiere,
- b) influența diferitelor fracții de smoală,
- c) influența vitezei de încălzire,
- d) influența etanșeității.

Partea experimentală.

Determinările s-au făcut la o termobalanță diferențială [16]. Reglarea temperaturii s-a făcut cu un autotransformator manual, stabilind alura de încălzire dorită. Măsurătorile s-au efectuat în atmosferă inertă de gaz metan pînă la temperatura de 750°C (temperatura la care gazul metan încă nu suferă o descompunere însemnată). Debitul de gaz folosit, de 15 l/oră, a fost suficient pentru îndepărtarea completă a aerului din cuptor, împiedicînd totodată formarea unui amestec exploziv.

Măsurătorile s-au efectuat pe unele probe de smoală și paste de electrozi (cu un conținut de circa 20% smoală). Aceste probe, împreună cu buletinul de analiză au fost primite de la Întreprinderea „Carbochim“ Cluj.

Pentru măsurători, probele de smoală s-au mojarat și s-au păstrat în borcane închise. Înainte de măsurători s-a cîntărit cantitatea necesară în creuzetul de porțelan sau într-un tub de oțel inoxidabil cu care s-a lucrat. În general, pentru fiecare determinare s-a cîntărit circa 1 g de probă.

Pentru compararea curbelor TGD ale diferitelor probe, în cazul în care nu s-au folosit exact aceleași cantități, s-a făcut recalcularea lor conform datelor din literatură [17]. Curba „diferențială procentuală“ se obține în felul următor : se ia valoarea medie a deviației galvanometrului în intervalul de temperatură la care s-a lucrat (în cazul nostru de la 20°C la 750°C) și aceasta se consideră ca valoarea medie a vitezei de descompunere. Această valoare medie se consideră ca o deviație de 100%, și toate valorile curbei

TGD se recalculează pentru această valoare. În acest fel, forma și mărimea curbei, respectiv a suprafețelor nu depinde de greutatea probei luate în lucru, nici de sensibilitatea galvanometrului.

Caracteristicile mai importante ale probelor de smoală (conținutul de cenușă, materii volatile, reziduu de cocsificare solubil în benzen, carbon liber, carbon cocsificabil și punctul de înmuiere) s-au determinat conform standardelor în vigoare și s-au trecut în tabelul 1.

Tabel 1

Smoala nr.	Cenușă	Materii volatile	Reziduu de cocsificare	Solubil în C_6H_6	C liber	C cocsific.	Punct de înmuiere
			%				°C
1	0,1	62,24	37,76	77,29	22,61	15,05	82
2	0,15	60,72	39,28	75,67	24,18	14,95	90
3	0,1	56,28	43,72	72,13	27,77	15,85	95

a) Influența punctului de înmuiere.

După cum reiese din curbele TG (vezi fig. 1) și din tabelul 2, începutul dezvoltării intensive de materii volatile pentru smoalele cu punct de înmuiere diferit, este diferit și este deplasat spre temperaturi cu atât mai înalte cu cât punctul de înmuiere este mai mare. Diferă de asemenea lărgimea intervalului dezvoltării intensive de gaze, fiind mai îngust pentru smoala cu punct de înmuiere mai înalt, și mai larg pentru smoala cu punct de înmuiere mai scăzut. La fel cantitatea de volatile este cu atât mai mică cu cât punctul de înmuiere este mai mare, aceasta reieșind bine și din curbele TG. Temperatura la care degajarea volatilelor se încetinează, este însă aproximativ aceeași (în jur de 550–600°C), indiferent de punctul de înmuiere a smoalei; de aici alura curbei de degajare a materiilor volatile este aproape aceeași.

Tabel 2

Smoala nr.	Viteza de încălzire °C/minut	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperatură în % de la								Materii volatile totale %
		120	100	200	300	400	500	600	700	
		100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	750°C	
1.	3	0,0	0,99	8,28	22,8	23,6	4,61	0,68	0,34	61,30
2.	3	0,0	0,65	7,22	20,2	22,4	3,85	0,41	0,62	55,35
3.	3	0,0	0,65	4,77	17,0	25,2	4,7	0,24	0,40	52,96

Cele relatate mai sus reies și mai clar dacă cantitățile de materii volatile, degajate în diferitele intervale de temperatură, se raportează la materiile volatile totale. Rezultatele sînt consemnate în tabelul 3.

Tabel 3

Smoala nr.	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperaturi raportate la materiile volatile totale în % de la								Total
	20 - 100°C	100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C	500 - 600°C	600 - 700°C	700 - 750°C	
1	0,0	1,6	13,6	37,2	78,5	7,5	1,1	0,5	100
2	0,0	1,2	12,9	36,4	40,8	7,0	0,7	1,1	100
3	0,0	1,2	9,0	32,1	47,5	8,9	0,5	0,8	100

Pe curbele TGD, la temperaturi mai înalte, la care curba atinge prima valoare maximă (în cazul smoalei nr. 1 la 380°C, la nr. 2 385°C și la nr. 3 405°C), se observă apariția unor maxime suplimentare foarte ascuțite. Apariția acestor maxime se explică în felul următor: cu ridicarea temperaturii, pînă la începerea degajării materiilor volatile (în jur de 200–250°C), viscozitatea smoalei scade. Cu creșterea în continuare a temperaturii, datorită distilării fracțiilor mai volatile precum și reacțiilor pirochimice de descompunere și condensare, care duc la formarea materiilor volatile și a produșilor condensați, viscozitatea începe să crească. După descompunerea care corespunde primului maxim din curba TGD, smoala se află într-o stare de trecere din faza păstoasă în faza solidă (formarea semicocsului de smoală). Faza solidă apare pe suprafață, formîndu-se o pojghiță din ce în ce mai rezistentă, care opune o rezistență degajării normale a volatilelor. De aici începînd, degajarea volatilelor se va face cu intermitență. Ca volatilele să se poată îndepărta prin această pojghiță, trebuie să atingă o presiune suficient de mare pentru a putea învinge rezistența acestuia. Va apare deci o întîrziere în mersul normal al degajării volatilelor, iar degajarea, după ce volatilele incluse au atins presiunea necesară, se face brusc, ceea ce se traduce în curbele TGD prin maxime. Aceste maxime nu pot fi atribuite formării unor substanțe intermediare în cantități atît de mari încît acestea să se manifeste în descompuneri atît de bine conturate. Cele arătate mai înainte sînt subliniate și de aspectul cocsului. Cocsul este poros, iar dimensiunile porilor precum și grosimea pereților cu care acești pori sînt separați unul de celălalt nu sînt aceleași la periferia sau în partea centrală a butonului de cocs. La periferie macrostructura cocsului este densă, iar pereții porilor sînt groși. În partea centrală a cocsului porozitatea acestuia este mult mai mare, iar pereții dintre pori sînt mai subțiri și apare un număr mare de fisuri de contracție grosolane sau fine.

b) *Influența fracțiilor de smoală.*

Diferența în caracterul degajării de materii volatile a smoalelor cu punct de înmuiere diferit este rezultatul unei compoziții de grup diferite și al specificului degajării de volatile ale diferitelor fracții de smoală.

Pentru a stabili efectul fiecărei fracții de smoală asupra desfășurării procesului de piroliză, o smoală s-a tratat în mod obișnuit cu solvenți; obținându-se următoarele fracții :

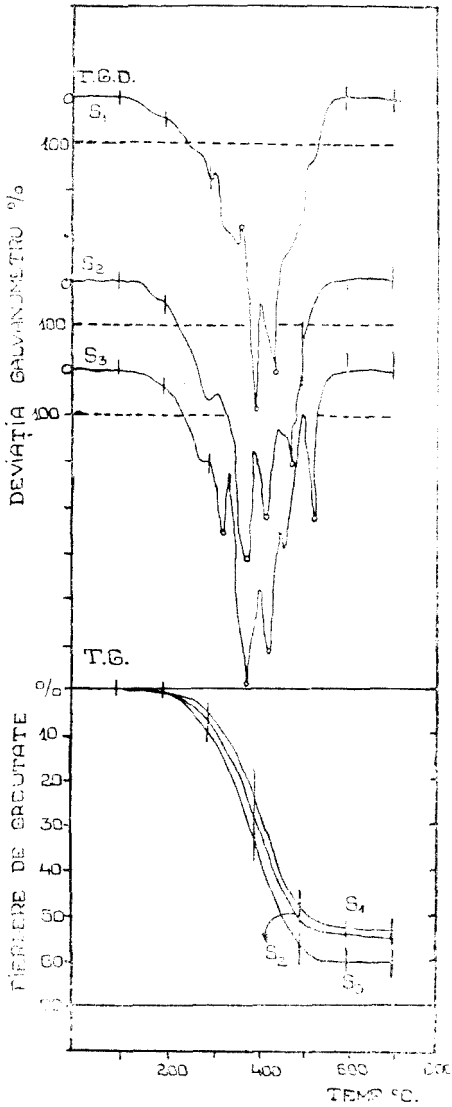


Fig. 1.

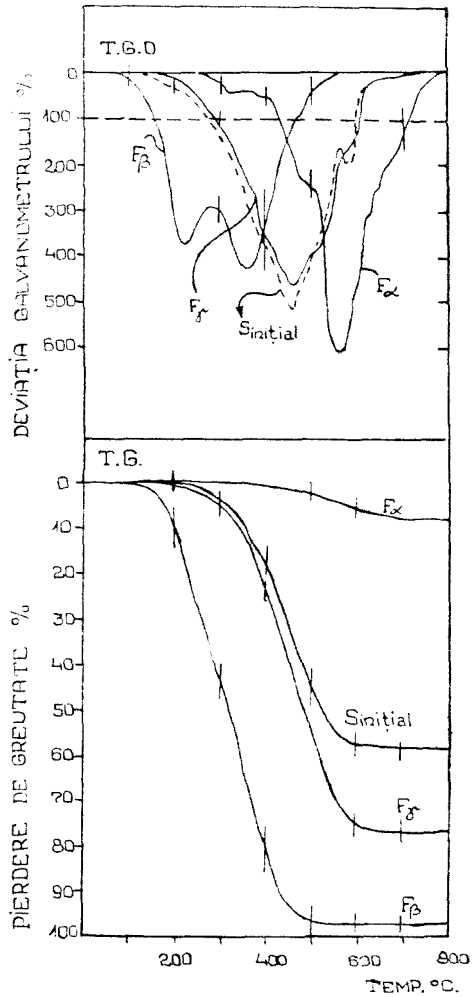


Fig. 2.

fracția α — insolubilă în benzen ;
 fracția β — partea solubilă în eter de petrol a solubilului în benzen ;
 fracția γ — reziduu din solubilul în benzen, după extracție cu eter de petrol ;

fracția $\beta + \gamma$ — partea solubilă în benzen a smoalei.

Fiecare fracție a fost supusă pirolizei pe termobalanță. Rezultatele degajării volatilelor la o viteză de încălzire de $10^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ pentru fiecare fracție sînt cuprinse în tabelul 4 și în fig. 2. Pentru comparare, în tabelul 4 s-au trecut și datele smoalei inițiale.

Tabel 4

Proba	Viteza de încălzire $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min.}}$	Cantitatea de materii volatile degajate în diferitele intervale de temperatură în % de la								M.V. total %
		20—	100—	200—	300—	400—	500—	600—	700—	
		100 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	750 $^{\circ}\text{C}$	
smoală	10	0,0	0,17	3,65	14,58	26,47	12,48	0,73	0,3	58,38
fracția γ	10	0,0	0,50	3,91	17,80	32,60	20,40	1,00	0,3	76,51
fracția α	10	0,0	0,10	0,15	0,46	1,43	3,43	2,04	0,56	8,17
fracția β	10	0,0	9,76	33,21	37,68	15,86	0,47	0,00	0,00	96,98
fracția $\beta + \gamma$	10	0,0	1,40	4,2	17,71	31,65	21,50	2,09	0,10	78,65

După cum reiese din tabelul 4 și fig. 2, influența hotărîtoare asupra degajării de volatile din smoale o are conținutul de fracție α care se deosebește de celelalte fracțiuni printr-o degajare mult mai scăzută de materii volatile (în cazul nostru 8,17%).

Degajarea de volatile a fracției α decurge liniștit și începe abia la 300°C . Valoarea maximă de degajare (vezi curba TGD din fig. 2) de volatile este atinsă la 570°C . Cocsul obținut în creuzetul de porțelan în partea de jos este bine cocsificat, însă umflat și poros; în partea superioară, pe suprafață este acoperit cu un praf negru, fără luciu, care amintește de aspectul fracției α înainte de cocsificare.

Fracția β distilă, respectiv se descompune aproape în întregime. Degajarea de volatile începe chiar în jur de 100°C și atinge o valoare maximă în jur de 370°C . Această fracție se găsește în smoală numai în cantități mici (în smoala studiată circa 2%); fiind foarte volatilă, proprietatea ei de liant este infimă, putînd mai degrabă să provoace umflarea cocsului, respectiv a produselor cocsificate în care s-a introdus ca liant smoala.

Fracția γ începe să se volatilizeze mai puternic la temperaturi mai înalte de 200°C . În mare parte și această fracție se volatilizează (76,31%). Cocsul obținut este foarte poros, umflat. Dat fiind faptul că această fracție, în smola folosită la fabricarea electrozilor metalurgici, se găsește în cantități relativ mari (74—76%), degajarea volatilelor din smoale, pînă la aproximativ 500°C , se datorește volatilizării mai cu seamă a acestei fracții.

Acest fapt este confirmat de rezultatele noastre. Din curbele TGD din fig. 2 se vede că viteza maximă de degajare pentru fracția γ și smoala inițială este atinsă la aceeași temperatură (460°C). În același timp și forma curbelor precum și deviația procentuală a galvanometrului sînt aproape aceleași. Pe curba TGD a smoalei, la temperatura de 580°C , apare un mic vîrf care coincide cu vîrfurile maxime ale fracției α . Cunoscînd deci curbele TGD ale fracțiilor individuale, acestea ne permit să identificăm și efectul lor asupra curbei TGD a smoalei inițiale.

Din rezultatele obținute am putut trage concluzia că interacțiunea între aceste fracții de smoală în timpul pirolizei este foarte redusă. Prin cunoașterea conținutului procentual al fiecărei fracții în smoală, am recalculat degajarea materiilor volatile pentru fiecare interval de temperatură. Suma acestor valori, în cazul fiecărui interval de temperatură, a fost aproape egală cu cantitatea de materii volatile degajate din smoala inițială în intervalul de temperatură dată. Acest lucru a dovedit că, fiecare fracție acționează aproape independent de cealaltă, și comportarea smoalei în cursul pirolizei depinde în mare măsură de comportarea fiecărei fracții în parte.

c) *Influența vitezei de încălzire.*

Prin aplicarea unor viteze diferite de încălzire (10°C, 3°C și 0,5°C/minut), am putut dovedi, încă odată, prin utilizarea metodei termogravimetrice, marea importanță pe care o prezintă acest factor asupra întregului proces de piroliză precum și asupra randamentului de cocs.

Datele obținute sînt trecute în tabelele 5 și 6, iar curbele TG pentru două viteze diferite de încălzire sînt reprezentate în fig. 3.

Tabel 5

Viteza de încălzire °C/minut	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură în % de la								Total %
	20 – 100°C	100 – 200°C	200 – 300°C	300 – 400°C	400 – 500°C	500 – 600°C	600 – 700°C	700 – 750°C	
10	0,0	0,41	3,05	15,56	27,82	15,53	0,60	0,8	63,77
3	0,0	0,99	8,30	22,78	23,56	4,61	0,68	0,34	61,26
0,5	0,0	9,70	18,30	14,30	10,60	2,00	0,30	0,60	55,80

Tabel 6

Viteza de încălzire °C/minut	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură raportate la materii volatile totale în % de la								Total %
	20 – 100°C	100 – 200°C	200 – 300°C	300 – 400°C	400 – 500°C	500 – 600°C	600 – 700°C	700 – 750°C	
10	0,0	0,70	4,90	24,30	43,40	24,30	1,00	1,30	10
3	0,0	1,60	13,60	37,20	38,50	7,50	1,1	0,50	100
0,5	0,0	17,32	33,00	25,5	19,1	3,50	0,50	1,08	100

În cazul unei viteze mari de încălzire (10°C/minut), datorită conductibilității termice scăzute a smoalei, descompunerea nu începe în toată masa la temperatura indicată de termocuplu din cuptor, deoarece aceasta nu a avut timp să se uniformizeze. De aceea, începutul degajării intensive de materii volatile este deplasat spre temperaturi mai mari — acesta, ală-

turi de faptul că timpul scurt de menținere a temperaturii nu dă posibilitatea desfășurării unor reacții secundare, în urma cărora să se formeze din produșii intrați în reacție și materii solide (deci cantitatea de cocs să crească). Degajarea, deci, în unitatea de timp, a unei cantități de materii volatile mai mari, mai ales în zona formării semicocsului va avea o influență dăunătoare asupra calității produsului finit (cocs umplut cu pori mari și cu multe fisuri).

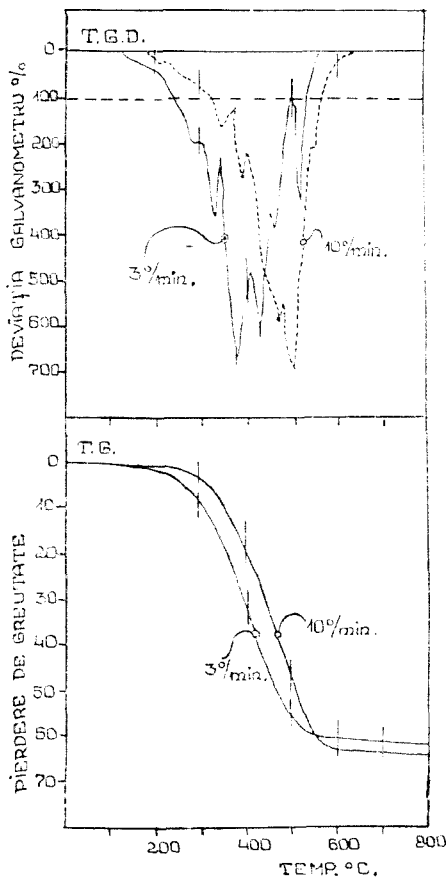


Fig. 3.

În cazul unor viteze de încălzire mai mici (3°C , respectiv $0,5^{\circ}\text{C}/\text{minut}$), pe de o parte va exista timpul necesar transmiterii căldurii în interiorul probei astfel ca întreaga masă să aibă aceeași temperatură, și datorită acestui fapt, începutul degajării intensive a materiilor volatile se va lărgi spre domenii temperaturilor mai mici, iar pe de altă parte timpul de contact al produselor volatile, atât cu masa de smoală cât și între ele, va asigura desfășurarea unor reacții secundare în urma cărora randamentul de cocs crește. Aceeași influență a vitezei de încălzire se observă atât în cazul smoalei cât și în cazul pastei de electrod.

Datele comparative pentru smoală și pastă de electrod sînt trecute în tabelele 7 și 8, iar curbele TG în fig. 4.

Concluziile ce pot fi trase sînt :

Tabel 7

Proba	Viteză de încălzire $^{\circ}\text{C}/\text{minut}$	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură în % de la								M.V. total %
		20—100 $^{\circ}\text{C}$	100—200 $^{\circ}\text{C}$	200—300 $^{\circ}\text{C}$	300—400 $^{\circ}\text{C}$	400—500 $^{\circ}\text{C}$	500—600 $^{\circ}\text{C}$	600—700 $^{\circ}\text{C}$	700—750 $^{\circ}\text{C}$	
Smoala	10	0,0	0,28	2,8	11,94	26,73	20,20	0,70	0,32	63,07
Pastă electrod	10	0,0	0,15	1,24	3,50	4,16	2,84	0,27	0,02	12,18
Smoala	3	0,0	0,79	7,47	0,53	23,18	5,28	0,36	0,0	57,61
Pastă electrod	3	0,0	0,60	2,10	4,90	3,10	0,80	0,20	0,0	11,70

Tabel 8

Proba	Viteza de încălzire °C/minut	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură raportate la materii vola- tile totale în % de la								Total %
		20— 100°C	100— 200°C	200— 300°C	300— 400°C	400— 500°C	500— 600°C	600— 700°C	700— 750°C	
Smoala Pastă electrod	10	0,0	0,44	4,44	18,91	43,37	31,90	1,11	0,51	100
Smoală Pastă electrod	10	0,0	1,23	10,18	28,74	34,20	23,30	2,21	0,17	100
Smoală Pastă electrod	3	0,0	1,37	12,96	35,65	40,24	9,17	0,62	0,00	100
Smoală Pastă electrod	3	0,0	5,13	18,00	41,90	26,50	6,84	1,71	0,00	100

— cantitatea de volatile este mai mare, deci randamentul de cocs este mai mic, atunci când viteza de încălzire este mai mare;

— dacă se recalculează cantitatea de materii volatile degajate de smoală găsită în electrod pentru cazul că ar fi singură, deci neamestecată cu cocs de petrol, se obțin aceleași valori ca și pentru smoala inițială. Din aceasta reiese că între cocsul de petrol și smoala folosită ca liant cu ocazia coacerii electrozilor nu are loc nici o reacție chimică și cocsul de petrol se poate considera material inert, lipsit de orice reactivitate pînă la 750°C.

Totuși, acest material are influență asupra extinderii intervalului degajării intensive a materiilor volatile. În cazul pastei de electrod, smoala este repartizată pe particulele de cocs care au adsorbit-o. Cocsul de petrol prezintă proprietăți adsorbite față de smoala cu care este amestecat. Pe măsura adsorpției smoalei de către cocsul de petrol, capacitățile sale adsorptive vor scădea în raport cu masa plastică a smoalei și cocsul de petrol va mări considerabil viscozitatea acesteia. În același timp granulele de cocs de petrol fiind mult mai liofile în raport cu produșii lichizi de descompunere ai smoalei, se creează condiții pentru o bună cocsificare a granulelor de cocs de petrol cu smoală, și deci pentru obținerea unui cocs rezistent. Acest proces este de asemenea foarte puternic influențat de viteza de încălzire. Este avantajos să se lucreze cu viteze mici de încălzire. Însă, viteze foarte mici de încălzire, din punctul de vedere al economicității procesului de fabricație a electrozilor, totuși nu sînt avantajoase. În lucrările noastre, în viitor, vom studia și mai detaliat această problemă extrem de importantă la fabricarea electrozilor metalurgici, care pînă la ora actuală, după părerea noastră, încă nu a fost complet rezolvată, cu atît mai mult

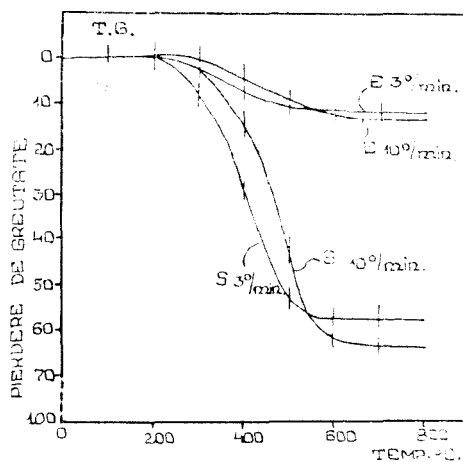


Fig. 4.

cu cît degajarea materiilor volatile în diferitele zone de temperatură se face în mod diferit, și aceste zone de degajare a volatilelor de asemenea nu sînt influențate în egală măsură de viteza de încălzire.

Astfel, perioada premergătoare domeniului de temperatură corespunzător degajării intensive (aproximativ pînă la 260°C) suferă mult mai puțin această influență. De asemenea, după intervalul de temperatură al degajării intensive (peste 550°C), încălzirea se poate face mai repede. Cea mai sensibilă zonă față de viteza de încălzire este intervalul în care materiile volatile se degajează intensiv.

d) *Influența etanșeității.*

În condiții industriale, la fabricarea electrozilor, coacerea electrozilor se face în cuptoare relativ închise. Din această cauză s-a încercat să se studieze influența etanșeității aparatului asupra degajării materiilor volatile și a randamentului de cocs. Pentru aceasta s-au făcut aceleași determinări în creuzet de porțelan fără capac care nu opune nici o rezistență față de degajarea volatilelor, precum și într-un tub de oțel închis la partea inferioară și din care îndepărtarea volatilelor, așa cum am așteptat, s-a făcut mai greu. Pentru măsurători s-au folosit probe de smoală și paste de electrozi.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 9 și 10, iar curbele TG în fig. 5.

Tabel 9

Proba	Port-proba	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură în % de la								M.V. total %
		20—100°C	100—200°C	200—300°C	300—400°C	400—500°C	500—600°C	600—700°C	700—750°C	
Smoala	Creuzet de porțelan fără capac	0,0	0,17	3,65	14,58	26,47	12,48	0,73	0,3	58,38
	Tub de oțel	0,0	0,09	0,54	1,88	15,60	34,88	1,30	0,5	54,79
Pastă de electrod	Creuzet de porțelan fără capac	0,0	0,15	1,24	3,50	4,60	3,80	0,27	0,02	13,58
	Tub de oțel	0,0	0,00	0,35	1,30	4,40	5,68	0,30	0,13	12,16

Din rezultatele obținute s-a ajuns la concluzia că și acest factor are o influență asupra caracteristicilor amintite mai înainte.

Începutul degajării intensive a materiilor volatile este deplasat spre temperaturi mai înalte cînd s-a lucrat în tub de oțel (decî în condiții mai etanșe), iar randamentul de cocs a fost mai mare. Efectuarea determinărilor în vase mai închise asigură un contact mai îndelungat între produsele volatile cu masa de smoală ceea ce se va manifesta într-un randament de cocs mai ridicat.

Tabel 10

Proba	Portproba	Cantitatea de materii volatile degajate în diferite intervale de temperatură raportată la materii volatile totale în % de la								Total %
		20—100°C	100—200°C	200—300°C	300—400°C	400—500°C	500—600°C	600—700°C	700—750°C	
Smoala	Creuzet de porțelan fără capac	0,0	0,34	6,26	25,00	45,45	21,38	1,06	0,51	100
	Tub de oțel	0,0	0,16	0,98	3,41	28,42	63,55	2,37	1,21	100
Pastă de electrod	Creuzet de porțelan fără capac	0,0	1,10	28,04	25,80	34,92	28,00	1,99	0,15	100
	Tub de oțel	0,0	0,00	2,88	10,70	36,22	46,75	2,82	0,23	100

Ultimul aspect al problemei urmărite a fost de a se stabili dacă, deja la 360°C, se petrec procese de condensare prin menținerea probei de smoală, timp mai îndelungat, la această temperatură. Pentru a clarifica această problemă, probele de smoală, în creuzete de porțelan, au fost menținute în atmosferă de gaz metan la 360°C, timp de 1, 2, 3, 16 și 22 ore. S-a urmărit pierderea de materii volatile în timpul încălzirii și apoi, pe proba astfel tratată, s-a determinat insolubilul în benzen (considerând materiile volatile degajate solubile și ele în benzen), ca o măsură a gradului de

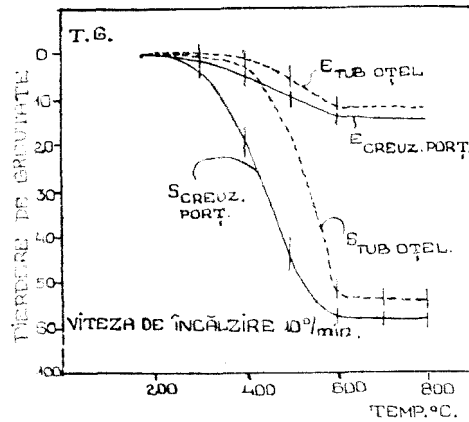


Fig. 5.

Tabel 11

Timp minute	M.V. degajate	Sol. în C ₆ H ₆ din reziduu	Solubil în C ₆ H ₆ re- calc.	Sol. în C ₆ H ₆ M.V. deg- ajate	Solubil în C ₆ H ₆ a pro- bei inițiale	Gradul de condensare relativă
	% (a)	% (b)	% (c)	% (c + a)	% (e)	% (e - d)
0	0,00	0,00	76,82	76,82	76,82	0,00
60	28,20	24,50	34,14	62,34	76,82	13,48
120	28,54	22,08	30,89	59,43	76,82	17,39
180	29,28	20,75	29,34	58,66	76,82	18,60
960	31,98	15,23	22,39	54,37	76,82	22,45
1320	32,34	12,34	18,20	50,54	76,82	26,28

condensare. Rezultatele sînt trecute în tabelul 11, iar în fig. 6 s-au reprezentat pierderile de materii volatile în funcție de timp.

Din rezultatele obținute reiese că deja la 360°C se petrec procese de condensare considerabile, ceea ce se manifestă și în creșterea insolubilului în benzen. Acest proces de condensare a fost cel mai intens în prima oră a experienței și se atenuază mult în continuare.

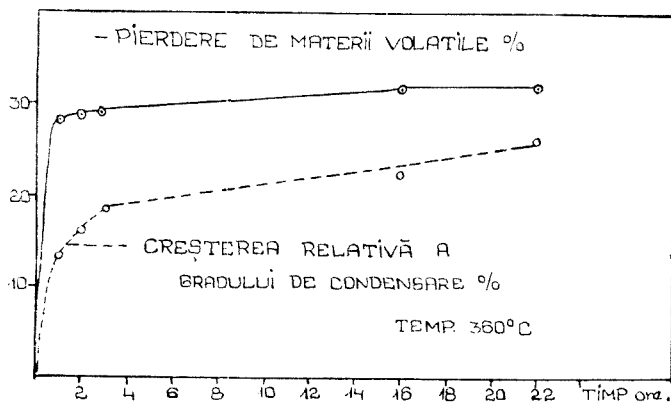


Fig. 6.

Din cele relatate mai înainte s-a dovedit că metoda termogravimetrică diferențială poate să dea răspuns la o serie de probleme cu importanță practică, și chiar teoretică, și în cazul smoalei. Această lucrare reprezintă doar începutul unor studii legate de studiul pirolizei smoalelor.

Pe această cale, aducem mulțumiri laboratorului Întreprinderii „Carbochim”. Cluj, prin persoana ing. E. Beke și laborantului I. Komjászegi pentru efectuarea unor analize.

BIBLIOGRAFIE

1. M. A. Stepanenko, A. I. Eron, N. K. Kulakov, *Proizvodstvo pekovo koksa*, Metalurghizdat, Moskva, 1961.
2. M. A. Stepanenko, N. I. Matusiak, *Koks i Himia* nr. 4, 55 (1956).
3. R. Rieedl, Z. Medricky, V. Potomsky, *Paliva* 37, 406 (1957).
4. A. L. Ostrovski, J. S. Sofiev, USSR Patent. 71.113. aug. 28 (1962).
5. I. Geller, U.S. Patent 2.732,332. jan. 24. (1956).
6. M. A. Stepanenko, N. I. Matusiak, T. J. Gogoleva, *Koks i Himia* nr. 3, 22/1957.
7. M. A. Stepanenko, N. I. Matusiak, *Koks i Himia* nr. 1, 29 (1963).
8. A. L. Kogan, V. V. Bogianlevski, *Koks i Himia* nr. 3, 22 (1963).
9. A. Lahiri, N. N. Das Gupta, K. Raja, *Coke and Gas*, 24, 342 (1962).
10. Susumu Sonada, *Tanso (Carbon)* 1, 61 (1950).
11. Z. Medricky, K. Krupicka, *Paliva* 37, 336 (1957).
12. A. Darney, *Ind. Carbon and Graphite Papers*, Conf. London, 1957, p. 152.
13. B. M. Dell, *Fuel* 38, 183 (1959).
14. H. R. Brown, E. J. Greenhow, J. W. Smith, *Proc. Mineral. Conf. Dunedin*, New-Zealand, 1959, nr. 186.

15. T. H. Blakely, F. K. Earp, Ind. Carbon and Graphite Papers, Conf. London, 1957, 173.
16. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, Ung. Patentanmeldung 2251/PA, 417/1954.
17. M. Weltner, Magyar Kém. Lapja nr. 5, 192 (1959).
18. D. Mc. Neil, L. J. Wood, Ind. Carbon and Graphite Papers Conf. London, 1957, p. 162.
19. B. E. Thomas, Gas World, Coking suppl. nr. 56, 51 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА СМОЛ ПУТЁМ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА (ДТГ)

(Резюме)

Используя дифференциальный термогравиметрический метод, авторы изучили пиролиз некоторых смол и масс электродов. Прослежено влияние некоторых факторов, как: точка смягчения, фракции смолы, скорость нагрева, влияние непроницаемости сосуда навески в процессе пиролиза.

Установилось, что при повышении точки смягчения смол выход кокса растёт, а максимальные значения выделения летучих веществ перемещаются к более высоким температурам.

Различные фракции (α , β , γ) играют разную роль в процессе пиролиза. Фракция α даёт малые количества летучих веществ (8,17%), фракция γ — количества намного больше (76,51%), в то время как фракция β улетучивается почти полностью (96,98%). Между этими фракциями почти не имеют место реакции.

Скорость нагрева сильно влияет как на распределение летучих веществ в различных температурных зонах, так и на выход кокса.

Несколько меньше скорость и совершеннее непроницаемость сосуда навески, настолько выделение летучих веществ начнётся при более низких температурах, но выход кокса больше.

Установилось, что уже при 360°C имеют место реакции конденсации. Эта конденсация более усилена в первый час пиролиза, затем постепенно стремится к предельному значению.

ÉTUDE DE LA PYROLYSE DES BRAIS PAR L'APPLICATION DE LA MÉTHODE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE (TGD)

(Résumé)

Utilisant la méthode thermogravimétrique différentielle, les auteurs ont étudié la pyrolyse de certains brais et pâtes d'électrodes. Ils ont observé l'influence de facteurs tels que le point de ramollissement, les fractions de brai, la vitesse d'échauffement, l'influence de l'étanchéité du porte-essais, dans le processus de pyrolyse.

Ils ont établi le fait que l'élévation du point de ramollissement des brais accroît le rendement en coke et que les valeurs maxima de dégagement des parties volatiles se déplacent aux températures plus élevées.

Les différentes fractions (α , β , γ) jouent un rôle différent dans les processus de pyrolyse. La fraction α produit de petites quantités volatiles (8,17%), la fraction γ des quantités beaucoup plus grandes (76,51%), tandis que la fraction β se volatilise presque intégralement (96,98%). On a démontré que chaque fraction contribue indépendamment des autres au dégagement des parties volatiles du brai initial. Entre ces fractions il ne se produit guère de réactions.

La vitesse d'échauffement exerce une grosse influence tant sur la distribution des parties volatiles dans les différentes zones de température que sur le rendement en coke.

Plus la vitesse est réduite et l'étanchéité du porte-essais parfaite, plus seront basses les températures où commencera le dégagement des parties volatiles et, au contraire, élevé le rendement en coke.

On a constaté qu'à 360°C ont déjà lieu des réactions de condensation. Cette condensation est plus accentuée durant la première heure de pyrolyse, après quoi elle tend graduellement vers une valeur limite.

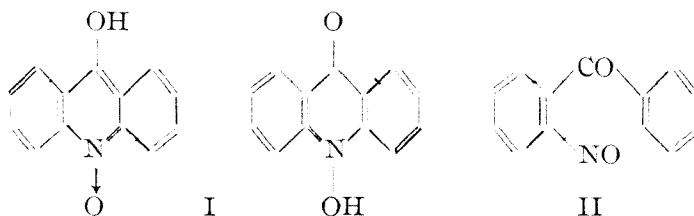
STUDII ASUPRA o-NITROZOBENZOFENONEI,
 PRODUS INTERMEDIAR IPOTETIC
 ÎN REACȚIA LEHMSTEDT—TĂNĂȘESCU

de

ALEXANDRU SILBERG, ZOLTAN FRENKEL și ECATERINA BAUER

În două note anterioare [1, 2], în lumina unor noi date experimentale și teoretice au fost elucidate unele din fazele intermediare în mecanismul reacției Lehmstedt—Tănăsescu [3], metodă importantă de sinteză a fenil-antranililor, acridonelor și N-oxo—C—hidroxiacridinelor.

Continuând cercetările noastre asupra mecanismului de formare a N-oxo—C—hidroxi—acridinei (I) respectiv a N—hidroxiacridonei în reacția studiată [3] s-a pus problema dacă la sinteza de mai sus participă într-adevăr o-nitrozobenzofenona (II), produs intermediar ipotetic în mecanismul dat de L e h m s t e d t [4].

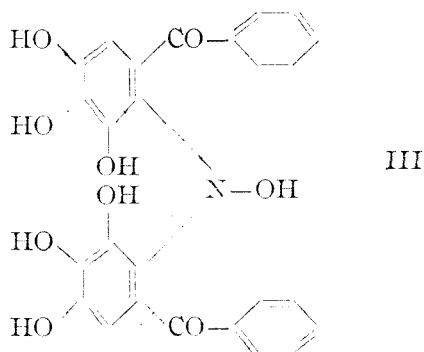


Asupra acestei participări, n-au adus dovezi experimentale nici cercetările lui L e h m s t e d t nici cele de mai târziu. De asemenea toate încercările noastre de a izola sau decela o-nitrozobenzofenona (II) dintre produșii reacției Lehmstedt—Tănăsescu au rămas fără rezultat. Ca urmare am încercat prin diverse metode să sintetizăm acest produs nedescris pînă atunci în literatură urmînd ca în condițiile reacției studiate [3] să se verifice cu el în mod experimental ipoteza lui L e h m s t e d t [4].

Am încercat sinteza produsului II utilizînd metoda clasică de reducere a nitroderivatului corespunzător [5] la derivatul hidroxilaminic și oxidarea acestuia din urmă la nitrozoderivat. Deși reducerea o-nitrobenzofenonei [6, 7] am efectuat-o în condiții mai blînde [5] (zinc în mediu apos) decît cele descrise în literatură [8], rezultatul a fost identic, neobținîndu-se nici în acest caz hidroxilaminoderivatul așteptat.

Pentru sinteza *o*-nitrozo benzofenonei (II) s-a recurs și la metoda Friedel—Crafts. Plecând de la acidul *o*-nitrozobenzoic [9] s-a încercat condensarea lui cu benzen respectiv clorbenzen [10]. Dintre produșii de reacție, formați în mare măsură din produși amorfii cu punct de topire foarte ridicat (peste 300°C) n-a reușit izolarea *o*-nitrozo benzofenonei.

Presupunând pe baza unor indicații din literatură [11, 12] că sinteza unor derivați substituiți ai produsului II ar fi mai ușor realizabilă, s-a încercat nitrozarea 3, 4, 5 trihidroxibenzofenonei [13]. Efectuând nitrozarea în acid acetic glacial, în locul 2 nitrozo-3, 4, 5 trihidroxibenzofenonei așteptate s-a obținut un produs cu proprietăți diferite de ale nitrozo-derivaților aromatici. Pe baza unor analogii din literatură [14, 15], ale datelor analitice (Calculat pentru $C_{26}H_{19}NO_9$, C% 64,0 N% 2,86; găsit C% 64,6 N% 2,57) cit și pe baza unor comportări s-ar putea atribui substanței obținute mai sus o structură hidroxilaminică de felul următor.



Produsul III ar fi luat naștere prin acțiunea în mediu acid a nitrozoderivatului foarte reactiv inițial format, asupra unei alte molecule de trihidroxibenzofenonă.

Într-o notă foarte recentă [16] W. B. Dickinson descrie în mod sumar sinteza *o*-nitrozo benzofenonei (II), aducând și o serie de argumente chimice și fizico-chimice în sprijinul structurii produsului obținut de el. În sinteza amintită autorul pleacă de la 2-nitrobenzhidrol [17] care reacționând cu clorura acidului *p*-toluen-sulfonic în mediu de piridină, în anumite condiții se transformă în derivatul II. În aceeași notă [16] autorul precizează că de fapt sinteza *o*-nitrozobenzofenonei (II) a mai fost făcută pe o altă cale, prin acțiunea acidului formic asupra *o*-nitrobenzhidrolului, de Puckowski și Ross încă din 1959 [18] fără ca acești autori să fi știut că ei au obținut produsul II, ei atribuind substanței lor o cu totul altă structură și denumire.

Dickinson, în lucrarea sa, dovedește identitatea produsului obținut de el, cu cel al autorilor citați [18].

Reproducând sinteza lui Puckowski și Ross [18] am reușit obținerea *o*-nitrozobenzofenonei pure (II). Produsul II a fost introdus în mediu de acid sulfuric conc. adică în condițiile reacției Lehmstedt—Tănăsescu, și după 24 ore, soluția acidă a fost turnată în apă, când s-a format un precipitat cleios de culoare închisă. Din acest produs brut, prin recristali-

zare din acid acetic, se obține un produs cu punct de topire ridicat (peste 250°C), de culoare brună închisă, care spre deosebire de N-oxo-C-oxiacridina nu se solvă în alcali și nu dă în solvenți organici nici fluorescența intensă caracteristică a acridonei. Substanța obținută ar putea fi eventual un produs de autocondensare a nitrozoderivatului inițial II, fiind cunoscută ușurința cu care nitrozoderivații aromatici dau astfel de reacții în mediu de acid sulfuric [14, 15].

Din cele de mai sus rezultă că foarte probabil o-nitrozobenzofenona (II) ca atare, nu este un produs intermediar în reacția Lehmsstedt—Tănăsescu.

De asemenea din încercările de sinteză semnalate se poate conchide că obținerea o-nitrozobenzofenonelor nu e realizabilă prin metodele clasice utilizate de noi.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silberg și Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 53 (1962).
2. Z. Frenkel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 2, 25 (1964).
3. H. Krauch și W. Kunz, *Namenreaktionen der organischen Chemie*, Heidelberg, 1961, p. 287.
4. K. Lehmsstedt, Ber. dtsch. Chem. Ges. **65**, 834 (1932).
5. E. Bamberger, Ber. dtsch. Chem. Ges. **27** 1347 (1890); Gatterman — Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Berlin, 1954, p. 154—158.
6. M. Boetius și H. Romisch, Ber. dtsch. Chem. Ges. **68**, 1924. (1935)
7. S. Berlingozzi, Atti della R. Accad. dei Lincei. **19**, 332 (1934)
8. E. Bamberger și S. Lindberg, Ber. dtsch. Chem. Ges. **42**, 1723
9. G. Ciamician și P. Silber, Ber. dtsch. Chem. Ges. **34**, 2041 (1901), **35**, 1992 (1902).
10. P. H. Groggins, R. H. Nagel și A. J. Stirton, Ind. Eng. Chem. **26**. 1317 (1934).
11. J. Pollak, Monatsch., **22**, 999 (1901).
12. W. Cocker și J. O. Harris, J. Chem. Soc. **1936**, 751.
13. Pat. Germ. 49149. Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 43 (1890).
14. Grignard, *Traité de chimie organique*, XV, Paris 1948, p. 609.
15. E. Bamberger și colab., Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1513 (1894).
16. W. B. Dickinson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3580 (1964).
17. D. H. Hey și R. D. Mulley, J. Chem. Soc. **1952**, 2276.
18. R. T. Puckowski și W. A. Ross, J. Chem. Soc. **1959**, 3555.

ИССЛЕДОВАНИЕ О-НИТРОЗОБЕНЗОФЕНОНА, ГИПОТЕТИЧЕСКОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ЛЕМШТЕТА—ТЭНЭСЕСКУ

(Резюме)

После ряда неудачных попыток синтезировать о-нитрозобenzофенон (II) классическими методами, этот синтез был проведен на основании недавно опубликованного метода [16, 18]. Исходя из о-нитрозобenzофенона (II), гипотетического промежуточного соединения Лемштета [4] в механизме реакции Лемштета—Тэнэсеску, впервые доказалось экспериментально, что он (II) не участвует в изучаемой реакции [3].

ÉTUDES SUR L'O-NITROSOBENZOPHÉNONE, PRODUIT INTERMÉDIAIRE
HYPOTHÉTIQUE DANS LA RÉACTION LEHMSTEDT-TĂNĂSESCU

(R é s u m é)

Après une série de tentatives infructueuses pour synthétiser l'o-nitrosobenzophénone (II) par des méthodes classiques, cette synthèse a été réalisée sur la base d'une méthode publiée récemment [16, 18]. Partant de l'o-nitrosobenzophénone, produit intermédiaire hypothétique de Lehmstedt [4], dans le mécanisme de la réaction Lehmstedt-Tănăsescu, on a prouvé pour la première fois expérimentalement qu'elle (II) ne participe pas comme telle à la réaction étudiée [3].

OXIDAREA PARȚIALĂ A METANULUI PRIN INIȚIERE CU OZON (I)

Încercări făcute cu un ozonizor confecționat din cuarț

de

GÉZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR și LIVIU CORMOȘ

Prin oxidarea hidrocarburilor se pot obține multe substanțe oxigenate (alcooli, aldehide, acizi etc.), folosite în diferitele ramuri ale industriei ca materii prime ale unor serii de produse importante: solvenți, detergenți, mase plastice etc. Cu toate că procesul apare simplu, totuși se ivesc multe dificultăți la oprirea oxidării directe în faza primară, în care se formează alcooli și aldehide. Fără catalizator, mai ales la hidrocarburile inferioare, reacția se declanșează numai la temperaturi de peste 300—400°C și randamentul în alcooli și aldehide este scăzut [1].

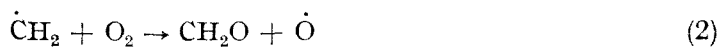
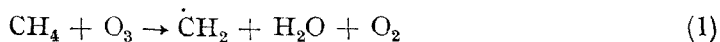
Cu scopul de a coborî temperatura de reacție, s-a încercat un număr mare de catalizatori.

Cercetările din domeniul oxidării hidrocarburilor au dus în ultimele decenii și mai ales în ultimii ani, la lămurirea unor serii de probleme privind mecanismul și cinetica reacțiilor, precum și stabilirea parametrilor principali.

Dintre reacțiile de oxidare a hidrocarburilor, o atenție deosebită s-a acordat reacției de oxidare a metanului la metanol, formaldehidă și acid formic.

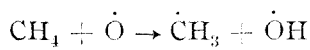
Oxidarea catalitică a metanului poate fi realizată fie în mediu omogen, fie în mediu eterogen. În ambele direcții s-a cercetat mult. Un interes deosebit îl prezintă procesele prin inițiere cu ozon.

Acțiunea oxidantă și catalitică a ozonului s-a observat încă în secolul trecut [2, 3, 4]. *Norrish* [5] a propus următorul mecanism de reacție:



În această reacție în lanț ozonul are doar rolul de a iniția formarea radicalilor metilenici, în timp ce propagarea ulterioară a lanțului și formarea produselor care conțin oxigen are loc numai datorită oxigenului molecular prezent.

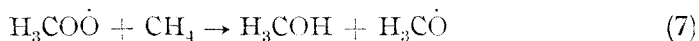
Semenov [6] și școala lui, ocupându-se de posibilitatea dezvoltării lanțurilor în oxidarea hidrocarburilor prin biradicali (\dot{O} și $\dot{C}H_2$), a demonstrat teoretic necesitatea degenerării obligatorii a lanțului biradicalic în monoradicalic. Formarea hidroperoxidului de metil prin oxidarea metanului la temperaturi joase, inițiată de oxigen atomic rezultat prin descompunerea ozonului [7], demonstrează pe cale experimentală justetea concluziei teoretice de mai sus. Într-adevăr, este greu de imaginat formarea peroxidului fără reacția :



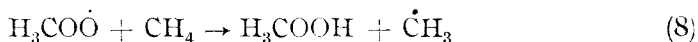
Radicalul $\dot{C}H_3$ interacționînd cu oxigenul molecular



dă radicalul de peroxid a cărui transformare în continuare se poate desfășura pe mai multe căi :



și

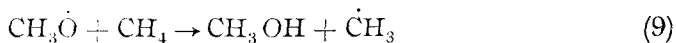


În urma acestor reacții se formează produse intermediare stabile — formaldehida, alcoolul metilic și acidul formic — și se regenerează radicalii hidroxilici și alcoxilici.

Rezultatele experimentale obținute arată că la temperaturi mai mari procesul mai verosimil este descompunerea radicalului de peroxid în CH_2O și $\dot{O}H$, avînd în vedere că produșii finali se află în raportul :

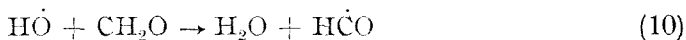
$$\frac{CH_2O}{CH_3OH} \approx 3 \dots 10$$

Radicalul metoxid format în reacția (7) interacționînd cu CH_4 conform ecuației :

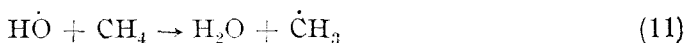


regenerează $\dot{C}H_3$ care continuă lanțul oxidării după reacția (5).

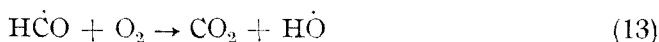
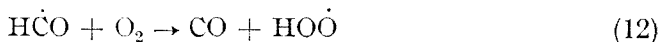
Radicalul de hidroxil format în reacția (6) reacționează mai departe fie cu formaldehida



fie cu metanul



Radicalul formil format în procesul (10) în urma reacțiilor :



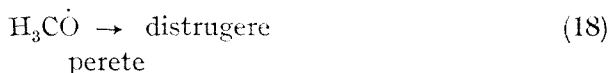
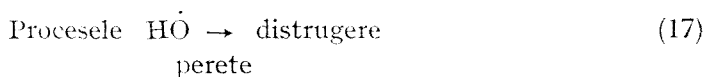
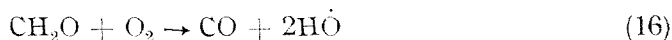
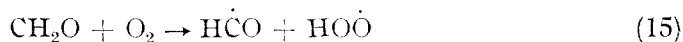
se transformă în produsele finale.

Radicalul de hidroxid interacționând cu formaldehida dă naștere produsului final oxid de carbon :



iar radicalul hidroxil regenerat continuă lanțul oxidării metanului conform reacției (11).

Așa cum reiese din această schemă de oxidare pînă la produse finite (CO, CO₂, H₂O), formaldehida este un produs intermediar, care reacționînd cu oxigenul molecular cauzează degenerarea lanțului prin ramificare, ducînd la CO



condiționează ruperea lanțului de reacție.

Studiind cinetica acumulării produselor intermediare la oxidarea metanului [8] s-a stabilit că produsul intermediar principal al oxidării metanului la temperaturi joase este hidroxidul, iar la temperaturi peste 400°C formaldehida, cînd are loc descompunerea monomoleculară a radicalului de metilperoxid :



Egerton și colaboratorii [9] au confirmat necesitatea formării hidroxizilor la oxidarea metanului, arătînd totodată sensibilitatea deosebită a randamentului în peroxizi față de starea suprafeței vasului de reacție; prin aceasta se poate explica absența hidroxizilor la cercetările anterioare.

În scopul de a urmări concentrația peroxizilor, a formaldehidei și aciditatea produselor în dependență de starea suprafeței vasului, am efectuat mai multe serii de experiențe de oxidare parțială a metanului prin inițiere cu ozon, în vase din sticlă cuarț, în funcție de concentrația ozonului în ozonizor, lucrînd cu amestecuri de metan și oxigen de diferite compoziții și cu diferite viteze volumare.

Partea experimentală. Am folosit o metodă continuă de lucru. Cu ajutorul a două debitostate [10] am asigurat curente constante de gaze cu raporturi de debit astfel alese, încît după amestecarea lor să obținem un curent constant de gaz cu compoziția dorită.

Experiențele au fost executate în aparatura schițată în fig. 1.

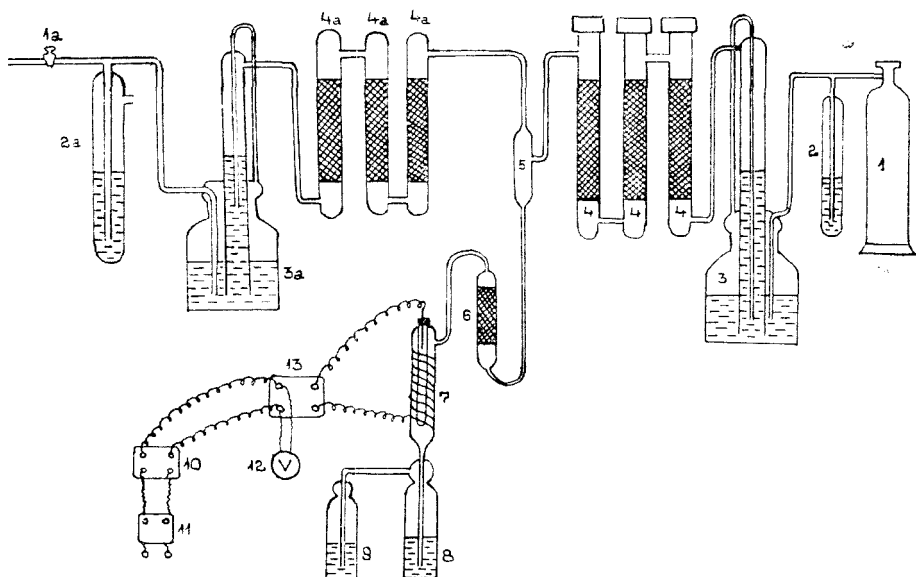


Fig. 1. Aparatura folosită. 1 — butelie de oțel cu oxigen, 1a — robinet de gaz; 2, 2a — siguranță de presiune; 3, 3a — debitostat; 4, 4a — instalație de curățire a gazelor; 5 — amestecător de gaze; 6 — coloană cu silicagel îmbibat cu terebentină; 7 — ozonizor; 8, 9 — vas de spălare; 10 — transformator electric de joasă tensiune; 11 — stabilizator electric; 12 — voltmetru; 13 — transformator electric de înaltă tensiune.

Gazul metan s-a obținut din conductă direct prin robinetul 1a, iar oxigenul din butelia de oțel 1. După ce fiecare gaz în parte a trecut printr-o siguranță de presiune (2, 2a), un debitostat (3, 3a) și o instalație de curățire (4, 4a), s-au amestecat omogen în vasul 5.

Vasele folosite pentru curățirea metanului și oxigenului conțineau var sodat, clorură de calciu deshidratată și pentoxid de fosfor. Din vasul de amestecare 5 gazele au trecut prin coloana 6 umplută cu silicagel îmbibat cu terebentină și au intrat în ozonizorul 7. Dintre produsele de reacție antrenate de gazele nereacționate, acidul formic, formaldehida și peroxizii au fost captați în vasul de spălare 8 cu apă, iar ozonul nereacționat în vasul 9 în soluție de iodură de potasiu 5%.

Experiențele au fost efectuate la temperatura camerei.

Conținutul în ozon s-a determinat pe cale iodometrică după metoda A. Juliard și S. Silberschatz [11] perfecționată de mai mulți cercetători [12, 13, 14].

Dozarea formaldehidei s-a făcut fotocolorimetric [15, 16] aciditatea totală s-a determinat prin titrare cu NaOH N/100 în prezența indicatorului roșu de metil, iar peroxidii iodometric, după metoda lui R a l e y și colaboratorii [17].

Prezentarea rezultatelor. Pentru urmărirea oxidării metanului prin inițiere cu ozon, în funcție de intensitatea cîmpului electric din ozonizor, s-au efectuat patru serii de experiențe cu diferite amestecuri de metan-oxigen. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelele 1 (65,0% CH₄ + 35,0% O₂, debit de gaz 10,227 l/h), 2 (60,7% CH₄ + 39,3% O₂, debit de gaz 10,284 l/h), 3 (56,4% CH₄ + 43,6% O₂, debit de gaz 10,321 l/h) și 4 (49,0% CH₄ și 51% O₂, debit de gaz 10,251 l/h).

Tabel 1

**Oxidarea metanului prin inițiere cu ozon, în ozonizor din cuarț.
65% CH₄ + 35% O₂; debit 10,227 l/h**

Tensiunea de ozonizare în kV	Ozon în mg-echiv. /l	Peroxid în mg-echiv. /l	Aciditate în mg-echiv. /l	CH ₂ O în mg-echiv. /l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, %
8,74	0,0150	0,024	0,0091	0,0205	0,071
10,19	0,0310	0,033	0,0200	0,0283	0,098
10,19	0,0310	0,031	0,0167	0,0272	0,094
11,65	0,0289	0,032	0,0251	0,0352	0,121
11,65	0,0329	0,033	0,0229	0,0372	0,128
11,65	0,0373	0,036	0,0222	0,0323	0,111
13,10	0,0470	0,041	0,0309	0,0381	0,132
14,20	0,0514	0,045	0,0349	0,0489	0,166
14,20	0,0504	0,045	0,0364	0,0488	0,168

Tabel 2

**Oxidarea metanului prin inițiere cu ozon, în ozonizor din cuarț.
60,7% CH₄ + 39,3% ; debit 10,284 l/h**

Tensiunea de ozonizare în kV	Ozon în mg-echiv. /l	Peroxid în mg-echiv. /l	Aciditate în mg-echiv. /l	CH ₂ O în mg-echiv. /l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, %
8,74	0,027	0,0179	0,0130	0,0185	0,0672
10,19	0,039	0,0268	0,0173	0,0250	0,0909
11,65	0,050	0,0294	0,0239	0,0292	0,1061
13,10	0,054	0,0341	0,0304	0,0369	0,1344
14,20	0,064	0,0351	0,0349	0,0428	0,1554

Tabel 3

Oxidarea metanului prin inițiere cu ozon, în ozonizor din cuarț.
56,40% CH₄ + 43,60% ; debit 10,321 l/h

Tensiunea de ozonizare în kV	Ozon în mg-echiv./l	Peroxid în mg-echiv./l	Aciditate în mg-echiv./l	CH ₂ O în mg-echiv./l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, %
8,74	0,0269	0,0207	0,0108	0,0184	0,0720
8,74	0,0274	0,0198	0,0119	0,0182	0,0712
8,74	0,0286	0,0173	0,0122	0,0182	0,0712
10,19	0,0389	0,0240	0,0166	0,0212	0,0891
10,19	0,0413	0,0238	0,0187	0,0233	0,0911
10,19	0,0418	0,0235	0,0167	0,0213	0,0833
11,65	0,0495	0,0286	0,0212	0,0252	0,0986
11,65	0,0529	0,0275	0,0231	0,0262	0,1025
11,65	0,0532	0,0296	0,0234	0,0262	0,1025
13,10	0,0553	0,0320	0,0281	0,0329	0,1287
13,10	0,0673	0,0327	0,0303	0,0320	0,1251
13,10	0,0634	0,0339	0,0285	0,0329	0,1287
14,20	0,0694	0,0323	0,0398	0,0407	0,1592
14,20	0,0711	0,0375	0,0310	0,0397	0,1553
14,20	0,0658	0,0384	0,0324	0,0422	0,1650

Tabel 4

Oxidarea metanului prin inițiere cu ozon, în ozonizor din cuarț.
49,0% CH₄ + 51,0% O₂; debit 10,251 l/h

Tensiunea de ozonizare în kV	Ozon în mg-echiv./l	Peroxid în mg-echiv./l	Aciditate în mg-echiv./l	CH ₂ O în mg-echiv./l	Conversia CH ₄ în CH ₂ O, %
8,01	0,0263	0,0048	0,0073	0,0097	0,0453
8,74	0,0353	0,0111	0,0093	0,0117	0,0546
8,74	0,0343	0,0174	0,0098	0,0112	0,0523
9,46	0,0384	0,0187	0,0134	0,0138	0,0644
9,46	0,0404	0,0177	0,0131	0,0146	0,0682
9,46	0,0424	0,0179	0,0134	0,0127	0,0592
10,19	0,0510	0,0244	0,0185	0,0166	0,0775
10,19	0,0505	0,0189	0,0168	0,0176	0,0822
10,19	0,0505	0,0227	0,0218	0,0166	0,0775
10,92	0,0505	0,0247	0,0210	0,0195	0,0910
10,92	0,0525	0,0280	0,0203	0,0205	0,0957
11,65	0,0586	0,0252	0,0216	0,0214	0,0998
11,65	0,0596	0,0250	0,0226	0,0214	0,0999
11,65	0,0588	0,0276	0,0243	0,0224	0,1046
12,38	0,0631	0,0298	0,0269	0,0244	0,1046
12,38	0,0656	0,0288	0,0250	0,0219	0,1023
12,38	0,0641	0,0293	0,0279	0,0234	0,1092
13,10	0,0746	0,0361	0,0319	0,0234	0,1092
13,10	0,0796	0,0288	0,0354	0,0254	0,1186
13,10	0,0806	0,0283	0,0356	0,0263	0,1228
14,20	0,0824	0,0325	0,0348	0,0273	0,1274
14,20	0,0985	0,0236	0,0374	0,0271	0,1265
14,20	0,0878	0,0333	0,0381	0,0292	0,1363

Figurile 2, 3, 4 și 5 ilustrează conținutul de ozon (fig. 2), de peroxizi (fig. 3), de aciditate (fig. 4), conversia metanului în formaldehidă (fig. 5) în amestecul de gaz trecut prin ozonizor în funcție de tensiunea de ozonizare, fig. 6 dependența gradului de conversiune a metanului în formaldehidă, în funcție de conținutul în O_2 al amestecului, iar fig. 7 dependența cantității de formaldehidă în funcție de concentrația oxigenului în amestec, la diferite tensiuni de ozonizare.

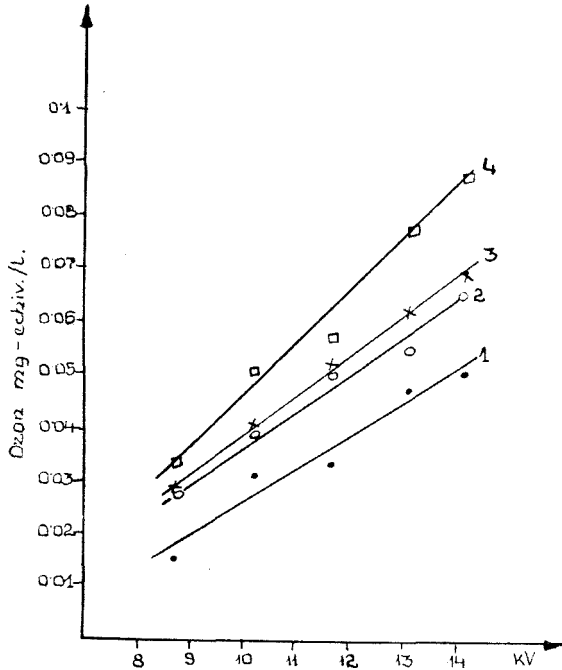


Fig. 2. Dependența concentrației ozonului (în mg. echiv./l) în amestec în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV), la diferite concentrații de oxigen.

Curba : 1 - 35 % O_2 ; 2 - 39,3 % O_2 ; 3 - 43,6 %;
4 - 51 % O_2 .

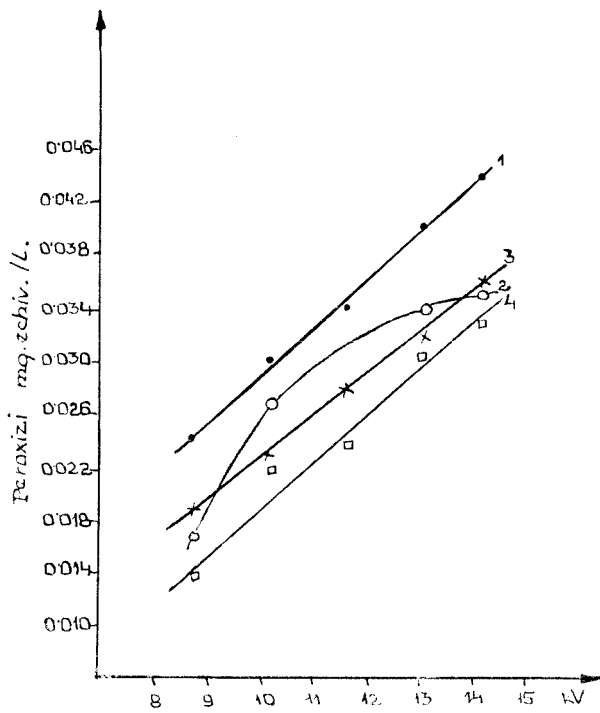


Fig. 3. Dependența cantității de peroxizi (în mg. echiv./l) în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV), la diferite concentrații de O₂ în amestec.

Curba: 1 — 35 % O₂; 2 — 39,3 % O₂; 3 — 43,6 % O₂; 4 — 51% O₂.

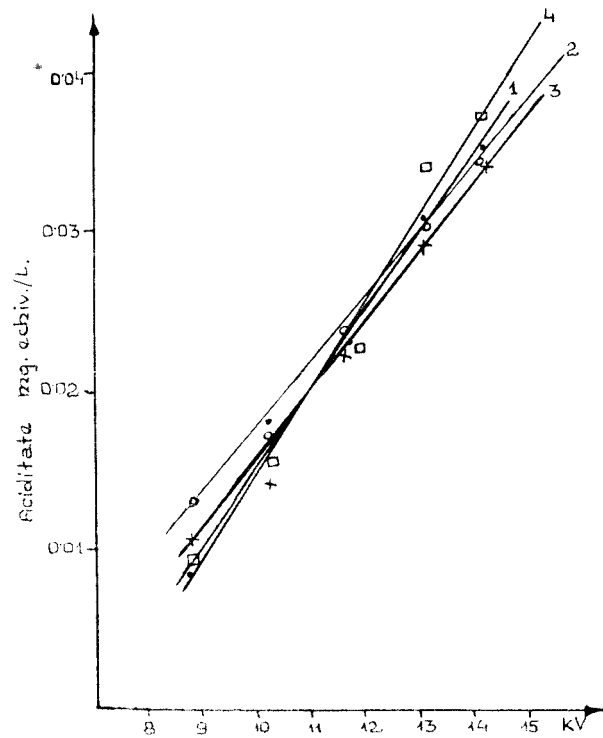


Fig. 4. Dependența acidității (în mg. echiv./l) în funcție de tensiunea de ozonizare (în kV), la diferite concentrații de O₂ în amestec.

Curba: 1 — 35 % O₂; 2 — 39,3 % O₂; 3 — 43,6 % O₂; 4 — 51% O₂.

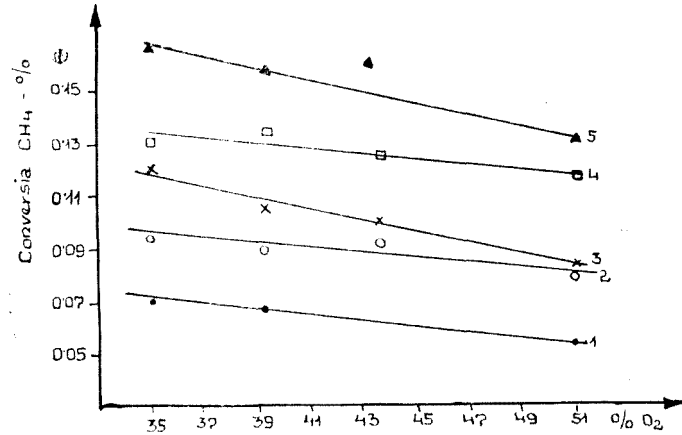


Fig. 5. Dependența conversiei metanului în formaldehidă (în %) în funcție de tensiunea de ozonizare (în KV), la diferite concentrații de O₂ în amestec.
Curba: 1 - 35 % O₂; 2 - 29,3 % O₂; 3 - 43,6 % O₂; 4 - 51 % O₂.

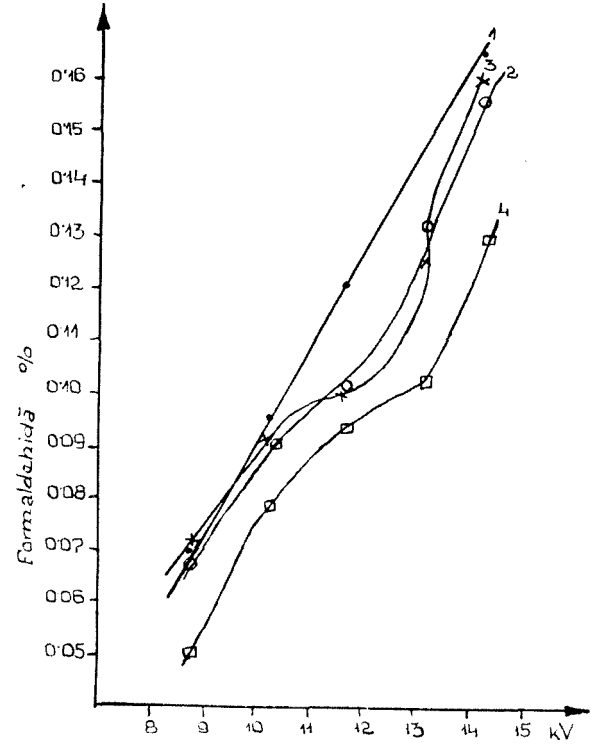
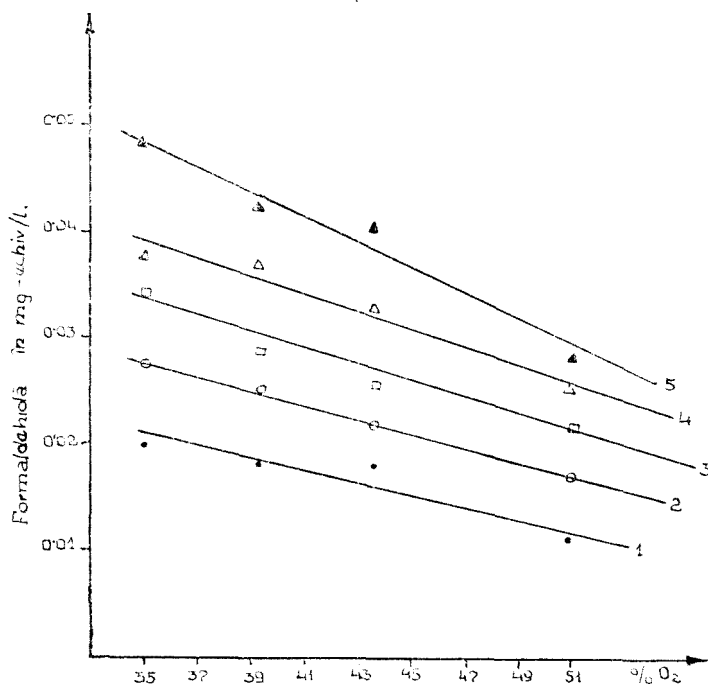


Fig. 6. Dependența gradului de conversie a metanului în formaldehidă în funcție de conținutul în O₂ al amestecului.
Curba: 1 - 8,7 kV; 2 - 10,19 kV; 3 - 11,65 kV; 4 - 13,10 kV; 5 - 14,20 kV.



Figurile 8, 9, 10 și 11 ilustrează cantitățile de formaldehidă, acizi și peroxizi exprimate în mg-echiv. (m vali) raportate la m mol de ozon aflat în produșii de reacție.

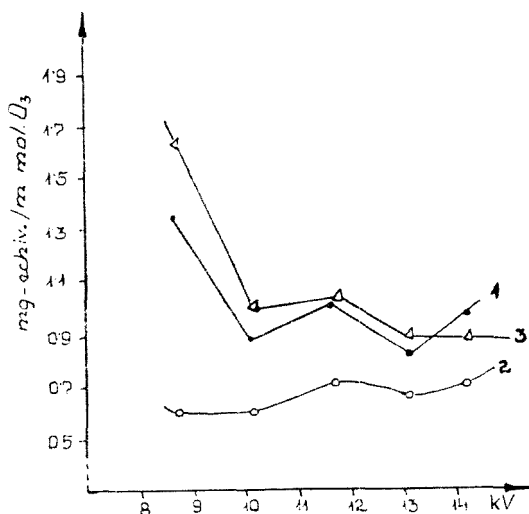
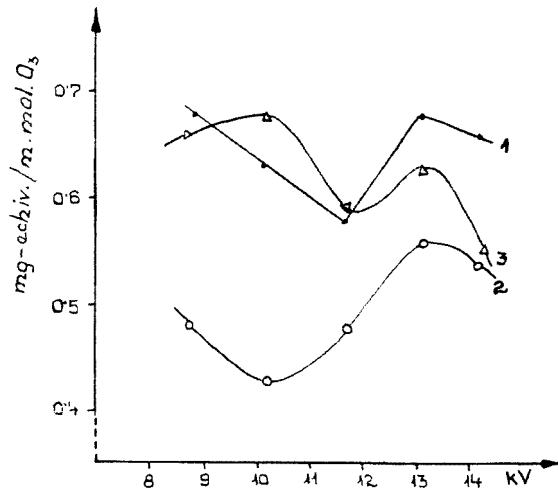


Fig. 9. Dependența rapoartelor $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 1), $\frac{[\text{acizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 2) și $\frac{[\text{peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare la un conținut de 39,3% O_2 în amestec.



Concluzii. Pe baza măsurătorilor efectuate în aceste 4 serii de experiențe se poate constata faptul că la toate amestecurile de CH_4-O_2 studiate, cu creșterea intensității câmpului electric din ozonizor, crește și conținutul în peroxizi, în formaldehidă și aciditatea produselor obținute. Dacă tensiunea de ozonizare crește de la 9 kV la 14 kV, valorile respective aproximativ se dublează.

Curbele care ilustrează dependența dintre conversia metanului în formaldehidă și concentrația în oxigen a amestecului (fig. 6), arată o slabă scă-

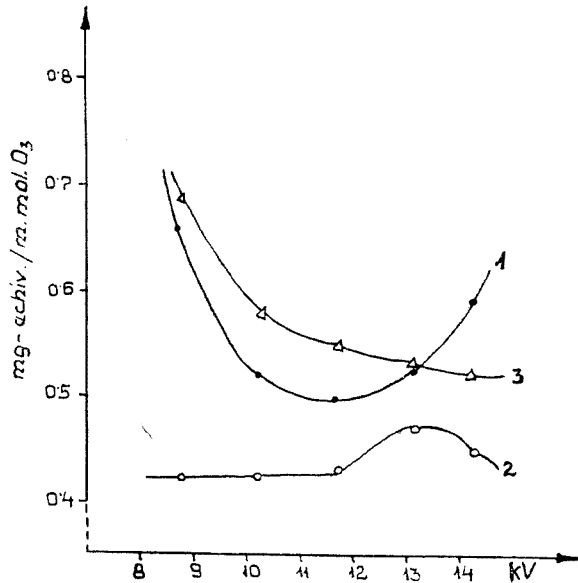


Fig. 10. Dependența rapoartelor $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 1), $\frac{[\text{acizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 2) și $\frac{[\text{peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare la un conținut de 43,6% O_2 în amestec.

dere a conversiei cu creșterea conținutului în oxigen, ceea ce este în deplină concordanță cu mecanismul reacției de oxidare.

Curbele din fig. 8, 9, 10 și 11 arată că raporturile m-echiv. CH_2O (curbele 1), m-echiv. acizi (curbele 2) și m-echiv. peroxizi (curbele 3) scad cu creșterea concentrației de oxigen în amestec.

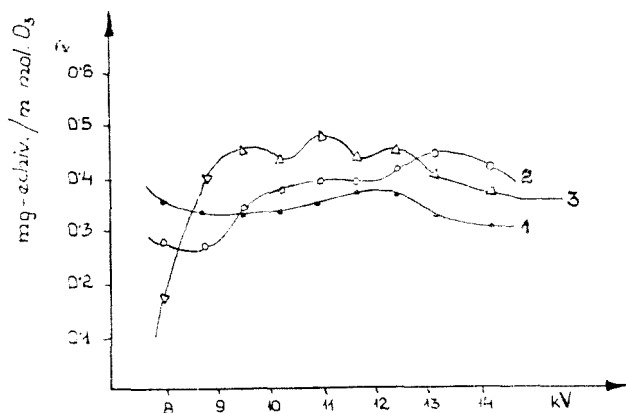
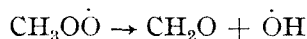


Fig. 11. Dependenta raportelor $\frac{[\text{CH}_2\text{O}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 1), $\frac{[\text{acizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 2) și $\frac{[\text{peroxizi}]}{[\text{O}_3]}$ (curba 3) în funcție de tensiunea de ozonizare, la un conținut de 51,0% O_2 în amestec.

Din aceste dependențe se poate presupune că în câmpul electric al ozonizatorului concentrația ozonului crește relativ mai mult cu creșterea concentrației de oxigen decât concentrația produșilor de oxidare (peroxizi, formaldehidă, acizi). În condițiile experimentale realizate în aparatura noastră se pare că viteza reacțiilor, care duc la formarea produșilor de oxidare, este mai mică decât viteza de formare a ozonului.

Aceasta sugerează direcția în care trebuie să se orienteze cercetările noastre în viitor și anume: determinarea valorilor optime ale parametrilor pentru reacțiile de oxidare și deci a condițiilor de formare a unor cantități mai mari de produși de oxidare.

În scopul de a obține cantități mai mari de formaldehidă, va trebui să se asigure condiții de lucru între care să predomine cât se poate de mult reacția:



De aceea concentrația oxigenului în amestecul gazos inițial va trebui să fie atât de mare, încât să asigure creșterea cantității produselor de oxidare atât în faza omogenă cât și în cea heterogenă.

BIBLIOGRAFIE

1. H. W. Wartenberg, A. Muchlinski, G. Rieder, Z. angew. Chem. **37**, 457 (1924).
2. Ch. F. Schönben, J. prakt. Chem. **105**, 230 (1868).
3. M. M. Otto, J. Amer. Chem. Soc. **13**, 108 (1898).
4. T. S. Weeler, E. W. Blair, J. Chem. Soc. **41**, 331 (1922).
5. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London) A. **150**, 36 (1935).
6. N. N. Semenov, Uspekhi Khim. **20**, 673 (1951).
7. N. A. Kleimenov, A. M. Markevici, Zhur. fiz. Khim. **30**, 794 (1956).
8. L. V. Karmilova, N. S. Enikolopean, A. B. Nalbandian Zhur. fiz. Khim. **34**, 990 (1960).
9. A. C. Egerton, G. J. Minkoff, K. C. Salooja, Proc. Roy. Soc. (London) A. **235**, 158 (1956).
10. G. J. Kulcsár, M. Kulcsár — Nováková, Studii și Cercetări Chim. Fil Cluj. **7**, 119 (1956).
11. A. Juliard, S. Silberschatz, Bull. Soc. chim. belge, **37**, 205 (1928); Chem. Zentr. **99**, II, 1014 (1928).
12. J. Guéron, M. Prettre, Compt. rend. **200**, 2084 (1935).
13. G. Guéron, M. Prettre, J. Guéron, Bull. Soc. Chim. France, **3**, 295, 1841 (1936).
14. G. J. Kulcsár, J. Vodnár, E. Kerekes, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 1, 63 (1962).
15. G. Denigès, J. pharm. chim., **6**, 193 (1896).
16. G. Denigès, Compt. rend. **150**, 529 (1910).
17. H. Raley, F. Rust, W. Vaghan, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1336 (1948).

ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПОСРЕДСТВОМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОЗОНОМ (I)

Испытания, сделанные с кварцевым озонатором

(Резюме)

Используя электрическое поле высокого напряжения от 7 до 14 кв в ячейке озонатора, изготовленного из кварца, авторы изучили окисление метана в гомогенной среде посредством инициирования озоном в зависимости от напряжения озонирования и отношения между метаном и кислородом.

Полученные экспериментальные результаты показывают следующее:

1. при повышении напряжения озонирования увеличивается концентрация в озоне, пероксидах, формальдегиде, а также и кислотность.
2. концентрация озона повышается относительно больше с увеличением концентрации в кислороде, чем концентрация продуктов окисления, причём скорость образования озона больше скорости реакций окисления.

L'OXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE PAR AMORÇAGE A L'OZONE (I)

Essais faits avec un ozoneur confectionné en quartz

(Résumé)

A l'aide d'un champ électrique de haute tension (de 7 à 14 KV) dans la cellule d'un ozoneur en quartz, les auteurs ont étudié en fonction de la tension d'ozonisation et du rapport méthane : oxygène, l'oxydation du méthane en milieu homogène par amorçage à l'ozone. Dans les produits de réaction, on a déterminé par des méthodes analytiques le contenu en ozone, peroxydes, formaldéhyde et acides.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que :

1. en augmentant la tension d'ozonisation, il y a accroissement de la concentration en ozone, peroxydes, formaldéhyde et acidité;
2. la concentration en ozone augmente relativement plus avec la croissance de la concentration en oxygène qu'avec la concentration en produits d'oxydation, la vitesse de formation de l'ozone étant supérieure à la vitesse des réactions d'oxydation.

OXIDAREA PARȚIALĂ A METANULUI PRIN INIȚIERE CU OZON (II)

Interacțiunea dintre produsele de oxidare în soluțiile apoase

de

GÉZA J. KULCSÁR, IOAN VODNÁR și LIVIU CORMOȘ

Numărul mare de lucrări [1—10] apărute în ultimul timp în legătură cu oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon arată interesul deosebit acordat acestei probleme.

Pe baza indicațiilor din literatură folosind apă drept absorbant pentru captarea produselor, am constatat că, chiar și atunci când experiențele de oxidare a metanului s-au efectuat riguros în aceleași condiții, rezultatele analitice obținute pentru concentrația formaldehidei diferă, dacă intervalul de timp, dintre luarea probei și efectuarea analizelor, este diferit, fapt care nu este arătat în literatură. În schimb, s-au obținut valori reproductibile pentru formaldehidă dacă analizele au fost efectuate la același interval de timp după captarea produselor în apă.

Pe baza constatărilor noastre de mai sus, am ajuns la ipoteza că produsele de reacție obținute la oxidarea metanului prin inițiere cu ozon — peroxizi, formaldehidă, acizi — interacționează în soluțiile apoase chiar din momentul absorbției.

În scopul justificării ipotezei de mai sus, am urmărit variația concentrației în formaldehidă, efectuând la diferite intervale de timp analiza produselor rezultate din oxidarea parțială a metanului prin inițiere cu ozon. Produsele din curentul de gaz au fost captate în apă.

S-au executat trei serii de analize pornind de la trei probe cu diferite concentrații în formaldehidă. Rezultatele sînt cuprinse în tabelele 1, 2 și 3. După diferite durate de interacțiune (indicate în tabele), din probe s-au luat cîte 10 ml pentru analiză. Determinarea formaldehidei s-a efectuat fotocolorimetric după metoda indicată de G. D e n i g è s [11, 12]. Din rezultatele obținute reiese la toate cele trei serii că, la început crește concentrația în formaldehidă, iar mai tîrziu scade, aproape linear, în funcție de timp.

Tabel 1

Schimbarea concentrației în formaldehidă în funcție de durata interacțiunii

Nr. crt.	Durata interacțiunii dintre produsele de oxidare, în ore	Formaldehidă în milimoli
1	0	0,137
2	5	0,148
3	21	0,145
4	44	0,121
5	66	0,120

Tabel 2

Schimbarea concentrației în formaldehidă în funcție de durata interacțiunii

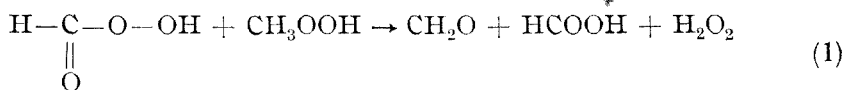
Nr. crt.	Durata interacțiunii dintre produsele de oxidare, în ore	Formaldehidă în milimoli
1	0	0,560
2	3	0,588
3	22	0,478
4	45	0,442
5	68	0,376

Tabel 3

Schimbarea concentrației în formaldehidă în funcție de durata interacțiunii

Nr. crt.	Durata interacțiunii dintre produsele de oxidare, în ore	Formaldehidă în milimoli
1	0	0,155
2	25	0,186
3	48	0,149
4	68	0,140
5	92	0,132

Creșterea cantității de formaldehidă în prima fază a reacției se poate explica prin interacțiunea acidului performic cu hidropoxidul de metil, aflați în soluția apoasă, conform reacției :



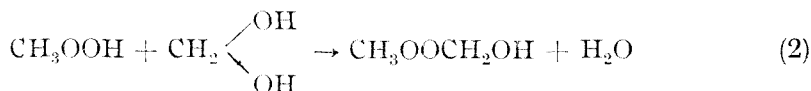
Dacă această ipoteză este valabilă, atunci concomitent cu creșterea conținutului de formaldehidă ar trebuie să se micșoreze aciditatea soluției, în urma consumării hidropoxidului de metil, care avînd un caracter acid consumă de asemeni hidroxid de sodiu la determinarea acidității. Datele cuprinse în tabelele 4 și 5 confirmă justetea ipotezei. Creșterea conținutului în formaldehidă are loc pînă la consumarea acidului performic și totodată, în sensul reacției (1), se descompune și o parte din hidropoxidul de metil.

Tabel 4

Variația acidității în funcție de durata interacțiunii

Nr. crt.	Durata interacțiunii dintre produsele de oxidare, în ore	Aciditate în mili moli
1	0	0,0925
2	24	0,0861
3	48	0,0854
4	72	0,0861
5	96	0,0854
6	120	0,0861

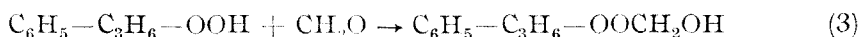
Pentru explicarea faptului că după ce conținutul în formaldehidă în soluția apoasă a atins o valoare maximă, scade cu timpul, s-a presupus ipoteza că formaldehida (în forma hidratată) reacționează cu hidroperoxidul de metil cu formare de mono-oxi-dimetilperoxid:



Mono-oxi-dimetilperoxidul se descompune în timpul determinării acidității prin titrare cu hidroxid de sodiu — așa cum a arătat A. R i e c h e [13] — și din acest motiv nu se mai observă o scădere a acidității în perioada în care scade conținutul în formaldehidă.

Sinteza directă a mono-oxi-dimetilperoxidului din hidroperoxid de metil și formaldehidă prin condensare ar da un răspuns univoc pentru explicarea fenomenului de mai sus. Însă, dat fiind că hidroperoxidul de metil este o substanță foarte explozivă, s-a urmărit o cale indirectă. În acest scop s-a efectuat o condensare asemănătoare, folosind hidroperoxidul de cumen în locul hidroperoxidului de metil.

La condensarea hidroperoxidului de cumen s-a procedat în felul următor: 1 ml hidroperoxid de cumen (cu un conținut de 67% în izopropilbenzen) s-a diluat cu tetraclorură de carbon la 10 ml și adăugând 5 ml soluție apoasă de formaldehidă (de 24%), s-a agitat timp de 5 zile. În acest timp a avut loc reacția:



În continuare s-a separat stratul de tetraclorură de carbon — care conținea metilol-peroxidul de cumen — de stratul apos. Frațiunea de tetraclorură de carbon s-a uscat cu clorură de calciu, s-a filtrat și s-a supus analizei spectrale în infraroșu, spre a pune în evidență existența grupării hidroxilice din produsul condensat.

Pentru a putea compara diagrama spectrală a metilol-peroxidului de cumen cu diagrama hidroperoxidului de cumen și a putea constata desfășurarea reacției de condensare, s-a preparat o probă procedându-se în mod cu totul identic ca și la prepararea metilol-peroxidului de cumen, cu sin-

Variația acidității în funcție de durata interacțiunii

Nr. crt.	Durata interacțiunii dintre produsele de oxidare, în ore	Aciditate în mili moli
1	0	0,0907
2	24	0,0854
3	48	0,0861
4	72	0,0858

gura deosebire că hidroperoxidul de cumen a fost agitat timp de 5 zile cu 5 ml de apă, în locul soluției apoase de formaldehidă.

Comparând cele două diagrame spectrale — redată în fig. 1 și 2, — apare în cazul metilol-peroxidului de cumen un maxim accentuat la 3620 cm^{-1} , ca-

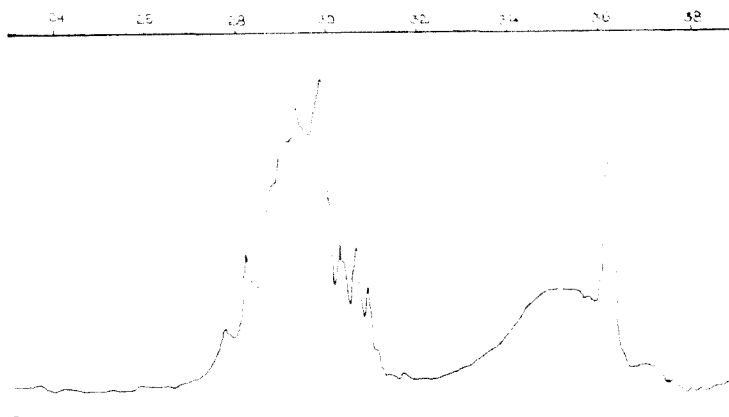


Fig. 1. Diagrama spectrală IR a metilol-peroxidului de cumen.

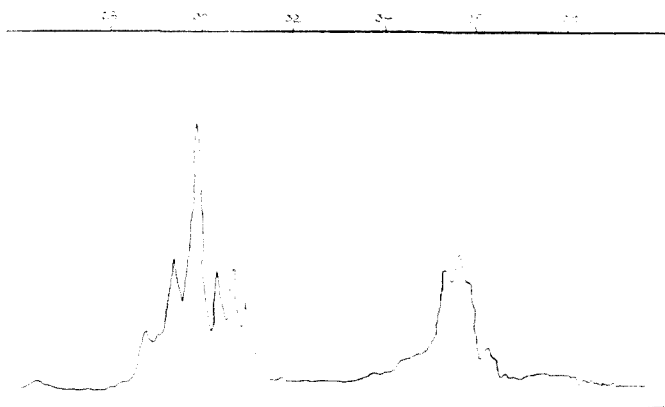


Fig. 2. Diagrama spectrală IR a hidroperoxidului de cumen.

re se atribuie existenței grupării hidroxilice libere, pe cînd în spectrul hidroperoxidului de cumen lipsește acest maxim. Existența grupării hidroxilice libere dovedește că a avut loc condensarea hidroperoxidului de cumen cu formaldehidă. Studiind oxidarea izobutanului în prezența ozonului, Clarence C. Schubert [14] a semnalat o condensare asemănătoare a hidroperoxidului de butil terțiar.

Demonstrînd condensarea hidroperoxidului de cumen cu formaldehidă și prin analogia proceselor care au loc, presupunem posibilitatea condensării hidroperoxidului de metil cu formaldehidă, ceea ce justifică scăderea în timp a concentrației de formaldehidă în produsele oxidării.

Avînd în vedere că astfel de condensări — care duc la formarea unor produse peroxidice cu structuri foarte labile — pot avea loc și în fază gazoasă, e înțeleasă cauza exploziilor care au fost semnalate în laboratoarele de cercetare și în industrie, la oxidarea metanului prin inițiere cu ozon, în cîmuri electrice de înaltă tensiune.

BIBLIOGRAFIE

1. M. M. Otto, Ann. Chim. Phys., **7**, 109 (1898).
2. K. Schmidt, F.I.A.T. 608/1946.
3. K. Asboth, F. Pat. 1.026.397, 23 october 1950; Chem. Zentr. **1955**, 2299.
4. Marco Marconi, Italia Pat. 485.052, 29 Sept, 1953; Chem. Abstr. **56**, 16829 d(1956).
5. N. A. Kleimenov, Zhur. fiz. khim. **30**, 794 (1956).
6. N. A. Kleimenov și A. M. Markevici, Doklady Akad. Nauk SSSR, **110**, 105 (1956).
7. C. C. Schubert și Robert Pease, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2044 (1956).
8. G. M. Schwab și Guido Hartmann, Z. phys. Chem. **6**, 56 (1956).
9. N. A. Kleimenov și A. B. Nalbandian, Doklady Akad. Nauk SSSR, **122**, 420 (1958).
10. A. B. Nalbandian și N. A. Kleimenov, Doklady Akad. Nauk SSSR, **124**, 119 (1959).
11. G. Denigès, J. pharm. chim., **6**, 193 (1896).
12. G. Denigès, Compt. rend. **150**, 529 (1910).
13. A. Rieche, Ber. dtsh. chem Ges., **63**, 2642 (1930).
14. C. C. Schubert și Robert Pease, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5553 (1956).

ЧАСТИЧНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПОСРЕДСТВОМ ИНИЦИИРОВАНИЯ ОЗОНОМ (II)

Взаимодействие продуктов окисления в водных растворах

(Резюме)

Авторами изучается взаимодействие в водных растворах продуктов, образующихся при окислении метана иницированным озоном. На основании полученных результатов, используя химические методы анализа для определения изменения кислотности и концентрации в формальдегиде, а также спектральный анализ в ИК области, авторы предлагают механизм реакции, из которой взаимодействием перокси муравьиной кислоты с гидроперекисью метила получается формальдегид и муравьиная кислота. При реакции формальдегида с гидроперекисью метила образуется моно-окси-диметил-перекись.

L'ONXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE PAR AMORÇAGE A L'OZONE (II)

Interaction entre les produits d'oxydation dans les solutions aqueuses

(R é s u m é)

Sur la base des résultats obtenus et en employant des méthodes chimiques d'analyse pour déterminer la variation de l'acidité et de la concentration dans le formaldéhyde ainsi que l'analyse spectrale d'absorption dans l'IR, les auteurs proposent un mécanisme de réaction d'après lequel, de l'interaction de l'acide performique et de l'hydroperoxyde de méthyle, il résulte du formaldéhyde et de l'acide formique. La réaction du formaldéhyde sur l'hydroperoxyde de méthyle aboutit à la formation de mono-oxy-diméthyl-peroxyde.

NOI CHELAȚI TETRADENTAȚI COBALȚICI CU ETILENDIIMINO-BIS-ACETILACETONĂ (II)*

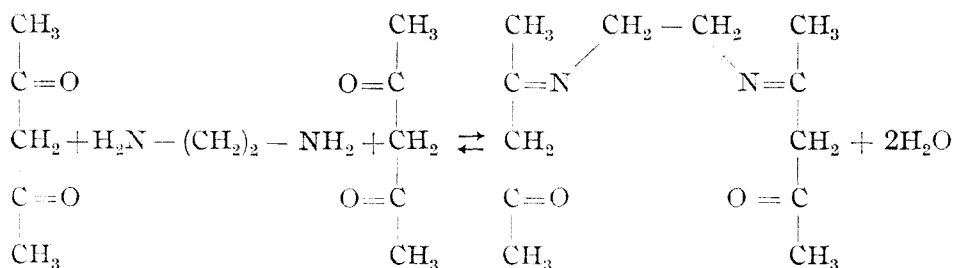
de

Acad. BALUCA RIPAN, CSABA VÁRHELYI și ANA NYESŐ

Numărul chelațiilor cobaltice cu liganzi polidentafați descriși în literatură este relativ restrâns. Se cunosc anumiți derivați cu acidul etilendiamin-tetraacetic [1], cu 1,8-disalicilidenamino, 3,6-ditio-octan [2-4], 1, 2, 3 - tri-amino-propan [5-6], tripiridil [7], etc.

Etilendiimino-bis-acetilacetona, obținută prima dată de C o m b e s [8], poate funcționa ca un ligand tetradentat în forma sa enolică.

Această bază Schiff a fost sintetizată pe baza unei reacții de condensare între două molecule de acetilacetona și o moleculă de etilendiamină.



G. T. M o r g a n și D. M. S m i t h [9, 10] au obținut, cu etilendiimino-bis-acetilacetona (prescurtat „ec”) : un neelectrolit al cobaltului bivalent : $[\text{Co ec}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Prin oxidarea acestuia din urmă în prezență de amoniac și $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$ au sintetizat și un derivat al cobaltului trivalent : $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Reluând cercetările preparative ale lui Morgan și Smith, am descris în nota precedentă un cation nou complex de acest tip : $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$.

Existența lui am pus-o în evidență prin metoda preparativă.

Continuând aceste studii în lucrarea de față am examinat proprietățile optice ale cationilor $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$. Prin obținerea a

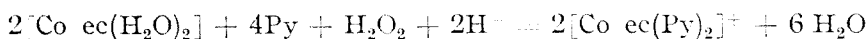
* Nota I.: R. Ripan, Cs. Várhelyi și J. Csorvásy : Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, 12, 191 (1961).

15 săruri noi ale acestora din urmă am adus și argumente noi în favoarea existenței lor.

Cationii complecși $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$ se formează conform ecuațiilor :

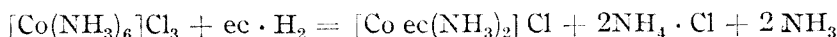


respectiv



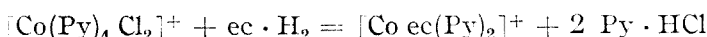
După cum se știe, combinațiile cobaltului trivalent se formează ușor din $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ sub acțiunea generatorilor de chelați, fără folosirea unor agenți oxidanți.

Aplicând această metodă am reușit să obținem $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ conform ecuației :



elaborând astfel o nouă metodă pentru sinteza combinației de mai sus.

Foarte probabil și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ se poate obține pe o cale similară pornind din $[\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ și ec :



Această sinteză va constitui subiectul unor cercetări ulterioare.

Complecșii $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]^+$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$ sînt sisteme chelatice mixte cu două cicluri hexaatomice și cu un ciclu pentaatomic :

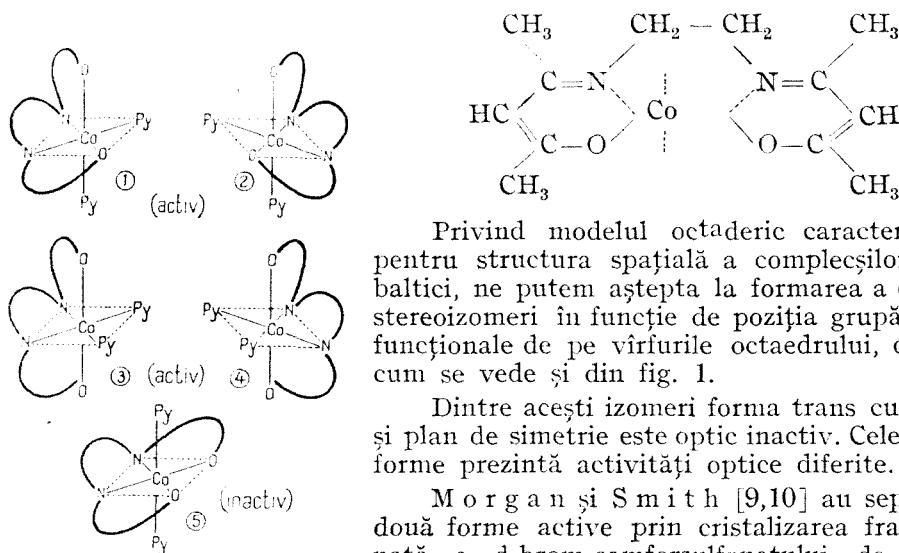


Fig. 1. Formele stereoizomere ale ionului $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$.

Privind modelul octaedric caracteristic pentru structura spațială a complecșilor cobaltici, ne putem aștepta la formarea a cinci stereoizomeri în funcție de poziția grupărilor funcționale de pe vîrfurile octaedrului, după cum se vede și din fig. 1.

Dintre acești izomeri forma trans cu axă și plan de simetrie este optic inactiv. Celelalte forme prezintă activități optice diferite.

Morgan și Smith [9,10] au separat două forme active prin cristalizarea fracționată a d-brom-camforsulfonatului de $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]$, care însă în scurt timp s-au transformat spontan în modifiția inactivă.

Încercările noastre de a dedubla în antipozii optici pe cationul $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$ cu ajutorul acidului d-brom-camfor-sulfonic și d-tartaric nu au dus la rezultate pozitive din cauza solubilității mari în apă a substanțelor cercetate. E probabil că, în acest caz, se formează numai izomerul trans-inactiv, care este forma cea mai stabilă din punct de vedere energetic.

Combinatiile de tipul $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ au o culoare galbenă-portocalie, iar derivații $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{X}$ sînt bruni cu spectre de absorpție în vizibil și UV foarte caracteristice.

Studiul spectroscopic în IR arată că acești chelați sînt combinații interorbitale cu legături Co-liganzi net covalente.

Sărurile noi descrise în lucrarea de față sînt următoarele :

$[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$, unde „X” = J, BF_4 , $1/2 \text{S}_4\text{O}_6$, $1/2 \text{S}_5\text{O}_6$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$,
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$, $1/3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$
 $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Y}$, unde „Y” = $\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, BF_4 , $\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ (picrat), $1/2$
 S_5O_6 , $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$, $1/3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Prepararea „ec”-ului, a combinațiilor $[\text{Co ec}(\text{H}_2\text{O})_2]$ și $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, am efectuat-o după datele din literatură [8 — 10], iar cea a $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$, după metoda descrisă în lucrarea noastră anterioară.

S-a preparat o soluție apoasă de $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, respectiv $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ 2—4% cucare s-au efectuat o serie de reacții de dublu schimb cu săruri simple și complexe. Combinațiile noi obținute sînt redată în cele ce urmează :

1. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ (442,2)

La 3,5 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 80 ml apă se adaugă 5 g KJ în 30 ml apă. După 2—3 ore se filtrează un precipitat cristalin și se spală de 2—3 ori cu cite 5 ml apă. Prisme alungite de culoare galbenă-portocalie.

A n a l i z ă : Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2]\text{J}$: Co 13,32, NH_3 7,70
 Găsit Co 13,08, NH_3 7,93

2. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$ (402,1)

Se obține din 3,5 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 80 ml apă și din 2,2 g NaBF_4 în 50 ml apă. Substanță aciculară de culoare galbenă-brună.

A n a l i z ă : Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2]\text{BF}_4$: Co 14,65, NH_3 8,47
 Găsit Co 14,52, NH_3 8,66

3. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]_2\text{S}_4\text{O}_6$ (854,9)

Se prepară din 3,5 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 80 ml apă și din 5,4 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ în 50 ml apă. Prisme scurte, neuniforme, de culoare galbenă-brună.

A n a l i z ă : Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2]_2\text{S}_4\text{O}_6$: Co 13,78, NH_3 7,96
 Găsit Co 13,31, NH_3 7,78

4. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]_2\text{S}_5\text{O}_6$ (886,9)

În acest caz se folosește 5,6 g $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}$ în 60 ml apă pentru reacția de dublu schimb. Substanță cristalină, strălucitoare, de culoare brună. Sub microscop: lamele foarte subțiri, neregulate, slab gălbuie.

A n a l i z ă : Calculat pentru: $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2]_2 \text{S}_5\text{O}_6$: Co 13,29, NH_3 7,68
 Găsit: Co 13,01, NH_3 7,73

5. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ (720,6)

Se dizolvă 1,0 g $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ în 100 ml etanol 70% și se adaugă 1 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 20 ml apă. După 2—3 ore se filtrează o masă microcristalină de culoare brună-galbenă.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NCS})_2]$

Găsit
Co 16,35, NH_3 4,72
Co 16,26, NH_3 4,42

6. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (633,7)

Se obține din 3,5 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 200 ml apă și din 400 ml sare Reinecke 1%. Precipită instantaneu un precipitat microcristalin de culoare galbenă-roză.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$

Găsit
 $1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 24,66, NH_3 10,75
 $1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 24,74, NH_3 10,81

7. $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (1346,4)

Se dizolvă 2,5 g $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ în 200 ml apă și se amestecă cu 1,75 g $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ în 50 ml apă. Precipită instantaneu o substanță microcristalină de culoare cenușie.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Găsit
 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,53, NH_3 8,47
 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,69, NH_3 8,75

Prepararea $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Se dizolvă 2,6 g (10 milimoli) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ și 2,5 g etilendiiminobis-acetilacetona (10 milimoli) în 50 ml apă. Soluția se ține pe o baie de apă timp de 1–2 ore. Iuteo-sarea se descompune prin degajare de amoniac. Din soluția galbenă se cristalizează substanța de mai sus cu un randament de 60–70%.

8. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (515,5)

Se dizolvă 2,4 g KNCS în 25 ml apă și se amestecă cu 2,4 g (5 milimoli) $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 25 ml apă. După 2–3 ore se filtrează precipitatul cristalin format. Agregate de cristale neuniforme de culoare brună.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Găsit
Co 11,84, S 6,21, H_2O 3,49
Co 11,43 S 6,19, H_2O 3,30

9. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{BF}_4$ (526,2)

Se obține din 1,1 g NaBF_4 (10 milimoli) în 25 ml apă și din 2,4 g $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 100 ml apă. Cristale aciculare de culoare brună-portocalie.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{BF}_4$: Co 11,19, N 10,27

Găsit
Co 10,70, N 10,00

10. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{S}_5\text{O}_6$ (1135,2)

Se obține din 3,3 g $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot 1/12 \text{H}_2\text{O}$ în 40 ml apă și din 2,4 g $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 60 ml apă. Plăci subțiri hexagonale de culoare brună.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{S}_5\text{O}_6$: Co 10,38, S 14,12

Găsit
Co 10,20, S 14,25

11. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2] \cdot \text{picrat}$ (667,5)

Se dizolvă 1,3 g acid picric în 200 ml apă și se amestecă cu 2,4 g $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 50 ml apă. Precipită în scurt timp o substanță microcristalină de culoare brună.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$: Co 8,82

Găsit
Co 8,66

12. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (820,6)

Se dizolvă 3,2 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$ (10 milimoli) în 100 ml etanol 70% și se adaugă 2,4 $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 50 ml apă. După 2 zile se filtrează o substanță cristalină formată din agregate de prisme mari de culoare brun-roșcată.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2][\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)_2]$

Găsit
Co 14,36, N 17,07
Co 14,03, N 17,26

13. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]_3[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ (844,7)

Se obține din 2,1 g $\text{H}^+[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ (5 milimoli) și din 1,2 g $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 150 ml etanol 70%. Cristale neuniforme, de culoare brună cu crăpături conhooidale.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_3[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NCS})_2]$

Co 13,96, S 7,60

Găsit

Co 13,48 S 7,71

14. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (1718,8)

Se dizolvă 2,5 g $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ în 250 ml apă și se adaugă 2,4 g $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ în 100 ml apă. Se formează în scurt timp un precipitat microcristalin de culoare galbenă-portocalie.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 18,43, S 11,19

Găsit

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ 18,94, S 11,35

15. $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (1653,3)

Se formează la fel printr-o reacție de dublu schimb din $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{Cl}$ și din $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ uat în exces. Substanță microcristalină de culoare portocalie-brună.

Analiză: Calculat pentru $[\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Co 14,25

Găsit :

Co 14,33

Studiul spectroscopic în vizibil și ultraviolet. Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Carl Zeiss-Jena, la temperatura camerei, la o concentrație de $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ în apă, la cca. 30 minute după dizolvarea probelor. În aceste condiții soluțiile studiate urmează legea lui Lambert-Beer.

S-au studiat spectrofotometric combinațiile :

$[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$. Pe curbele de absorbție reprezentate în fig. 2 s-au găsit benzi la 430 — 35, 320 — 330 și la 250 μ .

Spectrele IR ale $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$. Spectrele IR ale „ec”-lui liber, necoordinat, cât cele ale derivaților de cupru, nichel și paladiu au fost examinate de către K. Ueno și E. Martell [11, 12]. Spectrele complexilor $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ și $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$ sînt mai complicate deoarece în afară de gruparea Co-ec în structura ionilor complecși se mai găsesc și 2 molecule de amine în legătură coordinativă. Curbele lor de absorbție, reprezentate în figurile 3 și 4, le-am înregistrat cu un spectrofotometru UR—10 Carl Zeiss—Jena, folosind tehnica discului de bromură de potasiu.

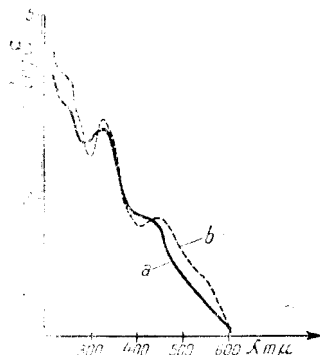


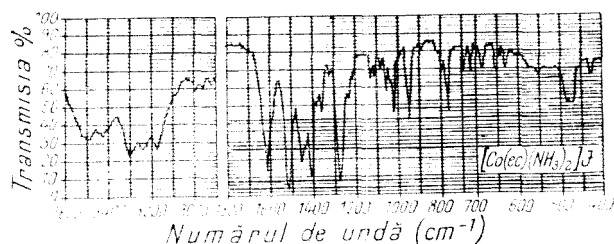
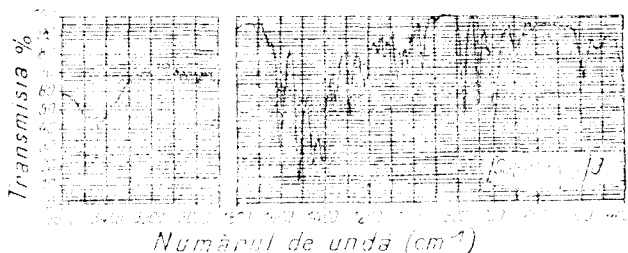
Fig. 2. Curbele de absorbție în vizibil și UV ale combinațiilor: „a” $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ și „b” $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$ (log coeficientului molar de extincție ϵ în funcție de lungimea de undă).

Tabel 1

Poziția și intensitatea benzilor de absorbție ale $[\text{Co ec}(\text{Amin})_2]\text{J}$

Formula substanței	$\lambda_1 \mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2 \mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3 \mu$	$\log \epsilon_3$
$[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$	430	2,70	320	3,74	250 i	4,06
$[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$	435	2,79	330	3,79	250 i	4,22

„i” punct de inflexiune”

Fig. 3. Spectrul de absorbție în IR al $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$.Fig. 4. Spectrul de absorbție în IR al $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$.

Poziția și intensitatea relativă a benzilor de absorbție mai importante sînt trecute în tabelul 2.

Atribuirea benzilor la diferite moduri de vibrații a fost efectuată folosind datele din literatură. Astfel în cazul $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ benzile de la 3225 , respectiv la 3300 cm^{-1} se datoresc vibrațiilor $\nu\text{N}-\text{H}$. Aceste benzi nu apar în spectrul $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$.

Baza Schiff necoordinată are o bandă la 1550 cm^{-1} , care corespunde vibrațiilor de valență $\nu\text{C}=\text{N}$. La complexii cobaltici mai sus

Tabel 2

Maximele benzilor de absorbție în IR ale $[\text{Co ec}(\text{Amin})_2]\text{J}$

Frecvența	$[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$	$[\text{Co ec}(\text{Py})_2]\text{J}$
$\nu\text{N}-\text{H}$	3235 m 3300 m	---
$\nu\text{C}=\text{N}$	1510 fi	1512 fi
δsNH_2	1515 m	---
δCH_3	1470 m	1470 m
δCH_2	1360 i	1352 m
$\nu\text{C}-\text{O}$	1125 m	1125 m

menționați aceste vibrații apar la valori mai mici, și anume la 1510 și 1512 cm^{-1} . La complexul $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$ apare o bandă dublă în această regiune datorită suprapunerii frecvențelor δNH_2 și $\nu\text{C}=\text{N}$.

■ O altă bandă a „ec”-ului care se deplasează la chelații cobaltici, este cea corespunzătoare vibrațiilor $\nu\text{C}-\text{O}$. În ligandul necoordinat grupa carbonică se prezintă sub formă enolică $=\text{C}-\text{OH}$ cu o frecvență $\nu\text{C}-\text{O}$: 1143 cm^{-1} . După K. U e n o și E. M a r t e l l la complexii analogi de cupru, paladiu și nichel $\nu\text{C}-\text{O}$ are valori de 1113 , 1118 , respectiv 1122 cm^{-1} , din cauza formării unor legături cu metale: $=\text{C}-\text{O}-\text{Me}-$.

La complexii studiați în lucrarea de față aceste frecvențe au o valoare de 1125 cm^{-1} .

Din cele spuse reiese clar, că vibrațiile $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{O}$, respectiv $\nu\text{N}-\text{H}$ ale complexilor se deplasează spre valori mai mici față de cele ale ligandilor

necoordinați. Faptul acesta arată că $[\text{Co}(\text{ec}(\text{NH}_3)_2)]^+$ și $[\text{Co} \text{ec}(\text{Py})_2]^+$ sînt complecși interorbitali cu legături Co-liganzi net covalente.

Trebuie să amintim că benzile corespunzătoare vibrațiilor δCH_3 și δCH_2 , neînsemnate din punctul de vedere al formării chelaților, se găsesc la 1470, 1360, 1352 cm^{-1} ca și la „ec”-ul necoordinat.

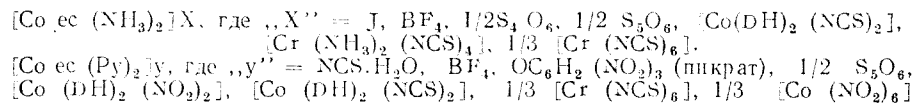
BIBLIOGRAFIE

1. H. Brintzinger, H. Thiele și U. Müller, Z. anorg. Chem. **251**, 289 (1943).
2. F. P. Dwyer și J. Lions, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2917, (1947).
3. F. P. Dwyer și J. Lions, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1545 (1950).
4. W. J. Pope și F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1926**, 2675.
5. F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1926**, 2681.
6. G. T. Morgan și F. H. Burstall, J. Chem. Soc. **1934**, 1498.
7. F. G. Mann, J. Chem. Soc. **1934**, 466.
8. A. Combes, Compt. rend. **108**, 1252 (1889).
9. G. T. Morgan și D. M. Smith, J. Chem. Chem. Soc. **125**, 1996 (1924).
10. G. T. Morgan și D. M. Smith, J. Chem. Soc. **127**, 2030 (1925).
11. K. Ueno și E. Martell, J. Phys. Chem. **59**, 998 (1955).
12. K. Ueno și E. Martell, J. Phys. Chem. **60**, 1270 (1956).

НОВЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ ХЕЛАТЫ С ЭТИЛЕНДИИМИНО-БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ (II)

(Резюме)

1. Окислением H_2O_2 смеси, составленной из $[\text{Co} \text{ec} (\text{H}_2\text{O})_2]$, NH_3 и NH_4Cl , соответственно из $[\text{Co} \text{ec} (\text{H}_2\text{O})_2]^+$, пиридина и хлоргидрата пиридина получены соединения $[\text{Co} \text{ec} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}]$ и $[\text{Co} \text{ec} (\text{Py})_2 \text{Cl}]$. Из их водных растворов получилось 15 новых комплексных солей рядом реакций двойного обмена:



(„ec” = этилендиимино-бис-ацетилацетон): $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, „DH” = радикал диметилглиокенма: $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$.

2. Найден новый способ синтеза $[\text{Co} \text{ec} (\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$. Вышеупомянутый комплекс образуется из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ при обработке этилендиимино-бис-ацетилацетоном без окислителей.

3. Спектры соединений $[\text{Co} \text{ec} (\text{NH}_3)_2] \text{J}$ и $[\text{Co} \text{ec} (\text{Py})_2] \text{J}$ сходны и имеют три полосы поглощения в видимой и УФ областях: при 430—435, 320—330 и 250 мμ.

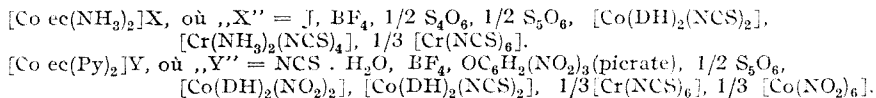
4. Смещение полос поглощения в ИК области, характерных для колебаний $\nu\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}-\text{N}$ комплексов $[\text{Co} \text{ec} (\text{NH}_3)_2] \text{J}$ и $[\text{Co} \text{ec} (\text{Py})_2] \text{J}$ по отношению к свободному, некоординированному „ec” подтверждает их ковалентный характер.

5. Авторы не смогли раздвоить в оптические антиподы катон $[\text{Co} \text{ec} (\text{Py})_2]^+$ образованием диастереомерных солей d-винной кислоты и d-бром-камфор-сульфо кислоты из-за их большой растворимости в воде. Предполагается, что образуется инактивная соль, которая самая устойчивая с энергетической точки зрения.

NOUVEAUX KÉLATES TÉTRADENTÉS COBALTIQUES
A ÉTHYLÈNEDIIMINO-BISACÉTYLACÉTONE (II)

(R é s u m é)

1. On a préparé les combinaisons : $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ et $[\text{Co ec}(\text{Py})_2] \text{Cl}$ par l'oxydation avec H_2O_2 d'un mélange formé de $[\text{Co ec}(\text{H}_2\text{O})_2]$, NH_3 et $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$, respectivement de $[\text{Co ec}(\text{H}_2\text{O})_2]$, pyridine et chlorhydrate de pyridine. Des solutions aqueuses de ces corps on a obtenu 15 nouveaux sels complexes par une série de réactions de double échange :



(,,ec'' = éthylènediimino-bis-acétylacétone : $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, ,,DH'' = le radical de la diméthylglyoxime : $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$).

2. On a trouvé une voie nouvelle pour la synthèse $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$. Le complexe mentionné plus haut est formé à partir de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ par traitement à l',,ec'' sans agents oxydants.

3. Les spectres des combinaisons $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2] \text{J}$ et $[\text{Co ec}(\text{Py})_2] \text{J}$ sont semblables, avec trois bandes d'absorption dans le visible et l'UV : à 430-435, à 320-330 et à 250 m μ .

4. Le déplacement des bandes d'absorption dans l'IR caractéristiques pour les vibrations $\nu\text{N}-\text{H}$ $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{N}$ des complexes $[\text{Co ec}(\text{NH}_3)_2] \text{J}$ et $[\text{Co ec}(\text{Py})_2] \text{J}$ en face de l',,ec'' non-coordonné, libre, confirme leur caractère covalent.

5 On n'a pas pu dédoubler en antipodes optiques le cation $[\text{Co ec}(\text{Py})_2]^+$ par la formation de sels diastéréomères à l'aide d'acide d-tartarique et de d-brome-camphre sulfonique en raison de leur grande solubilité dans l'eau. On suppose qu'il y a formation du sel inactif, lequel est le plus stable du point de vue énergétique.

STUDII TERMOGRAVIMETRICE ASUPRA UNOR REINECKAȚI AI N-BAZELOR ALIFATICE ȘI HETERO- CICLICE

de

GAVRIL BODA, CSABA VÁRHELYI și ARPAD MOSTIS

Acidul Reinecke: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ formează o serie de produși cristalini, frumos colorați, cu diferitele N-baze organice: cu aminele alifatiche și aromatice, cu bazele heterociclice și în special cu alcaloizi.

Formarea acestor produși are loc în soluțiile acidulate (cu HCl sau H_2SO_4) ale bazelor amintite, sub acțiunea sării Reinecke: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{H}_2\text{O}$, printr-o reacție de dublu schimb. O parte din ei, cu amine mai ușor accesibile, au fost sintetizați încă între anii 1890—1900 [1, 2].

Bineînțeles, de atunci numărul reineckaților de acest tip a crescut foarte mult, astfel încât astăzi, se cunosc peste 200 de săruri ale acidului Reinecke cu diferitele N-baze organice [3—10].

Reineckații mai sus menționați au o compoziție bine definită, o greutate moleculară mare și o solubilitate scăzută în condiții bine alese. Pot fi obținuți ușor și purificați, prin recristalizări repetate, din solvenți adecvați. Toate aceste proprietăți permit utilizarea lor pe scară largă, atât în cercetări organice cât și în analiza ziselor baze organice. Așadar, sînt din ce în ce mai mult utilizați pentru izolarea în starea dorită de puritate și pentru caracterizarea unor compuși organici ai azotului, în special a aceloră cu importanță farmaceutică și biologică [11—18].

Solubilitatea lor în diferiți solvenți organici și apă, la diferite temperaturi, poate să difere foarte mult. Astfel, în timp ce sărurile aminelor primare sînt ușor solubile în etanol 96% la rece, sărurile aminelor secundare se solvă mai puțin, iar acelea corespunzătoare aminelor terțiare sînt chiar foarte greu solubile în aceste condiții. Această proprietate a lor permite separarea diferitelor baze organice cu săruri ale acidului Reinecke, care după aceea pot fi descompuse ușor în vederea eliberării bazelor respective [19—24]. Totuși, solvenții cei mai buni ai acestor compuși sînt cetonele și piridina [23, 24]. Afară de aceasta, pentru separare N-bazelor se mai poate valori-

fica și proprietatea ce o au de a precipita sub formă de reineckat la pH-uri diferite și bine determinate [8, 22, 26, 27]. Reineckatii N-bazelor organice au căpătat o răspîndire foarte largă în analiza chimică. Metodele de analiză se bazează pe precipitarea sub formă de reineckat, urmată de :

a) uscarea și cîntărirea precipitatului [28—32, 41, 42].

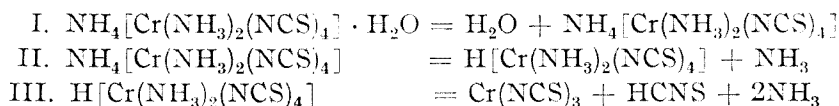
b) dizolvarea în solvenți organici (mai cu seamă în acetonă) a precipitatului și prelucrarea lui pe cale colorimetrică [27, 33—36] sau volumetrică [36—40].

Avînd în vedere marea importanță analitică a acestei clase de combinații, ne-am propus studiul termogravimetric asupra acestor compuși, care are drept scop stabilirea intervalului de temperatură în care trebuie efectuată uscarea lor cu ocazia analizelor gravimetrice. Acest studiu ne va indica totodată și domeniul de stabilitate termică al compușilor menționați, eventual și mecanismul lor de descompunere.

Referitor la stabilitatea termică a reineckaiilor N-bazelor, datele ce ne stau la dispoziție sînt foarte puține la număr.

B. F. A y c o c k [43] a determinat punctele de descompunere ale mai multor săruri de acest tip, efectuînd măsurătorile pe o baie de ulei cu o viteză de încălzire de 6°/minut.

Mai tîrziu, P. J. K r a u s z și J. K o v á c s [44] au întreprins un studiu termogravimetric asupra sării lui Reinecke și asupra cîtorva reineckaii ai N-bazelor, dînd și schema următoare pentru descompunerea sării lui Reinecke :



La temperaturi de peste 400°, printr-un proces complicat de oxidare, se formează CrO₃ ca produs intermediar de descompunere.

În lucrarea de față s-a descris sinteza și studiul termogravimetric a 25 reineckaii ai N-bazelor alifaticice și heterociclice, dintre care 8 săruri nu au fost descrise în literatură, și anume derivații următoarelor amine : dimetil-amino-etanolă, 2,—6—lutidină, 2,2', 6,6' — tetrametilpiperidină, 1,2,2' 6,6' -pentametil-piperidină, orto-oxi-chinolină, chinaldină, 2-metil-benzimidazol, 1,2,3-benzetiazol și benzilamină.

Partea experimentală. Reineckaii N-bazelor s-au preparat după următoarea metodă generală :

Se tratează 10 milimoli de amină cu 5 ml de acid clorhidric concentrat. Clorhidratul format se dizolvă în 50 ml apă la cald. Soluția astfel obținută se răcește și se amestecă cu 500 ml. NH₄ [Cr(NH₃)₂(NCS)₄] 1%. Precipitatul cristalin se filtrează după 1—2 ore, se spală de 3—4 ori cu cite 10 ml apă și se usucă la aer. (Reineckaii unor amine alifaticice precipită numai după 24 ore dintr-o soluție răcită la 0°C.)

Rezultatele analizelor chimice, greutatele moleculare calculate, randamentele sintezelor, precum și domeniile de stabilitate termică sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Tabel 1

Date asupra unor reineckații ai N-bazelor alifaticice

Nr.	Denumirea substanței	Greut. mol.	Analiză		Randa-ment la sinteză	Domeniu de stabilitate termică	
			Calculat	Găsit			
1	etilamină. HR	364,5	S	35,18	35,35	70%	20–180°C
			Cr	14,26	14,50		
2	propilamină. HR	378,5	S	33,88	33,70	52%	20–180°C
			Cr	13,73	13,96		
3	n-amylamină. HR	406,35	S	31,55	31,35	15%	20–190°C
			Cr	12,79	13,02		
4	dimetilamină. HR	364,5	S	35,18	35,84	86%	20–210°C
			Cr	14,26	14,30		
5	trietilamină. HR	420,61	S	30,49	30,30	80%	20–210°C
			Cr	12,36	12,38		
6	tripropilamină. HR	462,7	S	27,70	27,30	67%	20–210°C
			Cr	11,22	11,56		
7	benzilamină. HR	426,5	S	30,06	30,60	69%	20–220°C
			Cr	12,19	12,40		
8	dietanolamină. HR	424,5	S	30,21	30,0	15%	20–150°C
			Cr	12,25	12,30		
9	trietanolamină. HR	468,8	S	27,36	27,20	38,0%	20–170°C
			Cr	11,10	11,30		
10	dimetilamino-etanolă. HR	408,5	S	31,40	31,18	56%	20–185°C
			Cr	12,73	12,80		
11	tetrametil-amoniu. HR	393,6	S	32,59	32,40	60%	20–210°C
			Cr	13,21	13,40		

Sărurile de mai sus se cristalizează sub formă de cristale lamelare de culoare roșu-violute, uneori cu nuanțe diferite, în funcție de natura aminelor respective.

După cum se vede din tabele, randamentele variază între 10–99%. Reineckații N-bazelor alifaticice studiați în lucrare nu precipită complet din soluții apoase diluate și din această cauză determinarea lor sub această formă nu se recomandă. Reineckații bazelor heterociclice precipită în general aproape complet din soluții diluate, și din această cauză este indicată dozarea gravimetrică a acestora din urmă. Excepție fac piperidina, orto-oxi-chinolina, 2-metil-benzimidazol și 1,2,3-benzotriazol.

Termogramele reprezentate în figurile 1–3 au fost tratate cu ajutorul datelor furnizate de analiza termogravimetrică a reineckațiilor menționați. La aceste determinări creșterea temperaturii din cuptor a avut loc liniar. Viteza de încălzire a fost 10°/minut.

Măsurătorile s-au efectuat într-un domeniu de temperatură cuprins între temperatura camerei și 850°C.

După cum rezultă din analiza termogramelor din figuri, reineckații mai sus menționați uscați la aer nu au pierdere în greutate până la 150–210°C, în funcție de natura aminei legate. Cei mai instabili sînt, din punct de vedere termic, derivații dietanolaminei, trietanolaminei, dimetil-amino-etanolei, precum și ai α -, β -, și γ -picolinei.

Tabel 2

Date asupra unor reineckăți ai N-bazelor heterociclice

Nr.	Denumirea substanței	Greut. mol.	Analiză		Randa-ment la sinteză	Domeniu de stabilitate termică	
			Calculat	Găsit			
12	α -picolină. HR	412,5	S	31,08	30,62	88%	20–175°C
			Cr	12,60	12,84		
13	β -picolină. HR	412,5	S	31,08	31,15	90,3%	20–160°C
			Cr	12,60	12,84		
14	γ -picolină. HR	412,5	S	31,08	30,96	99,3%	20–180°C
			Cr	12,60	12,66		
15	2, –6, –lutidină. HR	426,6	S	30,06	30,15	90,0%	20–210°C
			Cr	12,19	12,18		
16	2, –4, –6 – collidină. HR	440,6	S	29,10	28,73	98,6%	20–200°C
			Cr	11,80	12,16		
17	piperidină. HR	404,6	S	31,70	31,55	45%	20–210°C
			Cr	12,85	13,12		
18	2,2', 6,6' – tetrametil-piperidină. HR	460,7	S	27,83	27,30	99,1%	20–210°C
			Cr	11,28	11,59		
19	1,2,2', 6,6' – pentametil-metil-piperidină. HR	474,7	S	27,02	27,36	99,0%	20–210°C
			Cr	10,95	11,06		
20	chinolină. HR	448,6	S	28,58	28,45	82,4%	20–120°C
			Cr	11,59	11,80		
21	isochinolină. HR	448,6	S	28,58	28,49	96,0%	20–215°C
			Cr	11,59	11,80		
22	orto-oxi-chinolină. HR	464,6	S	27,60	27,40	75,0%	20–180°C
			Cr	11,19	11,29		
23	chinaldină. HR	462,6	S	27,72	27,60	99,0%	20–215°C
			Cr	11,24	11,29		
24	2-metil-benzimidazol. HR	451,5	S	28,40	28,17	60%	20–220°C
			Cr	11,51	11,59		
25	1,2,3 – benztriazol. HR	438,55	S	29,25	29,10	50%	20–220°C
			Cr	11,86	11,90		

La peste 200°C are loc descompunerea treptată a reineckățiilor. Descompunerea masivă a lor se produce între 250–400°C. În acest interval de temperatură în nici un caz nu s-au observat părți orizontale bine definite pe termograme, în majoritatea cazurilor însă apar 2–3 coturi.

Excepție fac numai reineckății orto-oxi-chinolinei, 2-metil-benzimidazolului, și cel al 1, 2, 3-benztriazolului.

Apariția acestora arată că în decursul procesului de piroliză se formează produși intermediari labili. Formarea acidului Reinecke liber, prin degajare de amină conform ecuației II dată de P. J. K r a u s z și J. K o v á c s [44], nu s-a putut pune în evidență în cazurile examinate.

Valorile teoretice marcate cu „●” și poziția primului punct de inflexiune nu coincid. În majoritatea cazurilor însă, aspectul termogramelor arată formarea Cr(NCS)₃ ca produs intermediar de descompunere. Valorile teoretice marcate cu „○” și punctele de inflexiune ale curbelor coincid destul de bine. Această transformare se desfășoară între 320–350°, în funcție de natura aminelor. În cazul aminelor nevolatile, la această temperatură se observă binențeles și abateri (termogramele nr. 22–25).

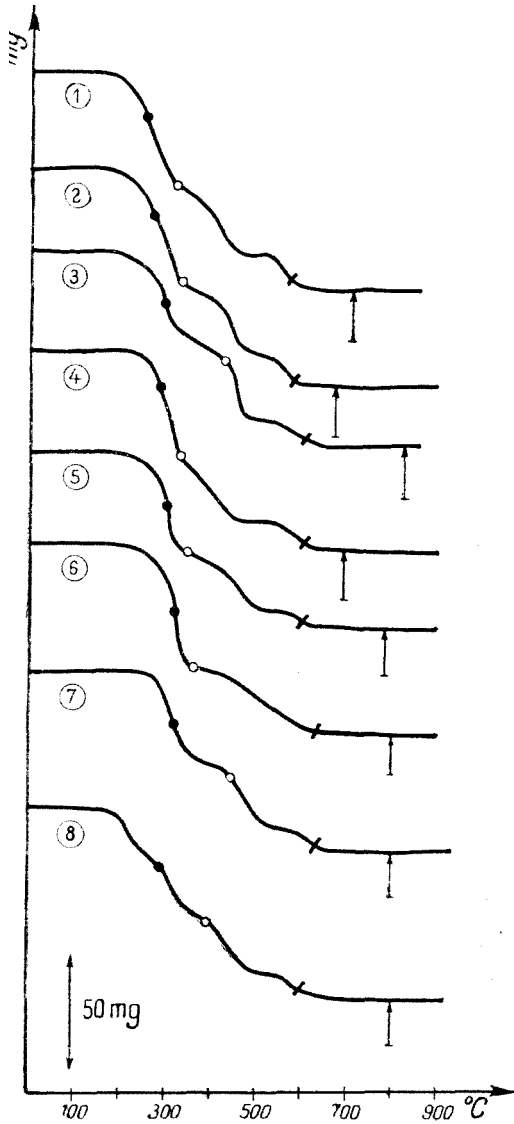


Fig. 1. Termogramele reineckatilor
N - bazelor alifatiche

- „1” etilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „2” propilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „3” n - amilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „4” dimetilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „5” trietilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „6” tripropilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „7” benzilamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „8” dietanolamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

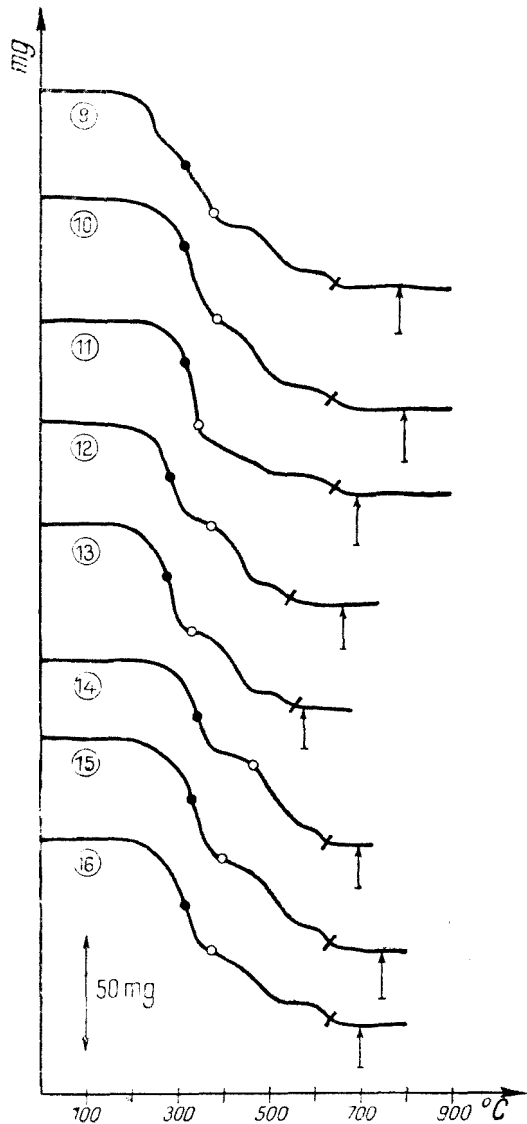


Fig. 2. Termogramele reineckatilor unor
N - baze alifatiche și heterociclice

- „9” trietanolamină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „10” dimetilamino - etanolă. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „11” tetrametilammonium. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „12” α picolină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „13” β picolină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „14” γ picolină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „15” 2,6 - lutidină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „16” 2,4,6 - collidină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

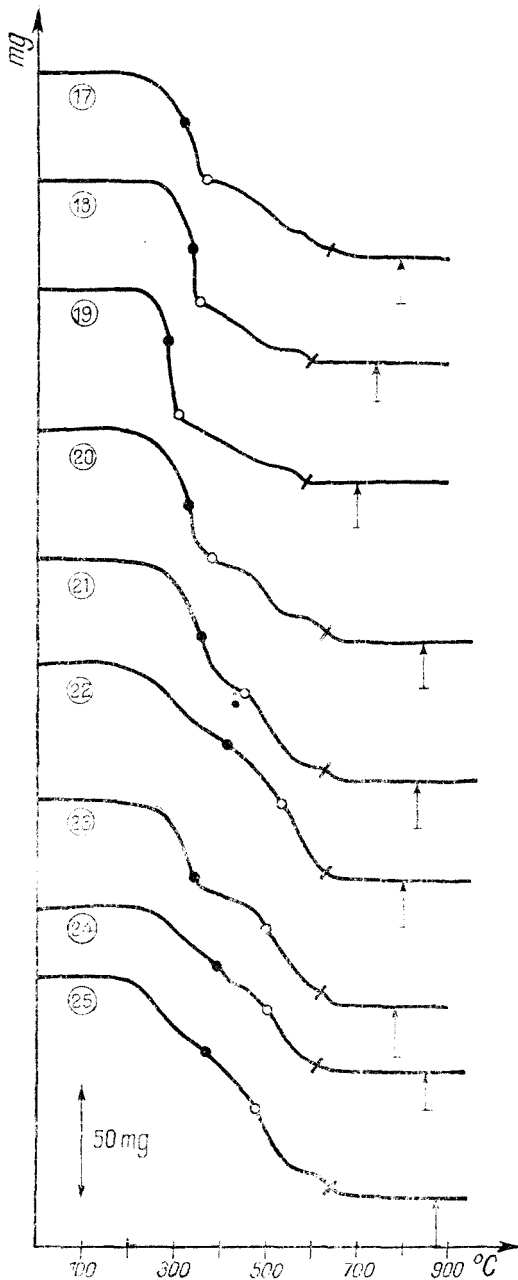


Fig. 3. Termogramele reîncecțiilor

- unor N — baze heterociclice
 „17” piperidină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „18” 2,2', 6,6' — tetrametilpiperidină.
 $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „19” 1,2,2', 6,6' — pentametilpiperidină.
 $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „20” chinoleină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „21” isochinoleină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „22” orto — oxo — chinoleină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „23” chinaldină. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „24” 2 — metil — benzimidazol.
 $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
 „25” 1,2,3 — benzotriazol. $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

- — cantitatea în mg a $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ calculat teoretic
 ○ — cantitatea în mg a $Cr(NCS)_3$ calculat teoretic
 ↑ — cantitatea în mg a CrO_3 calculat teoretic

Săgețile de la 700 — 800°C indică cantitatea în mg a Cr_2O_3 găsită experimental.

În jurul temperaturii de 480 — 520° în majoritatea termogramelor apare al treilea cot, care după Krausz și Kovács corespunde, probabil, formării anhidridei cromice CrO_3 . Valorile teoretice marcate cu semnul „/” în nici un caz nu coincid cu poziția punctelor de inflexiune. Acest fenomen arată că CrO_3 nu poate fi un produs intermediar de descompunere la termoliza reîncecțiilor N-bazelor alifatică și heterociclice.

Foarte probabil, acest cot corespunde formării unui amestec nestoechiometric de oxid și sulfat de crom.

Final, în jurul temperaturii de 650 — 750° se formează un reziduu de culoare verde, constituit din Cr_2O_3 . Cantitatea acestuia din urmă se găsește într-un raport stoechiometric față de reîncecțatul respectiv. Pe baza măsurătorilor termogravimetrice se recomandă ca la dozarea amine-

lor heterociclice sus-menționate sub formă de reineckați, uscarea precipitatelor să fie efectuată între 120—150°C.

Reineckații N-bazelor heterociclice pot fi determinați și sub formă de Cr_2O_3 , în acest caz însă factorul gravimetric este mai nefavorabil.

Autorii aduc mulțumiri tovarășului Alexandru Kövendy, cercetător la Institutul de cercetări medico-farmaceutice din Cluj, pentru a le fi pus la dispoziție unele amine heterociclice.

BIBLIOGRAFIE

1. O. T. Christensen J. prakt. Chem. (2), **45**, 213, 356 (1892).
2. O. Nordenskjöld, Z. anorg. Chem. **1**, 126 (1892).
3. H. Böhme, Liebigs Ann. Chem. **595**, 169 (1955).
4. R. Liegois, Ing. Chimiste-Bruxelles, **40**, 57 (1958).
5. Lee Kum Tatt, J. Pharm. Pharmacol, **12**, 666 (1960).
6. W. Poethke, P. Gebert și E. Müller, Pharm. Zentralhalle Dtschland, **98**, 389 (1959).
7. W. Poethke, P. Gebert și E. Müller, Pharm. Zentralhalle Dtschland, **100**, 321 (1961).
8. Lee Kum Tatt, Analyt. Chim. Acta, **24**, 397 (1961).
9. R. Coupechoux, J. Pharm. Chim, **30**, 118 (1939).
10. J. Simensner, Bull. Soc. chim. France, **5**, 294 (1958).
11. M. Terada, Z. physiol. Chem, **170**, 289 (1927).
12. L. Zeleny, și R. A. Gortner, J. biol. Chem. **90**, 427 (1931).
13. P. Duquenois și M. Faller, Bull. Soc. chim. France (5) I. 998, (1939).
14. E. Strack și H. Schwaneberg, Z. physiol. Chem, **245**, 11 (1936).
15. H. W. Dudley, Biochem. J, **27**, 157 (1933).
16. J. Kapfhammer, R. Eck, Z. physiol. Chem, **170**, 294 (1927).
17. J. Kapfhammer și H. Spörer, Z. physiol. Chem, **173**, 245 (1927).
18. L. Rosenthaler, Arch. Pharm, **265**, 319 (1927).
19. F. Hein și F. A. Seigitz, Z. anorg. Chem. **158**, 153 (1926).
20. H. Carlsohn, J. prakt. Chem, **147**, 29 (1936).
21. Lee Kum Tatt, J. Pharm. Pharmacol, **10**, 427 (1958).
22. Lee Kum Tatt și C. Farmilo, Nature, **180**, 1288 (1957).
23. H. Carlsohn și F. Rathmann, J. prakt. Chem, **147**, 29 (1936).
24. H. Carlsohn și P. Neumann, J. prakt. Chem, **147**, 38 (1936).
25. A. Danzi și L. Mamoli, Ann. Chim. Applicata, **22**, 56 (1932).
26. Lee Kum Tatt, Nature, **182**, 655 (1958).
27. L. Mase, Pharm. Acta Helv, **33**, 8 (1958).
28. Gy. Gál, Magy. Kém. Folyóirat, **61**, 74 (1955).
29. H. Schmidt Hebbel, P. Benavides, Pharm. Zentralhalle Dtschland, **79**, 526 (1938).
30. F. Hein și F.A. Segitz, Z. analyt. Chem. **72**, 119 (1926).
31. Z. Drabent și Z. Podeszevszki, Farmacia Polska, **13**, 32, 212 (1957).
32. P. Spacu și E. Antonescu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **7**, 247 (1959).
33. E. Maggiorelli, Boll. chim. farmac. **97**, 247 (1959).
34. H. Wunderlich, Pharmaz. Zentralhalle Dtschland, **96**, 68 (1957).
35. M. Karmazin, Pharm. Zentralhalle Dtschland, **95**, 10 (1956).
36. P. Spacu și E. Antonescu, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., **7**, 389 (1959).
37. R. Montequi și M. Fernandez-Santiso, Medicamenta Madrid, S, 9^o, 145, 87 (1957).
38. R. Montequi și M. Fernandez-Santido Medicamenta Madrid, **21** No. 81, 175 (1959).
39. Z. Padeszevszki, Farmacia Polska, **15**, 436 (1959).
40. H. Vogt și J. Hoemann, Pharm. Zentralhalle Dtschland, **91**, 311 (1952).
41. P. Spacu, E. Rădulescu și C. Iancu, Anal. Univ. „C. I. Parhon” București, **16**, 67 (1957).

42. P. Spacu și F. Roboiu, Anal. Univ. „С.І. Parhon” București, **14**, 81 (1957).
 43. В. Р. Ауккоек, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1351 (1951).
 44. P. J. Krausz și J. Kovács, Ann. Univ. Sci. Budapestinensis de R. Eötvös nom. Sect. Chim. **4**, 37 (1962).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕЙНЕКАТОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ N-ОСНОВАННИЙ

(Резюме)

Изучилось взаимодействие кислоты Рейнеке $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ с различными алифатическими и гетероциклическими N-основаниями в солянокислой среде. Получено 25 рейнекатов, из которых 8 солей не были описаны в литературе, а именно производные следующих аминов: диметиламино-этанол, 2—6-лутидин, 2,2',6,6'-тетраметил-пиперидин, 1, 2, 2', 6,6'-пентаметил-пиперидин, орто-оксихинолин, хи-нальдин, 2-метил-бензимидазол, 1, 2, 3-бензтриазол и бензиламин.

Для разъяснения механизма их термического разложения изучен их пиролиз термогравиметрическим методом. На их термограммах (Tg N° 1—25) на рис. 1—3 нет горизонтальных частей, а лишь слабо выраженные изгибы, что показывает в большинстве случаев образование $Cr(NCS)_3$, возможно и $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, как лабильные промежуточные продукты пиролиза. Образование $Cr(NCS)_3$ очевиднее, чем образование свободной кислоты Рейнеке. Позиция соответствующего изгиба варьирует в зависимости от природы аминов. Конечным продуктом пиролиза во всех рассматриваемых случаях является Cr_2O_3 , которая образуется в стехиометрическом отношении.

Термогравиметрическими измерениями были установлены температурные интервалы, в которых должно производиться высушивание рейнекатов при гравиметрических анализах.

ÉTUDES THERMOGRAVIMÉTRIQUES SUR DES REINECKATES DES N-BASES ALIPHATIQUES ET HÉTÉROCYCLIQUES

(Résumé)

Les auteurs ont étudié l'interaction de l'acide Reinecke : $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ avec différents N-bases aliphatiques et hétérocycliques dans un milieu d'acide chlorhydrique. Ils ont obtenu 25 reineckates, dont 8 sels n'ont pas encore été décrits dans la littérature, à savoir les dérivés des amines suivantes : diméthylamino-éthanol, 2,6-lutidine, 2,2',6,6'-tétraméthyl-pipéridine, 1,2,2',6,6'-pentaméthyl-pipéridine, ortho-oxy-quinoléine, quinaldine, 2-méthyl-benzimidazol, 1,2,3-benzotriazol et benzylamine.

Afin d'éclaircir leur mécanisme de décomposition thermique, on a étudié leur pyrolyse par voie thermogravimétrique. Sur leurs thermogrammes (Tg nr. 1—25) des fig. 1—3 il ne se trouve pas de paliers horizontaux, mais seulement des couds plus faiblement exprimés, qui montrent que dans la majorité des cas il se forme du $Cr(NCS)_3$, éventuellement aussi du $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$, comme produits intermédiaires labiles de pyrolyse.

La formation $Cr(NCS)_3$ est plus nette que celle de l'acide Reinecke libre. La position de ce coude varie en fonction de la nature des amines. Le produit final de la pyrolyse est, dans tous les cas examinés, Cr_2O_3 , qui se forme dans un rapport stœchiométrique.

Des mesures thermogravimétriques ont permis d'établir les intervalles de température dans lesquels on doit effectuer le dessèchement des reineckates lors des analyses gravimétriques.

STUDIUL FORMĂRII COMBINAȚIILOR COMPLEXE DE EUROPIU, PROMEȚIU, AMERICIU ȘI CURIU ÎN MEDIU DE ACID TARTRIC PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE

de

GHEORGHE MARCU și KRYSZYNA SAMOCHOCKA*

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică a Academiei R.P.R. Filiala Cluj,
din 11-12 decembrie 1961*

Printre numeroasele lucrări de specialitate privind cunoașterea proprietăților fizico-chimice ale elementelor transuraniene se înscriu și cele de studiere a formării combinațiilor complexe în mediu de acizi organici. Concluziile acestor cercetări aduc servicii prețioase mai ales în problemele privind separarea elementelor amintite de producții rezultați la sinteza nucleară cât și la separarea între ele. În cunoașterea acestor proprietăți, un rol major îl au informațiile cu privire la comportarea pământurilor rare cu proprietățile cele mai apropiate. De aceea am considerat necesar să abordăm studiul de față asupra americului și curiului în paralel cu studiul europiului, element cu comportări foarte asemănătoare, extinzând totodată cercetările asupra promețiului, element artificial, puțin studiat pînă în prezent.

Din datele din literatură rezultă că compușii de europiu cu acidul tartric au fost studiați pentru prima dată de către M. P. S a r k a r [1]. Acesta arată că din acțiunea acidului tartric asupra acetatului de europiu se obține compusul: $(C_4H_4O_6)_2 \cdot EuH \cdot 2H_2O$ care poate fi considerat ca un complex de forma: $[Eu(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2]H$ corespunzător cu cei de ceriu, gadoliniu, samariu, ytriu și bismut. Sarea normală $(C_4H_4O_6)_3 \cdot 5H_2O$ nu se poate obține decît plecînd de la soluții de azotat neutru de europiu și tartrat de amoniu, asemănător cu cel de ytriu.

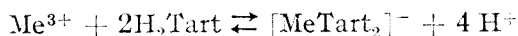
Singurele lucrări cu privire la determinarea constantelor de stabilitate a compușilor din seria pământurilor rare cu acidul tartric descrise sînt cele ale lui U. T z i n - G u a n, S i u i G u a n - S i a n și K ă s i u ă T u n b a o [2] care au stabilit prin titrare potențiomtrică în cazul $[LaTart_2]H$ că $lg\beta_2 = 4,25$, precum și lucrarea lui I r j i S t a r i [3] care prin metoda extracției găsește pentru același complex valoarea $lg\beta = 6,72$.

* Katedra Radiochemii, Uniwersytet Warszawski, Polska.

În ce privește transuranienele luate în studiu, pînă în prezent nu au fost studiați decît compușii: $[\text{AmTart}_2]^-$ și $[\text{AmTart}(\text{HTart})]^\circ$ cu ajutorul schimbătorilor de ioni [4]. Valoarea găsită pentru constanta de stabilitate în cazul compusului $[\text{AmTart}_2]^-$ este $\lg \beta_2 = 10,7$ (pentru $\mu = 1$).

Lucrarea de față își propune studierea formării compușilor de forma $[\text{MeTart}_2]^-$ în cazul Eu, Pm, Am și Cm prin intermediul metodei de electroforeză pe hîrtie.

Principiul metodei. Formarea compușilor de europiu, promețiu, americiu și curiu, de tipul: $[\text{MeTart}_2]^-$ are loc în urma reacției dintre acidul tartric și acetații metalici respectivi după ecuația generală:



unde s-a notat cu $\text{Me}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Pm^{3+} , Am^{3+} și Cm^{3+} și cu $\text{H}_2\text{Tart} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Constanta de echilibru a reacției (K') este:

$$K' = \frac{[\text{MeTart}_2]^- [\text{H}^+]^4}{[\text{Me}^{3+}] [\text{H}_2\text{Tart}]^2}$$

În cazul electroforezei pe hîrtie suma mobilităților (u) a ionilor de Me^{3+} și $[\text{MeTart}_2]^-$ este dată de relația:

$$u = \frac{u_{\text{Me}^{3+}} \cdot [\text{Me}^{3+}] + u_{[\text{MeTart}_2]^-} \cdot [[\text{MeTart}_2]^-]}{[\text{Me}^{3+}] + [[\text{MeTart}_2]^-]}$$

unde: $u_{\text{Me}^{3+}}$ — reprezintă migrarea ionilor de Me^{3+} .

$u_{[\text{MeTart}_2]^-}$ — reprezintă migrarea ionilor complecși respectivi. Aplicînd relația lui R. C o n s d e n, A. H. G o r d o n și A. P. M a r t i n [5] la sistemul studiat obținem:

$$\lg \frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u_{[\text{MeTart}_2]^-} - u} = \lg K' + 2 \lg c + 4 \text{ pH}$$

unde $c = [\text{H}_2\text{Tart}]$.

Rezultă că după determinarea valorilor mobilităților electroforetice: u , $u_{\text{Me}^{3+}}$ și $[\text{MeTart}_2]^-$ și cunoscînd concentrația agentului formator de complex, se poate calcula constanta de echilibru a reacției. În continuare se poate calcula valoarea constantelor de stabilitate ($\lg \beta_2$) a compușilor studiați, aplicînd relația:

$$\lg \beta_N = \lg K' + N_p K_{\text{HA}}$$

care ține seamă de constanta de disociere a formatorului de complex, în cazul de față, acidul tartric ($pK_{\text{HA}} = 7,32$).

Partea experimentală. Experiențele s-au efectuat cu ajutorul instalației de electroforeză descrisă într-o notă anterioară [6] în care hîrtia cromatografică s-a suspendat orizontal între două plăci de sticlă. S-a lucrat în mediu de acid tartric $\sim 0,046$ M în domeniul de $\text{pH} = 2,20 - 9,60$ reglat cu KOH la o forță ionică $\mu = 0,1$ (NaCl) pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 4. La centrul benzii cromatografice de dimensiuni 2×34 cm s-a depus cu o micropipetă acetat de Eu^{132} , Pm^{147} , Am^{241} sau Cm^{246} . Durata unei experiențe a fost de 30 minute la o diferență de potențial de ~ 925 V și ~ 2 mA. Deplasarea compușilor formați s-a urmărit radiometric cu detectori de radiații corespunzători din 3 în 3 mm care s-a corectat față

de poziția glucozei ce s-a depus alături de preparatul activ pe banda cromatografică. Folosind relația lui H. G. Kunkel și A. Tiselius [7] s-a calculat suma mobilităților electroforetice (u) a ionilor marcați în funcție de variația pH-ului. Rezultatele experimentale sint trecute în tabelele I și II.

Tabel I

Migrarea și suma mobilităților electroforetice în acid tartric $\sim 0,04$ M a Eu^{152} și Pm^{147} în funcție de pH la ~ 925 V

Nr. crt.	pH	Migrarea ionilor marcați (d), cm		Suma mobilităților electroforetice, $u \cdot 10^{-4}$, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
		Eu^{152}	Pm^{147}	Eu^{152}	Pm^{147}
1	1,50	-2,9	-2,9	-1,35	-1,35
2	2,00	-2,4	-2,4	-1,13	-1,13
3	2,20	-2,0	-1,1	-0,94	-0,52
4	2,80	-0,7	-0,9	-0,33	-0,33
5	3,20	0,0	+0,5	0,0	+0,23
6	3,90	+2,1	+2,4	+0,99	+1,13
7	4,30	+2,4	+3,3	+1,13	+1,55
8	4,70	+2,3	+3,3	+1,09	+1,55
9	5,00	+2,2	+3,7	+1,04	+1,75
10	5,60	+2,4	+3,6	+1,18	+1,70
11	5,70	+2,3	+3,5	+1,09	+1,65
12	6,50	+2,4	+3,7	+1,13	+1,75
13	7,00	+2,4	+3,9	+1,13	+1,84
14	9,60	+2,5	+3,8	+1,18	+1,80

Tabel II

Migrarea și suma mobilităților electroforetice în acid tartric $\sim 0,00$ M a Am^{241} și Cm^{246} în funcție de pH la ~ 925 V

Nr. crt.	pH	Migrarea ionilor marcați (d), cm		Suma mobilităților electroforetice, $u \cdot 10^{-4}$, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
		Am^{241}	Cm^{246}	Am^{241}	Cm^{246}
1	1,50	-0,2	-0,8	-0,10	-0,25
2	2,00	+0,9	+0,5	+0,43	+0,24
3	2,20	+1,1	+1,1	+0,53	+0,53
4	2,80	+1,90	+1,80	+0,92	+0,87
5	3,20	+2,6	+3,0	+1,26	+1,45
6	3,90	+3,5	+4,0	+1,70	+1,94
7	4,30	+3,4	+4,3	+1,65	+2,08
8	4,70	+3,5	+4,2	+1,70	+2,04
9	5,00	+3,8	+4,5	+1,84	+2,18
10	5,60	+4,0	+4,4	+1,94	+2,13
11	5,70	+4,3	+4,3	+2,08	+2,08
12	6,50	+3,8	+4,5	+1,84	+2,18
13	7,00	+4,0	+4,5	+1,94	+2,18
14	9,60	+4,4	+4,5	+2,13	+2,18

Interpretarea rezultatelor. Reprezentînd grafic suma mobilităților electroforetice (u) în funcție de pH pentru elementele studiate, se obțin curbe caracteristice formării compușilor complecși (fig. 1—4). Din analiza acestor

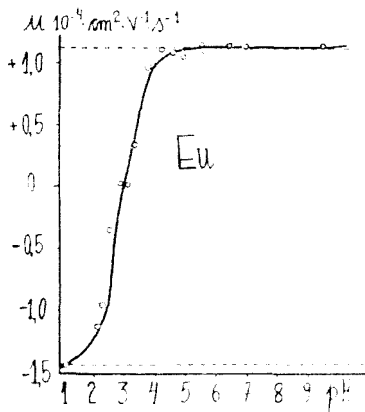


Fig. 1. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) a europiului în funcție de pH în mediu de acid tartric.

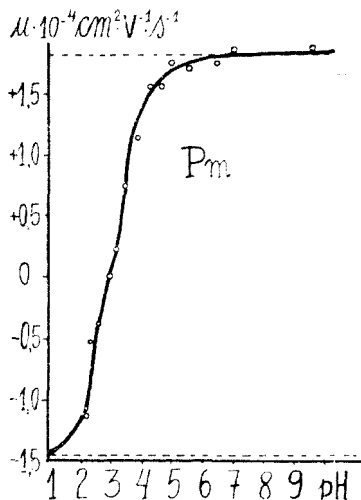


Fig. 2. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) a prometiului în funcție de pH în mediu de acid tartric.

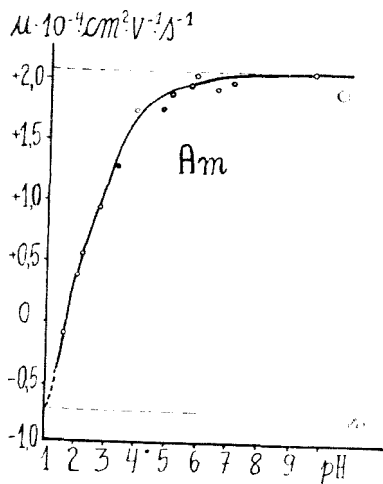


Fig. 3. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) a americiului în funcție de pH în mediu de acid tartric.

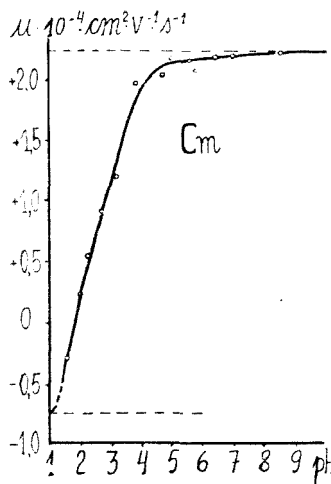


Fig. 4. Variația sumei mobilităților electroforetice (u) a curiului în funcție de pH în mediu de acid tartric.

tora se constată că dacă la valori de pH foarte scăzute, ionii de Eu^{3+} , Pm^{3+} , Am^{3+} și Cm^{3+} migrează la catod, pe măsura ridicării pH-ului această migrație scade. De la $\text{pH} \geq 3$ aceștia încep să migreze în sens opus, spre anod,

ca urmare a formării de ioni complecși cu încărcare negativă de tipul: $[\text{MeTart}_2]^-$. În cazul europiului și americiului aceste combinații sînt bine cunoscute și au fost descrise în literatura de specialitate. Comportarea foarte asemănătoare a promețiului cu a europiului și a curiului cu a americiului, ne îndreptățește să credem că în mediu de acid tartric, și ei formează compuși de tipul $[\text{PmTart}_2]^-$ și $[\text{CmTart}_2]^-$ dovadă a migrării lînspre catod pentru valori de $\text{pH} \geq 3$.

Extrapolînd la ordonată extremele curbele lor s-au determinat valorile mobilităților electroforetice ale ionilor metalici și complecși respectivi, care se găsesc descrise în tabelul III. Rezentînd grafic (fig. 5) dependența $\lg \frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u_{[\text{MeTart}_2]^-} - u}$ în funcție de pH (tabel IV) s-a stabilit valoarea pH -ului care corespunde pentru cazul în care logaritmul raportului de mai sus are valoarea zero. Pe baza ecuațiilor amintite s-au calculat constantele de stabilitate ale compușilor de europiu, promețiu, americiu și curiu cu acidul tartric. Din tabel V se constată că în cazul europiului $\lg \beta = 6,21$. Valorile găsite pentru promețiu,

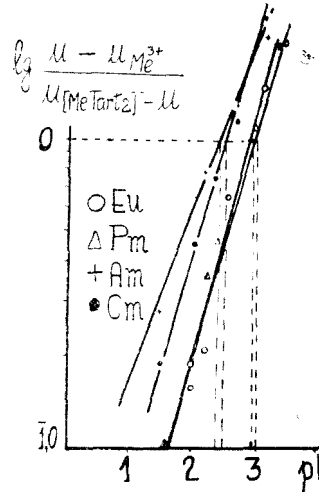


Fig. 5. Variația $\lg \frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u_{[\text{MeTart}_2]^-} - u}$ în funcție de pH la Eu, Pm, Am și Cm.

Tabel III

Valorile mobilităților electroforetice obținute grafic

Nr. crt.	Ionul	$u \cdot 10^{-4}, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	Eu^{3+}	-1,40
2	Pm^{3+}	-1,40
3	Am^{3+}	-0,75
4	Cm^{3+}	-0,75
5	$[\text{EuTart}_2]^-$	+1,20
6	$[\text{PmTart}_2]^-$	+1,80
7	$[\text{AmTart}_2]^-$	+2,15
8	$[\text{CmTart}_2]^-$	+2,25

Tabel IV

Valorile raportului $\frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u_{[\text{MeTart}_2]^-} - u}$ în funcție de pH

Nr. crt.	pH	$\frac{u - u_{\text{Me}^{3+}}}{u_{[\text{MeTart}_2]^-} - u}$			
		Eu	Pm	Am	Cm
1	1,5	0,01	0,01	0,28	0,25
2	2,0	0,11	0,11	0,68	0,44
3	2,2	0,21	0,37	0,79	0,73
4	2,8	0,67	0,47	1,35	1,17
5	3,2	1,16	1,03	2,25	2,50

Tabel V

Valorile constantelor de stabilitate și nestabilitate

Compușul studiat	Constanta de stabilitate		Constanta de nestabilitate
	$\lg \beta_2$	β_2	
$[\text{EuTart}_2]^-$	6,21	$6,16 \cdot 10^7$	$1,62 \cdot 10^{-8}$
$[\text{PmTart}_2]^-$	5,81	$1,54 \cdot 10^6$	$6,49 \cdot 10^{-7}$
$[\text{AmTart}_2]^-$	7,80	$1,58 \cdot 10^8$	$6,32 \cdot 10^{-9}$
$[\text{CmTart}_2]^-$	7,40	$3,98 \cdot 10^8$	$2,51 \cdot 10^{-9}$

așa cum era de așteptat, sînt foarte apropiate și anume $\lg \beta_2 = 5,81$. Aceste valori se apropie foarte mult de cele stabilite în literatură [2, 3] prin alte metode în cazul lantanului, element înrudit. Pentru americiu, constanta de stabilitate $\lg \beta_2 = 7,80$ are valoare mai mare, fapt ce pledează pentru posibilitatea separării lui de pămînturile rare pe această cale. Curiul se comportă asemănător, constanta lui de stabilitate $\lg \beta_2 = 7,40$ fiind foarte apropiată de a americiului. Totodată din comportarea promețiului foarte asemănătoare cu a europiului, și a curiului cu a americiului, s-au adus dovezi despre existența în soluție a compușilor de tipul: $[\text{PmTart}_2]^-$ și $[\text{CmTart}_2]^-$.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Institutului Unificat de Cercetări Nucleare de la Dubna (U.R.S.S.)

Concluzii.

1. S-a studiat pentru prima dată formarea compușilor de europiu, promețiu, americiu și curiu lucrînd cu Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} și Cm^{246} în mediu de acid tartric $\sim 0,04$ M prin electroforeză pe hîrtie. Cu această ocazie s-au calculat constantele de stabilitate ale compușilor de: $[\text{EuTart}_2]^-$; $[\text{PmTart}_2]^-$; $[\text{AmTart}_2]^-$ și $[\text{CmTart}_2]^-$ ale căror valori sînt: $\lg \beta_{2(\text{Eu})} = 6,21$; $\lg \beta_{2(\text{Pm})} = 5,81$; $\lg \beta_{2(\text{Am})} = 7,80$ și $\lg \beta_{2(\text{Cm})} = 7,40$.

2. S-au calculat mobilitățile electroforetice ale ionilor de Eu, Pm, Am și Cm în mediu de acid tartric $\sim 0,4$ M la diferite valori de pH.

3. Comportarea promețiului foarte asemănătoare cu a europiului precum și a curiului cu a americiului, ne-a determinat să presupunem existența în soluție a ionilor de forma: $[\text{PmTart}_2]^-$ și $[\text{CmTart}_2]^-$.

4. Totodată s-au calculat și constantele de nestabilitate a compușilor studiați și s-au stabilit valorile: $K_{\text{Eu}} = 1,62 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{Pm}} = 6,49 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{Am}} = 6,32 \cdot 10^{-9}$ și $K_{\text{Cm}} = 2,51 \cdot 10^{-9}$.

BIBLIOGRAFIE

1. M. P. B. Sarkar, Bull. Soc. chim. France, [4] **42**, 185 (1927).
2. U. Tzin-Guan, Siui Guan-Sian, Kăsiă Tumbao, Ref. Zhur. Khim. nr. 10, 330, 26046 (1960).
3. I. Stari, *Teză de doctorat*, Moskovskii gosudarstvennii Universitet im. M. V. Lomonosova, 1964.

4. A. I. Moskvicin, G. V. Holturiu, A. D. Ghelmu, Radiokhimiya, **4**, f. 2, p. 162 (1962).
5. R. Conden, A. H. Gordon, A. P. Martin, Biochem J., **40**, 33 (1946).
6. Gh. Marcu Analele Universității București, Seria științelor naturii, chimie (sub tipar) (1984)
7. H. G. Kunkel, A. Tiselius, J. Gen. Physiol. **35** 89 (1951).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ, ПРОМЕТИЯ, АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ В СРЕДЕ ВИННОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

(Резюме)

Авторы изучили образование соединений европия, прометия, амерция и кюрия, работая с Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} и Cm^{246} в среде винной кислоты $\sim 0,041$ М методом электрофореза на бумаге. После установления электрофоретических подвижностей этих соединений при различных значениях pH, при разности потенциалов ~ 925 в, определены константы устойчивости следующих соединений; $[\text{EuTart}_2]^-$; $[\text{PmTart}_2]^-$; $[\text{AmTart}_2]^-$ и $[\text{CmTart}_2]^-$. Их значения следующие: $\lg \beta_{2(\text{Eu})} = 6,21$ $\lg \beta_{2(\text{Pm})} = 5,81$; $\lg \beta_{2(\text{Am})} = 7,80$ $\lg \beta_{2(\text{Cm})} = 7,40$.

Из поведения прометия, очень сходного с поведением европия, а также из поведения кюрия, сходного с поведением амерция, предположилось присутствие в растворе ионов вида: $[\text{PmTart}_2]^-$ и $[\text{CmTart}_2]^-$. Одновременно были вычислены и константы устойчивости, значения которых следующие:

$$K_{\text{Eu}} = 1,62 \cdot 10^{-8}; K_{\text{Pm}} = 6,49 \cdot 10^{-7}; K_{\text{Am}} = 6,32 \cdot 10^{-9} \text{ и } K_{\text{Cm}} = 2,51 \cdot 10^{-9}.$$

ÉTUDE DE LA FORMATION DES COMBINAISONS COMPLEXES D'EUROPIUM, DE PROMÉTHIUM, D'AMÉRICIUM ET DE CURIUM, DANS UN MILIEU D'ACIDE TARTRIQUE, PAR L'ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER

(Résumé)

Les auteurs ont fait porter leur recherche sur Eu^{152} , Pm^{147} , Am^{241} et Cm^{246} dans un milieu d'acide tartrique $\sim 0,041$ M par électrophorèse sur papier. Après avoir établi les mobilités électrophorétiques des composés pour différentes valeurs de pH à la différence de potentiel ~ 925 V, ils ont déterminé les constantes de stabilité pour les composés: $[\text{EuTart}_2]^-$; $[\text{PmTart}_2]^-$; $[\text{AmTart}_2]^-$ et $[\text{CmTart}_2]^-$. Les valeurs de ces constantes sont: $\lg \beta_{2(\text{Eu})} = 6,21$; $\lg \beta_{2(\text{Pm})} = 5,81$; $\lg \beta_{2(\text{Am})} = 7,80$ et $\lg \beta_{2(\text{Cm})} = 7,40$.

Le comportement respectif du prométhium et du curium, très semblable respectivement à celui de l'europium et de l'américium, fait supposer l'existence, dans la solution, des ions de la forme: $[\text{PmTart}_2]^-$ et $[\text{CmTart}_2]^-$. En même temps on a calculé les constantes de non-stabilité, dont les valeurs sont: $K_{\text{Eu}} = 1,62 \cdot 10^{-8}$; $K_{\text{Pm}} = 6,49 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{Am}} = 6,32 \cdot 10^{-9}$ et $K_{\text{Cm}} = 2,51 \cdot 10^{-9}$.

ASUPRA α -N-DIACILAMINO-IMIDAȚILOR ȘI — AMIDINELOR (V)*
Obținerea 2-aminometil-benzimidazolului și a 2-aminometil-4-hidroxi-6-
metilpirimidinei

de

EUGEN VARGHA și ILEANA BALÁZS

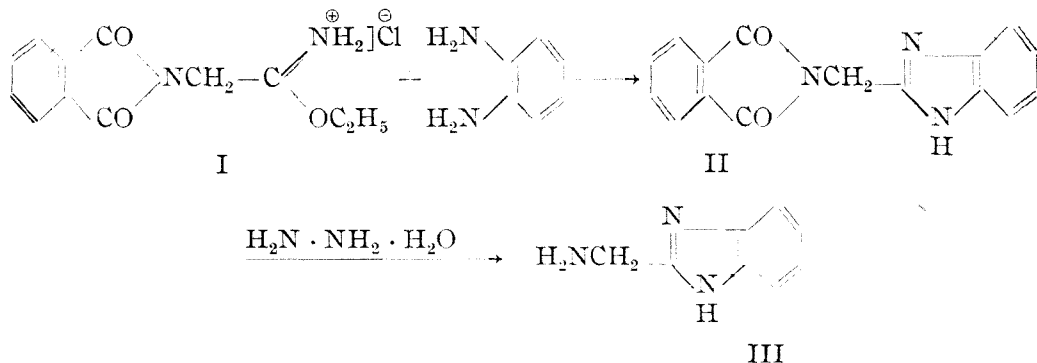
Imidații și amidinele deschid largi posibilități de a fi folosiți ca substanțe de plecare în sinteza unor serii de combinații heterociclice azotate [1,2]. În literatura recentă au apărut și câteva comunicări asupra transformării imidaților din seria α -amino-acizilor în 2-[α -amino-alchil]-4, 5-dihidroimidazoli [3] respectiv în 2-[α -amino-alchil]-benzimidazoli [4]. Imidații unor N-tosil- și N-carbobenzoxiaminoacizi au fost transformați cu hidrazină în dihidrotetrazine simetrice substituie, respectiv în 1.2.4-triazoli [5].

Continuând cercetările noastre asupra reacției ftalimido-acetimidaților [7], am studiat reacțiile lor cu etilendiamina și orto-fenilendiamina. S-a constatat că reacția etil ftalimido-acetimidatului (I) cu etilendiamina, care are o bazicitate accentuată, este mai complexă. În acest caz — ca în general în reacția aminelor alifactice cu ftalimido-acetimidații [8] — are loc și deschiderea ciclului ftalimidic. Se formează un produs cu caracter bazic, neunitar și foarte higroscopic atât sub formă de bază liberă, cât și sub formă de clorhidrat și icrat, fapt care îngreunează izolarea și identificarea lui.

Orto-fenilendiamina reacționează cu ușurință cu clorhidratul ftalimido-acetimidatului (I) chiar la temperatura ambientă, într-o soluție eterică și cu un randament de peste 90%, formând 2-[ftalimido-metil]-benzimidazol (II). Această substanță a mai fost obținută în 1963 de N. V i n o t [12] pe o altă cale, pornind de la ftalimido-acetaldehidă și orto-fenilendiamină. Punctul de topire a produsului II dat de V i n o t este cu 40°

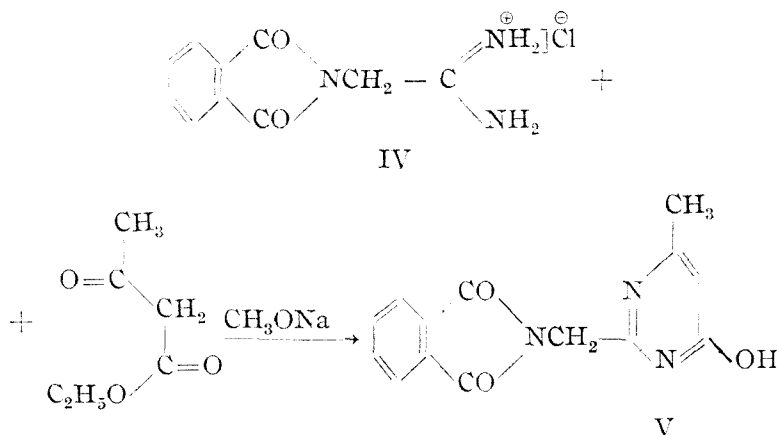
* Nota IV, vezi citatul [8].

mai scăzut decât cel obținut de noi. Gruparea ftalil poate fi scindată după metodele obișnuite [13], obținându-se 2-aminometil-benzimidazolul (III), care s-a identificat sub formă de clorhidrat (III *a*) și de picrat (III *b*).



Pentru formarea ciclului pirimidinic drept component nucleofilic s-a folosit o serie de amidine. În legătură cu aplicabilitatea amidinelor din seria α -amino-acizilor s-a publicat pînă acum o singură lucrare. Prin transformarea N-carbobenzoxi-aminoacetamidinei cu esterul acetil-acetic într-o soluție apoasă alcalică, M. M e n g e l b e r g [6] a obținut 2-[carbobenzoxi-aminometil]-4-hidroxi-6-metil-pirimidina.

Prin analogie am studiat reacția de condensare a ftalimido-acetamidinei (IV) cu combinații 1,3-dicarbonilice. Datorită sensibilității ciclului ftalimidic față de reacțanții bazici în soluții apoase — fapt care complică mersul reacției —, noi am lucrat după o metodă modificată de sinteză pirimidinică a lui A. M a g g i o l o și colaboratorii [11]. Pornind de la clorhidratul ftalimido-acetamidinei (IV) și esterul acetil-acetic, folosind drept agent de condensare metilatul de sodiu în metanol absolut, am obținut, cu un randament de peste 60%, 2-[ftalimido-metil]-4-hidroxi-6-metil-pirimidina (V).



Spectrul în IR confirmă structura așteptată pentru produsul V. Maximele de absorbție pentru carbonilii imidici apar la 1770 și 1720 cm^{-1} , iar pentru legătura $\text{C}=\text{N}$ la 1680 cm^{-1} .

Grupa ftalil se poate scinda și în acest caz cu hidrat de hidrazină, obținându-se 2-aminometil-4-hidroxi-6-metil-pirimidină, izolată și identificată sub formă de bromhidrat și de clorhidrat (VIa și VIb).

Asupra rezultatelor noastre, privind condensarea ftalimido-acetamidinei cu alți derivați dicarbonilici vom reveni într-o comunicare viitoare.

Partea experimentală.

2-Aminometil-benzimidazolul (III).

a) 2-[Ftalimido-metil]-benzimidazolul (II). Se agită la temperatura camerei un amestec de 4 g (15 milimoli) clorhidrat de etil ftalimido-acetimidat (I) și 1,62 g (15 milimoli) o-fenilendiamină în 30 ml eter anhidru. Se păstrează amestecul de reacție la această temperatură 24 ore, agitându-se din când în când. Se filtrează cristalele, spălându-se cu apă și etanol rece. Randament 4,0 g (96%). După recristalizare din mult etanol se obțin cristale prismatice cu p. t. 225–226°C. P. t. dat în literatură [12] : 186–187°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (277,3)	Calculat	C 69,30	H 4,00	N 15,15
	Găsit	C 69,70	H 4,08	N 15,13

b) Diclorhidratul 2-aminometil-benzimidazolului (IIIa). Se încălzește, pe baie de apă, un amestec de 2 g II, 1,8 ml hidrat de hidrazină 50% și 30 ml etanol. După câteva minute ftalil-derivatul intră în soluție, iar apoi se precipită ftalilhidrazida. După o încălzire de 45 minute se concentrează amestecul de reacție în vid până la sec. Se tratează reziduul solid cu 30 ml HCl 2 normal și se încălzește 2–3 minute. După răcirea amestecului se filtrează ftalilhidrazida nesolvită, iar soluția acidă se evaporă din nou în vid până la sec. Reziduul se recristalizează din etanol-apă.

Randament 1 g (64%). P. t. 267°C; în literatură se dă pentru diclorhidratul IIIa p. t. 267–268°C [4,9].

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (238.1) Calculat N 17, 65. Găsit N 17,48.

Prin uscare în vid (18 Torr) la 100° se poate elimina apa de cristalizare.

c) Dipicratul 2-aminometil-benzimidazolului (IIIb). S-a obținut din diclorhidratul IIIa cu o soluție apoasă de acid picric cu un randament aproape cantitativ.

P. t. 224–225°C (cu descompunere). În literatură se dă pentru dipicratul IIIb p. t. 226° [4].

2-Aminometil-4-hidroxi-6-metil-pirimidina (VI).

a) 2-Ftalimido-metil]-4-hidroxi-6-metil-pirimidina (V). Se adaugă prin răcire cu gheață la un amestec de 2,4 g (0,01 mol) clorhidrat de ftalimido-acetamidină (IV) cu un p. t. 253–254°C [10] și 1,3 g (0,01 mol) ester acetic în 3 ml metanol absolut o soluție de 2,2 g (0,04 mol) metilat de sodiu (1,28 g metanol + 0,92 g sodiu metalic) în 10 ml metanol absolut. După o ședere de 12 ore la temperatura camerei, se încălzește amestecul de reacție la 80° o oră. Se evaporă metanolul la presiune scăzută. Se dizolvă reziduul solid în 10 ml apă caldă, limpezindu-se soluția cu cărbune animal. Se tratează soluția filtrată cu acid acetic glacial până la pH 5. După o ședere de 24 ore se filtrează precipitatul.

Randamentul 1,8 (67%). P. t. 273,5–274° (din etanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (269,3)	Calculat	C 62,44	H 4,12	N 15,60
	Găsit	C 62,40	H 4,43	N 15,78

b) Bromhidratul 2-aminometil-4-hidroxi-6-metil-pirimidinei (VIa). Se fierbe un amestec de 2,7 g V și 10 ml hidrat de hidrazină 50% în 100 ml etanol timp de o oră. Se concentrează amestecul de reacție în vid până la sec (reziduul A). Se tratează 1/2 parte a reziduului A cu 60 ml acid bromhidric 2 normal, fierbind soluția 5 minute. Se filtrează ftalilhidrazida nesolvită, iar soluția acidă se evaporă în vid până la sec. Se dizolvă reziduul în apă fierbinte, iar soluția se limpezește cu cărbune și se precipită bromhidratul IVa cu acetonă.

Randament 0,6 g; p. t. 273,5–274°C. În literatură se dă pentru bromhidratul VIa 265–266°C [6].

$C_6H_9N_3O \cdot HBr$ (220,1). Calculat N 19,09. Găsit N 19, 18

c) *Clorhidratul 2-aminometil-4-hidroxi-6-metil-pirimidinei (VIb)* l-am obținut din reziduul A obținut mai sus, tratind 1/2 parte din acesta cu acid clorhidric 2 normal și procedind la fel ca și la obținerea bromhidratului VIa.

Randament 0,9 g. P. t. 273–274°C (din apă și acetună).

$C_6H_9N_3O \cdot HCl$ (175,6). Calculat N 23,93. Găsit N 23,79.

BIBLIOGRAFIE

1. R. L. Shriner și F. W. Neumann, Chem. Reviews, **35**, 351 (1944).
2. R. Roger și D. Neilson, Chem. Reviews, **61**, 179 (1961).
3. M. Mengelberg, Chem. Ber. **91**, 1961 (1958).
4. M. Mengelberg, Chem. Ber. **92**, 977 (1959).
5. P. Westermann, Chem. Ber. **97**, 523 (1964), P. Westermann, H. Paul și G. Hilgetag, Chem. Ber. **97**, 528 (1964).
6. M. Mengelberg, Chem. Ber. **93**, 2230 (1960).
7. E. Vargha, A. Balog și I. Balázs, „Stud. Univ. Babeș-Bolyai”, Chem. fasc., 2, 153 (1959).
8. E. Vargha, I. Balázs și E. Hamburg, „Stud. Univ. Babeș-Bolyai”, Chem. **8** fasc. 1, 321 (1963).
9. G. K. Hughes și F. Lions, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales, **71**, 209 (1938).
10. E. Vargha, I. Balázs și A. Balog, „Stud. Univ. Babeș-Bolyai”, Chem. **8**, fasc. 1, 312 (1963).
11. A. Maggiolo, A. P. Phillips și G. H. Hitchings, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 106 (1961).
12. N. Vinot, Compt. rend. **256**, 699 (1963).
13. A. A. Goldberg și W. Kelly, J. Chem. Soc. **1947**, 1369.

О α -N-ДИАЦИЛАМИНО-ИМИДАТАХ И-АМИДИНАХ (V)

Получение 2-аминометилбензимидазола и 2-аминометил-4-гидрокси-6-метилпиримидина

(Резюме)

Продолжая исследования реакции фталимидо-ацетимидатов [7], авторы изучили их применимость в синтезе некоторых гетероциклических соединений.

1. Вследствие реакции орто-фенилендиамина с хлоргидратом этил-фталимидо-ацетимидата (I) в эфирном растворе, при комнатной температуре, получен 2-[фталимидометил]-бензимидазол (II). При расщеплении фталил группировки гидратом гидразина получен 2-аминометил-бензимидазол (III), который был идентифицирован в виде хлоргидрата (IIIa) и пикрата (IIIb).

2. Хлоргидрат фталимидо-ацетамидина (IV) можно превратить с помощью 1,3-дихлоркарбонильных соединений по известным методам в пиридиновые производные. Таким образом, при реакции (IV) с ацетилуксусным эфиром под действием метилата натрия получен 2-фталимидометил-4-гидрокси-6-метилпиримидин (V). Структура продукта V подтверждена и спектром в ИК области. Расщепление фталил группировки с помощью гидрата гидразина приводит к 2-аминометил-4-гидрокси-6-метилпиримидину, изолируя его в виде бромгидрата (VIa) и хлоргидрата (VIb).

SUR LES α -N-DIACYLAMINO-IMIDATES ET -AMIDINES (V)

*Obtention du 2-aminométhyl-benzimidazol et de la
2-amino-méthyl-4-hydroxy-6-méthylpyrimidine*

(R é s u m é)

Poursuivant leurs recherches sur la réaction des phtalimidoacétimides [7], les auteurs ont étudié leur applicabilité dans la synthèse de combinaisons hétérocycliques.

1. A la suite de la réaction de l'*ortho*-phénylènediamine avec le chlorhydrate d'éthyle phtalimido-acétimide (I) dans une solution étherique, à la température ambiante, on a obtenu le 2-[phtalimido-méthyl]-benzimidazol (II). Par scission du groupement phtalyle avec hydrate d'hydrazine, on a obtenu le 2-aminométhyl-benzimidazol (III), identifié sous forme de chlorhydrate (IIIa) et de picrate (IIIb).

2. Le chlorhydrate de la phtalimido-acétamide (IV) peut être transformé par des combinaisons 1,3-dicarbonyliques, suivant les méthodes connues, en dérivés pyrimidiniques. Ainsi, par la réaction (IV) avec l'ester acétyl-acétique sous l'action du méthylate de sodium, on a obtenu de la 2-[phtalimido-méthyl]-4-hydroxy-6-méthylpyrimidine (V). La structure du produit V a été confirmée aussi par le spectre IR. La scission du groupement phtalyle avec de l'hydrate d'hydrazine conduit à 2-aminométhyl-4-hydroxy-6-méthylpyrimidine, isolée sous forme de bromhydrate (VIa) et de chlorhydrate (VIb).

DEȘPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (V)*

Debit „superficial“ și de „volum“

de

EMIL CHIFU

1. Când suprafața unei soluții de substanță tensioactivă este legată de suprafața solventului pur printr-un canal deschis (jgheab), are loc scurgerea soluției, sub propria ei presiune superficială ($\sigma_0 - \sigma$), prin canal spre solvent. Realizînd progresiv presiuni hidrostatice (hdg) opuse scurgerii superficiale, suprafața receptoare a solventului fiind la un nivel superior celei „contaminate“ a soluției, viteza de scurgere scade și la o anumită diferență h de nivel transportul superficial stopează sau este amorsat, după sensul din care este atins echilibrul [1-3]. Fenomenul cercetat este descris satisfăcător de relația :

$$\sigma_0 - \sigma = kh\delta g \quad (1)$$

unde $k = s/l$, s fiind secțiunea sensibil triunghiulară [1] a peliculei lichide din canal, iar l „perimetrul“ — respectiv lățimea peliculei — după care acționează presiunea superficială (determinînd scurgerea în lungul canalului). Ecuația poate fi justificată static pe baza egalității forțelor : superficială ($(\sigma_0 - \sigma) \cdot l$) și hidrostatică $hgds$ [1].

Din punctul de vedere al hidrodinamicii [4] se ajunge formal la același rezultat :

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{\delta}{2} hdg \quad (2)$$

unde δ este grosimea peliculei plate de lățime indefinită aflată pe un plan solid înclinat.

Discuția hidrodinamică [4] prevede însă că, dacă la diferențe de nivel h relativ mici :

$$h \leq \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta} \right| \quad (3)$$

* Notă preliminară.

întregul lichid din peliculă este antrenat în scurgere superficială, la valori mai mari ale lui h :

$$h > \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta} \right| \quad (4)$$

se produce o „stratificare”. Un strat „superficial” de grosime:

$$\Delta = \frac{2(\sigma_0 - \sigma)}{hdg} - \delta \quad (5)$$

urcă în susul pantei — spre solvent — și simultan, dedesubtul acestuia, restul, adică stratul „hidrodinamic” sau de „volum” coboară în sens invers către soluție. Deoarece grosimea stratului „superficial” se anulează ($\Delta = 0$) când se îndeplinește condiția (2), rezultă că stratificarea are loc în intervalul de valori h :

$$\left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta} \right| < h < 2 \left| \frac{\sigma_0 - \sigma}{dg\delta} \right| \quad (6)$$

și se traduce printr-un curent de „convecție” sau, altfel spus, prin ceea ce s-ar putea numi o scurgere „antiparalelă”.

Se poate observa că, deși ecuațiile care descriu echilibrul presiune superficială — presiune hidrostatică obținute pe bază statică (1) sau hidrodinamică (2) sînt formal identice, raționamentele folosite au un caracter diferit. Static, se presupune că — la echilibru — greutatea întregii pelicule lichide, în „bloc”, este susținută de către forța superficială [1]. Dezvoltările hidrodinamice prevăd scurgerea simultană „superficială” și de „volum” adică „stratificarea”, echilibrul concretizîndu-se prin anularea grosimii stratului „superficial” [4]. Este necesar să se opteze deci pentru unul din cele două puncte de vedere

2. Debitul total de lichid, prin pelicula plată, definit în lucrarea anterioară [4] este:

$$Q = \int_0^\delta v_x dy = - \frac{\sigma_0 - \sigma}{2\tau H} \delta^2 + \frac{hdg}{3\tau H} \delta^3 \quad (7)$$

unde:

$$v_x = \frac{1}{\tau H} (\sigma - \sigma_0 + hdg\delta)y - \frac{1}{2\tau H} hdgy^2$$

H fiind lungimea peliculei și τ coeficientul de vîscozitate; axa Ox este orientată în direcția scurgerii, respectiv a pantei maxime a planului înclinat, iar Oy perpendiculară pe acesta din urmă. Expresia (7) este valabilă pentru orice valoare a lui h .

Pentru domeniul de valori h dat de inegalitatea (6), în care se produce curentul de „convecție”, se va defini acum un debit „superficial” Q_s ce corespunde cantității de lichid care urcă pe planul înclinat și unul de „volum” Q_v măsură a cantității de lichid care simultan coboară în uni-

tatea de timp. Deoarece suprafața „imobilă“ dintre cele două straturi se găsește la nivelul :

$$y_0 = \delta - \Delta = 2 \left(\delta - \frac{\sigma_0 - \sigma}{hdg} \right) \quad (8)$$

se obține :

$$Q_s = \int_{y_0}^{\delta} v_x dy = \frac{1}{\eta H} \left[\frac{3}{2} (\sigma_0 - \sigma) \delta^2 - 2 \frac{(\sigma_0 - \sigma)^2}{hdg} \delta + \frac{2}{3} \frac{(\sigma_0 - \sigma)^3}{(hdg)^2} - \frac{1}{3} hdg \delta^3 \right] \quad (9)$$

și :

$$Q_v = \int_0^{y_0} v_x dy = \frac{1}{\eta H} \left[\frac{2}{3} hdg \delta^3 - 2(\sigma_0 - \sigma) \delta^2 + 2 \frac{(\sigma_0 - \sigma)^2}{hdg} \delta - \frac{2}{3} \frac{(\sigma_0 - \sigma)^3}{(hdg)^2} \right] \quad (10)$$

Este evident că, ținând cont de limitele de integrare (ecuația 8), expresiile (9) și (10) luate separat au sens fizic numai în intervalul de valori h în care există „stratificarea“ (inegalitatea 6). Pe de altă parte, pentru același interval, suma :

$$Q = Q_s + Q_v$$

reprezintă totdeauna debitul total de lichid prin peliculă conform ecuației (7).

Expresiile (7), (9) și (10) definesc debite prin secțiunea peliculei de arie $l \times \delta$. La aplicarea practică a acestor ecuații trebuie introdus însă debitul prin secțiunea de arie $l \times \delta$ unde l este lărgimea constantă a peliculei :

$$Q = l \int v_x dy$$

adică Q , Q_s și Q_v vor avea dimensiunile $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$.

În acord cu sensurile diferite de scurgere după axa Ox , debitul soluției se consideră negativ, cel al solventului pozitiv, ceea ce rezultă și din discuția ecuațiilor (7), (9) și (10).

3. Principal, concluziile teoretice precedente se verifică experimental. În această notă se dau rezumativ primele rezultate obținute, urmînd ca studiul experimental detaliat al fenomenului să formeze obiectul unor lucrări viitoare.

Următoarea observație simplă atestă existența scurgerii simultane în cele două sensuri opuse prin canal : solventul se colorează cu albastru de metilen și suprafața sa se pudrează cu talc, în timp ce soluția de substanță tensioactivă este incoloră. Într-un anumit domeniu de valori ale diferenței h de nivel hidrostatic, mișcarea pudrei indică scurgerea superficială, dar concomitent în vasul cu soluție apare colorant.

Măsurători cantitative separate ale debitelor au fost efectuate astfel. Pentru a determina debitul soluției se introduce colorantul în soluție și, solventul fiind inițial incolor, se urmărește colorarea acestuia din urmă menținînd constantă, un timp t determinat, diferența de nivel h dintre

suprafața solventului și cea a soluției. Debitul solventului se măsoară similar, colorantul introducându-se de data aceasta în solvent, iar soluția fiind incoloră. Dacă c_1 este concentrația inițială a colorantului și c_2 cea realizată în urma scurgerii, numărul N de cm^3 de lichid transferat prin canal este :

$$N = \frac{c_2}{c_1} V_2 \left(1 - \frac{c_2}{c_1} \right)^{-1}$$

unde V_2 este volumul lichidului la început incolor, iar factorul din paranteză reprezintă corecția pentru variația de volum a acestuia. Raportul c_2/c_1 se măsoară fotocolorimetric. Debitul este în consecință :

$$Q_{(v)} = N/nt \text{ cm}^3\text{sec}^{-1}$$

n fiind numărul de canale care leagă cele două suprafețe.

Curbele experimentale $Q_{(v)} = f(h)$ obținute pe această bază au, calitativ, alura prezisă teoretic. Astfel, se constată că în timp ce scurgerea soluției în susul pantei se manifestă începând de la valorile minime ale lui h (inegalitatea 3), scurgerea inversă de „volum“ a solventului apare numai la valori mai ridicate ale diferenței de nivel (inegalitatea 4); într-un anumit interval (inegalitatea 6) se produce în realitate o „convecție“.

În ceea ce privește ordinul de mărime al debitelor experimentale, el este $10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, în funcție de presiunea superficială a soluțiilor, dimensiunile canalelor folosite și diferența de nivel hidrostatic aplicată. Dacă se calculează acum valorile teoretice ale debitelor, confundând pelicula de secțiune triunghi isoscel cu laturile ușor curbate [1] din canal cu pelicula teoretică plată (pentru care au fost scrise expresiile 7,9 și 10) în presupunerea că grosimea δ a peliculei este înălțimea triunghiului iar lățimea sa l , baza acestuia, se obțin valori cu 1 — 2 ordine de mărime mai ridicate.

Este normal ca debitul prin pelicula triunghiulară, limitată de doi pereți solizi, să fie mai mic decât cel prin pelicula plată. În adevăr, recent, prin aplicarea metodei transformărilor conforme din teoria funcțiilor de variabilă complexă, se găsește că debitul pur superficial prin canale deschise orizontale cu secțiune triunghi echilateral trebuie să fie cu circa 1 ordin de mărime mai coborât decât cel prin pelicula plată [5].

Faptele citate atestă, în orice caz, caracterul dinamic al echilibrului presiune superficială — presiune hidrostatică cercetat anterior [1—3], caracter determinat de concurența dintre scurgerea „superficială“ și cea inversă de „volum“.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Chifu, I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, fasc. 2, *Chemia*, 1961, 19.
2. E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chem.* fasc. 1, 49 (1963).
3. E. Chifu, L. Oniciu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chem.* fasc. 1, 95 (1964).
4. R. Deutsch, E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chem.* fasc. 1, 101 (1964).
5. R. Deutsch, P. Șandru, E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, *Chem.* fasc. 2, 91 (1965)

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (V)

„Поверхностный” и „объёмный” дебит

(Резюме)

Анализируется сток растворов поверхностноактивных веществ — под их собственным поверхностным давлением — через открытые каналы в условиях гидростатического давления, противоположного поверхностному стоку.

На основании гидродинамических уравнений из предыдущей работы [4] определяются „поверхностный” дебит и „объёмный” дебит обратного направления, которые соответствуют „конвекции”, появляющейся в определённом интервале значений разности гидростатического уровня.

Первые экспериментальные проверки показывают наличие стока в двух противоположных направлениях и, следовательно, динамический характер ранее исследованного [1—3] равновесия поверхностное давление — гидростатическое давление.

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES TENSIOACTIVES (V)

Débit „superficiel” et „de volume”

(Résumé)

On a analysé l'écoulement des solutions de substances tensioactives — sous leur propre pression superficielle — par des canaux ouverts dans les conditions d'une pression hydrostatique opposée à l'écoulement superficiel.

Sur la base des équations hydrodynamiques établies dans l'étude antérieure [4] on définit un débit „superficiel” et un débit „de volume” de sens inverse, qui correspondent à la „convection” qui apparaît dans un certain intervalle de valeurs de la différence de niveau hydrostatique.

Les premières vérifications expérimentales attestent l'existence de l'écoulement dans les deux sens opposés et, partant, le caractère dynamique de l'équilibre pression superficielle — pression hydrostatique étudié antérieurement [1—3].

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR DE SUBSTANȚE TENSIOACTIVE (VI)

Scurgerea superficială prin canale orizontale cu secțiune triunghiulară
și dreptunghiulară

de

RUDOLF DEUTSCH, PETRE ȘANDRU, EMIL CHIFU

1. Într-o lucrare anterioară [1] s-a analizat scurgerea unui strat subțire de lichid pe un plan de lărgime indefinită în cazul cînd de-a lungul suprafeței lichid — gaz există un gradient de tensiune superficială. Deoarece modelul matematic era simplificat în mare măsură, s-a putut trata mișcarea stratului de soluție tensioactivă pe un plan cu o înclinare arbitrară.

Măsurătorile experimentale [2,3,4] însă s-au efectuat pe canale de dimensiuni și formă bine determinate. De aceea ne propunem să analizăm scurgerea superficială prin canale deschise (jgheaburi) cu dimensiuni cunoscute. Ca un prim pas, pentru a trata cît mai exact această chestiune, se va studia deocamdată scurgerea prin *canale orizontale*. În acest caz trebuie rezolvată, pentru scurgerea staționară, ecuația diferențială :

$$\eta \cdot \Delta \vec{v} - \text{grad } p + \vec{f} = 0 \quad (1.1)$$

unde η este coeficientul de vîscozitate a lichidului, v — viteza sa, p — presiunea, iar \vec{f} — densitatea forțelor de volum.

Dacă scurgerea este orizontală, în cazul dat forțele de volum vor fi echilibrate de către reacția canalului, iar presiunea poate fi considerată constantă. De aceea în condițiile scurgerii orizontale problema se reduce la rezolvarea ecuației Laplace :

$$\Delta \vec{v} = 0 \quad (1.2)$$

Canalele întrebuițate în experiențe au fost realizate astfel încît să se asigure o scurgere monodimensională. Dacă axa Ox este aleasă în direcția scurgerii, atunci pentru scurgerea laminară staționară :

$$v_x \neq 0, \quad v_y = 0 \quad \text{și} \quad v_z = 0$$

și sistemul (1.2) se reduce la o singură ecuație.

Se va examina numai cazul cînd dimensiunile canalului sînt independente de coordonata x , deci canalul are secțiunea constantă. În această presupunere viteza v_x va fi independentă de coordonata x și de aceea din (1.2) rezultă că ea trebuie să satisfacă ecuația :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = 0 \quad (1.3)$$

adică ecuația Laplace bidimensională.

Soluția tensioactivă se scurge în canale din cauza existenței tensiunilor tangențiale de pe suprafața de separație lichid — gaz, care se datoresc gradientului de tensiune superficială :

$$p_{\sigma t} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

Din această cauză pe suprafața de separație (L) lichid — gaz trebuie să fie satisfăcută condiția :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial n} \right)_L \quad (1.4)$$

unde n este coordonata normală la suprafață.

Lichidul care se scurge are vîscozitatea finită. Rezultă că de-a lungul suprafeței de separare (Σ) lichid—solid trebuie să fie îndeplinită condiția :

$$(v_x)_\Sigma = 0 \quad (1.5)$$

Deci problema noastră matematică se reduce la a afla soluția ecuației (1.3) pentru condițiile la limită (1.4) și (1.5). Acest fapt ar necesita rezolvarea problemei Dirichlet—Neumann generalizată. Deoarece însă profilul canalelor folosite în experiențe ne dă posibilitatea, se va utiliza o metodă simplă, particulară pentru rezolvarea acestei chestiuni în cazul anumitor profile concrete și în punctul 3 și 4 al lucrării vom generaliza metoda folosită.

2. Se va presupune că lichidul se mișcă într-un canal a cărui *secțiune triunghiulară* este dată în fig. 1.

În acest caz trebuie să se rezolve ecuația (1.3) astfel ca de-a lungul dreptelor AB și BC să fie satisfăcută condiția (1.5), iar de-a lungul meniscului AC condiția (1.4).

Se vor analiza situațiile cînd — în secțiune — meniscul lichidului este o dreaptă și cînd el se poate aproxima printr-o curbă de ordinul doi.

Soluțiile ecuației (1.3) sînt părțile reale și imaginare ale funcțiilor complexe olomorfe. Ele se pot obține ușor printr-o transformare conformă a semiplanului superior din planul complex în porțiunea cu deschiderea $\alpha = n\pi$ (fig. 2).

În acest mod se asigură automat satisfacerea condiției (1.5) de-a lungul segmentelor AB și BC . Este numai necesar să se obțină din soluțiile căpătate prin transformarea conformă a semiplanelor o soluție care satisface și condiția (1.4).

a) Dacă $\alpha = \frac{\pi}{2}$ dreptele ortogonale din planul complex trec în familii de iperbole ortogonale.

Soluția :

$$v_x = A(z^2 - y^2) \tag{2.1}$$

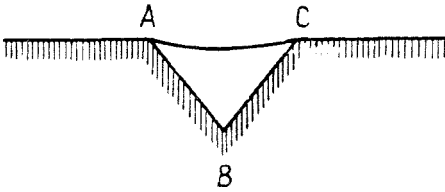


Fig. 1.

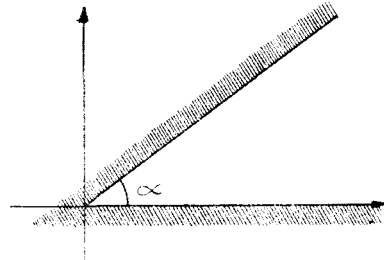


Fig. 2.

satisface ecuația (1.3) cu condiția (1.5). Această soluție (fig. 3) satisface automat și condiția (1.4) de-a lungul dreptei AC, adică :

$$\left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|_{z=\delta} = 2Az \Big|_{z=\delta} = 2A\delta = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \text{constant}$$

De aici rezultă pentru distribuția vitezei laminare hidrodinamice în interiorul jghiabului :

$$v_x = \frac{1}{2\delta\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} (z^2 - y^2) \tag{2.2}$$

iar pentru debitul total de lichid :

$$Q = \int v_x dS = \frac{1}{6\eta} \frac{\delta \sigma}{\partial x} \delta^3 \approx \frac{\sigma - \sigma_0}{6\eta H} \delta^3 \tag{2.3}$$

de unde pentru viteza hidrodinamică medie se capătă :

$$\bar{v}_x = \frac{Q}{S} \approx \frac{(\sigma - \sigma_0)}{6\eta H} \cdot \delta \tag{2.4}$$

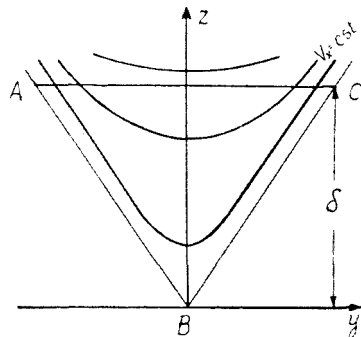


Fig. 3.

H fiind lungimea canalului, iar σ și σ_0 tensiunile superficiale la capetele lui.

Comparînd expresia (2.4) cu cea corespunzătoare, care se obține din formula (22) a lucrării [1], adică :

$$v'_x = \frac{(\sigma - \sigma_0) \delta}{2\eta H}$$

se vede că din cauza schimbării profilului geometric al stratului subțire intervine factorul $\frac{1}{3}$ la valoarea vitezei medii.

b) Când $\alpha = \frac{\pi}{3}$ prin transformarea conformă obținem soluția :

$$v_x = Az(3y^2 - z^2) \quad (2.5)$$

Această soluție nu satisface condiția (1.4) de-a lungul unei drepte.

În cele de mai sus meniscul a fost aproximat cu o dreaptă. Dacă forma sa se poate considera o iperbolă (fig. 4.) :

$$z^2 - y^2 = \delta^2$$

condiția (1.4) este satisfăcută într-o bună aproximație și soluția (2.5) va fi :

$$v_x = \frac{1}{3\eta\delta^2} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial x} (3y^2 - z^2)z \quad (2.6)$$

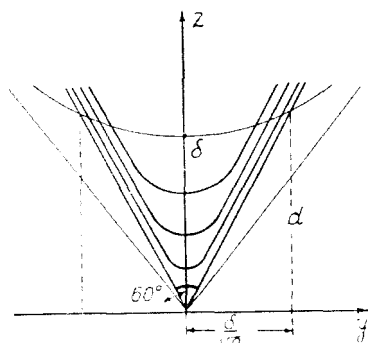


Fig. 4.

De aici rezultă că debitul devine :

$$Q = \int v_x dS = \frac{2\sqrt{2}}{45\eta} \frac{\partial\sigma}{\partial x} \delta^3 \simeq \frac{2\sqrt{2}(\sigma - \sigma_0)}{45\eta H} \delta^3 \quad (2.7)$$

Comparând ecuația (2.7) cu formula (22) din lucrarea [1] se poate vedea că, în urma schimbării profilului, debitul a scăzut cu un ordin de mărime.

3. Analiza problemelor anterioare ne-a arătat că printr-o simplă transformare conformă se obțin numai soluții particulare pentru o singură condiție la limită (1.4). Era posibilă analiza scurgerii la $\alpha = \frac{\pi}{2}$ numai în cazul când meniscul este o dreaptă, iar când $\alpha = \frac{\pi}{3}$, dacă meniscul se poate aproxima prin curba :

$$z^2 - y^2 = \delta^2$$

Ultima aproximație este aplicabilă numai atunci când adâncimea canalului (d) și grosimea δ a stratului de lichid se află în raportul :

$$\frac{d}{\delta} = \sqrt{3}$$

Pentru a satisface condiții la limită de tip (1.4) arbitrare trebuie să se țină cont și de celelalte soluții care satisfac condițiile la limită (1.5); prin suprapunerea acestor soluții se poate obține soluția corectă pentru o condi-

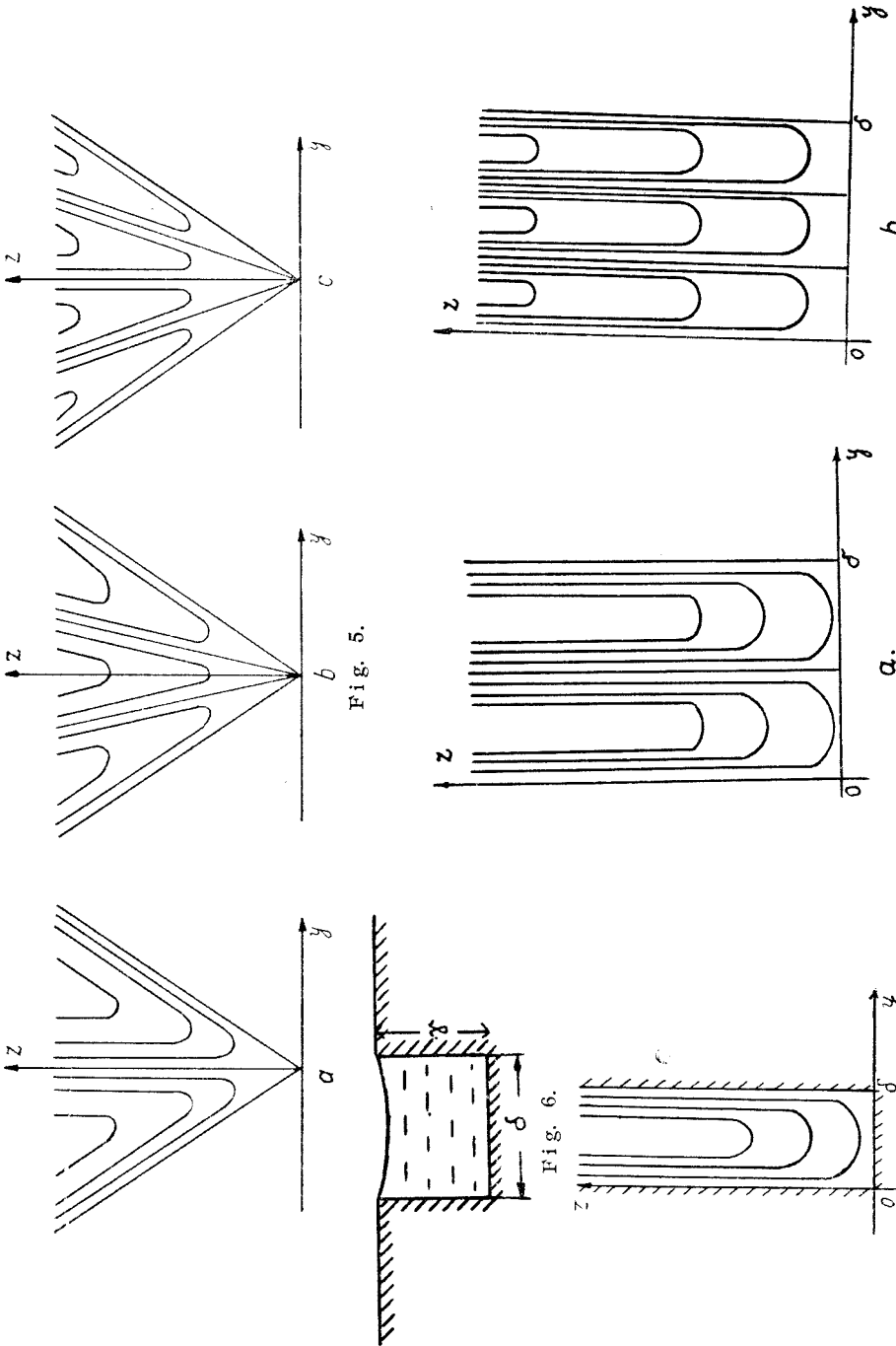


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 8.

Fig. 7.

ție arbitrară (1.4). De exemplu, dacă $\alpha = \frac{\pi}{2}$, pentru a afla soluția când (1.4) este arbitrar, se va considera în afara soluției (2.1) și soluțiile :

$$\begin{aligned} v_x^{(\frac{\pi}{4})} &= 4yz(z^2 - y^2) \\ v_x^{(\frac{\pi}{6})} &= y^6 - 15z^2y^4 + 15z^4y^2 - z^6 \\ v_x^{(\frac{\pi}{8})} &= 8zy(y^2 - z^2)(y^4 - 6y^2z^2 + z^4) \end{aligned} \quad (3.1)$$

reprezentate grafic prin curbele $v_x = \text{const.}$ pe fig. 5. Soluția generală este combinația lineară a acestor soluții :

$$v_x = A_1 v_x^{(\frac{\pi}{2})} + A_2 v_x^{(\frac{\pi}{4})} + A_3 v_x^{(\frac{\pi}{6})} + A_4 v_x^{(\frac{\pi}{8})} + \dots \quad (3.2)$$

cu condiția ca la menisc să fie satisfăcută relația (1.4).

4. Drept exemplu pentru aplicabilitatea metodei expuse mai sus se va trata scurgerea într-un canal cu secțiune dreptunghiulară (fig. 6).

În acest caz folosind teorema lui Christoffel, se va aplica conform semiplanul cu deschiderea $n\pi$ pe domeniul $0 < y < \delta$ și $0 < z < \infty$ (fig. 7). Astfel, obținem pentru $n = 1$ soluția :

$$v_x^{(1)} = \sin \frac{\pi}{\delta} y \operatorname{sh} \frac{\pi}{\delta} z \quad (4.1)$$

reprezentată pe fig. 7.

Soluțiile de ordin superior (fig. 8) vor fi :

$$v_x^{(n)} = \sin \frac{n\pi}{\delta} y \operatorname{sh} \frac{n\pi}{\delta} z \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (4.2)$$

iar soluția „generală”, care satisface condiția la limită (1.4) arbitrară este :

$$v_x = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \sin \frac{n\pi}{\delta} y \operatorname{sh} \frac{n\pi}{\delta} z \quad (4.3)$$

Dacă se dă condiția concretă la suprafața lichid — gaz, se pune problema găsirii coeficienților α_n .

În cazul când suprafața este plană condiția (1.4) se reduce la aflarea unor coeficienți Fourier, deoarece vom avea :

$$\left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|_{z=\gamma} = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{n\pi}{\delta} \operatorname{ch} \frac{n\pi}{\delta} \gamma \sin \frac{n\pi}{\delta} y = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (4.4)$$

Valoarea acestei derivate are sens fizic numai în intervalul $0 < y < \delta$. Pentru a putea afla coeficienții α_n ea trebuie prelungită astfel încât să fie o funcție periodică. În cazul nostru această funcție este reprezentată în fig. 9, iar :

$$\alpha_n = \frac{2\delta}{n\pi^2 \eta \operatorname{ch} \frac{n\pi}{\delta} \gamma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (n = 2\nu - 1)$$

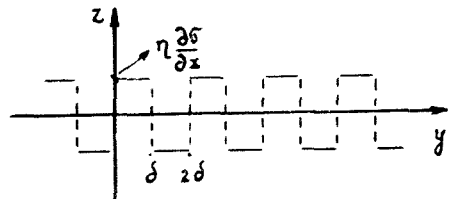


Fig. 9.

Deci soluția va fi :

$$v_x = \frac{2\delta}{n\pi^2} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{sh \frac{n\pi}{\delta} z \sin \frac{n\pi}{\delta} y}{n ch \frac{n\pi}{\delta} \gamma} \quad (n = 2\nu - 1) \quad (4.5)$$

sau introducînd valoarea lui $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ se obține :

$$v_x = \frac{2\delta(\sigma - \sigma_0)}{\eta\pi^2 H} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{sh \frac{n\pi}{\delta} z \sin \frac{n\pi}{\delta} y}{n ch \frac{n\pi}{\delta} \gamma} \quad (n = 2\nu - 1)$$

iar pentru debitul total de lichid se capătă :

$$Q = \int v_x \cdot dS = \frac{4\delta^3(\sigma - \sigma_0)}{\eta\pi^4 H} \left[\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{n^3 ch \frac{n\pi}{\delta} \gamma} \right] \quad (n = 2\nu - 1)$$

seriile din paranteză fiind convergente.

Prima sumă se poate exprima prin funcția ζ a lui Riemann :

$$\sum \frac{1}{n^3} = \zeta(3) \simeq 1,2020569032 \dots$$

unde

$$\zeta = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^{\infty} \frac{e^{p-1}}{e^x - 1} dx$$

iar Γ este funcția gamma a lui Euler [5].

Cea de a doua serie fiind rapid convergentă, este suficient să ne limităm la primii termeni.

De exemplu, în cazul cînd $\gamma = \delta$ pentru a obține rezultatul cu o eroare mai mică decît 0,001% este suficient să ne limităm la primii doi termeni din suma a doua. În acest caz debitul va fi :

$$Q = 4,46128 \frac{7(\sigma - \sigma_0)\delta^3}{8\eta\pi^4 H} \quad (4.6)$$

BIBLIOGRAFIE

1. R. Deutsch, E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 101 (1964)
2. E. Chifu, I. Cădariu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, fasc. 2, Chemia, 1961, 19
3. E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 49 (1963)
4. E. Chifu, L. Oniciu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 95 (1964).
5. I. M. Rîjic, I. S. Gradstein, *Tabele de integrale, sume, serii și produse*, Editura Tehnică, București 1955.

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (VI).

Поверхностный сток через горизонтальные каналы с треугольным и прямоугольным сечениями

(Резюме)

При помощи методов теории функций комплексного переменного анализируется сток жидкостей через открытые горизонтальные каналы (желобы) с треугольным и прямоугольным сечениями, когда вдоль поверхности между жидкостью и газом существует градиент поверхностного напряжения.

Изучается ламинарный стационарный сток и даётся ясное выражение дебита в зависимости от характеристик жидкости и канала. Получается также распределение ламинарной скорости внутри жидкой плёнки в канале.

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES TENSIOACTIVES (VI)

Écoulement superficiel par canaux horizontaux à section triangulaire et rectangulaire

(Résumé)

Les auteurs étudient, à l'aide des méthodes relevant de la théorie des fonctions de variable complexe, l'écoulement des liquides par des canaux horizontaux à section triangulaire et rectangulaire, quand tout le long de l'interface liquide/gaz il existe un gradient de tension superficielle.

On étudie l'écoulement stationnaire laminaire et l'on donne l'expression explicite du débit en fonction des caractéristiques du liquide et du canal. On obtient aussi la distribution de la vitesse laminaire à l'intérieur de la pellicule liquide formée dans le canal.

DESPRE MOBILITATEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR
DE SUBSTANȚE TENSIOTIVE (VII)

Scurgerea superficială prin canale înclinate cu secțiunea triunghiulară și dreptunghiulară cînd stratul superficial devine imobil

de

RUDOLF DEUTSCH, HUBA SZŐCS și EMIL CIIFU

I. La tratarea teoretică a problemei transportului de lichid în canale deschise (jgheaburi) înclinate, cînd de-a lungul suprafeței lichid-gaz există un gradient de tensiune superficială, pentru cazul unui curent laminar staționar, se pune problema matematică a rezolvării ecuației diferențiale [1,2]:

$$\eta \Delta \vec{v} - \text{grad } p + \vec{f} = 0 \quad (1.1)$$

unde η este coeficientul de viscozitate, \vec{v} — viteza hidrodinamică, p — presiunea și \vec{f} — densitatea forțelor de volum, cu condițiile la limită:

$$v_x|_{\Sigma} = 0 \text{ și } \left. \frac{\partial v_x}{\partial n} \right|_L = \text{cst.} \quad (1.2)$$

Axa Ox este dirijată de-a lungul canalului. Secțiunea jgheabului este considerată constantă. Suprafața de separare lichid-solid este notată cu Σ , suprafața lichid-gaz cu L , iar n va fi vectorul normal la suprafață.

Deoarece scurgerea se consideră laminară și staționară:

$$v_y = v_z = 0, \text{ iar } v_x = v_x(y, z)$$

dacă canalul are o secțiune constantă.

În lucrarea de față se va examina cazul canalelor triunghiulare și dreptunghiulare cu menisc plan, cînd presiunea capilară este nulă; presiunea p depinde de cea exterioară, care se poate considera constantă ($\text{grad } p = 0$), și deci ecuația (1.1) devine:

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{f_x}{\eta} \quad (1.3)$$

Este fapt experimental constatat [3-5] că la o anumită înclinație a canalului viteza stratului superficial este practic nulă. În cele ce urmează ne vom limita chiar la acest caz, când se poate presupune că și de-a lungul suprafeței L se anulează viteza. Trebuie căutată deci soluția ecuației (1.3) cu condiția la limită :

$$v_x|_{\Sigma, L} = 0 \quad (1.4)$$

ce corespunde situației când de-a lungul întregului contur bidimensional viteza s-a anulat.

În lucrarea de față se va rezolva ecuația (1.3), cu condiția (1.4) pentru profile dreptunghiulare și triunghiulare. Va fi aflată condiția ca stratul superficial să fie practic în repaus și astfel se va da legătura între diferența h de nivel de la capetele canalului și diferența de tensiune superficială $(\sigma_0 - \sigma)$. Automat se va obține astfel valoarea teoretică a factorului geometric introdus în lucrările anterioare [3-5].

2. Gradientul de tensiune superficială dă naștere unei tensiuni tangențiale, care se echilibrează cu forța tangentă determinată de viscozitatea lichidului :

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial n}\right)_L = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (2.1)$$

În cazul practic se poate considera :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\sigma - \sigma_0}{H} \quad (2.2)$$

unde σ și σ_0 sînt tensiunile superficiale la capetele canalului, iar H lungimea acestuia.

În ceea ce privește viteza v_x , ea se află în funcție de y și z din (1.3). Se va introduce acum funcția :

$$\varphi(y, z) = \frac{4\pi H \eta}{gh} v_x(y, z) \quad (2.3)$$

unde g este accelerația gravitațională, iar h — înălțimea pantei [1]. Deoarece :

$$f_x = \frac{dgh}{H}$$

d fiind densitatea lichidului, din (1.3) rezultă :

$$\Delta \varphi = 4\pi d \quad (2.4)$$

Se vede deci că funcția φ satisface chiar ecuația lui Poisson. Astfel rezolvînd ecuația (2.4) cu condiția la limită :

$$\varphi|_{\Sigma, L} = 0 \quad (2.5)$$

din (2.1) -- (2.3) rezultă :

$$h = \frac{4\pi(\sigma - \sigma_0)}{g \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_L} \tag{2.6}$$

Deoarece însă de-a lungul meniscului derivata $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_L$ nu este riguros constantă, reiese că, în cazul general, scurgerea pur laminară nu se poate realiza, astfel încît să fie satisfăcută deodată condiția (2.5) și :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_L = \text{cst.}$$

cînd canalele au secțiune finită; deci scurgerea în apropierea stratului superficial devine turbulentă.

Rezultatele noastre pot fi utilizate însă în mod aproximativ, dacă se lucrează cu valoarea medie :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)$$

adică relația (2.6) se dă sub forma :

$$h = \frac{4\pi(\sigma - \sigma_0)}{g \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_L} \tag{2.7}$$

3. Rezolvarea ecuației (2.4) cu condiția (2.5) este problemă de electrostatică. De aceea problema scurgerii lichidului superficial-activ prin canale poate fi substituită cu aceea a aflării potențialului cîmpului electrostatic bidimensional, dacă se cunoaște distribuția de sarcini într-un domeniu și se dă și valoarea potențialului la extremitățile domeniului. Deoarece în cazul nostru de-a lungul conturului domeniului $\varphi = 0$, chestiunea se reduce la aflarea potențialului cîmpului electric din interiorul unui domeniu dibimensional, dacă în interior densitatea de sarcini este d , iar domeniul este ecranat de un conductor ideal care formează limitele domeniului.

Se va lua în considerație numai cazul lichidului incompresibil, cînd $d = \text{const.}$ și va fi rezolvată problema pentru canale cu secțiune dreptunghi și triunghi echilateral.

a) Cînd domeniul are forma dreptunghiulară, pentru a realiza un cîmp electric cu $d = \text{const.}$ în interior și $\varphi = 0$ la limitele domeniului, se va aplica metoda imaginilor electrice. Pentru aceasta, în cazul unei secțiuni dreptunghiulare cu laturile a și b , va trebui să se analizeze cîmpul electrostatic al sarcinilor distribuite conform fig. 1, în care do-

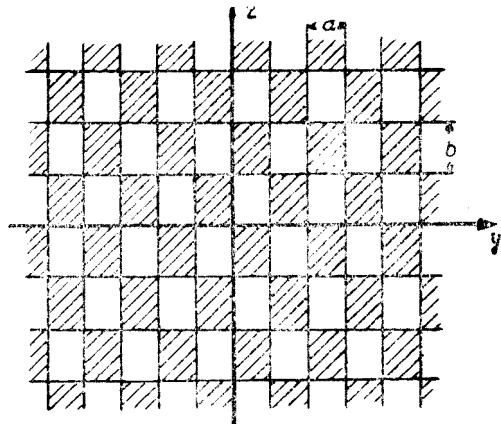


Fig. 1.

meniile hașurate sînt acele zone unde densitatea de sarcini este pozitivă, în celelalte domenii densitatea de sarcini fiind negativă.

În acest caz densitatea de sarcini se poate dezvolta în serie Fourier și se obține :

$$d = \frac{16 d_0}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\omega=0}^{\infty} \frac{\sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \sin(2\omega+1) \frac{\pi}{b} z}{(2\nu+1)(2\omega+1)} \quad (3.1)$$

iar ecuația Poisson (2.4) este satisfăcută pentru :

$$\varphi = \frac{64 d_0}{\pi^3} \sum_{\substack{\nu=0 \\ \omega=0}}^{\infty} \frac{\sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \sin(2\omega+1) \frac{\pi}{b} z}{\left[\frac{(2\nu+1)^2}{a^2} + \frac{(2\omega+1)^2}{b^2} \right] (2\nu+1)(2\omega+1)} \quad (3.2)$$

În cazul nostru :

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_L = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z=b} = - \frac{64 d_0}{b\pi^2} \sum \frac{\sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y}{(2\nu+1) \left[\frac{(2\nu+1)^2}{a^2} + \frac{(2\omega+1)^2}{b^2} \right]} \quad (3.3)$$

iar

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z=b} = \frac{1}{a} \int_0^a \left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z=b} dy = - \frac{128 d_0}{b\pi^3} \gamma \quad (3.4)$$

unde :

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{17}{16} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)} - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2 \left(4 \frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)} - \\ & - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + 4 \frac{n^2}{b^2} \right)} \end{aligned}$$

Din (2.7) și (3.4) se capătă final :

$$h = \frac{b\pi^4 (\sigma_0 - \sigma)}{32 \gamma d_0 g} \quad (3.5)$$

b) Metoda imaginilor electrice se poate aplica la canale cu secțiune triunghiulară numai când aceasta este un triunghi echilateral. Va trebui atunci să se studieze cîmpul electrostatic al sarcinilor distribuite conform fig. 2. Din nou domeniile hașurate posedă sarcina $+d_0$ iar celelalte domenii sarcina $-d_0$. Dezvoltînd densitatea de sarcini electrice în serie Fourier se obține :

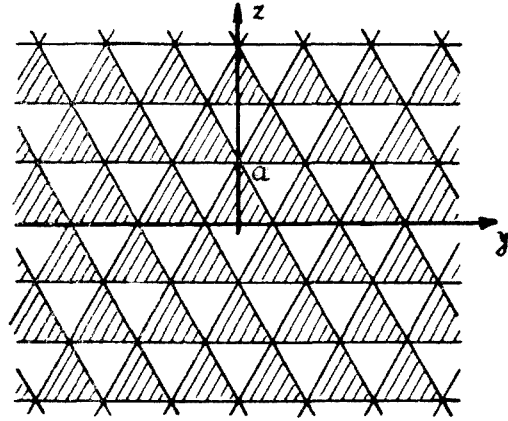


Fig. 2.

$$d = \frac{256 d_0}{\pi^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\eta=0}^{\infty} \frac{\sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} z \sin(2\mu+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{z - \sqrt{3} y}{2} \right) \sin(2\eta+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{z + \sqrt{3} y}{2} \right)}{(2\nu+1)(2\mu+1)(2\eta+1)} \quad (3.6)$$

iar pentru φ se capătă :

$$\begin{aligned} \varphi = & \sum_{\nu\mu\eta} A_{\nu\mu\eta} \sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \sin(2\mu+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y - \sqrt{3} x}{2} \right) \cdot \sin(2\eta+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y + \sqrt{3} x}{2} \right) + \\ & + \sum_{\nu\mu\eta} B_{\nu\mu\eta} \sin(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \cos(2\mu+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y - \sqrt{3} x}{2} \right) \cdot \cos(2\eta+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y + \sqrt{3} x}{2} \right) + \\ & + \sum_{\nu\mu\eta} C_{\nu\mu\eta} \cos(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \sin(2\mu+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y - \sqrt{3} x}{2} \right) \cdot \cos(2\eta+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y + \sqrt{3} x}{2} \right) + \\ & + \sum_{\nu\mu\eta} D_{\nu\mu\eta} \cos(2\nu+1) \frac{\pi}{a} y \cdot \cos(2\mu+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y - \sqrt{3} x}{2} \right) \cdot \sin(2\eta+1) \frac{\pi}{a} \left(\frac{y + \sqrt{3} x}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

unde coeficienții $A_{\nu\mu\eta}$, $B_{\nu\mu\eta}$, $C_{\nu\mu\eta}$, $D_{\nu\mu\eta}$ sînt componentele matricei :

$$\begin{aligned} A_{\nu\mu\eta} &= \frac{256 d_0}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta_{11}}{(2\nu+1)(2\mu+1)(2\eta+1)D} \\ B_{\nu\mu\eta} &= \frac{256 d_0}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta_{12}}{(2\nu+1)(2\mu+1)(2\eta+1)D} \\ C_{\nu\mu\eta} &= \frac{256 d_0}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta_{13}}{(2\nu+1)(2\mu+1)(2\eta+1)D} \\ D_{\nu\mu\eta} &= \frac{256 d_0}{\pi^2} \cdot \frac{\Delta_{14}}{(2\nu+1)(2\mu+1)(2\eta+1)D} \end{aligned}$$

iar Δ_{ik} sînt complementele algebrice ale determinantului :

$$D = \begin{vmatrix} + [(2\nu+1)^2 + (2\mu+1)^2 + (2\eta+1)^2] & - \frac{1}{2} (2\mu+1) (2\eta+1) \\ - \frac{1}{2} (2\mu+1) (2\eta+1) & + [(2\nu+1)^2 + (2\mu+1)^2 + (2\eta+1)^2] \\ \frac{1}{2} (2\nu+1) (2\eta+1) & \frac{1}{2} (2\nu+1) (2\mu+1) \\ \frac{1}{2} (2\nu+1) (2\mu+1) & \frac{1}{2} (2\nu+1) (2\eta+1) \end{vmatrix}$$

4. Deoarece însă expresia (3.7) astfel obținută este prea complicată și greoaie, va fi suficient să ne limităm la metode aproximative. Acest fapt este rațional ținând cont și de erorile cu care concluziile teoretice de mai sus pot fi verificate experimental. În consecință, se va aproxima soluția corectă prin polinoame, aplicând metode variaționale (variantea lui Ritz și Galerkin).

În primă aproximație, pentru soluția ecuației Poisson cu condiția la limită $\varphi = 0$ de-a lungul laturilor *triunghiului echilateral*, se capătă :

$$\varphi = \frac{d}{a^2} (z - a) (z^2 - 3y^2) z \cdot 2,35$$

De aici se obține :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} \Big|_{z=a} = 1,81 \frac{d \cdot a}{a^2}$$

iar, după înlocuire în (2.7), pentru diferența de nivel :

$$h = 6,93 \frac{(\sigma_0 - \sigma)}{d \cdot g \cdot a} \quad (3.8)$$

Cu aceeași metodă pentru un canal cu *secțiune dreptunghiulară* se capătă :

$$\varphi = 0,62 \frac{4\pi d}{a^2 + b^2} (a^2 - y^2) (b^2 - z^2)$$

iar :

$$h = 1,52 \frac{(\sigma_0 - \sigma)}{d \cdot g \cdot b} \left(1 + \frac{b^2}{a^2} \right) \quad (3.9)$$

Se observă că se obțin teoretic — în ambele cazuri — relații lineare de proporționalitate directă, $\sigma_0 - \sigma = f(hdg)$, ceea ce este în acord cu faptele arătate în lucrările noastre anterioare [3—5,1].

$$\begin{array}{l} \frac{1}{2} (2\nu + 1) (2\eta + 1) \\ \frac{1}{2} (2\nu + 1) (2\mu + 1) \\ [(2\nu + 1)^2 + (2\mu + 1)^2 + (2\eta + 1)^2] \\ \frac{1}{2} (2\mu + 1) (2\eta + 1) \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \frac{1}{2} (2\nu + 1) (2\mu + 1) \\ \frac{1}{2} (2\nu + 1) (2\eta + 1) \\ \frac{1}{2} (2\mu + 1) (2\eta + 1) \\ [(2\nu + 1)^2 + (2\mu + 1)^2 + (2\eta + 1)^2] \end{array} \right.$$

BIBLIOGRAFIE

1. R. Deutsch, E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 101 (1964)
2. V. G. Levici, *Fiziko imiceskaia gidrodinamika*, cap. XII, G.I.F.M.L. Moskova, 1959.
3. E. Chifu, I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. 1, fasc. 2, *Chemia*, 1961, 19.
4. E. Chifu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 49 (1963).
5. E. Chifu, L. Oniciu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 1, 95 (1964)

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОДВИЖНОСТИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (VII)

Поверхностный сток через наклонные каналы с треугольным и прямоугольным сечениями, когда поверхностный слой становится неподвижным

(Резюме)

Изучается сток жидкостей под градиентом поверхностного напряжения через открытые каналы (жёлобы) с определённым наклоном, когда поверхность между жидкостью и газом становится неподвижной. В этом случае вопрос сводится к решению уравнения Пуассона из электростатики.

Употребляя, с одной стороны, метод рядов Фурье и, с другой стороны, вариационный метод Галеркина-Рица, решается это уравнение для стока через каналы с треугольным и прямоугольным сечениями. Находится условие нулевой скорости на поверхности жидкости и даётся для этого случая отношение между разностью уровня концов канала и разностью поверхностного напряжения; уравнения ($\sigma_0 - \sigma = f(hd\xi)$), полученные на этом основании, имеют ранее предложенную линейную форму [3—5,1].

SUR LA MOBILITÉ SUPERFICIELLE DES SOLUTIONS DE SUBSTANCES TENSIOACTIVES (VII)

Écoulement superficiel par canaux inclinés à section triangulaire et rectangulaire, quand la couche superficielle devient immobile

(Résumé)

On étudie l'écoulement des liquides sous un gradient de tension superficielle, par des canaux ouverts se trouvant dans une certaine inclinaison, quand l'interface liquide/gaz devient immobile. Dans ce cas-ci, le problème se réduit à la solution de l'équation de Poisson de l'électrostatique.

Utilisant d'une part la méthode des séries de Fourier, d'autre part la méthode variationnelle de Galerkin-Ritz, on résout cette équation pour l'écoulement par des canaux à section triangulaire et rectangulaire. On trouve la condition de la vitesse zéro sur la surface du liquide et l'on donne, pour ce cas, la relation entre la différence de niveau des bouts du canal, ainsi que la différence de tension superficielle; les équations ($\sigma_0 - \sigma = f(hd\xi)$) obtenues sur cette base ont la forme linéaire proposée auparavant [3—5,1].

STUDIUL COMPOZIȚIEI UNOR GAZOLINE ROMÂNEȘTI

de

**AUGUSTIN POP, RADU POPESCU, WALTER POPESCU, POMPILIA DUMITRESCU,
și MIRCEA GEORGESCU**

În etapa actuală de dezvoltare a prelucrării petrolului și a industriei petrochimice la noi în țară, este important a se cunoaște compoziția diferitelor fracțiuni petroliere, surse de materie primă atât pentru petrochimie, cât și pentru carburanții speciali, realizați în prelucrarea modernă a țițeiului.

Un produs important, din acest punct de vedere, dintre produsele petroliere, îl constituie gazolinele obținute prin dezbenzinarea gazelor de separator. Cum aceste gazoline, produse ale prelucrării țițeiului românesc, nu au fost încă studiate, autorii și-au propus să analizeze detaliat câteva dintre cele mai reprezentative produse de acest fel ale industriei noastre petroliere.

Lucrări de stabilire a compoziției fracțiunilor petroliere pe componenți individuali, au fost întreprinse de mulți autori. *Rossini* și colaboratorii săi întreprind astfel de lucrări asupra produselor petroliere americane [1], iar diferiți autori sovietici ca *Landsberg G. S.*, *Kazanski B. A.*, *Plate A. F.*, *Topciiev A. V.* și colaboratorii lor cât și alți cercetători sovietici [2], stabilesc compoziția diferitelor produse petroliere din U.R.S.S.

Ca metodologie de lucru, în aceste lucrări s-a folosit, la început, separarea hidrocarburilor prin distilare fracționată, distilare azeotropă și distilarea extractivă, asociată cu adsorbția selectivă pe silicagel, a claselor de hidrocarburi.

Utilizarea metodelor spectrale de analiză și spectrometria de masă au adus o rapiditate mai mare în analizarea fracțiunilor înguste, obținute în procesele de fracționare.

O dată cu dezvoltarea cromatografiei de gaze și îndeosebi cu descoperirea cromatografiei de repartiție gaz-lichid [3], analistul a obținut un mijloc foarte eficace și rapid pentru separarea și determinarea cantitativă a amestecurilor celor mai complexe de substanțe volatile.

Unul din domeniile în care acest mijloc s-a valorificat la maximum este industria prelucrării petrolului și industria petrochimică.

Sînt foarte numeroase lucrările în care metodele cromatografice sînt utilizate la analiza diferitelor fracțiuni petroliere sau petrochimice. Astfel Desty D. H. și Whyman B. H. T. [4] analizează amestecuri de hidrocarburi cu intervalul de fierbere 30–150°C, folosind două coloane cromatografice de repartiție: una cu hexatriacontan normal, alta cu benzidifenil, ca faze staționare. Martin R. L. și Winters J. C. [5] separă amestecuri de hidrocarburi pînă la C₈ inclusiv și le determină cantitativ, folosind în paralel două coloane, una cu izochinolină și alta cu α -clornaftalină.

Pop A., Barbul M. și Popescu R. [6] analizează amestecuri de hidrocarburi C₅–C₇ cu două coloane în paralel, una cu ulei de parafină medicinal, a doua cu polietilenglicol (P.E.G.) 400.

Mazitova F. N. [7] determină compoziția amestecurilor de hidrocarburi C₂–C₇ pe o coloană cu α -clornaftalină.

Szynagel P. [8] determină componenții a patru gazoline din țifeuri poloneze și de Romașkino, după o prefracționare în patru fracțiuni, prin cromatografie de repartiție gaz-lichid cu patru coloane cromatografice diferite.

Într-o lucrare anterioară [9] s-a studiat compoziția incompletă a altor gazoline românești.

În prezenta lucrare, în cadrul precizat mai sus, s-au studiat șapte gazoline nestabilizate, de proveniență după cum urmează:

1. Gazolină amestec, de la rafinăria Ploiești (gazolină provenită de la stațiile de dezbenzinare din regiunea Ploiești);
2. De la instalația de dezbenzinare (adsorbție) Țicleni;
3. De la instalația de dezbenzinare prin termoadsorbție Țicleni;
4. Instalația de dezbenzinare Cobia (adsorbție);
5. Instalația de dezbenzinare prin termoadsorbție Cobia;
6. Instalația de dezbenzinare prin termoadsorbție Iancu Jianu;
7. Instalația de dezbenzinare prin termoadsorbție Craiova.

Toate probele supuse analizei s-au luat din rezervoarele de depozitare.

Partea experimentală. Lucrarea analitică a constat din prefracționarea gazolinei, analiza fracțiunilor prin cromatografie de repartiție gaz-lichid și prin spectrofotometrie de absorbție în infraroșu.

Prefracționarea. S-a realizat folosind o coloană cu umplutură, cu o eficacitate echivalentă cu 40 tt, determinată cu amestecul benzen-tetraclorură de carbon la presiunea atmosferică. Tăierea fracțiunilor a fost determinată de posibilitățile de analiză a acestora și s-a făcut după cum urmează:

Fracțiunea I. Gaze bogate. S-a colectat prin condensarea gazelor într-o trapă răcită cu aer lichid. În timpul acestei colectări coloana s-a menținut în reflux total cu un condensator răcit la 12–13°C și s-a întrerupt cînd temperatura de la vîrfurile coloanei a atins 24°C.

Fracțiunea II, colectată în intervalul de temperatură de 24–60°C.

Fracțiunea III, colectată în intervalul 60–80°C.

Fracțiunea IV, în intervalul 80–90°C.*

Fracțiunea V, în intervalul 90–100°C.

Fracțiunea VI, rezidui

Distilarea s-a făcut cu o rație de reflux de 20 : 1, la o încărcătură inițială de circa 800 g.

Analiza cromatografică. S-a realizat folosind un aparat cromatografic cu celulă de termoconductibilitate cu fir cald.

Toate analizele s-au realizat cu o singură coloană cromatografică, avînd ca fază staționară dibenzoat de trietilenglicol în proporție de 20% în greutate, impregnat pe „celit 545” de granulație 0,2—0,4 mm. Umplutura utilizată a fost studiată de unii dintre autori, într-o altă lucrare [10]. Lungimea coloanei a fost de 14 m cu un diametru interior de 6 mm, avînd un număr de 3850 tt față de n-hexan și metilciclopentan.

S-a lucrat la două temperaturi de regim :

— La temperatura ambiantă (23°C), pentru determinarea gazelor din fracțiunea I.

— La temperatura de 80°C pentru analiza tuturilor celorlalte fracțiuni.

Gazul purtător, folosit în toate cazurile, a fost hidrogenul.

În condițiunile experimentale arătate, separarea individuală a componentilor se face mulțumitor, cum se poate vedea din fig. 1, în care se prezintă cromatograma fracției 60—80°C de la una din gazolinele prelucrate.

Se determină împreună 2,4-dimetilpentanul cu 2,2,3-trimetilbutanul ; dimetilciclopentanii ; 2,3-dimetilpentanul cu 2-metilhexanul și 3-metilhexanul.

Determinarea calitativă a hidrocarburilor individuale s-a făcut folosind diagrame de tipul

$$\log V_R = f(t_f)$$

stabilite cu hidrocarburi standard, în care :

V_R = volumul de reținere

t_f = temperatura de fierbere a componentului.

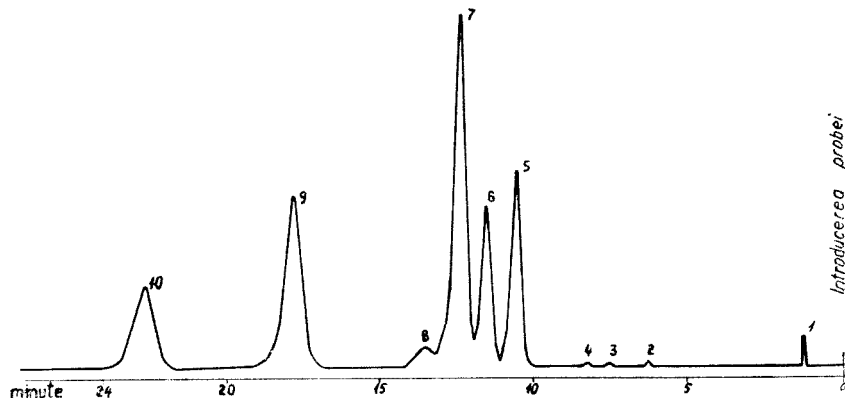


Fig. 1. Analiza cromatografică a fracției 60—80 de la una din gazolinele prelucrate în care au fost prezenți :

1. aer ; 2. n-butan ; 3. i-pentan ; 4. n-pentan ; 5. 2,2 dimetilpentan ; 6. 3 metilpentan ; 7. n-hexan ; 8. 2,2 dimetilpentan ; 9. metilciclopentan ; 10. ciclohexan.

Calcularea cantitativă a diagramei s-a făcut prin metoda standardizării interne, realizându-se rezultate ale căror erori de determinare nu depășesc $\pm 3\%$.

Determinările hidrocarburilor aromatice au fost completate și verificate prin metoda spectrofotometrică de absorbție în infraroșu, descrisă într-o lucrare anterioară [11].

Tabelul 1 cuprinde rezultatele analizelor celor șapte gazeoline.

Tabel 1

Component	T _f °C	Rafinăria Ploiești	Țicle- leni ad- sorb- ție	Țicle- ni ter- mo- adsorb- ție.	Cobia ad- sorb- ție.	Cobia ter- mo- adsorb- ție.	Iancu Jianu termo- adsorb- ție.	Cra- iova termo- ad.:
		1	2	3	4	5	6	7
Metan	-161,6	0,03	—	0,04	—	—	0,004	0,007
Etan	-88,6	0,74	0,06	0,70	0,13	0,44	0,47	0,82
Propan	-42,1	9,15	8,59	10,30	4,03	19,80	9,25	14,50
i-Butan	-11,7	9,17	7,66	9,12	9,05	18,41	11,70	14,40
n-Butan	0,5	21,58	17,00	17,80	25,10	37,31	30,10	28,20
i-Pentan	27,8	10,20	10,00	10,55	13,89	11,10	12,15	12,10
n-Pentan	36,1	9,80	10,61	9,90	14,70	6,53	12,85	10,90
Ciclopentan	49,3	0,86	0,97	0,82	0,79	0,31	0,44	0,49
2,2 Dimetilbutan	49,7	0,29	0,67	0,68	0,26	0,56	0,49	0,44
2,3 Dimetilbutan	58,6	0,89	0,76	0,68	0,91	0,18	0,57	0,67
2 Metilpentan	60,3	4,46	3,82	3,39	4,99	0,79	2,56	3,01
3 Metilpentan	63,3	2,98	2,84	2,46	1,67	0,58	1,45	1,44
n-Hexan	68,7	5,25	5,62	4,33	5,14	1,00	3,53	4,30
Metilciclopentan	71,8	2,81	2,84	2,98	2,86	0,79	1,74	0,85
2,2 Dimetilpentan	79,2	0,12	0,54	0,52	0,69	0,28	0,24	0,35
Ciclohexan	80,7	2,14	2,33	2,93	1,74	0,39	2,54	1,21
2,4 Dimetilpentan. }	80,5	0,18	0,19	0,16	0,15	0,041	urme	0,017
2,2,3 Trimetilbutan }	80,9	0,88	0,88	0,74	1,05	0,54	0,90	0,68
3,3 Dimetilpentan	86,1	0,88	0,88	0,74	1,05	0,54	0,90	0,68
Dimetilciclopentani	—	1,00	1,43	1,20	1,86	urme	0,61	0,32
2,3 Dimetilpentan }	89,8	1,46	1,93	1,63	2,01	0,009	0,44	0,85
2 Metilhexan	90,0	1,46	1,93	1,63	2,01	0,009	0,44	0,85
3 Metilhexan	91,8	0,08	0,12	0,10	urme	0,048	0,40	0,40
3 Etilpentan	93,5	0,08	0,12	0,10	urme	0,048	0,40	0,40
n-Heptan	98,4	2,55	1,59	1,34	2,34	0,067	2,04	1,00
Metilciclohexan	100,9	1,63	1,83	1,55	3,56	0,033	2,03	1,09
Benzen	80,1	0,03	0,13	0,11	0,07	urme	0,18	0,11
Toluen	110,6	0,85	0,75	0,64	0,21	—	0,63	0,15
Etilbenzen	136,2	0,07	0,08	0,09	—	—	0,06	—
p-Xilen	138,4	0,09	0,089	0,07	urme	—	0,08	—
m-Xilen	139,1	0,21	0,17	0,14	urme	—	0,15	—
o-Xilen	144,4	0,10	0,100	0,08	urme	0,06	—	—
Hidrocarburi neidentificate	—	7,98	12,66	12,51	1,88	—	0,97	1,11
Pierderi	—	2,42	3,74	2,44	0,92	—	1,37	0,68

Toate rezultatele sînt date în procente greutate.

Discuții și concluzii. Conținutul mult mai ridicat al fracțiunii C_3-C_4 în gazolina 5 de la instalația de termoadsorbție Cobia se datorește faptului că în procesul de dezbenzinare se introduc în această instalație și gazele incomplet dezbenzinate de la instalația de adsorbție mai veche, care produce gazolina 4.

Gazolinele studiate constituie valoroase surse de hidrocarburi ușoare C_3-C_5 , necesare producerii de carburanți speciali, precum și proceselor de chimizare. Se pot utiliza ca surse de propan pentru chimizarea acestuia precum și pentru piroliză în vederea obținerii etenei. Conținutul însemnat în fracția C_4 se poate separa prin fracționare și utiliza, izobutanul în procesele de alchilare pentru obținerea benzinelor speciale, iar butanul normal pentru chimizare și izomerizare. De asemenea, conținutul însemnat de pentani face gazolinele surse pentru separarea acestor produși. Într-un proces de fracționare adecvat s-ar putea separa și ciclohexanul în concentrate ce ar putea fi utilizate în scopuri de chimizare.

Chiar și conținutul de metilciclopentan și ciclohexan este suficient de însemnat pentru a tenta separarea lor.

Considerăm că datele obținute în acest studiu sînt suficient de utile pentru a îndrepta cercetarea în continuare și a altor gazoline românești reprezentative.

BIBLIOGRAFIE

1. F. D. Rossini, B. J. Mair și A. J. Streiff, *Hydrocarbons from Petroleum*, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1953, p. 336.
2. Akademiia nauk SSSR Institut Nefti, *Sostav i svoistva neftei i benzino-kerosinovich frakții*, Izd. Akademii nauk SSSR, 1957, p. 217, 236, 265, 294.
3. A. T. James și A. J. P. Martin, *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, **50**, 679 (1952); *C.A.* **46**, 4883 i (1952).
A. T. James și A. J. P. Martin, *Analyst*, **77**, 915 (1952); *C.A.* **47**, 1529 d (1953).
4. D. H. Desty și Whymau, *Analyt. Chem.*, **29**, 320 (1957).
5. R. L. Martin și J. C. Winters, *Analyt. Chem.*, **31**, 1954 (1959).
6. A. Pop, M. Barbul și R. Popescu, *Rev. Chim. (București)*, **12**, 173 (1961).
7. F. N. Mazitova, *Izvest. Akad. nauk SSSR, Otdel. him. nauk*, **9**, 1546 (1962).
8. P. Szynagel, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **37**, 227 (1962).
9. F. Gothard, A. Pop, I. Minea, G. Șerban și M. Barbul, *Rev. Chim. (București)*, **11**, 313 (1960).
10. A. Pop și P. Dumitrescu, *Use of Some Glycol Benzoates as Stationary Phases in Gaz-Liquid Partition Chromatography*, *Rev. Roumaine Chim.* (în curs de apariție).
11. A. Pop și L. Frîncu, *Institutul Petrochim. Lucrări prezentate la sesiunea de comunicări tehnico-științifice, Ploiești*, 1961, p. 313.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НЕКОТОРЫХ РУМЫНСКИХ ГАЗОЛИНОВ

(Резюме)

Сочетая методы фракционирования с хроматографическим анализом и спектрометрией в ИК области, авторы установили состав 7 типичных газولين румынских нефтеносных областей. Показано, что эти газолиты представляют ценные источники сырья для специальных горючих и для химизации.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DE GAZOLINES ROUMAINES

(R é s u m é)

Associant les méthodes de fractionnement avec l'analyse chromatographique et la spectrométrie de l'IR, les auteurs ont établi la composition de 7 gazolines représentatives, provenant des régions pétrolifères roumaines. Ils ont montré que ces gazolines peuvent constituer des sources précieuses de matières premières pour des carburants spéciaux et pour la chimisation.

STUDIUL COMPOZIȚIEI UNOR ȚIȚEIURI ROMÂNEȘTI CU PRIVIRE LA CONȚINUTUL DE HIDROCARBURI INDIVIDUALE

de

AUGUSTIN POP, WALTER POPESCU, RADU POPESCU, POMPILIA DUMITRESCU
și MIRCEA GEORGESCU

Separarea și determinarea componentilor individuali din țițeiuri s-a început în jurul anului 1927 de către Institutul american de petrol, în cadrul unui plan de cercetare a compoziției țițeiurilor. Dezvoltarea acestui plan a condus la separarea din țițeiuri a hidrocarburilor de înaltă puritate. Aceste lucrări au fost realizate de către un grup de cercetători, printre care Rossini, Forziatti, Mair și alții [1] au avut contribuții însemnate. Ceva mai târziu cercetătorii sovietici, în frunte cu Kazanskii și Landsberg, Plate și Topciev [2] s-au ocupat cu studiul unor țițeiuri sovietice, determinând compoziția acestora.

În general, în țițeiurile studiate, majoritatea hidrocarburilor prezente în fracțiunile cu temperaturi de fierbere sub 130°C au fost separate individual. În mod sporadic, s-au determinat hidrocarburi alifatice cu temperaturi de fierbere mai ridicate.

În ce privește alchil-benzenii, au fost determinați toți componenții seriei C_6-C_{10} inclusiv, și sporadic componenți pînă la C_{16} .

Lucrările amintite conțin și date importante privitoare la determinarea alchil-naftalinelor, în fracțiuni cu temperaturi de fierbere cuprinse între 200–300°C. Cu cercetarea alchil-naftalinelor, în țițeiurile românești, s-au mai ocupat și alți cercetători. Cosciug T. [3] izolează dimetil-naftalinele din fracțiuni de petrol sub formă de picrați. Nenișescu, Isăcescu și Isopescu [4] izolează 1,6- și 2,6-dimetil-naftalinele din fracțiuni ale țițeiului de Gura-Ocniței. Gavăț și Irimescu [5] izolează dimetilnaftalinele din motorina asfaltoasă de Ochiuri.

În general, metoda de lucru adoptată în lucrările citate a fost fracționarea, asociată parțial cu adsorbția, absorbția și spectrometria în IR, iar în cazul determinărilor de naftaline s-a utilizat precipitarea sub formă de picrați, în majoritatea cazurilor.

Alte lucrări mai recente se ocupă fie cu analiza fracțiunilor de țiței din anumite zăcăminte, fie cu metodele generale de analiză a acestor fracțiuni. Szynagel [6] determină componenții unor benzine din

țițeiuri poloneze și de Romașkino, folosind tehnica fracționării și a cromatografiei de repartiție gaz-lichid.

Taylor și colaboratorii [7] studiază distribuția hidrocarburilor în țiței folosind tehnica cromatografică cu temperatură programată. Martin și Winters [8] folosesc cromatografia cu coloane capilare în același scop. Buzon [9] tratează utilizarea cromatografiei la analiza produselor petroliere.

Scopul urmărit de autorii acestei lucrări este stabilirea compoziției unor țițeiuri românești reprezentative, care să fie utilizată pentru aprecierea acestora ca surse de materii prime în procesele petrochimice.

1. **Țițeiurile cercetate.** S-au studiat în total 11 țițeiuri de diferite tipuri, din câmpurile petrolifere românești, după cum urmează :

— 4 țițeiuri tip C din localitățile Țicleni, Boldești, Ciurești și Gura Ociuței.

— 5 țițeiuri de tip A din localitățile Moreni, Țicleni, Moșoaia, Valea Caselor.

— 2 țițeiuri de tip B din localitățile Băicoi și Cobia.

2. **Luarea probelor.** Țițeiurile studiate au fost colectate din rezervorul de parc central, deci după operațiile de separare a gazelor și desalinare. Ca urmare, componenții volatili (gaze și parțial C_3) nu sînt conținuți în analizele prezentate. Am considerat că pentru stadiul actual al transportului de țiței de la schelă la rafinărie, informațiile analitice, obținute pe astfel de probe, asupra potențialului de componenți utili, sînt complete. Analizele s-au efectuat pe cîte două probe colectate în aceleași condițiuni, la date diferite. Rezultatele obținute se încadrează în limitele greșelilor de analiză.

3. **Metodologia de lucru** adoptată a fost fracționarea, asociată cu cromatografia de repartiție gaz-lichid și spectrometria de absorbție în IR, metodologie adoptată de autori și în altă lucrare [10].

4. **Fracționarea.** Țițeiul a fost supus unei prime fracționări atmosferice pe o coloană cu umplutură, cu o eficacitate echivalentă a 15 TT și o rație de reflux de 5 : 1, cînd s-au colectat următoarele fracțiuni :

— Fra c ți u n e a I, gaze, colectate într-un dispozitiv răcit cu aer lichid.

— Fra c ți u n e a II, 26°—200°C (benzină integrală)

— Fra c ți u n e a III, 200°—300°C

— Fra c ți u n e I V, reziduu.

Fracțiunea II (26°—200°C) a fost supusă unei fracționări atmosferice pe o coloană cu eficacitate echivalentă a 25 TT și o rație de reflux 12 : 1. În această distilare s-au colectat 8 fracțiuni : 1. pînă la 63°C ; 2. 63—88°C ; 3. 88—100°C ; 4. 100—110°C ; 5. 110—120°C ; 6. 120—145°C ; 7. 145—155°C ; 8. reziduu.

Temperaturile limitative ale acestor fracțiuni au fost determinate de condițiile de separare a coloanelor cromatografice cu care urma să se facă analizele. Fra c ți u n e a I nu trebuie să conțină izoheptani ; fracțiunea 2 izooctanii și toluenul, în timp ce fracțiunile 3 și 4 trebuie să conțină toate hidrocarburile cu temperaturi de fierbere sub 100°C. Fra c ți u n e a 5 conține tot toluenul rezidual ; fracțiunea 6 etilbenzenul și xilenii, iar fracțiunea 7 xilenii reziduali și izopropilbenzenul.

Fracțiunea III (200°–300°C) din prima distilare a fost colectată pentru determinarea naftalinei, monometilnaftalinelor și a dimetilnaftalinelor. În același scop a servit și reziduul de la fracționarea fină a fracțiunii II.

5. Analizele. Fracțiunile din prima distilare (I, III) și cele din a doua distilare au fost analizate prin cromatografie de repartiție gaz-lichid. Conținutul hidrocarburilor aromatice C₆–C₈ a fost verificat și prin spectrometrie în IR.

S-au stabilit astfel următoarele grupe de analize :

5.1. Conținutul seriei hidrocarburilor individuale în intervalul temperaturilor de fierbere 27°–100°C. Dimetilciclopentanii izomeri sînt determinați global cu excepția 1, 1-dimetilciclopentanului determinat individual. De asemenea s-au determinat global unii izomeri ai heptanului.

5.2. Conținutul hidrocarburilor aromatice C₆–C₉ individual și o parte din alchil-benzenii C₁₀.

5.3. Conținutul hidrocarburilor naftalinice, în care dimetil-naftalinele sînt determinate global.

6. Analiza cromatografică s-a realizat pe diferite coloane cu umplutură, folosind fie un cromatograf cu detector de termoconductibilitate cu fir cald, fie un cromatograf cu detector de ionizare cu radiații (Pye-Argon), după cum urmează :

Fracțiunile de gaze s-au analizat pe coloane lungi de 14 m, la temperatura de 25°C, avînd umplutură de dibenzoat de trieten-glicol pe „celit“ (20% g) [11].

Fracțiunile lichide cu temperaturi de fierbere pînă la 110°C inclusiv au fost analizate cu aceeași coloană la temperatura de 80°C. Separarea realizată e mulțumitoare, după cum se poate vedea în diagramele din fig. 1,2,3,4.

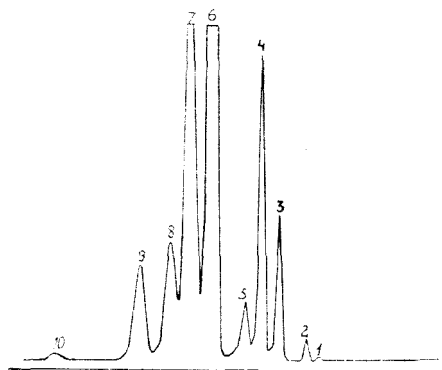


Fig. 1. Cromatograma fracțiunii I—63°C
1. izobutan; 2. n-butan; 3. izopentan; 4. n-pentan; 5. 2,2 dimetilbutan; 6. 2,3 dimetilbutan + 2 metilpentan; 7. 3 metilpentan; 8. n-hexan; 9. ciclopentan; 10. metilciclopentan.

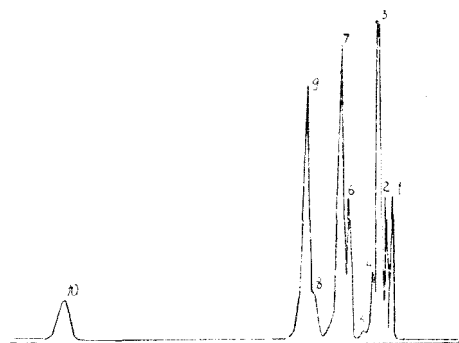


Fig. 2. Cromatograma fracțiunii II—63–88°C
1. 2,3 dimetilbutan + 2 metilpentan; 2. 3 metilpentan; 3. n-hexan; 4. 2,2 dimetilpentan; 5. 2,4 dimetilpentan + 2, 2,3 trimetilpentan; 6. 3,3 dimetilpentan; 7. metilciclopentan; 8. 1,1 dimetilciclopentan; 9. ciclohexan; 10. benzen.

Fracțiunile cu temperaturi de fierbere cuprinse între 110° – 145°C s-au analizat pe aceeași coloană, la temperatura de 80°C ; avînd însă lungimea de 5 m [11]. Conținutul hidrocarburilor aromatice, din acest domeniu de temperaturi, a fost verificat spectrofotometric, așa cum s-a mai arătat.

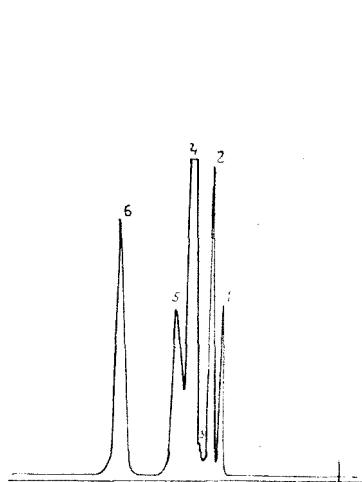


Fig. 3. Cromatograma fracțiunii $88 - 100^{\circ}\text{C}$

1. 3,3, dimetilpentan; 2. 2,3 dimetilpentan + 2 metilhexan + 3 metilhexan; 3. 3.etilpentan; 4. n-heptan; 5. 1, 3 dimetilciclopentan tr. + 1,3 dimetilciclopentan cis. + 1,2 dimetilciclopentan tr.; 6. metilciclohexan.

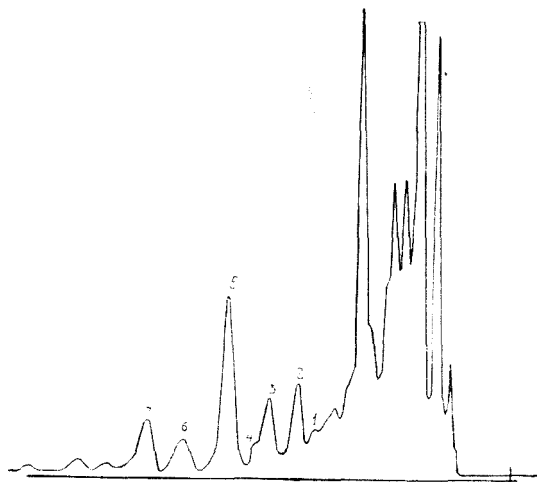


Fig. 4. Cromatograma fracțiunii $155 - 200^{\circ}\text{C}$.

1. n-propilbenzen; 2. 1 metil-3 etilbenzen + 1 metil-4 etilbenzen; 3. butilbenzen tert. + izobutilbenzen + 1,3,5 trimetilbenzen; 4. 1 metil-2 etilbenzen + butilbenzen sec.; 5. 1,2,4 trimetilbenzen; 6. 1,2,3 trimetilbenzen; 7. 1,4 dimetil-2 etilbenzen.

Cu aceeași coloană s-a analizat și fracțiunea $145 - 200^{\circ}\text{C}$, la temperatura de 130°C . Frațiunile naftalinice ($200 - 300^{\circ}\text{C}$), au fost analizate pe o coloană cu umplutură de „Carbowax 6000” impregnat pe „celit”, la temperatura de 160°C , după o metodă folosită anterior de către unii dintre autori [12].

7. Rezultate. Toate analizele efectuate în această lucrare sînt cuprinse în tabelele următoare:

Tabelele 1–5 inclusiv, conțin rezultatele analizelor întreprinse asupra țigeturilor de tip A.

Tabelele 6–8 inclusiv conțin rezultatele cercetărilor țigeturilor de tip B, iar tabelele 9–13 inclusiv conțin datele privitoare la țigeturile de tip C.

Erorile cu care s-au făcut determinările hidrocarburilor individuale se încadrează pentru componenții mici în limitele $\pm 10\%$, iar pentru componenții mai mari, în limitele de $\pm 5\%$.

8. Concluzii. Datele obținute pentru țigeturile reprezentative studiate, pot constitui indicații asupra potențialului componenților utili, ce pot fi folosiți ca materii prime atît în prelucrarea cit și în chimizarea țigeturilor.

Tabel 1

Compoziția pe fracțiuni a țițeiurilor de tip, A, % greutate

Fracțiunea	Țitei Moreni	Țitei Moreni	Țitei Țicleni	Țitei Moșoaia	Țitei Valea Caselor
	A ₁	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁
Benzină pînă la 200°C	27,40	27,35	17,10	16,04	22,30
Fracțiunea 200°–300°C	23,70	14,70	19,80	27,88	22,47
Reziduu	48,75	57,75	62,65	56,02	55,12
Pierderi	0,15	0,20	0,45	0,16	0,11
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabel 2

Conținutul în hidrocarburi naftalinice, % greutate, determinate în fracțiunea naftalinică (200°–300°C)

Component	Moreni	Moreni	Moreni	Moșoaia	Valea Caselor
	A ₁	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁
naftalină	0,31	0,61	0,38	0,17	0,63
1 – metilnaftalină	0,35	0,68	0,40	0,31	0,81
2 – metilnaftalină	0,65	0,93	0,70	0,37	1,09
dimetilnaftaline	1,34	2,61	1,49	1,23	2,46

Tabel 3

Conținutul în hidrocarburi naftalinice, % greutate, determinate în țiței

Component	Moreni	Moreni	Țicleni	Moșoaia	Valea Caselor
	A ₁	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁
naftalină	0,07	0,09	0,08	0,05	0,14
1 – metilnaftalina	0,08	0,10	0,08	0,08	0,19
2 – metilnaftalina	0,15	0,14	0,14	0,10	0,25
dimetilnaftaline	0,32	0,38	0,29	0,34	0,57

Tabel 4

**Conținutul, în % greutatea, al hidrocarburilor individuale determinate în benzine
(fracțiunea pînă la 200°C)**

Component	Țiței Moreni	Țiței Moreni	Țiței Țicleni	Țiței Moșoaia	Țiței Valea Caselor
	A ₁	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁
metan	—	—	—	—	0,01
etan	—	—	0,02	—	0,01
propan	—	—	0,18	—	0,12
i-butan	0,03	0,01	0,16	0,02	0,23
n-butan	0,34	0,16	1,15	0,06	0,60
i-pentan	1,55	1,99	0,57	0,74	1,81
n-pentan	1,84	1,42	0,62	0,47	1,62
ciclopentan	0,38	0,39	0,14	0,20	0,27
2,2 dimetilbutan	0,25	0,21	0,05	0,10	0,13
2,3 dimetilbutan	0,39	0,30	0,13	0,20	0,25
2 metilpentan	1,89	1,48	0,79	0,92	1,18
3 metilpentan	1,72	1,38	0,72	0,66	0,89
n-hexan	1,41	1,09	1,31	0,77	1,73
metilciclopentan	2,68	4,30	2,30	2,18	2,25
2,2 dimetilpentan	0,52	0,38	0,28	0,35	0,49
ciclohexan	2,37	1,70	2,30	2,57	2,35
2,4 dimetilpentan }					
2,2,3 trimetilbutan }	0,11	0,04	urme	0,07	0,06
3,3 dimetilpentan	1,04	0,44	0,93	0,44	0,56
1,1 dimetilciclopentan	1,10	0,92	0,51	1,99	1,81
2,3 dimetilpentan }					
2 metilhexan }	2,20	1,71	1,05	0,64	1,06
3 metilhexan }					
1,3 dimetilciclopentan tr. }					
1,3 dimetilciclopentan cis. }	2,28	2,00	1,25	1,98	2,06
1,2 dimetilciclopentan tr. }					
3 etilpentan	0,22	0,20	0,11	0,13	0,34
n-heptan	0,95	1,05	1,74	0,52	1,96
metilciclohexan	5,10	5,99	5,45	5,80	4,49
benzen	0,84	0,89	0,44	0,05	0,02
toluen	2,87	2,63	1,08	0,20	0,21
etilbenzen	0,87	0,82	0,62	0,85	0,56
p-xilen	0,66	0,61	0,20	0,25	0,34
m-xilen	1,65	1,65	0,60	0,40	0,67
o-xilen	0,86	0,80	0,15	0,42	0,47
izopropilbenzen	0,11	0,10	0,02	0,05	0,07
n-propilbenzen	0,21	0,12	0,21	0,10	0,21
1-metil-3 etilbenzen }					
1-metil-4etilbenzen }	0,66	0,87	0,31	0,47	0,61
1-metil-2 etilbenzen }					
butilbenzen sec. }	0,27	0,30	0,23	0,30	0,50
1, 3, 5 trimetilbenzen }					
butilbenzen tert. }	0,49	0,73	0,33	0,30	0,94
izo-butilbenzen }					
1, 2, 4 trimetilbenzen	1,43	1,77	0,98	0,79	1,34
1, 2, 3 trimetilbenzen	0,28	0,38	0,56	0,40	0,59
1,4 dimetil-2 etilbenzen	0,80	0,02	1,03	0,28	0,20
pierderi	0,59	0,85	2,71	1,06	0,45

Tabel 5

Conținutul, în % greutate, al hidrocarburilor individuale determinate în Țițeiuri

Component	Țiței Moreni	Țiței Moreni	Țiței Țicleni	Țiței Moșoaia	Țiței Valea Caselor
	A ₁	A ₃	A ₃	A ₁	A ₁
metan	—	—	—	—	0,001
etan	—	—	0,003	—	0,002
propan	—	—	0,03	—	0,02
i-butan	0,01	0,002	0,03	0,003	0,05
n-butan	0,09	0,04	0,20	0,01	0,13
i-pentan	0,42	0,54	0,01	0,18	0,39
n-pentan	0,50	0,39	0,11	0,08	0,35
ciclopentan	0,10	0,11	0,02	0,03	0,06
2,2 dimetilbutan	0,06	0,06	0,01	0,02	0,03
2,3 dimetilbutan	0,11	0,08	0,03	0,03	0,05
2 metilpentan	0,51	0,40	0,13	0,18	0,26
3 metilpentan	0,47	0,38	0,12	0,10	0,19
n-hexan	0,39	0,30	0,22	0,12	0,38
metilciclopentan	0,73	1,18	0,39	0,35	0,49
2,2 dimetilpentan	0,14	0,10	0,05	0,06	0,11
ciclohexan	0,65	0,46	0,39	0,41	0,51
2,4 dimetilpentan } 2,2,3 trimetilbutan }	0,03	0,01	urme	0,01	0,01
3,3 dimetilpentan	0,28	0,12	0,16	0,07	0,12
1,1 dimetilciclopentan	0,30	0,25	0,09	0,32	0,39
2,3 dimetilpentan } 2 metilhexan } 3 metilhexan }	0,60	0,47	0,18	0,10	0,23
1,3 dimetilciclopentan tr. } 1,3 dimetilciclopentan cis }	0,62	0,55	0,21	0,32	0,45
1,2 dimetilciclopentan tr. }					
3 etilpentan	0,06	0,05	0,02	0,02	0,07
n-heptan	0,26	0,29	0,30	0,08	0,43
metilciclohexan	1,38	1,64	0,93	0,93	0,97
benzen	0,23	0,24	0,08	0,01	0,01
toluen	0,78	0,72	0,20	0,03	0,05
etilbenzen	0,24	0,22	0,11	0,14	0,12
p-xilen	0,18	0,17	0,03	0,04	0,07
m-xilen	0,45	0,45	0,10	0,06	0,15
o-xilen	0,23	0,23	0,03	0,42	0,10
izopropilbenzen	0,03	0,03	0,003	0,05	0,01
n-propilbenzen	0,06	0,03	0,04	0,02	0,05
1-metil-3 etilbenzen } 1-metil-4 etilbenzen }	0,18	0,24	0,05	0,07	0,13
1-metil-2 etilbenzen }					
butilbenzen sec. } 1,3,5 trimetilbenzen }	0,07	0,08	0,04	0,05	0,11
butilbenzen tert. } izo-butilbenzen }	0,13	0,20	0,06	0,05	0,20
1, 2, 4 trimetilbenzen	0,39	0,48	0,17	0,13	0,29
1, 2, 3, trimetilbenzen	0,08	0,10	0,10	0,06	0,13
1,4 dimetil-2 etilbenzen	0,22	0,25	0,18	0,04	0,04
pierderi	0,16	0,23	0,46	0,17	0,10

Tabel 6

Compoziția pe fracțiuni a țițeiurilor de tip B, în % greutate

Fracțiunea	Țiței Cobia	Țiței Băicoi
	B	B
Gaze	0,25	0,18
Benzina pînă la 200°C	26,59	32,20
Fracțiunea 200–300°C	21,43	24,36
Reziduu	51,54	42,69
Pierderi	0,19	0,57
TOTAL	100,00	100,00

Tabel 7

Conținutul în hidrocarburi naftalinice determinate în % greutate

Component	Cobia B		Băicoi B	
	În fracțiunea 200–300 C	În țiței	În fracțiunea 200–300°C	În țiței
	naftalină	0,71	0,15	0,51
1-metilnaftalină	0,76	0,16	0,98	0,24
2-metilnaftalină	1,21	0,26	1,20	0,29
dimetilnaftaline	1,90	0,41	2,50	0,61

Tabel 8

Conținutul, în % greutate, al hidrocarburilor individuale determinate

Component	Țiței Cobia B		Țiței Băicoi B	
	în benzină	în țiței	în benzină	în țiței
metan	—	—	—	—
etan	—	—	—	—
propan	0,002	urme	0,002	0,001
i-butan	0,05	0,01	0,03	0,01
n-butan	0,39	0,11	0,15	0,05
i-pentan	1,47	0,40	0,25	0,08
n-pentan	2,65	0,70	0,45	0,15
ciclopentan	0,39	0,11	0,16	0,05
2,2 dimetilbutan	0,04	0,01	0,07	0,02
2,3 dimetilbutan	0,32	0,08	0,37	0,12
2 metilpentan	1,58	0,43	1,68	0,55

Continuare la tabel 8.

Component	Țiței Cobia B		Țiței Băicoi B	
	în benzină	în țiței	în benzină	în țiței
3 metilpentan	1,22	0,33	1,11	0,36
n-hexan	3,22	0,87	3,85	1,27
metilciclopentan	3,00	0,81	2,49	0,82
2,2 dimetilpentan	0,36	0,10	0,40	0,13
ciclohexan	1,94	0,52	2,12	0,70
2,4 dimetilpentan } 2,2,3 trimetilbutan }	0,01	0,003	0,01	0,004
3,3 dimetilpentan	1,13	0,31	1,19	0,39
1,1 dimetilciclopentan	0,94	0,25	1,27	0,42
2,3 dimetilpentan } 2 metilhexan } 3 metilhexan }	1,38	0,37	1,04	0,34
1,3 dimetilciclopentan cis. } 1,3 dimetilciclopentan tr. }	2,19	0,59	1,00	0,33
1,2 dimetilciclopentan tr. }				
3 etilpentan	0,12	0,03	0,14	0,046
n-heptan	3,12	0,84	4,36	1,44
metilciclohexan	5,10	1,38	4,99	1,64
benzen	0,19	0,05	0,87	0,28
toluen	0,64	0,17	3,35	1,10
etilbenzen	0,61	0,16	0,77	0,25
p-xilen	0,50	0,14	1,02	0,33
m-xilen	1,28	0,35	2,56	0,84
o-xilen	0,77	0,21	0,97	0,32
izopropilbenzen	0,10	0,03	0,09	0,03
n-propilbenzen	0,27	0,07	0,16	0,05
1-metil-3 etilbenzen } 1-metil-4 etilbenzen }	0,86	0,22	0,85	0,28
1 metil-2 etilbenzen } butilbenzen sec. }	0,99	0,27	0,05	0,02
1, 3, 5 trimetilbenzen } butilbenzen terțiar }	2,09	0,52	0,62	0,20
1, 2, 4 trimetilbenzen	1,64	0,44	2,00	0,66
1, 2, 3 trimetilbenzen	0,80	0,22	0,46	0,15
1,4 dimetil-2 etilbenzen	0,98	0,26	1,05	0,34
pierderi	0,69	0,19	1,72	0,57

Tabel 9

Compoziția pe fracțiuni a țițeiurilor de tip C, în % greutate

Fracțiunea	Țiței Ciurești C	Țiței Țicleni C	Țiței Boldești C	Țiței Gura Ocniței C
Gaze	—	—	0,13	0,40
Benzină până la 200°C	31,00	19,70	21,50	26,40
Fracțiunea 200–300°C	21,30	21,10	26,00	23,90
Reziduu	47,50	59,00	52,02	49,20
Pierderi	0,20	0,20	0,25	0,10
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabel 10

Conținutul în hidrocarburi naftalinice, % greutate, determinate în fracțiunea naftalinică (200°–300°C)

Component	Ciurești C	Țicleni C	Băicoi C	Gura-Ocniței C
naftalină	0,32	0,68	0,26	0,36
1-metilnaftalină	0,28	0,62	0,40	0,43
2-metilnaftalină	0,51	1,00	0,44	0,49
dimetilnaftaline	1,10	1,60	0,74	0,95

Tabel 11

Conținutul în hidrocarburi naftalinice, % greutate, determinate în țiței

Component	Ciurești C	Țicleni C	Băicoi C	Gura Ocniței C
naftalină	0,07	0,14	0,07	0,09
1-metilnaftalină	0,06	0,13	0,11	0,10
2-metilnaftalină	0,11	0,21	0,12	0,12
dimetilnaftaline	0,23	0,34	0,19	0,23

Tabel 12

Conținutul, % greutate, al hidrocarburilor individuale determinate în benzine (fracțiunea până la 200°C)

Component	Țitei Ciurești	Țitei Țicleni	Țitei Boldești	Țitei Gura Ocnitei
	C	C	C	C
metan	—	—	—	—
etan	—	—	—	—
propan	—	—	—	0,004
i-butan	—	—	0,02	0,08
n-butan	0,09	0,03	0,21	0,45
i-pentan	1,17	0,33	0,68	1,43
n-pentan	2,39	0,72	1,42	2,07
ciclopentan	0,18	0,25	0,27	0,42
2,2 dimetilbutan	0,09	0,08	0,09	0,10
2,3 dimetilbutan	0,40	0,24	0,30	0,42
2 metilpentan	1,60	0,98	1,22	1,70
3 metilpentan	0,83	0,86	0,87	1,53
n-hexan	3,77	2,21	2,63	3,29
metilciclopentan	1,66	2,05	2,28	1,57
2,2 dimetilpentan	0,43	0,31	0,39	0,65
ciclohexan	1,76	2,32	1,81	1,16
2,4 dimetilpentan } 2,2,3 trimetilbutan }	0,03	urme	0,01	0,10
3,3 dimetilpentan	1,60	0,97	0,94	1,17
1,1 dimetilciclopentan	0,59	0,71	0,93	0,54
2,3 dimetilpentan } 2 metilhexan } 3 metilhexan }	1,54	1,34	1,12	1,83
1,3 dimetilciclopentan tr. } 1,3 dimetilciclopentancis. }	1,08	1,91	1,71	2,59
1,2 dimetilciclopentan tr. }				
3 etilpentan	0,12	0,12	0,16	0,65
n-heptan	5,70	3,45	3,34	4,21
metilciclohexan	4,74	5,91	5,05	5,95
benzen	0,66	0,95	0,42	1,04
toluen	1,50	1,60	1,88	3,08
etilbenzen	0,36	0,64	0,54	0,76
p-xilen	0,50	0,35	0,63	0,87
m-xilen	1,51	1,07	1,42	2,34
o-xilen	0,38	0,39	0,68	0,80
izopropilbenzen	0,05	0,05	0,08	0,10
n-propilbenzen	0,18	0,21	0,22	0,18
1 metil-3 etilbenzen } 1 metil-4 etilbenzen }	1,29	0,62	0,79	0,85
1 metil-2 etilbenzen }				
butilbenzen sec } 1,3,5 trimetilbenzen }	0,19	0,48	0,23	0,29
butilbenzen terțiar }	0,88	0,51	1,38	0,91
1, 2, 4 trimetilbenzen	1,58	1,21	1,48	1,69
1, 2, 3 trimetilbenzen	0,06	0,48	0,49	0,43
1,4 dimetil-2 etilbenzen	0,97	0,96	0,74	0,75
pierderi	0,70	1,22	1,14	0,49

Conținutul, % greutate, al hidrocarburilor individuale determinate în țiței

Component	Țiței	Țiței	Țiței	Țiței
	Ciurești	Țicleni	Boldești	Gura Ocniței
	C	C	C	C
metan	—	—	—	—
etan	—	—	—	—
propan	—	—	—	0,001
i-butan	—	—	0,004	0,02
n-butan	0,03	0,01	0,04	0,12
i-pentan	0,37	0,07	0,15	0,38
n-pentan	0,74	0,14	0,31	0,56
ciclopentan	0,05	0,05	0,06	0,11
2,2 dimetilbutan	0,03	0,02	0,02	0,03
2,3 dimetilbutan	0,13	0,05	0,07	0,11
2 metilpentan	0,49	0,19	0,26	0,46
3 metilpentan	0,26	0,17	0,19	0,41
n-hexan	1,17	0,44	0,57	0,88
metilciclopentan	0,52	0,40	0,49	0,42
2,2 dimetilpentan	0,13	0,06	0,09	0,17
ciclohexan	0,55	0,46	0,39	0,31
2,4 dimetilpentan } 2,2,3 trimetilbutan }	0,01	urme	0,002	0,03
3,3 dimetilpentan	0,49	0,19	0,20	0,31
1,1 dimetilciclopentan	0,18	0,14	0,20	0,15
2,3 dimetilpentan } 2 metilhexan } 3 metilhexan }	0,48	0,26	0,24	0,49
1,3 dimetilciclopentan tr. } 1,3 dimetilciclopentan cis. } 1,2 dimetilciclopentan tr. }	0,34	0,38	0,37	0,70
3 etilpentan	0,04	0,02	0,03	0,18
n-heptan	1,77	0,68	0,72	0,13
metilciclohexan	1,47	1,16	1,09	1,59
benzen	0,20	0,19	0,09	0,28
toluen	0,47	0,31	0,41	0,83
etilbenzen	0,11	0,13	0,12	0,20
p-xilen	0,15	0,07	0,14	0,23
m-xilen	0,47	0,21	0,31	0,63
o-xilen	0,12	0,08	0,14	0,21
izopropilbenzen	0,01	0,01	0,02	0,03
n-propilbenzen	0,06	0,04	0,05	0,05
1 metil-3 etilbenzen } 1 metil-4 etilbenzen } 1 metil-2 etilbenzen }	0,40	0,12	0,17	0,23
butilbenzen sec. } 1,3,5 trimetilbenzen } butilbenzen terțiar }	0,06	0,08	0,05	0,08
izobutilbenzen }	0,27	0,10	0,30	0,24
1,2,4 trimetilbenzen	0,49	0,24	0,32	0,45
1,2,3 trimetilbenzen	0,02	0,10	0,11	0,12
1,4 dimetil-2 etilbenzen	0,30	0,19	0,16	0,20
pierderi	0,21	0,24	0,25	0,13

BIBLIOGRAFIE

1. F. D. Rossini, B. J. Mair și A. Streiff, *Hydrocarbons from petroleum*, Reinhold, New-York, 1953, p. 336—372.
2. Akademia nauk SSSR, Institut nefti, *Sostavi svoitstva neftei i benzino-kerosinovih frakții*, Izd. Akademii nauk SSSR, Moskva, 1957, p. 236, 265, 294.
3. T. Cosciug, *Petroleum*, **34**, 4 (1938).
4. C. D. Nenițescu, M. Isăcescu și I. Isopescu, *Österr. Chem. -Ztg.*, **18**, 20 (1939).
5. I. Gavăt și I. Irimescu, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **74**, 1812 (1941).
6. P. Szynagel, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **37**, 227 (1962).
7. V. F. Taylor, C. N. Jones, J. H. Landerl și E. C. Hughes, *Analyt. Chem.*, **36**, 1606 (1964).
8. L. L. Martin și J. C. Winters, *Analyt. Chem.*, **35**, 1931 (1963).
9. J. Buzon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 521.
10. A. Pop, R. Popescu, P. Dumitrescu și M. Georgescu, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **10**, fasc. 2, 107 (1965).
11. A. Pop și P. Dumitrescu, *Use of Some Glycol Benzoates as Stationary Phases in Gas-Liquid Partition Chromatography*. *Rev. Roumaine Chim.* (în curs de publicare).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА РУМЫНСКИХ НЕФТЕЙ В ОТНОШЕНИИ
СОДЕРЖАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ

(Резюме)

Для определения потенциала углеводородов, полезных в процессе разработки и химизации типичных румынских нефтей, исследовано 11 нефтей, из которых: 5 нефтей типа А, 2 нефти типа В и 4 нефти типа С.

Нефтяные пробы были фракционированы на эффективных колонках, причём собраны относительно узкие фракции, в температурной области 30—300° С. Используя распределительную хроматографию газ—жидкость и методы поглощения в ИК области, авторы определили в лёгких фракциях (30—100° С) содержание всех индивидуальных углеводородов, в фракциях (100—150° С) — индивидуальные ароматические углеводороды, а в фракциях (200—300° С) — содержание в нафталине, метилнафталинах и диметилнафталинах.

Результаты приведены в аналитических таблицах и диаграммах.

ÉTUDE DE LA COMPOSITION DE PÉTROLES BRUTS ROUMAINS
ET DE LEUR CONTENU EN HYDROCARBURES INDIVIDUELS

(Résumé)

C'est afin de déterminer le potentiel d'hydrocarbures utiles dans le processus d'usinage et de chimisation des pétroles bruts roumains représentatifs, que les auteurs ont étudié 11 d'entre eux, dont: 5 de type А, 2 de type В et 4 de type С.

Les essais de pétrole brut ont été fractionnés en colonnes efficaces, par séparation de fractions relativement étroites, dans le domaine de température 30—300° С. En employant la chromatographie de répartition gaz-liquide et les méthodes d'absorption dans l'IR, on a déterminé: dans les fractions légères (30—100° С) les contenus de tous les hydrocarbures individuels; dans les fractions (100—150° С), les hydrocarbures aromatiques individuels; enfin, dans les fractions (200—300° С), le contenu en naphthaline, méthyl-naphthaline et diméthyl-naphthaline.

Les résultats sont compris dans des tableaux et diagrammes analytiques.



REAȚII DE ADIȚIE ÎNTRE REACTANȚI NEPARTICIPANȚI LA ALTE ECHILIBRE

de
ION CRIȘAN

În câteva note anterioare s-au discutat cele mai simple exemple ale reacțiilor de substituție și s-au dat formulele generale ale acestor tipuri de reacții, formule care au fost folosite la calculul condițiilor de formare și descompunere ale complexonaților metalici [1-3].

Alături de reacțiile de substituție, în chimia analitică joacă un rol deosebit și un alt grup de reacții generale, acel al reacțiilor de adiție (combinare simplă, coordinare, asociere, polimerizare simplă, solvatare etc.) și al reacțiilor de scindare (descompunere, disociere, depolimerizare, etc.). Se consideră că reacțiile de scindare au loc în sensul invers al echilibrului reacțiilor de adiție.

În nota de față se discută unul din cazurile simple ale reacțiilor de adiție și scindare și anume acel al reacțiilor de adiție între reactanți neparticipanți la alte echilibre (preechilibre), sau, cu alte cuvinte, al reacțiilor de scindare cu formarea unor produși neparticipanți la alte echilibre.

Reacțiile de adiție între reactanți neparticipanți la alte echilibre pot fi clasificate în primul rând în funcție de numărul reactanților și al produșilor de reacție. Astfel, pot să fie reacții de adiție între doi reactanți, trei reactanți etc., reacții de adiție cu un produs (sau reacții de combinare totală, polimerizare etc.), cu doi produși etc. Cazul reacțiilor de adiție între mai mult de doi reactanți este mai complex, dar și aceste reacții sînt mult mai rare în practică. Cel mai des apar reacțiile între doi reactanți și s-a dovedit în multe cazuri că reacțiile presupuse între mai mulți reactanți sînt în fond o succesiune de reacții mai simple.

1. Reacții de adiție între doi reactanți neparticipanți la alte echilibre [4]. În funcție de numărul produșilor de reacție pot exista :

a) *Reacții de adiție cu un produs de reacție.* Aceste tipuri de reacții sînt tratate adesea și sub denumirea de reacții de formare sau de reacții de disociere, în funcție de sensul reacției. Un exemplu este reacția :



Cazul general al acestui tip de reacție este însă următorul :



pentru care se poate scrie legea acțiunii maselor în forma :

$$K_2 = \frac{[P_t R_v]^u}{[P]^p [R]^r} \quad (3)$$

Pentru cazul în care în soluție există cantități stoechiometrice de reactanți, notînd cu c concentrația de substanță $P_t R_v$ care ia naștere în ipoteza că echilibrul (2) este total deplasat spre dreapta, cu ajutorul gradului de transformare, definit în modul următor :

$$\beta = \frac{\text{număr de moli de substanță } P_t R_v \text{ formată}}{\text{număr de moli de substanță } P_t R_v \text{ care ar rezulta din reacția totală}} \quad (4)$$

se pot scrie următoarele egalități :

$$[P_t R_v]_{\text{formată}} = \beta \cdot c \quad (5)$$

$$[P_t R_v]_{\text{neformată}} = (1 - \beta) \cdot c \quad (6)$$

$$[P]_{\text{neracționat}} = \frac{p}{u} [P_t R_v]_{\text{neformată}} = \frac{p}{u} (1 - \beta) \cdot c \quad (7)$$

$$[R]_{\text{neracționat}} = \frac{r}{u} [P_t R_v]_{\text{neformată}} = \frac{r}{u} (1 - \beta) \cdot c \quad (8)$$

Introducînd aceste valori în expresia (3), rezultă :

$$K_2 = \frac{u^{p+r} \cdot \beta^u \cdot c^{u-p-r}}{p^p \cdot r^r \cdot (1 - \beta)^{p+r}} \quad (9)$$

Din egalitatea (9) se vede că pentru cazul :

$$p = r = t = u = v = 1 \quad (10)$$

se regăsește cunoscuta formulă a „legii de diluție a lui Ostwald“ care în cazul discutat aici este scrisă pentru reacția de formare și nu pentru reacția de disociere (s-a notat gradul de disociere cu $1 - \beta$). Ca atare, legea de diluție a lui Ostwald este doar un caz particular al expresiei generale (9) și se referă numai la reacțiile de adiție (sau de scindare) a reactanților neparticipanți la alte echilibre și dintre acestea doar la acele reacții, pentru care este valabilă condiția (10).

Dacă se mai scrie constanta de formare (adică produsul de stabilitate) al substanței $P_t R_v$ pentru reacția (1) :

$$K_1 = K_{P_t R_v} = \frac{[P_t R_v]}{[P]^t [R]^v} \quad (11)$$

și se exprimă concentrația moleculelor nedisociate de $P_t R_v$:

$$[P_t R_v] = K_{P_t R_v} \cdot [P]^t \cdot [R]^v, \quad (12)$$

după înlocuirea acestei expresii în formula (3), se obține :

$$K_2 = \frac{(K_{P_t R_v} \cdot [P]^t \cdot [R]^v)^u}{[P]^p \cdot [R]^r} = K_1^u = K_{P_t R_v}^u \quad (13)$$

deoarece :

$$p = t \cdot u \quad (14)$$

$$r = u \cdot v \quad (15)$$

Egalînd expresia (9) cu (13), rezultă :

$$\frac{u^{p+r} \cdot \beta^u \cdot c^{u-p-r}}{p^p \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+r}} = K_{P_t R_v}^u \quad (16)$$

sau :

$$\frac{u^{p+r}}{p^p \cdot r^r} \cdot c^{u-p-r} \cdot \beta^u = K_{P_t R_v}^u \cdot (1-\beta)^{p+r} \quad (17)$$

Notînd prescurtat :

$$\frac{u^{p+r}}{p^p \cdot r^r} = A_2 \quad (18)$$

se mai poate scrie :

$$A_2 \cdot c^{u-p-r} \cdot \beta^u = K_2 \cdot (1-\beta)^{p+r} \quad (19)$$

După ridicarea factorului $(1-\beta)$ la puterea $p+r$ și ordonarea termenilor, se obține ecuația generală a gradului de transformare :

$$A_2 \cdot c^{u-p-r} \cdot \beta^u - (-1)^{p+r} \cdot C_{p+r}^{p+r} \cdot K_1 \cdot \beta^{p+r} + \dots + \\ + C_{p+r}^3 \cdot K_2 \cdot \beta^3 - C_{p+r}^2 \cdot K_2 \cdot \beta^2 + C_{p+r}^1 \cdot K_2 \cdot \beta - K_2 = 0 \quad (20)$$

Aici s-a notat cu C_{p+r}^x ($x = 1, 2, 3, \dots, p+r$) combinările de $p+r$ elemente, luate câte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatoric.

Ecuația (20) permite calculul gradului de transformare în funcție de parametrii principali ai reacției ce are loc.

Din punct de vedere analitic este însă important să se poată calcula concentrația unuia dintre reactanți, în funcție de ceilalți parametri ai reacției. Dacă se notează cu c_0 concentrația inițială (analitică) a substanței P și se definește gradul de transformare în funcție de reactantul P , după cum urmează :

$$\beta = \frac{\text{numărul de moli de reactant } P \text{ transformat}}{\text{numărul total de moli de reactant } P \text{ inițial}}, \quad (21)$$

se pot scrie următoarele egalități :

$$[P]_{\text{reacționat}} = \beta \cdot c_0 \quad (22)$$

$$[P]_{\text{nereacționat}} = (1 - \beta) \cdot c_0 \quad (23)$$

$$[P_i R_v]_{\text{format}} = \frac{u}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{u}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (24)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din expresiile de mai sus în formula (3) și egalînd cu (13), se obține :

$$K_2 = \frac{u^u \cdot c_0^{u-p} \cdot \beta^u}{p^u \cdot (1 - \beta)^p \cdot [R]^r} = K_{P_i R_v}^u \quad (25)$$

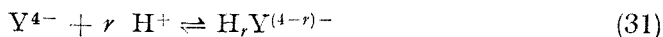
Din formula (25) se poate exprima concentrația de reactant la echilibrul reacției (2) :

$$[R]_2 = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot c_0^{u-p} \cdot \beta^u}{p^u \cdot (1 - \beta)^p \cdot K_{P_i R_v}^u}} \quad (26)$$

Reacții de tipul echilibrului (1) și (2) sînt de exemplu și următoarele reacții de formare ale complexonaților protonici :



sau în general :



Cu ajutorul formulei (26), aplicată la reacțiile (27)–(31), s-au calculat concentrațiile ionilor de hidrogen necesare formării complexonaților protonici ai acidului etilendiamintetraacetic (notat mai sus H_4Y), considerînd un grad de formare de 99% ($\beta = 0,99$), 99,9% ($\beta = 0,999$), 1% ($\beta = 0,01$) și 0,1% ($\beta = 0,001$). Datele obținute s-au trecut în tabelele 1 și 2. Pentru calcul s-au folosit constantele date de S c h w a r z e n b a c h și A c k e r m a n n [5].

Tabel 1

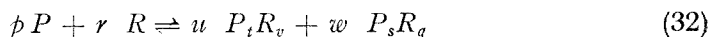
$H_r Y^{(4-r)-}$	$\beta = 0,99$		$\beta = 0,999$	
	[H ⁺]	pH	[H ⁺]	pH
HY^{3-}	10 ^{-8,26}	8,26	10 ^{-7,26}	7,26
H_2Y^{2-}	10 ^{-7,21}	7,21	10 ^{-6,71}	6,71
H_3Y^-	10 ^{-5,70}	5,70	10 ^{-5,37}	5,37
H_4Y	10 ^{-4,77}	4,77	10 ^{-4,52}	4,52

Tabel 2

$H_r Y^{(4-r)-}$	$\beta = 0,01$		$\beta = 0,001$	
	[H ⁺]	pH	[H ⁺]	pH
HY^{3-}	$10^{-12,26}$	12,26	$10^{-13,26}$	13,26
H_2Y^{2-}	$10^{-9,21}$	9,21	$10^{-9,71}$	9,71
H_3Y^-	$10^{-7,01}$	7,01	$10^{-7,37}$	7,37
H_4Y	$10^{-5,77}$	5,77	$10^{-6,02}$	6,02

Interpretînd datele din tabelul 1 și 2, se pot trage concluzii asupra existenței diferiților complexonați protonici în funcție de concentrația ionilor de hidrogen și se vede că aceste calcule sînt în bună concordanță cu cele obținute prin metoda grafică sau pe alte căi [4, 6, 7]. Pe această bază se poate stabili care specie protonică este predominantă într-o anumită soluție de analizat și astfel se pot efectua calcule corecte, ținîndu-se cont de situația reală din soluție [4].

b) *Reacții de adiție cu doi produși de reacție.* O reacție de acest tip este :



pentru care legea acțiunii maselor are următoarea formă :

$$K_{32} = \frac{[P_t R_v]^u [P_s R_q]^w}{[P]^p [R]^r} \tag{33}$$

Scriind reacția de formare a substanței $P_s R_q$ din constituenții săi individuali :



din expresia constantei de formare a substanței $P_s R_q$:

$$K_{P_s R_q} = \frac{[P_s R_q]}{[P]^s [R]^q} \tag{35}$$

se poate exprima concentrația moleculelor nedisociate de substanță $P_s R_q$:

$$[P_s R_q] = K_{P_s R_q} \cdot [P]^s \cdot [R]^q \tag{36}$$

Înlocuind valorile concentrațiilor moleculelor nedisociate de substanță $P_t R_v$ și $P_s R_q$ din (12) și (35) în (33), rezultă :

$$K_{32} = \frac{(K_{P_t R_v} \cdot [P]^t \cdot [R]^v)^u \cdot (K_{P_s R_q} \cdot [P]^s \cdot [R]^q)^w}{[P]^p \cdot [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \tag{37}$$

deoarece, conform reacției (32) :

$$p = t u + s w \tag{38}$$

$$r = v u + q w \tag{39}$$

Pe de altă parte, pe baza reacției (32) și a definiției (21), se mai poate scrie :

$$[P_s R_q]_{\text{format}} = \frac{w}{p} \cdot [P]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (40)$$

$$[R]_{\text{nereacționat}} = \frac{r}{p} [P]_{\text{nereacționat}} = \frac{r}{p} \cdot (1 - \beta) \cdot c_0 \quad (41)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din expresiile (22)–(24), (40) și (41) în (33) și egalînd cu (37), se obține :

$$K_{32} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-r} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+r}} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \quad (42)$$

Notînd prescurtat :

$$\frac{u^u \cdot w^w}{p^{u+w-r} \cdot r^r} = A_{32} \quad (43)$$

și ridicînd factorul $(1-\beta)$ la puterea $p+r$, după ordonarea termenilor, se obține ecuația generală a gradului de transformare pentru acest caz :

$$A_{32} \cdot c_0^{u+w-p-r} \cdot \beta^{u+w} - (-1)^{p+r} \cdot C_{p+r}^{p+r} \cdot K_{32} \cdot \beta^{p+r} + \dots + C_{p+r}^3 \cdot K_{32} \cdot \beta^3 - C_{p+r}^2 \cdot K_{32} \cdot \beta^2 + C_{p+r}^1 \cdot K_{32} \cdot \beta - K_{32} = 0 \quad (44)$$

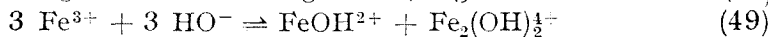
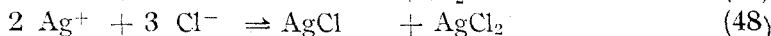
Dacă se înlocuiesc în (33) numai valorile concentrațiilor de echilibru din expresiile (22)–(24) și (40), rezultă :

$$K_{32} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w} \cdot (1-\beta)^p \cdot [R]^r} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \quad (45)$$

de unde se poate exprima concentrația de reactant R la echilibru :

$$[R]_{32} = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w} \cdot (1-\beta)^p \cdot K_{P_i R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w}} \quad (46)$$

Reacții de tipul echilibrului (32) sînt de exemplu :

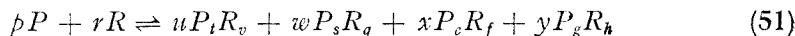


Cu ajutorul formulei (46) s-au calculat datele din tabelul nr. 3 pentru reacția (47).

Tabel 3

β	[H ⁺]	pH
0,999	10 ^{-7,096}	7,096
0,99	10 ^{-7,79}	7,79
0,01	10 ^{-10,43}	10,43
0,001	10 ^{-11,09}	11,09

c) *Reacții de adiție cu mai mulți produși de reacție.* Asemenea reacții sînt de exemplu :



pentru care legea acțiunii maselor are următoarele expresii :

$$K_{50} = \frac{[P_tR_v]^u [P_sR_q]^w [P_eR_f]^x}{[P]^p [R]^r} \quad (52)$$

$$K_{51} = \frac{[P_tR_v]^u [P_sR_q]^w [P_eR_f]^x [P_gR_h]^y}{[P]^p [R]^r} \quad (53)$$

Scriind reacțiile de formare ale substanțelor P_eR_f și P_gR_h din constituenții lor individuali :



din expresiile constantelor de formare :

$$K_{P_eR_f} = \frac{[P_eR_f]}{[P]^e [R]^f} \quad (56)$$

$$K_{P_gR_h} = \frac{[P_gR_h]}{[P]^g [R]^h} \quad (57)$$

se pot scrie concentrațiile moleculelor nedisociate P_eR_f și P_gR_h :

$$[P_eR_f] = K_{P_eR_f} \cdot [P]^e \cdot [R]^f \quad (58)$$

$$[P_gR_h] = K_{P_gR_h} \cdot [P]^g \cdot [R]^h \quad (59)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru ale substanțelor P_tR_v , P_sR_q , P_eR_f și P_gR_h din (12), (36), (58) și (59) în (53), se obține :

$$K_{50} = \frac{(K_{P_tR_v} \cdot [P]^t [R]^v)^u (K_{P_sR_q} [P]^s [R]^q)^w (K_{P_eR_f} [P]^e [R]^f)^x}{[P]^p [R]^r} = K_{P_tR_v}^u \cdot K_{P_sR_q}^w \cdot K_{P_eR_f}^x \quad (60)$$

și

$$\begin{aligned} K_{51} &= \frac{(K_{P_tR_v} [P]^t [R]^v)^u (K_{P_sR_q} [P]^s [R]^q)^w (K_{P_eR_f} [P]^e [R]^f)^x (K_{P_gR_h} [P]^g [R]^h)^y}{[P]^p [R]^r} = \\ &= K_{P_tR_v}^u \cdot K_{P_sR_q}^w \cdot K_{P_eR_f}^x \cdot K_{P_gR_h}^y \end{aligned} \quad (61)$$

deoarece pentru reacția (50) sînt valabile egalitățile :

$$p = tu + sw + ex \quad (62)$$

$$r = uv + qw + fw, \quad (63)$$

iar pentru reacția (51) sînt valabile egalitățile :

$$p = tu + sv + ex + gy \quad (64)$$

$$r = uv + qw + fw + hy \quad (65)$$

Pe baza reacțiilor (50) și (51) și a definiției (21), se mai poate scrie :

$$[P_e R_f]_{\text{format}} = \frac{x}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{x}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (66)$$

$$[P_g R_h]_{\text{format}} = \frac{y}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{y}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (67)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din expresiile (52) și (53) cu valorile lor corespunzătoare din (22)–(24), (40), (41), (66) și (67), rezultă :

$$K_{50} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-r} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+r}} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x \quad (68)$$

$$K_{52} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-r} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y-r} \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+r}} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x \cdot K_{P_g R_h}^y \quad (69)$$

Notînd și în acest caz prescurtat :

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x}{p^{u+w+x-r} \cdot r^r} = A_{50} \quad (70)$$

și

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y}{p^{u+w+x+y-r} \cdot r^r} = A_{51} \quad (71)$$

după ridicarea factorului $(1-\beta)$ la puterea $p+r$ și ordonarea tuturor termenilor, se obțin ecuațiile generale ale gradului de transformare pentru reacțiile (50) și (51) :

$$A_{50} \cdot c_0^{u+w+x-p-r} \cdot \beta^{u+w+x} - (-1)^{p+r} \cdot C_{p+r}^{p+r} \cdot K_{50} \cdot \beta^{p+r} + \dots + C_{p+r}^3 \cdot K_{50} \cdot \beta^3 - C_{p+r}^2 \cdot K_{50} \cdot \beta^2 + C_{p+r}^1 \cdot K_{50} \cdot \beta - K_{50} = 0 \quad (72)$$

și

$$A_{51} \cdot c_0^{u+w+x+y-p-r} \cdot \beta^{u+w+x+y} - (-1)^{p+r} \cdot C_{p+r}^{p+r} \cdot K_{51} \cdot \beta^{p+r} + \dots + C_{p+r}^3 \cdot K_{51} \cdot \beta^3 - C_{p+r}^2 \cdot K_{51} \cdot \beta^2 + C_{p+r}^1 \cdot K_{51} \cdot \beta - K_{51} = 0 \quad (73)$$

Dacă în formulele (52) și (53) se înlocuiesc numai concentrațiile de echilibru date de egalitățile (22)–(24), (40), (66) și (67), rezultă :

$$K_{50} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x} \cdot (1-\beta)^p [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x \quad (74)$$

și

$$K_{51} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y} \cdot (1-\beta)^p [R]^r} = K_{P_f R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x \cdot K_{P_g R_h}^y \quad (75)$$

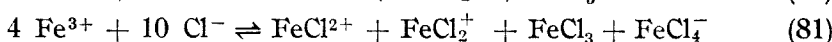
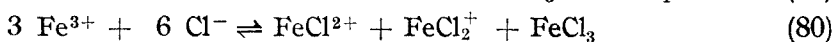
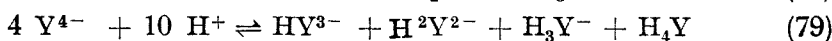
de unde se poate exprima concentrația de reactant R la echilibrul reacțiilor (50) și (51):

$$[R]_{50} = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x} \cdot (1-\beta)^p \cdot K_{P_f R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x}} \quad (76)$$

și

$$[R]_{51} = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y} \cdot (1-\beta)^p \cdot K_{P_f R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot K_{P_e R_f}^x \cdot K_{P_g R_h}^y}} \quad (77)$$

Reacții de tipul echilibrului (50) și (51) sînt de exemplu și următoarele:

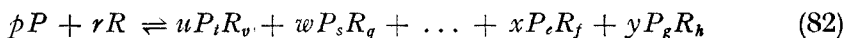


Cu ajutorul formulelor (76) și (77) s-au calculat datele din tabelul 4 pentru reacțiile (78) și (79).

Tabel 4

β	Reacția			
	78		79	
	[H ⁺]	pH	[H ⁺]	pH
0,999	10 ^{-6,28}	6,28	10 ^{-5,61}	5,61
0,99	10 ^{-6,78}	6,78	10 ^{-6,01}	6,01
0,01	10 ^{-8,78}	8,78	10 ^{-7,61}	7,61
0,001	10 ^{-9,28}	9,28	10 ^{-9,28}	9,28

În cazul unei reacții care are loc cu formarea a mai mult de 3 sau 4 produși de reacție, ca de exemplu:



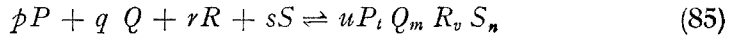
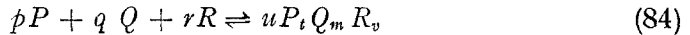
se poate arăta că expresia constantei globale de echilibru este:

$$K_{82} = K_{P_f R_v}^u \cdot K_{P_s R_q}^w \cdot \dots \cdot K_{P_e R_f}^x \cdot K_{P_g R_h}^y \quad (83)$$

și se pot deduce și în acest caz formulele generale ale gradului de transformare și ale concentrației de reactant R la echilibrul reacției (82), așa cum se va arăta într-o notă următoare.

2. Reacții de adiție între mai mulți reactanți neparticipanți la alte echilibre [4]. În funcție de numărul produșilor de reacție pot exista și în acest caz :

a) *Reacții de adiție cu un produs de reacție.* Astfel de reacții sînt :

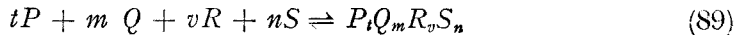
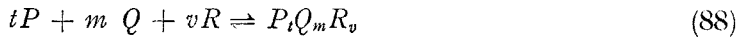


pentru care :

$$K_{84} = \frac{[P_t Q_m R_v]^u}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (86)$$

$$K_{85} = \frac{[P_t Q_m R_v S_n]^u}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (87)$$

Considerînd reacțiile de formare ale compușilor $P_t Q_m R_v$ și $P_t Q_m R_v S_n$ din elementele lor componente :



din expresia legii acțiunii maselor aplicată la aceste reacții :

$$K_{P_t Q_m R_v} = \frac{[P_t Q_m R_v]}{[P]^t [Q]^m [R]^v} \quad (90)$$

$$K_{P_t Q_m R_v S_n} = \frac{[P_t Q_m R_v S_n]}{[P]^t [Q]^m [R]^v [S]^s} \quad (91)$$

se poate calcula concentrația de echilibru a substanțelor $P_t Q_m R_v$ și $P_t Q_m R_v S_n$:

$$[P_t Q_m R_v] = K_{P_t Q_m R_v} \cdot [P]^t \cdot [Q]^m \cdot [R]^v \quad (92)$$

$$[P_t Q_m R_v S_n] = K_{P_t Q_m R_v S_n} \cdot [P]^t \cdot [Q]^m \cdot [R]^v \cdot [S]^s \quad (93)$$

Înlocuind aceste valori în (86) și (87), se obține :

$$K_{84} = \frac{([K_{P_t Q_m R_v} \cdot [P]^t \cdot [Q]^m \cdot [R]^v]^u)}{[P]^p [Q]^q [R]^r} = K_{P_t Q_m R_v}^u \quad (94)$$

și

$$K_{85} = \frac{(K_{P_t Q_m R_v S_n} \cdot [P]^t \cdot [Q]^m \cdot [R]^v \cdot [S]^s)^u}{[P]^p [Q]^q [R]^r} = K_{P_t Q_m R_v S_n}^u \quad (95)$$

deoarece din reacțiile (84) și (85) rezultă că :

$$p = tu \quad (14)$$

$$q = mu \quad (96)$$

$$r = uv \quad (15)$$

Acceptînd definiția gradului de transformare dată în egalitatea (21), se poate scrie :

$$[Q]_{\text{neracționat}} = \frac{q}{p} [P]_{\text{neracționat}} = \frac{q}{p} (1 - \beta) \cdot c_0 \quad (97)$$

$$[P_t Q_m R_v]_{\text{format}} = \frac{u}{p} [P]_{\text{racționat}} = \frac{u}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (98)$$

$$[S]_{\text{neracționat}} = \frac{s}{p} [P]_{\text{neracționat}} = \frac{s}{p} \cdot (1 - \beta) \cdot c_0 \quad (99)$$

$$[P_t Q_m R_v S_n]_{\text{format}} = \frac{u}{p} [P]_{\text{racționat}} = \frac{u}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (100)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din (23), (41), (97)–(100) în (90) și (91), rezultă :

$$K_{84} = \frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q-r} \cdot \beta^u}{p^{u-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_t Q_m R_v}^u \quad (101)$$

și

$$K_{85} = \frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q-r-s} \cdot \beta^u}{p^{u-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_t Q_m R_v S_n}^u \quad (102)$$

Dacă se notează prescurtat :

$$\frac{u^u}{p^{u-q-r} \cdot q^q \cdot r^r} = A_{84} \quad (103)$$

și

$$\frac{u^u}{p^{u-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s} = A_{85} \quad (104)$$

și se ridică factorul $(1 - \beta)$ la puterea $p + q + r$ (egalitatea 101) sau la puterea $p + q + r + s$ (egalitatea 102), după ordonarea termenilor se obțin ecuațiile generale ale gradului de transformare al acestor reacții :

$$A_{84} \cdot c_0^{u-p-q-r} \cdot \beta^u - (-1)^{p+q+r} \cdot C_{p+q+r}^{p+q+r} \cdot K_{84} \cdot \beta^{p+q+r} + \dots + C_{p+q+r}^3 \cdot K_{84} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r}^2 \cdot K_{84} \cdot \beta^2 - C_{p+q+r}^1 \cdot K_{84} \cdot \beta - K_{84} = 0 \quad (105)$$

$$A_{85} \cdot c_0^{u-p-q-r-s} \cdot \beta^u - (-1)^{p+q+r+s} \cdot C_{p+q+r+s}^{p+q+r+s} \cdot K_{85} \cdot \beta^{p+q+r+s} + \dots + C_{p+q+r+s}^3 \cdot K_{85} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r+s}^2 \cdot K_{85} \cdot \beta^2 - C_{p+q+r+s}^1 \cdot K_{85} \cdot \beta - K_{85} = 0 \quad (106)$$

Dacă în egalitățile (86) și (87) se înlocuiesc numai concentrațiile de echilibru din expresiile (23), (97)–(100), se obține :

$$K_{84} = \frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q} \cdot \beta^u}{p^{u-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} [R]^r} = K_{P_t Q_m R_v}^u \quad (107)$$

și

$$K_{85} = \frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q-s} \cdot \beta^u}{p^{u-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot [R]^r} = K_{P_t Q_m R_v S_n}^u \quad (108)$$

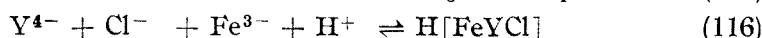
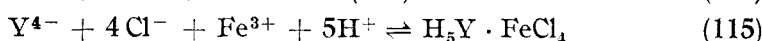
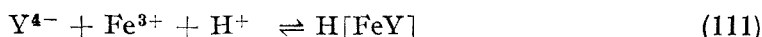
Din egalitățile (107) și (108) se poate exprima concentrația reactantului R la echilibrul reacțiilor (84) și (85) :

$$[R]_{84} = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q} \cdot \beta^u}{p^{u-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_t Q_m R_v}^u}} \quad (109)$$

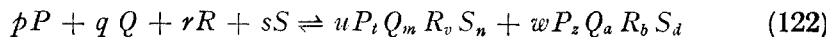
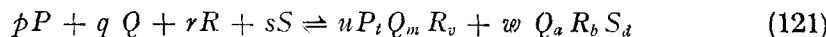
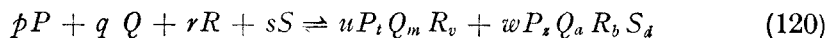
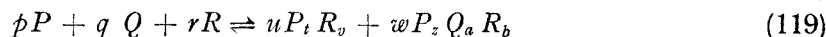
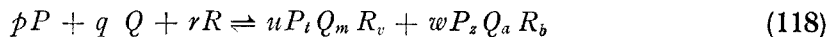
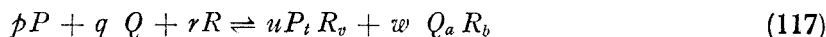
și

$$[R]_{85} = \sqrt[r]{\frac{u^u \cdot c_0^{u-p-q-s} \cdot \beta^u}{p^{u-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_t Q_m R_v S_n}^u}} \quad (110)$$

Reacții de tipul (84) și (85) sînt de exemplu și următoarele :



b) *Reacții de adiție cu doi produși de reacție.* Asemenea reacții sînt :



Constantele globale de echilibru ale acestor reacții au următoarea expresie :

$$K_{117} = \frac{[P_t R_v]^u [Q_a R_b]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (123)$$

$$K_{118} = \frac{[P_t Q_m R_v]^u [P_z Q_a R_b]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (124)$$

$$K_{119} = \frac{[P_t R_v]^u [P_z Q_a R_b]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (125)$$

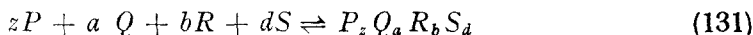
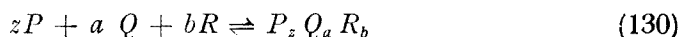
$$K_{120} = \frac{[P_t Q_m R_v]^u [P_z Q_a R_b]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (126)$$

$$K_{121} = \frac{[P_t Q_m R_v]^u [Q_a R_b S_d]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (127)$$

și

$$K_{122} = \frac{[P_t Q_m R_v S_n]^u [P_z Q_a R_b S_d]^w}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (128)$$

Reacțiile de formare ale substanțelor $Q_a R_b$, $P_z Q_a R_b$, $P_z Q_a R_b S_d$ și $Q_a R_b S_d$, din componenții lor individuali, sînt :



Din expresia constantelor de formare :

$$K_{Q_a R_b} = \frac{[Q_a R_b]}{[Q]^a [R]^b} \quad (133)$$

$$K_{P_z Q_a R_b} = \frac{[P_z Q_a R_b]}{[P]^z [Q]^a [R]^b} \quad (134)$$

$$K_{P_z Q_a R_b S_d} = \frac{[P_z Q_a R_b S_d]}{[P]^z [Q]^a [R]^b [S]^d} \quad (135)$$

$$K_{Q_a R_b S_d} = \frac{[Q_a R_b S_d]}{[Q]^a [R]^b [S]^d} \quad (136)$$

se pot obține concentrațiile de echilibru :

$$[Q_a R_b] = K_{Q_a R_b} \cdot [Q]^a \cdot [R]^b \quad (137)$$

$$[P_z Q_a R_b] = K_{P_z Q_a R_b} \cdot [P]^z \cdot [Q]^a \cdot [R]^b \quad (138)$$

$$[P_z Q_a R_b S_d] = K_{P_z Q_a R_b S_d} \cdot [P]^z \cdot [Q]^a \cdot [R]^b \cdot [S]^d \quad (139)$$

$$[Q_a R_b S_d] = K_{Q_a R_b S_d} \cdot [Q]^a \cdot [R]^b \cdot [S]^d \quad (140)$$

Înlocuind concentrațiile de echilibru din (12), (92), (93), (137)–(140) în (123)–(128), se obține :

$$K_{117} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \quad (141)$$

$$K_{118} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (142)$$

$$K_{119} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (143)$$

$$K_{120} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (144)$$

$$K_{121} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b S_d}^w \quad (145)$$

$$K_{122} = K_{P_t Q_m R_v S_n}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (146)$$

Cu ajutorul gradului de transformare (vezi 21,) se pot scrie următoarele egalități :

$$[Q_a R_b]_{\text{format}} = \frac{w}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (147)$$

$$[P_z Q_a R_b]_{\text{format}} = \frac{w}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (148)$$

$$[P_z Q_a R_b S_d]_{\text{format}} = \frac{w}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (149)$$

$$[Q_a R_b S_d]_{\text{format}} = \frac{w}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{w}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (150)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din (23), (41), (97)–(100) și (147)–(150) în egalitățile (123)–(128), rezultă :

$$K_{117} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \quad (151)$$

$$K_{118} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (152)$$

$$K_{119} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (153)$$

$$K_{120} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (154)$$

$$K_{121} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_t Q_m R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b S_d}^w \quad (155)$$

$$K_{122} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-r-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_t Q_m R_v S_n}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (156)$$

Examinînd egalitățile (151)–(156) între ele și comparîndu-le între ele și cu reacțiile cărora le corespund, se observă următoarele :

— expresia membrului stîng al egalităților (151)–(156) este aceeași pentru același tip de reacție : se vede că egalitățile (151)–(153) au în membrul lor stîng aceeași expresie, deoarece ele se referă la reacțiile (117)–(119) (reacții cu trei reactanți și doi produși de reacție), iar egalitățile (154)–(156) conțin în membrul lor stîng o expresie identică, deoarece ele se referă la reacțiile (120)–(122) (reacții cu patru reactanți și doi produși de reacție),

— în cazul reacțiilor de același tip (structură), la temperatură constantă și forță ionică constantă, valoarea constantei globale de echilibru depinde de : stoechiometria reacției, concentrația partenerilor reacției și de gradul de transformare, iar în cazul în care două sau mai multe reacții de același tip (structură) sînt caracterizate de aceleași valori ale tuturor

parametrilor amintiți, constantele lor globale de echilibru sînt egale între ele. În mod obișnuit, reacțiile de același tip (structură), chiar dacă au aceleași valori ale coeficienților stoichiometrici și ale concentrației partenerilor de reacție, ele diferă între ele prin valorile gradului de transformare. Totuși, pentru unele cazuri care se pot ivi în practică, concluziile acestea au o importanță deosebită, mai ales pentru determinarea unor constante de stabilitate.

Dacă se înlocuiesc numai concentrațiile de echilibru date de expresiile (23), (97)–(100) și (147)–(150), egalitățile (123)–(128) devin :

$$K_{117} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot [R]^r} = K_{P_l R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \quad (157)$$

$$K_{118} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot [R]^r} = K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (158)$$

$$K_{119} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot [R]^r} = K_{P_l R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \quad (159)$$

$$K_{120} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} [R]^r} = K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (160)$$

$$K_{121} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} [R]^r} = K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (161)$$

$$K_{122} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} [R]^r} = K_{P_l Q_m R_v S_n}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w \quad (162)$$

Dacă se notează prescurtat :

$$\frac{u^u \cdot w^w}{p^{u+w-q-r} \cdot q^q \cdot r^r} = A_{151-153} \quad (163)$$

și

$$\frac{u^u \cdot w^w}{p^{u+w-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s} = A_{154-156} \quad (164)$$

și se ridică diferența $(1-\beta)$ la puterea $p+q+r$, respectiv la puterea $p+q+r+s$, după ordonarea termenilor se obțin ecuațiile generale ale gradului de transformare ale celor două tipuri de reacții :

$$A_{151-153} \cdot c_0^{u+w-p-q-r} \cdot \beta^{u+w} - (-1)^{p+q+r} \cdot C_{p+q+r}^{p+q+r} \cdot K_I \cdot \beta^{p+q+r} + \dots + C_{p+q+r}^3 \cdot K_I \cdot \beta^3 + C_{p+q+r}^2 \cdot K_I \cdot \beta^2 + C_{p+q+r}^1 \cdot K_I \cdot \beta - K_I = 0 \quad (165)$$

$$A_{154-156} \cdot c_0^{u+w-p-q-r-s} \cdot \beta^{u+w} - (-1)^{p+q+r+s} \cdot C_{p+q+r+s}^{p+q+r+s} \cdot K_{II} \cdot \beta^{p+q+r+s} + \dots + C_{p+q+r+s}^3 \cdot K_{II} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r+s}^2 \cdot K_{II} \cdot \beta^2 + C_{p+q+r+s}^1 \cdot K_{II} \cdot \beta - K_{II} = 0 \quad (166)$$

(aici s-au notat cu : $K_I = K_{117}$, K_{118} sau K_{119} și $K_{II} = K_{120}$, K_{121} sau K_{122}).

Din egalitățile (157)–(162) se poate exprima concentrația de reactiv R la echilibrul reacțiilor (117)–(122) :

$$[R]_{117} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_l R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w}} \quad (167)$$

$$[R]_{118} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w}} \quad (168)$$

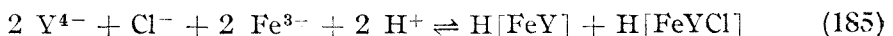
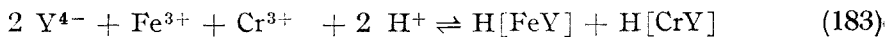
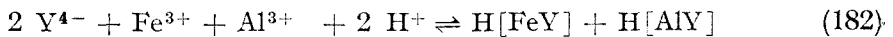
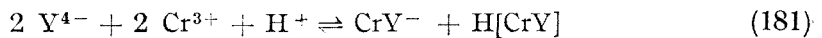
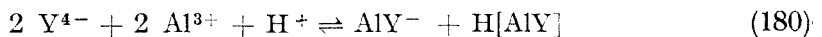
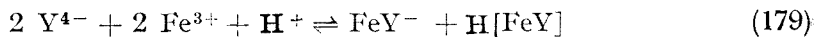
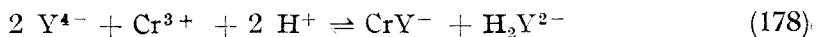
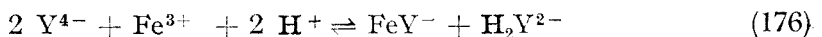
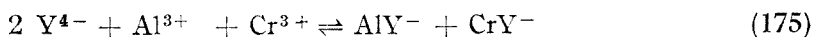
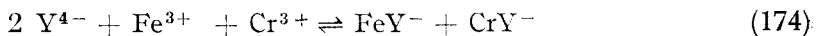
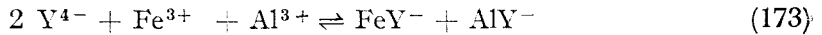
$$[R]_{119} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_l R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w}} \quad (169)$$

$$[R]_{120} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w}} \quad (170)$$

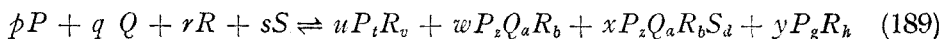
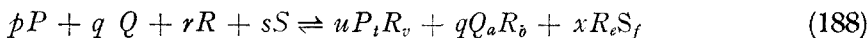
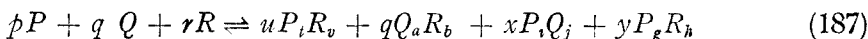
$$[R]_{121} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_l Q_m R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b S_d}^w}} \quad (171)$$

$$[R]_{122} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot c_0^{u+w-p-q-s} \cdot \beta^{u+w}}{p^{u+w-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_l Q_m R_v S_n}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^w}} \quad (172)$$

Reacții de tipul (117)–(122) sînt de exemplu și următoarele :



c) *Reacții de adiție cu mai mulți produși de reacție.* Reacții de acest tip sînt de exemplu :



pentru care se poate scrie :

$$K_{186} = \frac{[P_iR_v]^u [Q_aR_b]^w [P_iQ_j]^x}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (190)$$

$$K_{187} = \frac{[P_iR_v]^u [Q_aR_b]^w [P_iQ_j]^x [P_gR_h]^y}{[P]^p [Q]^q [R]^r} \quad (191)$$

$$K_{188} = \frac{[P_iR_v]^u [Q_aR_b]^w [R_eS_f]^x}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (192)$$

$$K_{189} = \frac{[P_iR_v]^u [P_zQ_aR_b]^w [P_zQ_aR_bS_d]^x [P_gR_h]^y}{[P]^p [Q]^q [R]^r [S]^s} \quad (193)$$

Din constantele de formare ale substanțelor P_iQ_j și R_eS_f :

$$K_{P_iQ_j} = \frac{[P_iQ_j]}{[P]^i [Q]^j} \quad (194)$$

$$K_{R_eS_f} = \frac{[R_eS_f]}{[R]^e [S]^f} \quad (195)$$

se pot exprima concentrațiile de echilibru :

$$[P_iQ_j] = K_{P_iQ_j} \cdot [P]^i \cdot [Q]^j \quad (196)$$

$$[R_eS_f] = K_{R_eS_f} \cdot [R]^e \cdot [S]^f \quad (197)$$

Înlocuind concentrațiile de echilibru din (12), (59), (137), (138), (139), (196) și (197) în (190)–(193), după reducerea termenilor asemenea (ținînd cont de stoechiometria reacțiilor), rezultă :

$$K_{186} = K_{P_iR_v}^u \cdot K_{Q_aR_b}^w \cdot K_{P_iQ_j}^x \quad (198)$$

$$K_{187} = K_{P_iR_v}^u \cdot K_{Q_aR_b}^w \cdot K_{P_iQ_j}^x \cdot K_{P_gR_h}^y \quad (199)$$

$$K_{188} = K_{P_iR_v}^u \cdot K_{Q_aR_b}^w \cdot K_{R_eS_f}^x \quad (200)$$

$$K_{189} = K_{P_iR_v}^u \cdot K_{P_zQ_aR_b}^w \cdot K_{P_zQ_aR_bS_d}^x \cdot K_{P_gR_h}^y \quad (201)$$

Cu ajutorul gradului de transformare (vezi 21), se pot scrie următoarele egalități, ținând cont de stoechiometria reacțiilor (186)–(189):

$$[P_i Q_j]_{\text{format}} = \frac{x}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{x}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (202)$$

$$[R_c S_f]_{\text{format}} = \frac{x}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{x}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (203)$$

$$[P_z Q_a R_b S_d]_{\text{format}} = \frac{x}{p} [P]_{\text{reacționat}} = \frac{x}{p} \cdot \beta \cdot c_0 \quad (204)$$

Înlocuind valorile concentrațiilor de echilibru din (23), (24), (41), (97), (99), (67), (147) și (200)–(204) în (190)–(193), după ordonarea termenilor și egalarea expresiilor cu cele corespunzătoare din (198)–(201), se obține:

$$K_{186} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q-r} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i Q_j}^x \quad (205)$$

$$K_{187} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q-r} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y-q-r} \cdot q^q \cdot r^r \cdot (1-\beta)^{p+q+r}} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i Q_j}^x \cdot K_{P_s R_k}^y \quad (206)$$

$$K_{188} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q-r-s} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{R_c S_f}^x \quad (207)$$

$$K_{189} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y+p+q+r+s} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y+q+r+s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+r+s}} = K_{P_i R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \cdot K_{P_z Q_a R_b S_d}^x \cdot K_{R_c S_f}^y \quad (208)$$

Dacă se notează prescurtat:

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x}{p^{u+w+x-q-r} \cdot q^q \cdot r^r} = A_{186} \quad (209)$$

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y}{p^{u+w+x+y-q-r} \cdot q^q \cdot r^r} = A_{187} \quad (210)$$

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x}{p^{u+w+x+q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s} = A_{188} \quad (211)$$

$$\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y}{p^{u+w+x+y-q-r-s} \cdot q^q \cdot r^r \cdot s^s} = A_{189} \quad (212)$$

și se ridică factorul $(1-\beta)$ la puterile respective, după ordonarea termenilor se obțin ecuațiile generale ale gradului de transformare pentru reacțiile (186)–(189):

$$A_{186} \cdot c_0^{u+w+x-p-q-r} \cdot \{\beta^{u+w+x} - (-1)^{p+q+r} \cdot C_{p+q+r}^{p+q+r} \cdot K_{186} \cdot \beta^{p+q+r} + \dots + C_{p+q+r}^3 \cdot K_{186} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r}^2 \cdot \beta^2 + C_{p+q+r}^1 \cdot K_{186} \cdot \beta - K_{186}\} = 0 \quad (213)$$

$$A_{187} \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q-r} \cdot \{\beta^{u+w+x+y} - (-1)^{p+q+r} \cdot C_{p+q+r}^{p+q+r} \cdot K_{187} \cdot \beta^{p+q+r} + \dots + C_{p+q+r}^3 \cdot K_{187} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r}^2 \cdot \beta^2 + C_{p+q+r}^1 \cdot K_{187} \cdot \beta - K_{187}\} = 0 \quad (214)$$

$$A_{188} \cdot c_0^{u+w+x-p-q-r-s} \cdot \{\beta^{u+w+x} - (-1)^{p+q+r+s} \cdot C_{p+q+r+s}^{p+q+r+s} \cdot K_{188} \cdot \beta^{p+q+r} + \dots + C_{p+q+r+s}^3 \cdot K_{188} \beta^3 - C_{p+q+r+s}^2 \cdot \beta^2 + C_{p+q+r+s}^1 \cdot K_{188} \cdot \beta - K_{188}\} = 0 \quad (215)$$

$$A_{189} \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q-r-s} \cdot \{\beta^{u+w+x+y} - (-1)^{p+q+r+s} \cdot C_{p+q+r+s}^{p+q+r+s} \cdot K_{189} \cdot \beta^{p+q+r+s} + \dots + C_{p+q+r+s}^3 \cdot K_{189} \cdot \beta^3 - C_{p+q+r+s}^2 \cdot \beta^2 + C_{p+q+r+s}^1 \cdot K_{189} \cdot \beta - K_{189}\} = 0 \quad (216)$$

Înlocuind în (190)–(193) numai concentrațiile de echilibru date de egalitățile (23), (24), (67), (97), (99), (147), și (202)–(204), rezultă:

$$K_{186} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i O_j}^x \quad (217)$$

$$K_{187} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y-q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i R_j}^x \cdot K_{P_g R_h}^y \quad (218)$$

$$K_{188} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q-s} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{R_e S_f}^y \quad (219)$$

$$K_{189} = \frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q-s} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y-q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} [R]^r} = K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \cdot K_{P_x Q_a R_b S_d}^x \cdot K_{P_g R_h}^y \quad (220)$$

Din egalitățile (217)–(220) se poate exprima concentrația reactantului R la echilibrul reacțiilor (186)–(189):

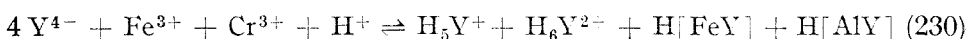
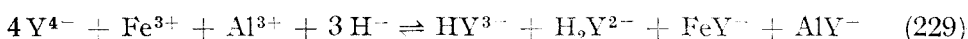
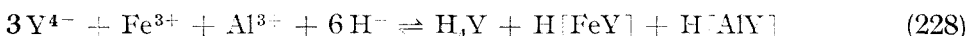
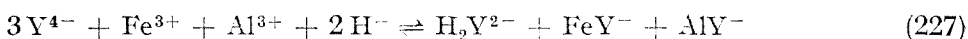
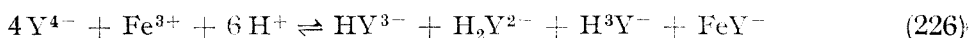
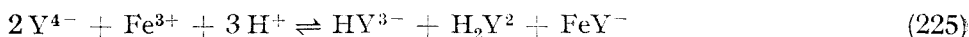
$$[R]_{186} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x+y+q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i O_j}^x}} \quad (221)$$

$$[R]_{187} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y+q} \cdot q^q \cdot (1-\beta)^{p+q} \cdot K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{P_i O_j}^x \cdot K_{P_g R_h}^y}} \quad (222)$$

$$[R]_{188} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot c_0^{u+w+x-p-q-s} \cdot \beta^{u+w+x}}{p^{u+w+x+q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_t R_v}^u \cdot K_{Q_a R_b}^w \cdot K_{R_e S_f}^y}} \quad (223)$$

$$[R]_{189} = \sqrt{\frac{u^u \cdot w^w \cdot x^x \cdot y^y \cdot c_0^{u+w+x+y-p-q-s} \cdot \beta^{u+w+x+y}}{p^{u+w+x+y+q-s} \cdot q^q \cdot s^s \cdot (1-\beta)^{p+q+s} \cdot K_{P_t R_v}^u \cdot K_{P_z Q_a R_b}^w \cdot K_{P_x Q_a R_b S_d}^x \cdot K_{P_g R_h}^y}} \quad (224)$$

Reacții de tipul (186)–(189) sînt de exemplu și următoarele :



Toate aceste reacții pot apare în decursul unor titrări complexonometrice și este necesar să se poată calcula exact condițiile concrete de lucru în în care pot apare, în funcție de principalii lor parametri așa cum se va arăta și în câteva note următoare.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 113 (1963); Chem. Abstr. **61**, 11600 e (1964).
2. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 1, 29 (1964); Chem. Abstr. **61**, 14172 g (1964).
3. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 29 (1964); Chem. Abstr. **61**, 14173 d (1964).
4. I. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului (III), aluminiului (III) și cromului (III)* Dizertație, Cluj, 1964, pag. 174–189.
5. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 1798 (1947).
6. A. Ringbom, E. Wänninen, Anal. Chim. Acta, **11**, 153 (1954); Z. analyt. Chem., **145**, 294 (1955).
7. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Stuttgart, 1956.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ РЕАГЕНТОВ, НЕ УЧАСТВУЮЩИХ В ДРУГИХ РАВНОВЕСИЯХ

(Резюме)

Обсуждается один из общих случаев реакций присоединения или расщепления, а именно случай реакций присоединения между реагентами, не участвующими в других равновесиях (предравновесиях) и даётся классификация этих реакций в зависимости от структуры реакций (от числа реагентов и продуктов реакции).

Выведены общие выражения глобальных констант равновесия изученных реакций, общие уравнения степени преобразования для каждого общего типа реакций и даны конкретные формулы для вычисления концентрации реагента при равновесии этих реакций. Применяются формулы, использованные при вычислении концентрации ионов водорода, необходимой для образования протонных комплексонатов этилендиаминтетрауксусной кислоты. Даны примеры реакций, появляющихся в течение комплексонметрических титрований. Выведенные общие формулы можно использовать при выборе конкретных условий, в которых следует проводить различные комплексонметрические титрования.

При обсуждении реакций присоединения двух реагентов, не участвующих в других равновесиях, когда образуется только один продукт реакции, автор показал, что формула, известная под названием „закона разведения Оствальда” является частным случаем общего выражения глобальной константы равновесия этих реакций (см. формулы 9 и 16, выведенные для реакции 2, в случае, когда стехиометрия реакций равна единице).

RÉACTIONS D'ADDITION ENTRE RÉACTIFS NON-PARTICIPANTS A D'AUTRES ÉQUILIBRES

(R é s u m é)

L'auteur discute un des cas généraux des réactions d'addition ou de scission, à savoir le cas des réactions d'addition entre réactifs non-participants à d'autres équilibres (pré-équilibres) et il classe ces réactions en fonction de la structure des réactions (nombre des réactifs et des produits de réaction).

On a établi les expressions générales des constantes globales d'équilibre des réactions discutées, les équations générales du degré de transformation pour chaque type général de réaction et l'on donne les formules concrètes pour calculer la concentration d'un des réactifs à l'équilibre de ces réactions, en appliquant les formules fournies pour le calcul de la concentration en ions hydrogène nécessaire à la formation des complexonates protoniques de l'acide éthylènediaminetétraacétique. On donne des exemples de réactions apparaissant au cours des titrages complexométriques. Les formules générales obtenues peuvent servir au choix des conditions concrètes dans lesquelles doivent s'effectuer différents titrages complexométriques.

Dans la discussion des réactions d'addition entre deux réactifs non-participants à d'autres équilibres, lorsqu'il se forme un seul produit de réaction, on montre que la formule connue sous le nom de „loi de dilution d'Ostwald” est un cas particulier de l'expression générale de la constante globale d'équilibre de ces réactions (v. formules 9 et 16, établies pour la réaction 2, dans le cas où la stoechiométrie des réactions est égale à l'unité).

TABELE ȘI DIAGrame EXERGETICE (II)

Calculul și diagramă exergiei pentru difluordiclorometan (freon 12)
în intervalul de temperatură 203—383°K

(Notă rezumativă)

de

LADISLAU NAGY, EDMUND FELSZEGHY și MIHAIL BOGDAN

Într-o comunicare anterioară [4] au fost schițate avantajele practice oferite de tabelele și diagramele din care se poate citi direct exergia „ e ” — mărime căutată în majoritatea calculurilor din tehnica energetică, frigoriferă, termotehnică etc. În nota rezumativă prezentă, sînt prezentate rezultatele calculurilor exergetice efectuate de colectivul nostru pentru agentul frigorific „freon 12”, (difluordiclorometan, CF_2Cl_2).

Pentru această substanță, am calculat entalpiile i_1 și entropiile s_1 (corespunzătoare temperaturilor sursei calde T_1) și exergiile e . Au fost întocmite 133 de tabele, pentru tot atîtea temperaturi situate la intervale de cîte 1°K în domeniul 203°K—323°K (−70°C+50°C) și la intervale de 5°K în domeniul 323°K—383°K, (+50°C—+110°C). Fiecare tabel cuprinde determinări pentru 20 de valori ale titlului x , care variază din 5 în 5 sutimi între limitele 0,0 și 1, totalizînd pe lucrarea întregă cca 27 000 de valori calculate.

Exergiile au fost calculate din ecuația de bază :

$$e = (i_1 - i_2) - T_0 (s_1 - s_2),$$

mărimile de stare fiind parțial luate din manuale [1—3] și parțial determinate din căldura de vaporizare r , entalpia i' și entropia s' a lichidului, cu ajutorul relațiilor $i_1 = i' + xr$ și $s_1 = s' + x\frac{r}{T}$. Alăturat este reprodus tabelul 1 din lucrare, cu date pentru temperatura de 203°K (70°C).

Diagramele reprezentînd variația energiei în coordonate exergie-entalpie, precum și curbele izoterme, izobare și de titlu constant sînt reproduse în figura 1. Citirea în diagramă se face în modul arătat în comunicarea citată.

Lucrarea completă se poate consulta la Catedra de fizică a Institutului politehnic din Cluj.

Tabel 1

Calculul exergiei „e” pentru difluordihlorometan (CF₂Cl₂; F.12)

$\epsilon=0$ la $p = 1 \text{ kgf/cm}^2$ și $t = 20^\circ\text{C}$ (293°K)
 $p = 0,1258 \text{ kgf/cm}^2$; $t = -70^\circ\text{C}$ (203°K); $r = 42,99 \text{ kcal/kg}$; $i' = 85,84$
 $i = 128,88$; $i_2 = 140,63$; $s' = 0,94050$; $s'' = 1,15219$; $s_2 = 1,1666$.

Titlul °C	$x.r.$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$	$i_1 = i' + xr$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$	$\frac{xr}{T}$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ}$	$s = s + xr/T$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ}$	$i_1 - i_2$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$	$-(s_1 - s_2)$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ}$	$-T_0(s_1 - s_2)$ $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$	e $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$
0,0	0,00000	85,8400	0,0000	0,94050	-54,6405	0,22610	66,24730	11,45730
5	2,1495	87,9895	0,01059	0,95109	-52,6405	0,21551	63,14443	10,50393
10	4,2990	90,1390	0,02118	0,96168	-50,4910	0,20492	60,04156	9,55056
15	6,4485	92,2885	0,03177	0,97227	-48,3415	0,19433	56,9369	8,59719
20	8,5980	94,4380	0,04235	0,98285	-46,1920	0,18375	53,8375	7,64675
25	10,7475	96,5875	0,05294	0,99344	-44,0425	0,17316	50,73588	6,69338
30	12,8970	98,7370	0,06353	1,00403	-41,8930	0,16257	47,63301	5,74001
35	15,0465	100,8865	0,07412	1,01462	-39,7435	0,15198	44,53014	4,78664
40	17,1960	103,0360	0,08471	1,02521	-37,5940	0,14139	41,42727	3,83327
45	19,3455	105,1855	0,09530	1,03580	-35,4445	0,13080	38,32440	2,87990
50	21,4950	107,3350	0,10589	1,04639	-33,2950	0,12021	35,22153	1,92653
55	23,6445	109,4845	0,11648	1,05698	-31,1455	0,10962	32,11866	0,97316
60	25,7940	111,6340	0,12706	1,06756	-28,9960	0,09904	29,01872	-0,02272
65	27,9435	113,7835	0,13765	1,07815	-26,8465	0,08845	25,91585	-0,93065
70	30,0930	115,9330	0,14824	1,08874	-24,6970	0,07786	22,81298	-1,88402
75	32,2425	118,0825	0,15883	1,09933	-22,5475	0,06727	19,71011	-2,83739
80	34,3920	120,2320	0,16941	1,10991	-20,3980	0,05669	16,61017	-3,78783
85	36,5415	122,3815	0,18000	1,12050	-18,2485	0,04610	13,50730	-4,74120
90	38,6910	124,5310	0,19059	1,13109	-16,0990	0,03551	10,40443	-5,69457
95	40,8405	126,6805	0,20118	1,14168	-13,9495	0,02492	7,30156	-6,64794
100	42,9900	128,8300	0,21177	1,15227	-11,8000	0,01433	4,19869	-7,60131

BIBLIOGRAFIE

1. R. Planck, *Handbuch der Kältetechnik*, Berlin-Göttingen Heidelberg, 1959.
2. V. M. Brodianski, I. P. Işkin, *Holodilnaia tehnika*, Moscova, 1962, 1.
3. I. Szabó, *Energia és Atomtechnika*, nr. 2, (1962).
4. E. Felszeghy, L. Nagy și M. Bogdan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, fasc. I, 111 (1964).

ЭКСЕРГИЙНЫЕ ТАБЛИЦЫ И ДИАГРАММЫ (II)

Вычисление и диаграмма эксергии для дифлуордихлорметана (фреон 12) в температурных интервалах 203°K—383°K

(Резюме)

Авторами вычислены эксергии „e”, энтальпии и энтропии охлаждающей жидкости, дифлуордихлорметана (фреон 12, CF₂Cl₂), для 133 температур, находящихся в области 203°K—383°K. Составлено 133 таблицы со значениями этих величин, и исполь-

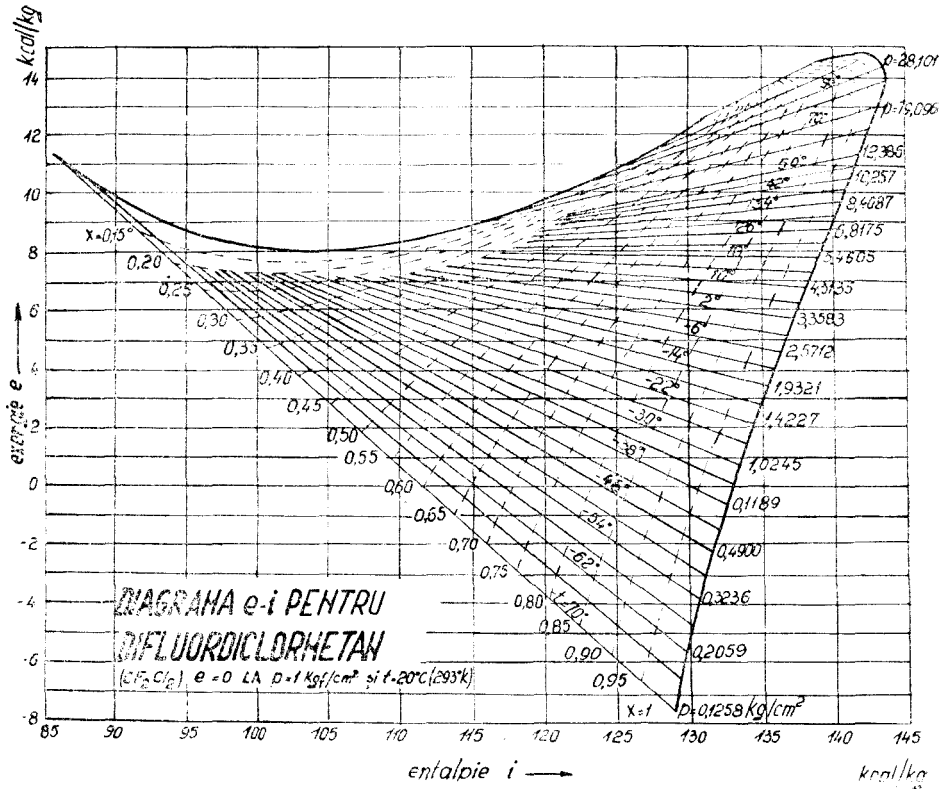


Fig. 1.

зованных при вычислении термодинамических величин, для каждого 20 значений индекса x , при соответствующих температурах. Приводится одна из таблиц работы, о которой можно справиться на Кафедре физики Клуцкого политехнического института, а также рисунок, изображающий диаграммы, данные в координатах энтальпия (i) — эксергия (e), на основании вычисленных значений.

TABLEAUX ET DIAGRAMMES EXERGETIQUES (II)

Calcul et diagramme de l'exergie pour le difluorodichlorométhane (fréon 12) dans l'intervalle de température 203°K—383°K

(Résumé)

On a calculé les exergies „e”, les enthalpies et les entropies du liquide frigorigère difluorodichlorométhane (fréon 12, CF_2Cl_2) pour 133 températures situées dans le domaine : 203°K—383°K. On a dressé 133 tableaux avec les valeurs de ces grandeurs et des grandeurs thermodynamiques employées dans le calcul, pour 20 valeurs du titre x aux températures respectives. On communique l'un des tableaux du travail, qui peut être consulté en son entier à la Chaire de physique de l'Institut polytechnique de Cluj, ainsi que la figure avec les diagrammes tracés en coordonnées enthalpie (i) — exergie (e) sur la base des valeurs calculées.

<i>Pag.</i>	<i>Rîndul</i>
73	tabelul II
76	13 de jos
79	9 de jos
86	formula (7)
96	ecuația (4,4)
97	ecuația (4,5)
102	ecuația (3,2)
129	ecuația (20)

ERATA

În loc de:

Se va citi:

$\sim 0,00 \text{ M}$

$\sim 0,04 \text{ M}$

$\sim 0,4 \text{ M}$

$\sim 0,04 \text{ M}$

icrat

picrat

$$\int_{\gamma_0}^{\delta}$$

$$\int_0^{\delta}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial z}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial z}$$

$$\frac{2\delta}{n\pi^2}$$

$$\frac{2\delta}{\eta\pi^2}$$

$$\frac{(2\nu + 1)^2}{b^2}$$

$$\frac{(2\omega + 1)^2}{b^2}$$

K_1

K_2



43870