

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1975

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF : Acad. prof. ȘT. PASCU

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

COMITETUL DE REDACȚIE CHIMIE : Prof. E. CHIFU, prof. C. LITEANU,
prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU (redactor responsabil), conf. E. VARGHA
(secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

Redacția: CLUJ-NAPOCA str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 134 50

SUMAR — INHALT — CONTENTS — SOMMAIRE

GH. MARCU, E. VERMEȘAN, Studiul compoziției de fază a sistemului Fe-Te ● L'étude de la composition de phase du système Fe-Te	3
I. OPREAN, M. RUSE, M. CARTIȘ, Spektroskopische Untersuchungen des 1,2-Bis [2-Diäthylamino-5-nitro-thiazol (4)] Äthylens ● Studiul spectral al 1,2-bis [2-dietilamino-5-nitro-tiazol (4)] etilenei	7
C. STANISAV, R. VĂȚULESCU, Cinetica și mecanismul reacției dintre ionul cis-diacvotetramincobalt(III) și ionul polifosfat ● Kinetics and Mechanism of the Reaction between Diaquotetramincobalt(III) Ion and Polyphosphate Ion	11
GH. MARCU, CS. VĂRHELYI, L. RÁDULY, Kolorimetrische Bestimmung des Nickels mit α -Dioximen in Gegenwart von Oxydationsmitteln ● Determinarea colorimetrică a nichelului cu α -dioxime în prezența unor oxidanți	15
Acad. R. RIPAN, I. CETEANU, Sinteza, analiza și proprietățile unor oxalato-molibdați (II) ● La synthèse, l'analyse et les propriétés de quelques oxalato-molybdates (II)	20
CS. MUZSNAY, Variația funcțiilor termodinamice de bază ale ionizării apei în funcție de temperatură (III). Entropia și entalpia liberă de ionizare, produsul ionic al apei ● Temperature Variation of the Thermodynamic Functions of Water Ionization (III). The Entropy and the Free Enthalpy of Ionization, the Ion Product Constant of Water	25
S. GOCAN, Einige Schlussfolgerungen bezüglich der Aktivität des orthogonalen Temperaturgradienten angewendet bei einer S-Kammer ● Unele considerații privind acțiunea gradientului ortogonal de temperatură aplicat la camera-S	33
D. C. CÖRMÖȘ, I. HAIDUC, P. ȘTEȚIU, Electroful de PbS monocristal sintetic (II). Determinarea cadmiului și a amestecului plumb-cadmium prin titrare potențiometrică cu Na ₂ EDTA ● The Synthetic Single Crystal PbS Electrode (II). The Determination of Cadmium and Lead-Cadmium Mixture by Potentiometric Titration with Na ₂ EDTA	36
E. CORDOȘ, I. MARIAN, L. MUREȘAN, Programming Device for Chemical Computations on Felix CE-33 Calculating Machine ● Aparat pentru programarea unor calcule chimice la mașina de calculat Felix CE-33	41
D. C. CÖRMÖȘ, P. ȘTEȚIU, Determinarea iodometrică rapidă a sulfului din sulfura de plumb ● Fast Iodometric Determination of Sulfur in Lead Sulfide	46

M. IONESCU, I. HOPÂRTEAN, S. MAGER, IR Spectra of some Alkoxy-nitro-acridones and Alkoxy-nitro-acridines ● Spectrele IR ale unor alcoxi-nitro-acridone și alcoxi-nitro-acridine	50
I. HOPÂRTEAN, S. MAGER, M. IONESCU, The UV Absorbtion Spectra of some 3-Phenyl-anthranyls ● Spectre de absorbție în ultraviolet ale unor 3-fenilantranili	54
M. IONESCU, R. MACAROVICI, L. BEU, Obținerea și comportarea oxazolilor (I). Sinteze de 2,5-difeniloxazoli halogenați ● Obtention et comportement des oxazoles (I). Les synthèses de 2,5-diphényloxazoles halogénés	59
H. NAȘCU, T. HODIȘAN, C. LITRANU, Separarea unor polietilenpoliamine prin cromatografie pe strat subțire de silicagel impregnat cu săruri anorganice ● Separation of some Poliethylenepoliamines by Thin-layer Chromatography on Silicagel Impregnated with Inorganic Salts	63
A. PETRI, I. BALDEA, The Oxidation of Methionine by Chromate ● Oxidarea metioninei cu cromat	67
Ș. AGACHI, L. ONICIU, Modelarea matematică a regiunii de optim, în funcționarea unei pile de combustie, în regim staționar ● Mathematical Modelling of the Optimum Region of a Fuel Cell Steady-State Working	72
L. ONICIU, I. MITRACHE, V. A. TOPAN, Contribuții la studiul fenomenelor de umectare în cimpuri gravitaționale variabile (I) ● Contributions to the Study of Weping Phenomena in Variable Gravitational Fields (I)	77

STUDIUL COMPOZIȚIEI DE FAZĂ A SISTEMULUI Fe—Te

GHEORGHE MARCU și ELENA VERMEȘAN

Cercetările efectuate de Gronwold, F., Haraldsen, H., Vihovde, J. [1]; Farbe, C. [2]; Dennis, K., Anderson, M., D. [3]; Oftedal, I. [4]; Haraldsen, H. [5]; Moser, L., Lector, R. [6]; Finlayson, H., Greig, D., Lewellin, P., J. [7]; Kapustinski, A., F., Volutbin, I., M. [8]; Kubaševski, O. și Evans, E. [9]; Chiba, S. [10]; Leciejewicz, J. [11], asupra sistemului Fe—Te prin diferite metode au pus în evidență mai multe faze cu compoziții și stabilități diferite în funcție de temperatură. Aceste faze își modifică ușor parametri rețelei cristaline și densitatea în funcție de conținutul de telur [12, 13, 14].

Marcu, Gh. și Vermeșan, E. [15—19] au întreprins un studiu amplu asupra sistemului Fe—Te în diferite concentrații, stabilind modificările ce se produc asupra unor mărimi și proprietăți chimice, fizico-chimice, fizico-mecanice, caracteristice atât sistemului cât și elementelor componente, în funcție de diferiți parametri.

În studiile prezente se stabilește influența temperaturii și a celorlalți factori asupra compoziției chimice a sistemului Fe—Te.

Din cercetările efectuate anterior [15—19] s-au stabilit modificări importante în matricea metalică (Fe), provocate de prezența telurului, în funcție de concentrația lui. S-au determinat, de asemenea, variația presiunii de vapori, căldurile de vaporizare și sublimare a telurului din sistem. Modificarea acestor mărimi provoacă variația compoziției chimice a sistemului prin tratarea lui la temperatură ridicată. Cum modificările provocate de telur în matricea metalică (Fe) sînt dependente de concentrația lui reală, s-a impus efectuarea unor cercetări menite să stabilească compoziția efectivă a sistemului în funcție de condițiile impuse.

Partea experimentală. Studiile experimentale asupra sistemului Fe-Te s-au efectuat pe probe formate din amestec de pulberi de fier tip Höganas NC10024 și pulbere de telur de proveniență engleză de puritate înaltă și telur indigen produs de Combinatul „Chimico Metalurgic” Baia Mare, omogenizat, sub formă de pastile și în stare pulverulentă. Studiile la temperatură ridicată a sistemului s-au făcut în două variante: 1. — în cuptor tubular încălzit electric în atmosferă protectoare de $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$, pentru a evita oxidarea componentilor sistemului [15, 17] și 2. — în vid de 10^{-6} mmcol. Hg, într-o instalație concepută și realizată de autori, descrisă în lucrările [15, 16, 18]. Încălzirea sistemului în vid s-a făcut prin curenți de înaltă frecvență. Gradul de vidare a fost controlat cu ajutorul unei joje ionice sudată de instalație. Măsurarea temperaturii s-a făcut prin metoda compensației, la un galvanometru multiflex, cu un compensator potențiometric, cu o eroare de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. După tratarea la temperatură a sistemului sub formă pulverulentă și sub formă de pastile, s-au urmărit modificările conținutului inițial de telur în funcție de temperatură (tab. 1).

Compoziția chimică a sistemului a fost determinată prin analiză chimică și spectrală folosind curbele cantitative de etalonare. Metoda pierderilor în greutate nu a dat totdeauna rezultate demne de luat în considerare. Sistemul Fe-Te sub formă de pulbere a fost remăcinat, presat și retratat la temperatură, urmărindu-se la fel modificările ce au avut loc (tab. 1).

Pentru a pune în evidență influența structurii electronice, a structurii cristalografice și a presiunii de vapori a elementelor sistemului asupra compoziției de fază a acestuia la

o anumită temperatură, s-au reprezentat grafic (fig. 1) pierderile de telur în funcție de factorii amintiți.

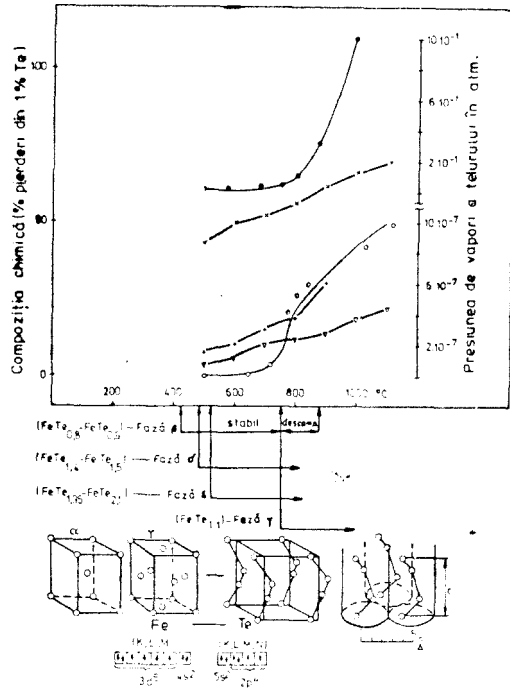
Tabel 1

Starea sistemului Forța de compactizare în N/m^2	Temperatura °C	% Te rămas în sistem	% pierderi de Te
Pulverulentă	500	91,5	7,4
	600	89,0	10,4
	700	83,5	16,1
	800	74,5	25,2
	900	69,7	30,1
Pastile formate la $39,24 \cdot 10^7$	500	95,5	4,1
	600	93,8	6,05
	700	89,0	10,85
	800	87,5	12,3
	900	85,3	14,6
	950	82,0	16,85
	1100	80,1	20,9
Sistemul în stare pulverulentă, remăcinat și presat la $39,24 \cdot 10^7$	500	56,52	43,0
	600	49,27	50,0
	700	47,8	52,0
	800	43,9	56,0
	900	37,8	62,0
	1000	33,82	66,1
	1100	30,3	69,5

Interpretarea rezultatelor. Din cercetările întreprinse se constată că la temperaturi ridicate o parte din telur părăsește sistemul prin evaporare. În intervalul de temperatură 600–800°C, pierderile de telur sînt mai mici decît peste 800°C, deoarece începînd de la temperatura de 420°C pînă la 750°C au loc reacții de formare a telururilor de fier nestoechiometrice, care sînt constituenți ai fazelor: β , δ , γ . Nestoechiometria compușilor este determinată de defectele de tip Schottky, cînd neutralitatea electrică a cristalului este menținută prin variația valenței celuiilalt ion, sau de defectele de tip Frenkel. Pe de altă parte constantele de stabilitate a compușilor cu stoechiometrie cuprinsă între $Fe_{0,8}$ — $Fe_{0,9}$ (faza β), au valori apreciabile pînă la 750°C, pe cînd a celor din δ , ϵ , σ , scad evident cu ridicarea temperaturii. La temperaturi sub 900°C, telurul nereacționat din sistem se găsește în stare solidă (pînă la 450°C) sau în stare lichidă, avînd în ambele stări structura formată din șiruri de atomi de telur așezați în spirală în jurul axei ternare. Numai o parte din atomii de telur au energia necesară ruperii legăturilor din șirurile spiralice și posibilitatea de a părăsi sistemul. Se poate observa, de asemenea, că presiunea de vapori a telurului, în stare elementară și în sistemul Fe—Te, crește puțin în intervalul de temperatură 600–800°C. Peste temperatura de 800°C valoarea constantelor de stabilitate a compușilor formați pînă la această temperatură scade mult și se descompun punînd în libertate telur elementar capabil să părăsească sistemul.

Fig. 1. Variația compoziției chimice a sistemului Fe—Te la diferite temperaturi.

▽ — pierderi de Te din sistemul Fe-Te în stare de pulbere; + — pierderi de Te din sistemul Fe-Te în stare de pastile la $39,24 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$; × — pierderi de Te din sistemul Fe-Te remăcinat, represat termic; ● — presiunea de vapori a telurului elementar; ○ — presiunea de vapori a telurului din sistemul Fe-Te.



Concluzii. 1. Din studiu sistemului Fe—Te se constată că, în funcție de temperatură, o parte din telurul conținut inițial părăsește sistemul prin evaporare.

2. Cantitatea de telur ce părăsește sistemul crește odată cu ridicarea temperaturii în mod neuniform.

3. Neuniformitatea în creșterea pierderilor de telur este dependentă de formarea și constanțele de stabilitate a compușilor ce iau naștere în timpul tratării sistemului la temperatură, de modificările structurale ale componentilor, de presiunea de vapori a telurului din sistem și de solubilitatea unui component în altul.

(Intrat în redacția la 7 martie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. F. Gronwild, H. Haraldsen și J. Vihovde, Acta Chem. Scand. **8** (1951).
2. C. Farbe, Compt. rend., **105**, 277, (1887).
3. K. Dennis și M. D. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **36**, 882 (1914).
4. I. Oftedal, Z. phys. Chem. **132**, 208 (1928).
5. H. Haraldsen, Z. anorg. Chem., **224**, 329 (1935).
6. L. Moser, R. Lector, Z. anorg. Chem., **118**, 285, (1921).

7. H. Finlayson, D. Greig, P. J. Lewellyn și T. Smith, Proc. Phys. Soc. B **69**, **8**, 860 (1956).
8. A. F. Kapustinski și I. M. Volutbin, Thur. fiz. khim., **6**, 719, (1951).
9. O. Kubașevski i E. B. Evans, *Termohimii v metalurgiî*, Moskva, N. L. 1954 p. 262.
10. S. Chiba, J. Phys. Soc. Japon. **10**, 837, (1955).
11. J. Leciejewicz, Act. Chem. Scand. **17**, 2593, (1963).
12. P. J. Lewellyn și T. Smith, Proc. Phys. Soc. B, **70**, 1113 (1957).
13. S. Tengner, Z. anorg. Chem. **239**, 126 (1936).
14. E. Uchida și H. Kondoh, J. Phys. Soc. Japon, **10**, 357 (1955).
15. Elena Vermeșan, *Teză de doctorat*, Univ. „Babeș-Bolyai”, Cluj, 1973.
16. Gh. Marcu și Elena Vermeșan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **18** (2), 87 (1973).
17. Elena Vermeșan, *Comunicări ale cadrelor didactice la Sesiunea științifică a I. P. Cluj*, vol. **15**, apr., 1971.
18. Gh. Marcu și Elena Vermeșan, *A III-a Conferință Republicană de chimie fizică generală și aplicată*, București, 4-7 sept., 1972.
19. Elena Vermeșan, *A XIII-a Sesiune științifică a I. P. Cluj*, 22-23 febr., 1974.

L'ÉTUDE DE LA COMPOSITION DE PHASE DU SYSTÈME Fe-Te

(Résumé)

Cet ouvrage étudie le comportement et les modifications dans le système Fe-Te, traité à la température élevée.

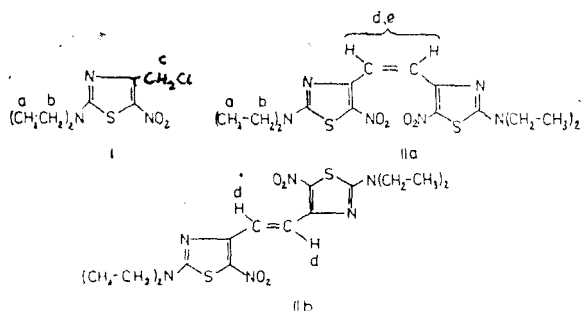
En même temps on établit la dépendance entre la structure et la pression des vapeurs des composants, les constantes de stabilité du composé qui se forme et les modifications de la composition chimique.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES 1,2-BIS [2-DIÄTHYL-AMINO-5-NITRO-THIAZOL(4)] ÄTHYLENS

IOAN OPREAN*, MARGARETA RUSE und MARIA CARTIS

In einer vorangegangenen Arbeit [1] zeigten wir, dass unter Einwirkung von Natriumäthoxid auf 2-Diäthylamino-4-chlor-methyl-5-nitro-thiazol, dieses sich in ein Isomerengemisch von cis-trans 1,2-Bis [2-diäthylamino-5-nitro-thiazol (4)] äthylen (IIa und IIb) umwandelt und erbrachten chemische Strukturbeweise.

Als Fortsetzung des Studiums dieser Reaktion verfolgen wir in vorliegender Arbeit sowohl die Ausarbeitung einer Trennungsmethode der beiden Isomeren als auch die Auswertung der spektralanalytischen Daten zwecks Strukturbestätigung.



Durch Dünnschicht- oder Säulenchromatographie des Isomerengemisches (IIa und IIb) (Absorbens: Kieselgel, Laufmittel: Methylenechlorid) findet eine klare Trennung des Isomeren cis (IIa) von trans (IIb) statt. Zu bemerken ist, dass den Dipolmomenten der beiden Moleküle zufolge das cis-Isomere (IIa) erwartungsgemäss einen kleineren R_f - Wert aufweist als das trans-Isomere (IIb).

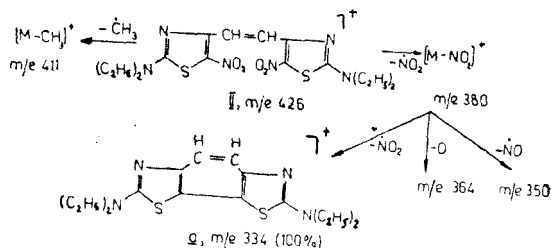
Die Massenspektren der Verbindungen IIa und IIb sind praktisch identisch, sodass sie keine Rückschlüsse betreffs cis-trans Konfiguration zulassen. Als gemeinsame wichtige Charakteristika dieser Spektren wären die dem Molekularion entsprechenden Peaks zu erwähnen, m/e 426, d.h. dass beide Verbindungen dasselbe Molekulargewicht haben. Ausser dem Molekularpeak weisen beide Spektren nebst weniger intensiven Spaltionen, wie $/M-CH_3/$ (m/e 411), eine Reihe typisch aromatischer Nitroderivatfragmente [2] auf, wie $/M-NO_2/$ (m/e 380) und $/M-2NO_2/$ (m/e 334, 100%). Die besondere Stabilität des Ions m/e 334 führt zu der Annahme, dass dieses wahrscheinlich eine aromatische Struktur a aufweist.

Aus den IR-Spektren der Isomeren IIa, IIb und der Ausgangssubstanz I wurden einige charakteristische Banden gemeinsamer funktionaler Grup-

* Institut für Chemie Cluj-Napoca, Str. Donath 65.

pen ausgewertet, sowie solche, welche sich während des Reaktionsablaufes änderten.

Wie aus den IR-Spektren der Verbindungen IIa și IIb ersichtlich ist (Tab. 1), findet man sowohl die charakteristischen alifatischen C—H—



(2865–2990 cm^{-1}), die symmetrischen (1360 cm^{-1}) und asymmetrischen (1510 cm^{-1}) NO_2 -Absorptionen wieder, als auch die charakteristischen Banden des Thiazolkernes [3] (1575 cm^{-1} ; 1450 cm^{-1} bzw. 1440 cm^{-1}). Die IR-Spektren der beiden Isomeren zeigen die Anwesenheit der Bindung $\text{C}=\text{C}$ nicht an, da ihre charakteristische Absorptionsbande von der intensiven Thiazolbande I (1575 cm^{-1}) überdeckt wird. Das Spektrum der Verbindung IIb weist jedoch im Vergleich zu den Spektren von I und IIa eine intensive Bande bei 990 cm^{-1} auf. Diese könnte der „out-of-plane“-Deformationsschwingung des olefinischen Wasserstoffes in der trans-Konfiguration [4] zugeschrieben werden.

Tabelle 1

Charakteristische Absorptionsbanden der Isomeren IIa – IIb und der Ausgangssubstanz I (cm^{-1})

	IIa	IIb	I
νCH_3 , νCH_2	2990 2950 2890	2900 2940 2865	2900 2950 2890
Thiazolbande I	1575	1575	1570
νNO_2 asym.	1510	1510	1520
νNO_2 sym.	1360	1360	1365
Thiazolbande II	1450	1440	1475
$\nu = \text{CH}$ (trans)	—	990	—
$\nu\text{C}-\text{Cl}$	—	—	715

Ein Vergleich der NMR-Spektren der Verbindungen IIa, IIb mit dem Spektrum der Ausgangssubstanz I (Tab. 2) bestätigt die gegebene Formulierung. Die Auswertung dieser Spektren gibt einige neue Hinweise über die räumliche Molekülstruktur dieser beiden Isomeren.

Tabelle 2

Chemische Verschiebung der Protonen der Verbindungen I, IIa, IIb (in ppm). (In Klammern ist die Anzahl der Protonen angegeben.)

Verbindung Protonen	a	b	c	d	e
I	1,28 (6)t	360 (4)q	488(2)s		
IIa	1,22 (12)t	3,44 (8)q		4.1 (1)d	4.62(1)d
IIb	1.28 (12)t	3,76 (8)q		8.5 (2)s	

d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett; s = Singulett

Im Spektrum der Verbindung IIa sind zwei Dublette bei $\delta = 4,1$ und $\delta = 4,72$ hervorzuheben, deren Kopplungskonstante $j = 6$ c.p.s. einer cis-Kopplung entspricht. Die Anwesenheit von zwei Dubletten weist auf die Gegenwart von zwei olefinischen, nicht äquivalenten Protonen hin. Diese Ungleichheit kann durch eine sterische Molekülasymmetrie erklärt werden. Raummodelle des cis-Isomeren zeigen, dass die freie Rotation der beiden Thiazolkerne durch die Nitrogruppen behindert wird und das Molekül eine bevorzugte Struktur annimmt, in welcher sich jeder Thiazolkern in einem anderen Winkel zu der Molekülebene befindet. Dadurch werden die beiden olefinischen Protonen von den aromatischen π - Elektronen [5] ungleich abgeschirmt, und ihre Resonanzfrequenz wird somit verschieden zu höheren Feldstärken hin verschoben (Äthylen als Blindprobe $\delta = 5,28$ ppm).

Im NMR-Spektrum der Verbindung IIb tritt das Signal der beiden Protonen als Singulett bei 8,5 ppm auf. Die Gegenwart des Singuletts weist auf ein symmetrisches Molekül des trans-Stilben-Typs [6] hin, in welchem die Verschiebung zu niederen Feldstärken auf eine ausgedehnte Konjugation zurückzuführen ist. Raummodelle des trans-Isomeren IIb zeigen eine ebene Struktur.

Die Absorptionsspektren im UV-Bereich der beiden Verbindungen (Tabelle 3) stimmen mit den cis-trans-Konfigurationen der beiden Isomeren überein. Das Spektrum der trans-Verbindung IIb weist eine zusätzliche Bande auf, wie dieses auch beim trans-Stilben bemerkt worden ist. Die bathochrome Verschiebung der Banden ist in Übereinstimmung mit einer Raumstruktur des Moleküles mit ausgedehnter Konjugation.

Tabelle 3

UV-Absorptionsbanden der Verbindungen IIa, IIb.

Verbindung	$\lambda_{max}(\epsilon_{max} \cdot 10^{-4})$		
IIa	255 (0,834)		407,6 (3,76)
IIb	262 (1,44)	323 (3,382)	492,3 (2,311)

Experimenteller Teil.

Reinigung der Verbindungen IIa und IIb.

a) *Dünnschicht chromatographie*. Das Rohprodukt II, hergestellt nach bereits beschriebener Methode^[1], wurde in Dichlormethan gelöst und wie üblich auf Silikagelplatten (Aktivitätsstufe III) der Dimensionen 20 × 20 cm aufgetragen. Es wurde Dichlormethan als Laufmittel verwendet. Es erfolgt eine Auftrennung in zwei Streifen, ein gelber mit $R_f = 0,3$ (IIa) und ein roter mit $R_f = 0,7$ (IIb).

Nach mechanischer Trennung der Streifen extrahiert man die Substanzen aus dem Silikagel mit Dichlormethan bei Zimmertemperatur. Schmp. IIa 226 °C (Xylol), Schmp. IIb 258 °C (Xylol).

b) *Säulenchromatographie*. Für 1 g Rohprodukt wurden 100 g Kiesegel (Aktivitätsstufe III) verwendet. Lösungsmittel und Laufmittel: Dichlormethan.

*

Die Massenspektren wurden bei 200 °C und 70 eV mit einem Varian CH-7 Massenspektrometer aufgenommen, unter Anwendung der direkten Probeneinführungstechnik.

Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge mit einem UR-20 Spektrometer (Carl-Zeiss-Jena) aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-60 Gerät in Deuteriumchloroform aufgenommen.

Die UV-Spektren in Methylenchlorid wurden mit einem Specord-Gerät mit automatischer Aufzeichnung aufgenommen.

(Eingegangen am 4 April 1974)

L I T E R A T U R

1. A. Silberg, M. Ruse, E. Hamburg und I. Cirdan, Ber. dtsh. chem. Ges., **102**, 423 (1969).
2. H. Budzikiewicz, C. Djerassi și D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, 1968, S. 515.
3. R. Silverstein și C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 1967, S. 165.
4. R. Silverstein und C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 1967 s. 108.
5. S. K. Freeman, *Interpretative spectroscopy*, Reinhold Publishing Corporation, Chapman Et Hall, Ltd, London, 1965, s. 259.
6. *High resolution NMR Spectra*. Catalog Varian. Ed. N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery Varian Associates, 1962, Spektrum Nr. 306.

STUDIUL SPECTRAL AL 1, 2-BIS [2-DIETILAMINO-5-NITROIAZOL(4)] ETILENEI

(R e z u m a t)

S-a studiat separarea izomerilor cis (IIa) și trans (IIb) 1,2-bis-[5-nitro-2-dietilamino-tiazolil-(4)]-etilenei și se confirmă structura acestora pe baza analizei spectrelor de masă, I.R.-RMN și UV.

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DINTRE IONUL CIS-DIACVOTETRAMMINCOBALT(III) ȘI IONUL POLIFOSFAT

C. STANISAV și RODICA VĂȚULESCU

În prezenta lucrare ne-am propus să studiem cinetica reacției de substituție a unei molecule de apă din percloratul de cis-diacvotetrammincobalt(III) — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ — cu gruparea — PO_3^- — din anionul polifosfat, ca o continuare a studiului privind substituția apei din $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cu PO_3^- [1]. Pe măsură ce reacția are loc, se poate observa schimbarea culorii soluției, iar din spectrul de absorbție în vizibil și ultraviolet se poate vedea o deplasare a maximelor de absorbție spre lungimi de undă mai mari. Avantajul metodei folosite constă în aceea că, pentru urmărirea substituției unei molecule de apă cu o grupare anionică din macroanionul polifosfat, se poate apela cu succes la reținerea ionilor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ neangajați în reacție cu polifosfatul, pe un cationit. În felul acesta se poate determina concentrația ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ liber la diferite momente. Între concentrația acestui ion complex și timp se stabilește o relație simplă de forma:

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+} = f(\text{timp})$$

Concentrația ionului complex scade cu timpul pe măsură ce avansează reacția. Relația permite calcularea ordinului de reacție și a constantelor de viteză. Pentru reținerea complexului nereacționat cu polifosfatul s-a folosit cationitul Dowex 50 W.12 (50–100 mesh) forma Na.

Modul de lucru. Pentru urmărirea cineticii s-au pregătit în două baloane soluțiile conținând polifosfatul de sodiu și percloratul de diacvotetrammincobalt (III) împreună cu acidul percloric. Cele două soluții s-au pus la termostat și, după egalarea temperaturii, s-a făcut amestecarea soluțiilor turnând polifosfatul peste soluția de complex acidulată. Se agită pentru dispariția precipitatului format la început și pentru omogenizare. Se notează momentul amestecării cu $t = 0$ și se începe cronometrarea. La intervale de timp diferite s-au scos cu o pipetă cu bulă volume de cite 10 cm^3 , care s-au trecut peste o coloană cu schimbător de ioni. Ionii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ liberi, neangajați în reacție cu polifosfatul, sînt reținuți pe o coloană, iar ionii $\{[(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCoOPO}_2](\text{PO}_3)_x - \text{OPO}_3\}^{(n-1)-}$, rezultați în urma substituției, trec în eluat datorită sarcinii negative mari a macroanionului polifosfat. După spălare și prinderea soluției în balon cotat de 100 cm^3 s-a determinat colorimetric concentrația noului complex format în eluat.

Cunoscînd concentrația inițială a ionului complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (notat cu a) și concentrația $\{[(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCoOPO}_2](\text{PO}_3)_x - \text{OPO}_3\}^{(n-1)-}$ (notată cu x) se poate calcula concentrația de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ neangajat în reacție. Notînd această concentrație cu a-x și reprezentînd în coordonate semilogaritmice $\lg(a-x)$ în funcție de timp se obțin drepte descrescătoare, din care se deduce o cinetică de ordinul I în raport cu ionul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, din panta dreptelor se calculează constantele de viteză k_1 exprimate în s^{-1} . Astfel de determinări s-au făcut la 55°C cu aceeași concentrație 0,02 M/l de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ variînd concentrația polifosfatului: 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 M/l și la diferite temperaturi: 45°, 50°, 55°, 60°C, păstrînd aceleași concentrații de reactanți.

Pentru $t = 55^\circ\text{C}$ și concentrații diferite de polifosfat se obțin în reprezentare semilogaritmice drepte de același tip, a căror pantă diferă foarte puțin una de alta. Acest lucru este ilustrat și de constantele de viteză, a căror valori sînt cuprinse între $3,21 \cdot 10^{-4}$ și $3,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ceea ce arată că aceste constante sînt nesemnificativ influențate de variația concentrației anionului polifosfat.

În tabelul I sînt trecute rezultatele experimentale obținute la aceeași concentrație de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ și concentrații diferite de polifosfat la temperatura de 55°C.

Tabel 1

Constantele de viteză de ordinul întâi (k_1) la temperatură de 55°C, pentru diferite concentrații de polifosfat, exprimată în monomer

Nr. crt.	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ m/l	PO_3^- M/l	HClO_4 M/l	$k_1 \cdot 10^4$ s ⁻¹	log k_1
1	0,02	0,40	0,11	3,215	$\bar{4},50718$
2	0,02	0,80	0,11	3,708	$\bar{4},56914$
3	0,02	1,20	0,11	3,950	$\bar{4},59660$
4	0,02	1,60	0,11	3,713	$\bar{4},56972$

În figura 1 sînt reprezentate spectrele celor doi complecși.

Din spectrele obținute se constată că maximele de absorbție a noului complex sînt deplasa-te spre lungimi de unde mai mari, față de maximele corespunzătoare $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

În figura 2 sînt reprezentate cîteva liniarizări ale curbelor cinetice în coordonate timp și log $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ nereacționat. Punctele se așază bine pe drepte ceea ce atestă ordinul întâi pentru reacția discutată în raport cu ionul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$.

Pentru a afla ordinul parțial în raport cu polifosfatul s-au comparat constantele de ordinul întâi, obținute la temperatura de 55°C, la diferite concentrații de polifosfat. Din datele tabelu-lui 1 rezultă că viteza de reacție este practic independentă de concentrația anionului poli-fosfat.

Reacția fiind practic de ordinul zero în raport cu polifosfatul, rezultă un ordin global I. Prin urmare, substituția unei molecule de apă cu o grupare anionică din molecula polifosfatului este de tipul $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ -disociativ.

Influența temperaturii. În tabelul 2 s-au rezumat datele cu privire la influența tempera-turii între 45° și 60°C.

Dreapta Arrhenius, în coordonate $\log k_1 = f(1/T)$, este reprezentată în fig. 3.

Punctele se așază bine pe dreaptă, ceea ce permite calculul energiei de activare și al entropiei de activare. S-a obținut energia de activare de 27.350 cal/mol și entropia de activare $S = 7$. u.e., valori care sînt în acord cu un mecanism $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ -disociativ.

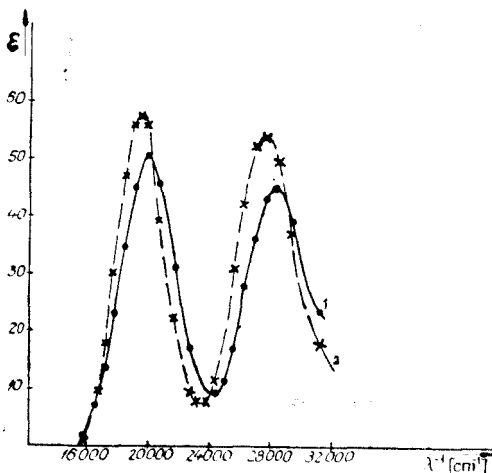


Fig. 1. Spectrul de absorbție al ionilor. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (1) și $\{[(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{OCOP}(\text{O})_2]_x - \text{OPO}_3\}^{(x+1)-}$ (2)

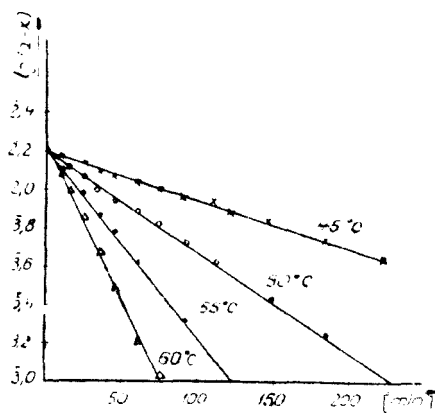
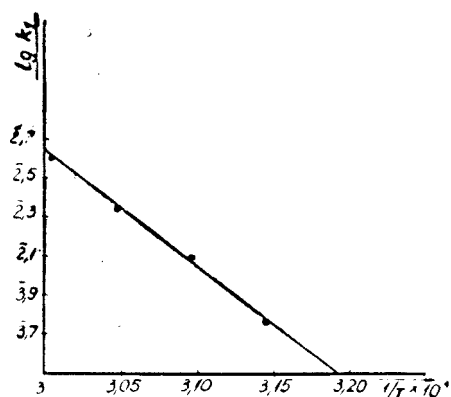


Fig. 2. Reprezentarea în coordonate linearizate a citorva curbe cinetice.

Fig. 3. Dreapta Arrhenius pentru reacția de substituție a unei molecule de apă cu o grupare anionică din polifosfat.



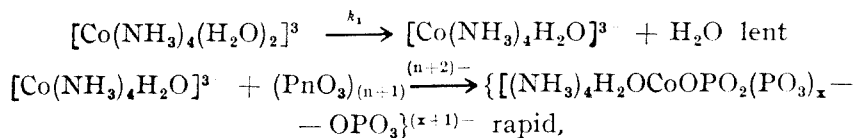
Tabel 2

Influența temperaturii asupra constantelor de viteze

Nr. crt.	T °C	T °K	1/T · 10³	k₁ · 10⁴ s⁻¹	log k₁
1	45	318,13	3,145	9,931	̄5,99699
2	50	323,13	3,095	20,70	̄4,31597
3	55	328,13	3,048	37,08	̄4,56914
4	60	333,13	3,005	69,00	̄4,83885

Discutarea rezultatelor. Explicarea ordinului întâi pentru reacția de substituție a ligandului apă cu ligandul polifosfat poate fi căutată în formarea unor perechi de ioni, prin fixarea electrostatică a ionului polifosfat în sferă exterioră a complexului. O creștere a concentrației ligandului liber nu mai poate îmbunătăți adiacența celor doi reactanți. În acest caz reacția s-ar putea petrece ca un atac nucleofil de tip S_N1 P.I., deci reacția se petrece sub formă de disociere urmată de adiție. În aceste condiții etapa lentă care imprimă viteza reacției este eliminarea unei molecule de apă, de aceea constanta de viteză trebuie să fie comparabilă cu constanta de schimb izotopic a apei.

Pe baza rezultatelor se poate considera pentru reacția descrisă un mecanism disociativ, reacția de substituție a unei molecule de apă cu anionul polifosfat parcurgând etapele:



unde n este numărul atomilor de fosfor din anionul polifosfat iar $x = n - 2$.

(Intrat în redacție la 8 aprilie 1974)

BIBLIOGRAFIE

- I. Const. Gh. Macarovici, C. Stanisav, G. Niac, Rev. Roumaine Chim., **12**, 743 (1967).

KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN DIAQUOTETRAMIN-COBALT(III) ION AND POLYPHOSPHATE ION

(Summary)

The kinetics and mechanism of the reaction between diaquotetrammincobalt (III) ion and polyphosphate ion are investigated in this paper. As working method the retention of the unreacted $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ion on a cationit resin was used. The reaction is first order in respect with $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ and zero order in respect with the polyphosphate, this giving an overall first order. The substitution of a water molecule with a PO_3^- group of the polyphosphate chain is of $\text{S}_{\text{N}}1$ type. By linearization of the kinetic curves the first order rate constants at different temperatures, activation energy ($E = 27350$ cal/mole) and activation entropy ($\Delta S^* = 7$ e.u.) were calculated.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES NICKELS MIT α -DIOXIMEN IN GEGENWART VON OXYDATIONSMITTELN

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI und LÁSZLÓ RÁDULY

In alkalischem Medium, in Anwesenheit von Oxydationsmitteln entstehen Nickel-chelate mit α Dioximen, bei welchen das Metall an höheren Valenzstufen (III oder IV) auftritt.

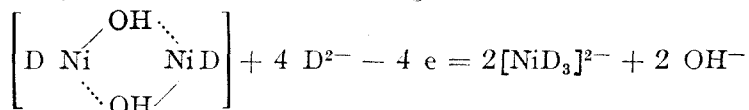
Nach Feigl [1] ist die Valenzwertigkeit des Metalls in dem roten $[\text{Ni}(\text{DH})_2(\text{OH})]^-$ gleich +4. Andere Forscher [2–5] meinen dass die roten Ni-dioxim-Oxydationsmittel-Lösungen Ni(II) und oxydiertes Dimethylglyoxim enthalten. Für die Reaktionsprodukte wurden folgende Formeln

angegeben: $[(\text{DH})_2\text{Ni}(\text{IV})\text{O}]$, $[(\text{DH})_2\text{Ni}(\text{IV}) \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Ni}(\text{DH})_2]$ [6], $[\text{Ni}(\text{III})$

$(\text{DH})_2(\text{OH})]$ [7], $[\text{Ni}(\text{III}) (\text{DH})_3]$, $[\text{Ni}(\text{III}) (\text{DH})_3\text{ox}]$, $[\text{Ni}(\text{II}) (\text{DH})_2\text{ox}]$ [2]. Die Uneinheitlichkeit dieser Angaben ist der schwierigen Untersuchungsbedingungen der Systeme mit 5 Komponenten (Ni^{2+} , Dioxim, Oxydationsmittel, Lösungsmittel, $[\text{H}^-]$), und der sehr kleinen Löslichkeit des $[\text{Ni}(\text{Diox. H})_2]$ zuzuschreiben. [8–13].

Die Zusammensetzung der roten Verbindung, die in alkalischen Lösungen von Dimethylglyoxim und Nickel durch Einwirkung von verschiedenen Oxydationsmitteln entsteht, wurde photometrisch und elektrophoretisch untersucht [12]. Nach der Meinung von Okáč ist der farbige Komplex ein Anion mit 2 negativen Ladungen und mit der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{IV})\text{D}_3]^{2-}$. In dieser Verbindung tritt das Nickel als vierwertig auf und das Dimethylglyoxim kann keineswegs als DH^- , sondern nur als D^{2-} zugegen sein.

Die Oxydationsreaktion kann folgendermassen formuliert werden:



Die Valenzwertigkeit des Nickels im roten $\text{K}_2\text{NiD}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Komplex wurde durch magnetische Messungen im Festen Zustand festgestellt. Die diamagnetische Eigenschaften sprechen für die Wertigkeit Ni(IV).

Die rote leicht lösliche $\text{Na}_2[\text{NiD}_3]$ Verbindung wurde auch zur kolorimetrischen Bestimmung von sehr kleinen Nickelmengen verwendet.

Die Farbintensität der NiD_3^{2-} -Lösungen ist von einer Reihe von Experimentierbedingungen, wie Molarverhältnis, Konzentration der Lauge, Natur der Oxydationsmittel, Reaktionszeit, Natur und Konzentration der Begleitelemente, usw. beeinflusst.

Ausser dem Dimethylglyoxim wurden auch einige alicyclische α -Dioxime, wie 1,2-Cyclohexandiondioxim und 1,2-Cycloheptandion-dioxim [14, 15]. für die photometrische Bestimmung des obenerwähnten Metalls in wahrscheinlich vierwertigen Form verwendet.

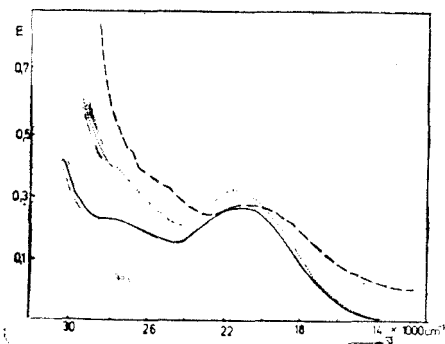


Abb. 1. Sichtbare Spektren einiger Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$

- $[\text{Ni}(\text{Propox})_3]^{2-}$
 --- $[\text{Ni}(\text{Diph.})_3]^{2-}$
 $[\text{Ni}(\text{Niox})_3]^{2-}$
 - · - $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$
 $[\text{Ni}] = 3,2,10^{-4} \text{ M}$

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Wechselwirkung des Nickel (II)-mit Dioximen (Diox. H_2) in stark alkalischen Lösungen in Anwesenheit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Bromwasser untersucht. Für diesem Zweck haben wir Dimethylglyoxim (DH_2), Benzyl-dioxim (Diph. H_2), Methyl-Isopropyl-dioxim (Propox. H_2), Diaminoglyoxim, Oxalendiuramid-dioxim und Nioxim (Niox. H_2) benutzt.

Die sichtbare Spektren der $[\text{Ni}(\text{Propox})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{Diph.})_3]^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{Niox})_3]^{2-}$ wurden in einer Mischung von Ni^{2+} -Diox. H_2 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 1 Mol. NaOH -Lösung aufgenommen. (siehe Abb. 1.) Die berechnete Spektraldaten sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle 1

Spektraldata einiger $[\text{Ni}(\text{diox})_3]^{2-}$ — Verbindungen

Formel	λ_1 nm	ε_1	λ_2 nm	ε_2
$[\text{Ni}(\text{D})_3]^{2-}$	443	14,000	536	6050
$[\text{Ni}(\text{Niox})_3]^{2-}$	442	15,000	537	6100
$[\text{Ni}(\text{Propox})_3]^{2-}$	443	13,800	535	6000
$[\text{Ni}(\text{Diph.})_3]^{2-}$	444	14,500	534	6150

Von den obenerwähnten Dioximen geben das Dimethylglyoxim, das Benzyl-dioxim, Nioxim, und Methyl-isopropylglyoxim leicht lösliche rote Chelate mit Nickel in Gegenwart von Oxydationsmitteln. In der alkalischen Lösung des $[\text{Ni}(\text{Diph.})_3]^{2-}$ tritt aber nach einigen Minuten eine milchartige Trübung auf, welche die kolorimetrische Bestimmung des Nickels stört.

Das Diaminoglyoxim und das Oxalendiuramid-dioxim geben nur gelbe Lösungen mit Nickelsalzen in stark alkalischem Milieu in Gegenwart von Brom oder Persulfat. Die entstehende gelbe Lösungen folgen nicht dem Beerschen Gesetz und sind wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Oxydation der amino-oxim-Ligande.

Die sehr hohe molare Extinktionskoeffiziente der $[\text{Ni}(\text{D})_3]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{Niox})_3]^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{Propox})_3]^{2-}$ im sichtbaren Bereiche ermöglichen die kolorimetrische Bestimmung von sehr kleinen Nickelmengen.

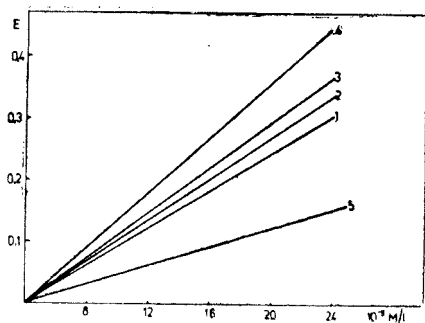


Abb. 2. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für das Ni^{2+} - Dimethylglyoxim- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - OH^- -System in Anwesenheit von verschiedenen NaOH Konzentrationen. (1. NaOH = 0,1 M, 2. NaOH = 0,2 M, 3. NaOH = 0,5 M, 4. NaOH = 1 M, 5. NaOH = 2 M).

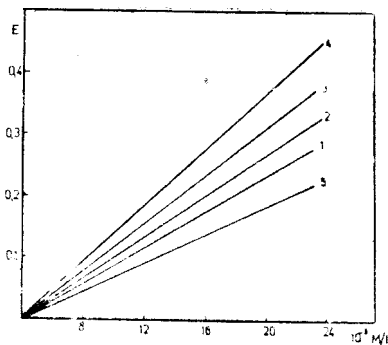


Abb. 3. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für das Ni^{2+} -Propoxim- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - OH^- System in Anwesenheit von verschiedenen NaOH Konzentrationen. (1. NaOH = 0,1 M, 2 NaOH = 0,2 M, 3. NaOH = 0,5 M, 4. NaOH = 1 M, 5. NaOH = 2 M).

Wir haben die Gültigkeit der Lambert-Beerschen Gesetzes im Falle der letzten Nickelverbindungen in verschiedenen Experimentierbedingungen, in Funktion der $[\text{OH}^-]$ -Konzentration, der Reaktionszeit und der Natur des Oxydationsmittels untersucht. Die roten $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$ -Komplexe folgen dem Absorptionsgesetz in einem Konzentrationsbereiche von $5 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-4} Mol Ni/Lit.

Die Messergebnisse bestätigen, dass die Farbintensität mit der NaOH Konzentration parallel zunimmt. Es gibt eine optimale $[\text{OH}^-]$ bei 0,8 - 1,5 Mol NaOH. In konzentrierteren NaOH Lösungen schwächt sich die Farbe der $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$ -Komplexe. (Siehe Abb. 2. und Abb. 3.)

Die Entwicklung der Farbe benötigt einen gewissen Zeitdauer. Unter Verwendung von Brom erreicht der $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$ Komplex seine maximale Farbintensität nach 3-4 Minuten. Nach 30-40 Minuten Stehenlassen werden aber die kolorimetrischen Proben verblassen. Die Persulfat-oxydation verläuft langsamer (8-10 Minuten). Die rote Lösungen bewahren ihre Maximale Intensität auch nach 60-80 Minuten Stehenlassen. Die bei gleichen Zeitintervallen bestimmten Extinktionen folgen dem Lambert-Beerschen Gesetz, (Siehe Abb. 4).

Es wurden Nickelmengen im Konzentrationsbereiche $5 \cdot 10^{-6}$ - $40 \cdot 10^{-6}$ kolorimetrisch bestimmt. Die statistische Verarbeitung von je 8 Bestimmungen mit identischen Nickelmengen ($12 \cdot 10^{-6}$ M) unter Verwendung von Dimethylglyoxim, Methyl-isopropylglyoxim und Nyoxim ist in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Störungen. Von den Begleitelementen des Nickels, geben das Kobalt und das Kupfer Farbreaktionen mit Dioximen. Die gelbbraune, bzw. dunkelbraune Chelate absorbieren stark im violetten Bereiche des Spek-

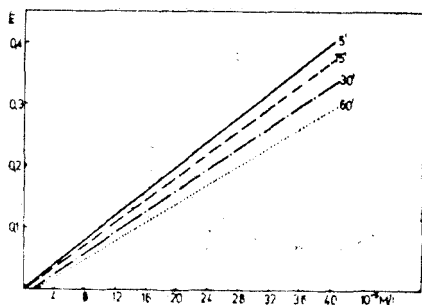


Abb. 4. Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für das Ni^{2+} -Propoxim- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - 1 M NaOH System für verschiedene Zeitintervallen.

Tabelle 2

Die Resulte der Nickel-Bestimmung mit Dioximen in Alkalischem Medium

Bestimmungsform	Zahl der Bestimmungen	Streuung der Resultate Mol/l	Mittelwert Mol/l	Mittlere quadratische Abweichung einer Bestimmung
$[\text{Ni}(\text{D})_2]^{2-}$	8	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ni}(\text{Propox})_2]^{2-}$	8	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$12,55 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ni}(\text{Niox})_2]^{2-}$	8	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$12,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-2}$

Es wurden $12 \cdot 10^{-6}$ Mol/l Nickelmengen für jede Bestimmung genommen

trums. Ihre Absorptionsfähigkeit um 470–500 nm ist klein und deshalb können wir kleine Nickelmengen in Anwesenheit von 10–25 fache Kobalt, bzw. Kupfermengen unter Verwendung von grünen Filtern bestimmen.

Experimenteller Teil. Ausführung der kolorimetrischen Messungen. Die Nickelsulfat-Lösungen wurden in einer Messkolbe von 25 ml mit 2 ml 0,5-proz-er Dioxim (in 2M NaOH), mit 1–10 ml 2 M NaOH und mit 3 ml 3 proz-er $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, bzw. mit 5 ml gesättigtem Bromwasser behandelt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach der Entwicklung der Farbe werden die Lösungen unter Verwendung von einem grünen Filter kolorimetrisch bestimmt. Für die Messungen wurde ein Kolorimeter FEK (UdRSS) verwendet.

(Eingegangen am 6 April 1974)

LITERATUR

1. F. Feigl, Ber. dtsh. chem. Ges., **57**, 758 (1924).
2. A. K. Babko, Zhur, analit. Khim. **3**, 284 (1948).
3. K. B. Yatsimirski I. und Z. M. Grafova, Zhur. obshchei Khim., **23**, 935 (1953).
4. M. Horemán, Analyt. chim Acta, **3**, 635 (1949).
5. J. Selbin und J. J. Junkin, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1057 (1960).
6. W. Hieber und R. Bruck, Z. anorg. Chem., **269**, 13 (1952).

7. K. Jensen und B. Nygaard, Acta Chem. Scand., **3**, 479 (1949).
8. A. Okáč und M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2699 (1959).
9. A. Okáč und M. Simek, Chem. Listy, **52**, 1903 (1958).
10. A. Okáč und M. Polster, Chem. Listy, **43**, 4 (1949).
11. A. Okáč und M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 977 (1950).
12. A. Okáč und M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2709 (1959).
13. M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 220 (1962).
14. R. Ferguson und C. V. Banks, Anal. Chem., **23**, 1486 (1951).
15. V. M. Peshkova, V. I. Slenskaya und A. V. Matiušhina, Vestnik Moskovskogo Gasud. Univ. Khimia, **2**, 109 (1949).

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A NICHELULUI CU α -DIOXIME ÎN PREZENȚA UNOR OXIDANȚI

(Rezumat)

S-au studiat colorimetric sistemele Ni^{2+} - dioximă- $-OH^- + Br_2$, și Ni^{2+} - dioximă- $-OH^- - S_2O_8^{2-}$, unde dioximă = dimetilgloximă, propoximă, nioximă, benzildioximă, diamino-gloximă și oxalendiuramid-dioximă. S-a studiat influența concentrației $[OH^-]$, a timpului de reacție, a naturii oxidantului și cea a dioximei asupra formării complexului $[Ni(Diox)_3]^{2-}$. S-au stabilit condițiile optime pentru determinarea colorimetrică a unor cantități mici de nichel cu unii dintre acești reactivi.

SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI PROPRIETĂȚILE UNOR OXALATO-MOLIBDAȚI(II)

Acad. RALUCA RIPAN și I. CETEANU

În literatura de specialitate [1—10] sînt prezentate o serie de procedee de obținere a unor oxalato-molibdați, a căror proprietăți sînt prezentate și unele din ele sînt studiate prin metode fizico-chimice.

În lucrarea de față se prezintă sinteze, analize și proprietățile unor oxalato-molibdați.

Partea experimentală. Prin acțiunea soluțiilor apoase ale combinațiilor: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{H}_2\text{O}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{CrEn}_3(\text{NCS})_2](\text{SCN}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ etc. asupra soluțiilor apoase care conțin anionii: $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [10] rezultă oxalato-molibdați colorați, care au solubilitate redusă în apă și compoziție bine determinată.

În figurile 1, 2, 3, 4, 5 și în tabelul 1 sînt prezentate rezultatele titrărilor conductometriche corespunzătoare sistemelor *a*, *b*, *c*, *d*, *e*.

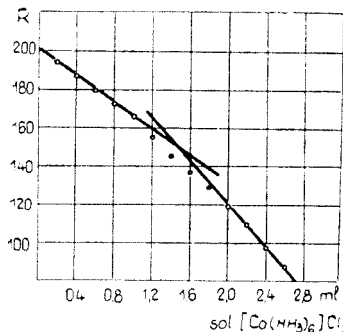


Fig. 1. Sistemul $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

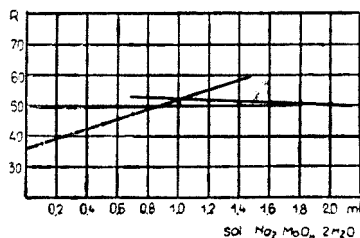


Fig. 2. Sistemul $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

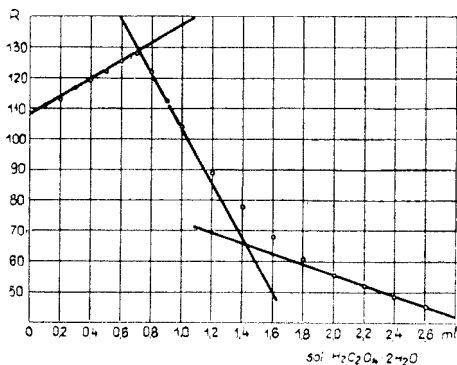


Fig. 3. Sistemul $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

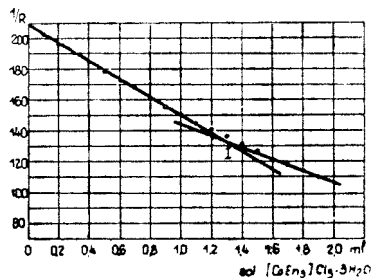
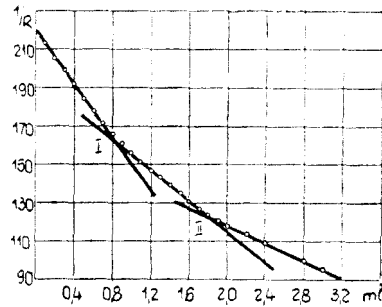


Fig. 4. Sistemul $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$

Fig. 5. Sistemul $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3$ 

Tabel 1

Sistemul	Cotul	Valoarea experimentală	Valoarea calculată	Raport de combinare Mo : Co
a	I	1,43 ml	1,44 ml	3 : 2
b	I	1 ml	1 ml	3 : 2
c	I	0,72 ml	0,72 ml	3 : 2
	II	1,43 ml	1,44 ml	3 : 2
d	I	1,32 ml	1,29 ml	3 : 2
	I	0,88 ml	0,89 ml	3 : 1
e	II	1,78 ml	1,78 ml	3 : 2

a) $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Soluția de $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ s-a obținut din 1 ml soluție de Na_2MoO_4 cu 0,72 ml soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ și cu 29 ml H_2O distilată.

b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

Amestecul este format din 5 ml soluție de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ cu 0,72 ml soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ și cu 25 ml distilată

c) $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Amestecul este format din 1 ml soluție de Na_2MoO_4 cu 1,44 ml soluție de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ și cu 28 ml H_2O distilată

d) $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$

e) $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] - [\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3$

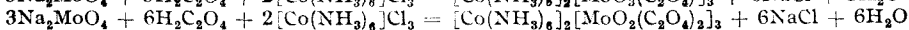
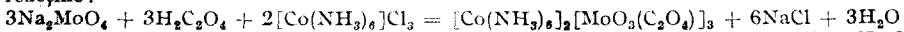
Soluția de $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$ din sistemul *d* și *e* s-a obținut după combinațiile menționate în sistemul *a*.

În aceste sisteme s-a folosit soluția de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $T_{\text{Mo}} = 0,038711$, soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $T = 0,06725$, soluție de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ de $T_{\text{Co}} = 0,01087$, soluție de $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de $T_{\text{Co}} = 0,01224$ și soluție de $(\text{CrEn}_3)\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ de $T_{\text{Cr}} = 0,020125$.

După reprezentările grafice din figurile de mai sus se găsește același raport de combinare între molibden și cobalt (respectiv crom), adică 3Mo : 2Co și 3Mo : 2Cr.

După rezultatele titrării conductometrice ale sistemului *c* se pune în evidență formarea a doi complecși:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, care rezultă după reacțiile:



După datele conductometrice ale sistemelor *d* și *e* se poate considera în mod analog formarea oxalato-molibdaților care au pentru anionii $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{4-}$, $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ cationii $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $[\text{CrEn}_3]^{3+}$

După rapoartele de combinare: $3\text{Mo} : 3\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{Co}$ sau 2Cr și $3\text{Mo} : 6\text{C}_2\text{O}_4 : 2\text{Co}$ sau 2Cr s-au sintetizat șase oxalato-molibdați prin tratarea soluțiilor apoase ale oxalato-molibdaților de sodiu $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (obținuți prin dizolvarea în apă a amestecului de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ luați după raporturile de combinare de mai sus) cu soluțiile apoase ale complexilor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (luați de asemenea după rapoartele de mai sus).

În tabelul 2 este trecută formula, unele proprietăți și conținutul procentual al celor șase oxalato-molibdați.

Tabel 2

Formula	Proprietăți	Conținutul procentual		
		Găsit	Calculat	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Microcristale galben-portocaliu diamagnetice cu solubilitate redusă în apă	Mo	24,90	24,77
		Co	10,24	10,13
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	22,33	22,71
		NH_3	17,41	17,57
		H_2O	12,60	12,69
		Mo	21,10	20,88
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_1[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Microcristale galben-portocaliu diamagnetice cu solubilitate redusă în apă	Co	8,85	8,55
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	37,95	38,31
		NH_3	14,50	14,83
		H_2O	10,30	10,46
		Mo	22,30	21,84
		Co	9,22	8,94
$[\text{CoEn}_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Microcristale galben-portocalii diamagnetice cu solubilitate redusă în apă	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	19,80	20,03
		En	27,10	27,35
		H_2O	10,65	10,93
		Mo	18,85	18,76
		Co	7,76	7,69
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	34,05	34,40
$[\text{CoEn}_3]_1[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Microcristale galbene paramagnetice cu solubilitate redusă în apă	En	23,72	23,50
		H_2O	9,27	9,40
		Mo	22,35	22,06
		Cr	8,20	7,97
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	20,30	20,24
		En	27,85	27,64
$[\text{CrEn}_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Microcristale galbene paramagnetice cu solubilitate redusă în apă	H_2O	11,00	11,05
		Mo	19,20	18,93
		Cr	6,98	6,84
		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	34,20	34,73
		En	23,40	23,71
		H_2O	9,22	9,48

Prin descompunerea termogravimetrică a celor șase oxalato-molibdați sintetizați (la un derivatograf Netzsch) s-a stabilit că acești complecși conțin cite opt molecule de apă de cristalizare (nu de coordinare), care se pierde prin încălzire de la 50°C la 180°C . Pe baza descompunerii termogravimetrice a celor șase oxalato-molibdați la $\sim 1000^\circ\text{C}$ s-a stabilit că nu rezultă un amestec de oxizi $2\text{CoO} + 3\text{MoO}_3$ respectiv $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$ ci rămâne un amestec de oxizi metalici nestoichiometrici.

Pentru exemplificare se prezintă curbele descompunerii termogravimetrice a $0,1680\text{ g}$ de $[\text{CoEn}_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ în fig. 6 și a $0,1766\text{ g}$ de $[\text{CoEn}_3]_1[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ în fig. 7.

Oxalato-molibdații $[\text{CrEn}_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]_1[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sunt substanțe paramagnetice, fapt confirmat de structura electronică a Cr^{III} și a Mo^{VI} .

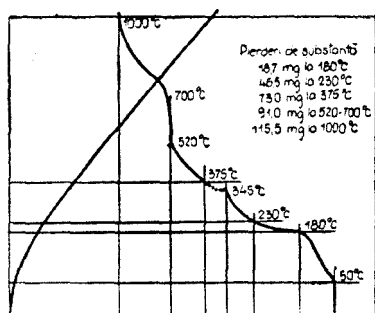


Fig. 6. Termodiagrama complexului: $[\text{CoEn}_3]_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

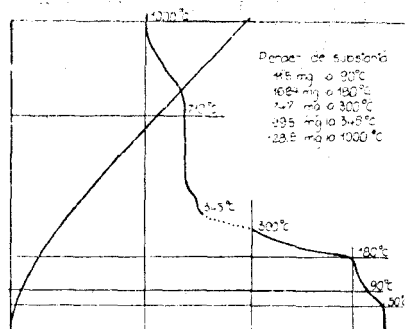


Fig. 7. Termodiagrama complexului: $[\text{CoEn}_3]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

respectiv de valoarea momentului magnetic efectiv μ_{ef} care pentru primul complex este 3,73 M.B și pentru al doilea este 3,88 M.B. Determinările experimentale au fost efectuate la o instalație Faraday.

Valorile momentului magnetic efectiv stabilite după datele experimentale fiind foarte apropiate de valoarea teoretică a celei corespunzătoare Cr^{III} hexacoordinat arată absența interacțiunilor de schimb, deoarece în cazul complexelor bi- sau polinucleare valoarea momentului magnetic efectiv ar trebui să fie inferioară lui 3,71 M.B.

Concluzii. 1. Prin acțiunea cationilor $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $[\text{CrEn}_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{CrEn}_2(\text{NCS})_2]^-$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ asupra soluțiilor apoase care conțin anionii $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ se formează oxalato-molibdați care au solubilitate redusă în apă.

2. Pe baza titrărilor conductometrice s-a stabilit că prin acțiunea soluțiilor apoase de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ asupra soluțiilor apoase ale oxalato-molibdaților alcalini $\text{Na}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ rezultă oxalato-molibdați colorați în galben-portocaliu respectiv în galben, care au solubilitate redusă în apă și corespund rapoartelor de combinare: 3Mo; 3C₂O₄; 2Co sau 2Cr; 3Mo; 6C₂O₄; 2Co sau 2Cr

3. Prin analiza termogravimetrică s-a stabilit că acești oxalato-molibdați conțin apă de cristalizare (nu de coordinare) și că prin încălzirea la ~ 1000°C rezultă oxizi metalici nestoichiometrici.

4. Oxalato-molibdații care au cationii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ sînt diamagnetici, iar cei care conțin cationul $[\text{CrEn}_3]^{3+}$ sînt paramagnetici.

(Intră în redacție la 10 ianuarie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. M. E. Péchard, Compt. rend. **108**, 1052 (1889).
2. A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 361 (1893); **34**, 427 (1903).
3. A. Trautman, Dissert, Bern, 1906, p. 22.
4. H. M. Spittle și W. Wardlaw, J. Chem. **1931**, 1748.

5. P. Souchay, Bull. Soc. Chim. France, **1949**, 125.
6. R. Ripan, A. Duca și I. Ceteanu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9** (1), 4 (1958).
7. I. V. Tananaev și A. A. Vorontova, Zhur. neorg. Khim. **4**, 445 I (1959); **5** IV (1960).
8. R. Rahmer, Rev. Chim. Minér. (Paris), **1966**, 929.
9. C. Ia. Sapiro, E. G. Karov, și V. V. Culacova, Zhur. neorg. Khim. **487** I (1968).
10. R. Ripan și I. Ceteanu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. **19** (2), 19 (1974).

LA SYNTHÈSE, L'ANALYSE ET LES PROPRIÉTÉS DE QUELQUES OXALATO-MOLYBDATES (II)

(R é s u m é)

On a étudié le comportement conductométrique en solutions aqueuses des oxalato-molybdates $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ envers $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. On a synthétisé et analysé les oxalato-molybdates des rapports $3\text{Mo}^{\text{VI}} : 3\text{C}_2\text{O}_4^{\text{II}} : 2\text{Co}^{\text{III}}$ ou 2Cr^{III} , $3\text{Mo}^{\text{VI}} : 6\text{C}_2\text{O}_4^{\text{II}} : 2\text{Co}^{\text{III}}$ ou 2Cr^{III} .

On a employé les méthodes conductométrique et thermogravimétrique.

Les résultats obtenus montrent que les oxalato-molybdates synthétisés ont la solubilité réduite, sont jaune-orange ou jaunes et sont diamagnétiques et paramagnétiques.

VARIAȚIA FUNCȚIILOR TERMODINAMICE DE BAZĂ ALE IONIZĂRII APEI ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (III)

Entropia și entalpia liberă de ionizare, produsul ionic al apei

CSABA MUZSNAY

1. Obținerea funcțiilor termodinamice noi. Entropia de ionizare a apei nu este determinabilă direct termic. În mod indirect a fost determinată atât pe baza măsurătorilor electrometrice [1,2] cât și pe baza celor calorimetrice [3]. Obținerea indirectă a entropiei de ionizare din datele termice este posibilă pe baza relațiilor de bază ale termodinamicii, prin utilizarea funcției experimentale $\Delta C_p^\circ = f(T)$ și a entropiei de ionizare standard. Aceasta din urmă însă a fost determinată numai electrometric, fiind egală cu $17,67 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [2]. Ackermann a dedus, în intervalul de temperaturi $10-130^\circ\text{C}$, o relație experimentală relativ simplă pentru $\Delta S^\circ = f(T)$, prin utilizarea unei funcții cvadractice pentru $\Delta C_p^\circ = f(T)$ și a valorii electrometrice a entropiei de ionizare standard.

Ținând însă cont de imprecizia relației $\Delta C_p^\circ = f(T)$ dată de Ackermann, precum și de probabilitatea că ΔS_0° , determinat electrometric, va diferi de cel determinat termic, necunoscut pînă în prezent, am considerat oportun de a deduce pe de o parte noi relații pentru funcțiile $\Delta S^\circ = f(T)$, $\Delta G^\circ = f(T)$ și $pK_w = f(T)$, bazându-ne pe expresiile (4C-7C) obținute anterior de noi [4] referitoare la funcția $\Delta C_p^\circ = f(T)$, pe de altă parte valoarea lui ΔS_0° corespunzătoare datelor termice. Din relațiile (4C-7C) s-au dedus, în urma efectuării integrărilor necesare, funcțiile entropice (4S-7S):

$$\Delta S^\circ = \underline{\Delta S_{298}^\circ} - 6,6864 + 0,046959 \operatorname{Ei}\left(\frac{2039,64}{T}\right) - 8775,5E_1\left(\frac{2039,64}{T}\right);$$

$$s_s = \pm (7,8 - 39)10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4S)$$

$$\Delta S^\circ = \underline{\Delta S_{298}^\circ} + 5706,1527 + 7,645879T - 3020,83174 \log T - 5,74756 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$s_s = \pm (7,8 - 95, 9)10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5S)$$

$$\Delta S^\circ = \underline{\Delta S_{298}^\circ} + 1992,8073 + 3,0523 \cdot 10^{-2} \operatorname{Ei}\left(\frac{2039,64}{T}\right) - 5704,1E_1\left(\frac{2039,64}{T}\right) +$$

$$+ 2,676058T - 1057,29111 \cdot \log T - 2,011646 \cdot 10^{-3} \cdot T^2;$$

$$s_s = \pm (7,8 - 24,4)10^{-3} \text{ u. entr}; \quad (6S)$$

$$\Delta S^\circ = \underline{\Delta S_{363}^\circ} - 281,7577 + 156,65586 \log T - 0,3285T;$$

$$s_s = \pm (95,9 - 104,5)10^{-3} \text{ u.e.} \quad (7S)$$

La $T = T_0$ (în general $298,15^\circ\text{C}$) s_s are valoare minimă. Ca și în cazul relațiilor $\Delta H^\circ = f(T)$ [5] integrarea ecuațiilor (4C) și (6C), din cauza apariției funcțiilor exponențiale integrale, pot fi efectuate numai cu ajutorul

tabelelor matematice. Primii doi termeni subliniați ai ecuațiilor (4S — 7S) reprezintă constanta integrării, din care ΔS_{298}° apare ca o necunoscută.

Expresiile ($4pK - 7pK$), referitoare la variația produsului ionic al apei în funcție de temperatură, se obțin prin combinarea corespunzătoare a ecuațiilor ($4H - 7H$) [5] și ($4S - 7S$) conexe.

$$\begin{aligned} 4,573978 pK_w = & \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} - \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{2691,5}{T} + 6,6864 - \\ & - 40,6 \cos h \left(\frac{2039,64}{T} - 6,0691 \right) - \frac{17898894}{T} E_1 \left(\frac{2039,64}{T} \right) - \\ & - 4,6959 \cdot 10^{-2} \cdot Ei \left(\frac{2039,64}{T} \right) + 8775 E_1 \left(\frac{2039,64}{T} \right) + \frac{95,78}{T} Ei \left(\frac{2039,64}{T} \right) \quad (4pK) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4,573978 pK_w = & \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} - \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{153871,8}{T} - 5706,1527 + 1311,9306 - \\ & - 3,822939T + 1,9158540T^2 + 3020,83174 \log T \quad (5pK) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4,573978 pK_w = & \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} - \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{51755,67}{T} - 1992,8073 + \\ & + \frac{62,25670}{T} Ei \left(\frac{2039,64}{T} \right) + \frac{1163,4281}{T} E_1 \left(\frac{2039,64}{T} \right) - 3,052338 \cdot 10^{-2} Ei \left(\frac{2039,64}{T} \right) + \\ & + 5704,1 E_1 \left(\frac{2039,64}{T} \right) - 26,39 \cosh \left(\frac{2039,67}{T} - 6,0691 \right) - 459,1757 - \\ & - 1,338029T + 1057,29111 \log T + 6,70549 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (6pK) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 4,573978 pK_w = & \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} - \Delta S_{298}^{\circ} - \frac{5946,4}{T} + 290,5694 + 68,03477 + \\ & + 0,16425T - 156,65586 \log T \quad (7pK) \end{aligned}$$

În fiecare dintre aceste ecuații apar două constante de integrare, care sînt subliniate. Prin aranjarea termenilor necunoscuți vom avea:

$$4,573978 pK_w = k' - \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta H_{298}^{\circ}/T \quad (1)$$

sau

$$4,573978 pK_w = k'' - l + f/T \quad (2)$$

unde k' și k'' sînt mărimi calculabile, iar f și l sînt constante necunoscute. Datele experimentale referitoare la capacitatea calorică de ionizare a apei permit calcularea numerică a lui K_w (termic) numai în cazul cînd se cunosc valorile termice ale entalpiei și entropiei de ionizare standard. Datorită însă faptului că ΔS_{298}° nu s-a determinat pe cale termică, acest

calcul nu se poate efectua direct, ci eventual prin compararea variației cu temperatură a produselor ionice de cele două proveniențe.

2. Compararea produsului ionic al apei obținut electrometric și termic.

Cu toate că pK_w -ul corespunzător datelor termice nu este calculabil, prin compararea datelor semitermice — obținute prin intermediul valorii electrometrice a lui ΔS_{298}° — cu cele electrometrice ale lui Harned și Robinson [1] devine posibilă evaluarea constantelor precum și obținerea numerică a lui pK_w , ΔG° și ΔS° corespunzătoare datelor termice. În acest sens au fost aplicate trei metode.

1) În prima variantă ne-am folosit de întreaga serie de valori electrometrice ale lui pK_w [1]

(notate în continuare prin $\hat{p}K_w$), constantele calculându-se prin metoda statistică din $(5pK)$ și $(6pK)$. Atît pentru ΔH_{298}° cit și pentru ΔS_{298}° s-au obținut valori diferite, în funcție de tipul ecuației utilizate (1 sau 2). Astfel în intervalul de temperaturi 10–60°C, cu ajutorul relației $(5pK)$ redată sub forma (2) s-au obținut următoarele valori: $f = 116274,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{298}^\circ = -13403 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $l = 568,7091$; $\Delta S_{298}^\circ = -19,0648$, în schimb din relațiile de tip (1) rezultă $\Delta H_{298}^\circ = 13495 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectiv $\Delta S_{298}^\circ = -18,7504$. După cum se poate constata valorile mărimilor standard astfel obținute diferă atît de valoarea calorimetrică cit și de cea electrometrică, situîndu-se totuși între aceste două tipuri de valori [5]. Diferențele ce apar în funcție de tipul ecuației utilizate — (1) sau (2) —, rezidă în faptul că datele termice — partea dreaptă a ecuațiilor $(5pK)$ și $(6pK)$ —, respectiv cele electrometrice — partea stîngă a acestor ecuații —, influențează în mod diferit valoarea mărimilor standard. În relațiile de tipul (1) ele vor fi determinate într-o măsură mai mare de datele electrometrice decît în relațiile de tip (2). În pofida acestor diferențe ecuațiile $(5pK)$ și $(6pK)$ redau exact (cu o deviație standard medii $\pm 0,001pK_w$) variația în funcție de temperatură a lui pK_w . Valorile constantelor obținute pe cale statistică sînt următoarele: a) în ecuația $(5pK)$: $\Delta H_{298}^\circ = 13495,1 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $\Delta S_{298}^\circ = -18,7504$; b) în ecuația $(6pK)$: $\Delta H_{298}^\circ = 13494,0 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $\Delta S_{298}^\circ = -18,7545$. În tab. 1 (col. 2 și 3) sînt redat valorile lui k' și k'' utilizate în aceste calcule.

Tabel 1

Valorile numerice ale lui k' , ΔH_{298}° , ΔS_{298}° și ΔS_{298}° (real) + DpK : 0°C = 273,15°K;
 $2,302585R = 4,5739775 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

T sau T_1 în °K	k' rel. $5pK$, 1 cal·mol ⁻¹ K ⁻¹	k'' rel. $6pK$, 2 cal·mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH_{298}° rel. 3 cal·mol ⁻¹	ΔS_{298}° rel. 4 cal·mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta S_{298}^\circ + DpK$ rel. 7 cal·mol ⁻¹ K ⁻¹
1	2	3	4	5	6
278,15	0,14856	0,14825	13236	-19,6574	-19,28409
283,15	0,07955	0,07742	13333	-19,3134	-19,29068
288,15	0,03352	0,03325	13435	-18,9611	-19,29107
293,15	0,00803	0,00792	13486	-18,7877	-19,28544
298,15	0,00000	0,00000	13649	-18,2390	-19,27710
303,15	0,00740	0,00724	13447	-18,9079	-19,25998
308,15	0,02796	0,02760	13441	-18,9245	-19,25426
313,15	0,06003	0,05948	13490	-18,7697	-19,24900
318,15	0,10245	0,10163	13688	-18,1486	-19,24146
323,15	0,15425	0,15302	13369	-19,1337	-19,22455
328,15	0,21394	0,21257	13450	-18,8894	-19,22317
333,15	0,28128	0,27974			-19,21816

2) La baza calculelor au stat următoarele relații deduse din ecuația ($6pK$) utilizând perechile de valori apropiate ale produsului ionic al apei ($\hat{p}K_{w1}$ și $\hat{p}K_{w2}$ corespunzătoare temperaturilor T_1 și T_2).

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \frac{T_1 T_2 (4,573978 \hat{p}K_{w1} - k'_1 - 4,573978 \hat{p}K_{w2} + k'_2)}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{T_1 (4,573978 \hat{p}K_{w1} - k'_1) - T_2 (4,573978 \hat{p}K_{w2} - k'_2)}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

Datele obținute în intervalul de temperaturi $5 - 55^{\circ}\text{C}$ și în funcție de temperatura inferioară T_1 sînt redată în fig. 1., respectiv în col. 4 și 5 ale tab. 1. După cum se vede, cele două mărimi calculate variază semnificativ cu T_1 , ceea ce denotă încă odată o diferență esențială între valorile electrometrice — partea stîngă a ecuației ($6pK$) — și cele calorimetrice — partea dreaptă a ecuației. Este de semnalat mersul paralel al variației mărimilor standard în funcție de T_1 , ceea ce justifică presupunerea că entalpiei de ionizare calorimetrice standard ($13340 \text{ cal.mol}^{-1}$) îi corespunde — pe baza curbei din fig. 1. — entropia de ionizare calorimetrică standard ($-19,30$ față de $-18,67$ determinat electrometric).

3) Un alt argument în acest sens îl constituie analiza matematică a diferenței $pK_w - \hat{p}K_w$. Este oportun ca discordanța obținută prin cele două căi să o definim pentru capacitatea calorică

$$\Delta C_p^{\circ} - \Delta \hat{C}_p^{\circ} = D_C$$

de ionizare (D_C) deoarece din aceasta se pot deduce valorile corespunzătoare entalpiei ($D_H = D_{H0} + D_{H(T)}$), entropiei ($D_S = D_{S0} + D_{S(T)}$) și produsului ionic (D_{pK}), fiind valabilă relația:

$$4,573978(pK_w - \hat{p}K_w) = D_{pK} = -D_{S0} - D_{S(T)} + \frac{D_{H0} + D_{H(T)}}{T} \quad (6)$$

unde, $D_{H0} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta \hat{H}_{298}^{\circ} = 181 \text{ cal.mol}^{-1}$; $D_{S0} = \Delta S_{298}^{\circ} - \Delta \hat{S}_{298}^{\circ}$, $D_{H(T)}$ și $D_{S(T)}$ reprezintă diferențe entalpice respectiv entropice dependente de temperatură, valorile lor fiind egale cu 0 la 25°C . Prin confruntarea ecuațiilor (1) și (6) se obține:

$$\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} - \Delta S_{298}^{\circ} = 4,573978 \hat{p}K_w + D_{pK} - k' \quad (7)$$

Această din urmă ecuație înglobează toți factorii, care determină la o temperatură dată discordanța între cele două tipuri de pK_w . Prin aplicarea metodei (2), din relația (7) se obțin următoarele expresii pentru entalpia, respectiv entropia de ionizare standard:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \frac{T_1 T_2 (4,573978 \hat{p}K_{w1} - k'_1 - 4,573978 \hat{p}K_{w2} + k'_2)}{T_2 - T_1} + \frac{T_1 T_2 (D_{pK1} - D_{pK2})}{T_2 - T_1} \quad (8)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{T_1 (4,573978 \hat{p}K_{w1} - k'_1) - (4,573978 \hat{p}K_{w2} - k'_2) T_2}{T_2 - T_1} + \frac{T_1 D_{pK1} - T_2 D_{pK2}}{T_2 - T_1} \quad (9)$$

Termenii doi din aceste ecuații sînt termeni de corecție, care nu au fost considerați în calculele anterioare. Din această cauză, la diferite temperaturi, atît entalpia cît și entropia de ionizare standard au avut valori diferite (V. col. 4 și 5 în tab. 1). Valorile numerice ale acestor termeni la diferite temperaturi nu se cunosc. Referitor la valorile lor particulare se pot preciza următoarele: a) În cazul satisfacerii egalității $D_{pK1} - D_{pK2} = 0$ valoarea entalpiei de ionizare standard a apei, calculată pe baza relației (3), coincide cu cea calculată din relația (8), reprezentînd astfel valoarea reală termică. Această condiție se satisface la temperatura de cca 12°C ($T_1 = 10^{\circ}\text{C}$). Însă chiar la această temperatură $\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta \hat{H}_{298}^{\circ}$, ceea ce înseamnă că $D_H = 0$ [5],

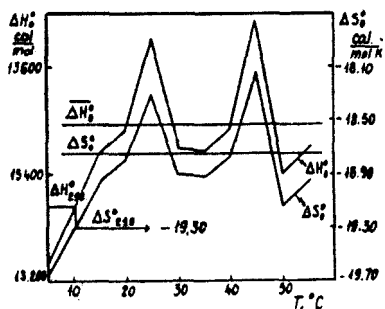


Fig. 1. Variația mărimilor standard $-\Delta H_{289}^{\circ}$ și ΔS_{289}° în funcție de temperatură inferioară, pentru intervale egale de temperatură ($T_2 - T_1 = 5^{\circ}$). Datele necesare reprezentării au fost obținute prin intermediul relațiilor (3), (4) și (6pK).

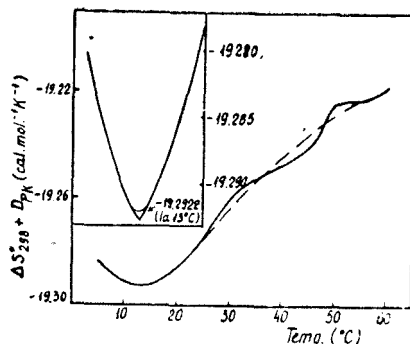


Fig. 2. Funcția $\Delta S_{289}^{\circ} + D_{pK} = F(T)$. Re prezentarea se referă la ecuația (7). Calcularea lui k' s-a efectuat pe baza relațiilor (6pK) și (7).

respectiv $D_{H_0} = -D_{H(285)}$. b) În vederea analizei valorii lui D_{pK} (definită prin relația 6) se recurge la ecuația (7), din care însă se poate calcula numai suma: $\Delta S_{289}^{\circ} + D_{pK}$ (tab. 1, col. 6). În fig. 2., este redată variația acestei sume în funcție de T . Curba are un minim la 13°C , ceea ce determină ca D_{pK} să aibă la fel valoarea minimă. Este deosebit de semnificativ faptul că $D_H = 0$ și D_{pK} au valori minime (sau chiar zero) la aceeași temperatură. În consecință, suma din fig. 2 are valoare minimă la temperatura de 13°C . Este foarte probabil ca entropia de ionizare termică și electrometrică a apei să coincidă la aceeași temperatură la care entalpiile de ionizare respective coincid.

În privința definitivării valorii entropiei de ionizare standard și a entropiei de ionizare la diferite temperaturi trebuie să fie analizate mai amănunțit dimensiunile produsului ionic al apei. Astfel, cel exprimat în molalități (K_w^m) are dimensiunile mol 2 . Kg $^{-2}$ [4] față de dimensiunile de mol.Kg $^{-1}$ a lui $K_{H_2O}^m$ [6,4], sau față de caracterul adimensional deseori acceptat în mod tacit în literatură de specialitate [1].

Relațiile corespunzătoare de transformare sînt următoarele:

$$pK_{H_2O}^n = pK_{H_2O}^m + \log 55,508 = pK_w^m + 2 \cdot \log 55,508 = pK_w^n \quad (10)$$

unde indicele n se referă la faptul că constantele respective sînt exprimate prin intermediul fracțiilor molare. În vederea calculării lui $pK_{H_2O}^n$ la diferite temperaturi, în ecuațiile (4pK - 7pK) respectiv (1) și (2) se introduce un termen de corecție egal cu $-15,9573$, care modifică valoarea entropiei de ionizare standard de la $-19,2922$ la $-35,2495$ cal. mol $^{-1}$. K $^{-1}$.

Se poate conchide că valoarea reală a entropiei de ionizare standard dedusă din date termice este egală cu $-35,2495$ cal. mol $^{-1}$. K $^{-1}$.

În tabelul 2, pe baza datelor termice, sînt redată cîteva serii de valori pentru entalpia liberă, entropie și produs ionic în intervalul de temperaturi 0-130°C. În col. 2 sînt trecute entropiile corespunzătoare lui pK_w^n

(entropii termodinamice), iar în col. 3 cele corelate cu pK_w^m . Entropiile de ionizare electrometrice le-am calculat din datele lui C o v i n g t o n, R o b i n s o n și B a t e s [2] referitoare la produsul ionic al apei (col. 4). Confruntarea entropiilor electrometrice și termice corespunzătoare ne-a condus la rezultate analoge cu cele prezentate la entalpiile de ionizare [5].

Entropiile de ionizare calculate de A c k e r m a n n [3], prin utilizarea concomitentă a datelor termice și electrometrice sînt mai mari cu aproximativ 0,3 — 0,5 u.e. față de cele redată în col. 3. Datele, cu excepția celor din col. 4 și 7, s-au calculat prin expresiile $(4S - 7S)$ și $(4pK - 7pK)$ respectînd domeniile de valabilitate ale temperaturii stabilite anterior pentru funcțiile $\Delta C_p = f(T)$ [4]. Atît ΔS^0 din coloana 2 cît și ΔG^0 din coloana 8 diferă foarte mult de datele corespunzătoare din literatură, ele fiind corelate cu constantele adimensionale de tip K_w^n . În col. 5 și 6 sînt redată seriile de valori ale lui pK_w^n respectiv pK_w^m . Deviația medie este identică pentru cele două serii, aceasta fiind trecută o singură dată numai în col. 6. Cu toate că deviațiile medii ale datelor termice sînt puțin mai mari decît cele corespunzătoare datelor electrometrice, produsele ionice determinate prin cele două căi rămîn comparabile între ele. Produsele ionice ale apei, calculate din datele termice, sînt mai mici în domeniul de temperatură 0—60°C. Diferențele $pK_w - \hat{p}K_w$ devin semnificative cu ridicarea temperaturii (col. 7 a tabelului) depășind mult eroarea medie a metodei termice.

În concluzie, diferențele obținute experimental prin cele două tipuri de măsurători au fost evidențiate. Discordanțele se datoresc, probabil, atît condițiilor experimentale diferite cît și modului diferit de prelucrare a datelor.

Sînt de relevat următoarele considerente: 1. Saturarea soluției cu hidrogen, în măsurătorile electrometrice, provoacă o oarecare schimbare în structura și gradul de ionizare a apei [7]. 2. Prezența electrozilor în soluție, efectul suprafeței electrodului asupra structurii apei și faptul că electrozii reflectă ionizarea apei în stricta apropiere a suprafeței, modifică rezultatele electrometrice. 3. Modul de extrapolare la diluație infinită s-ar putea să fie o altă sursă de diferențe. În acest sens este de remarcă că G u g g e n h e i m și T u r g e o n [8] au obținut o valoare de pK_w oarecum diferită de aceea a lui H a r n e d și R o b i n s o n, utilizînd o altă metodă de extrapolare; pK_w -ul astfel obținut s-a apropiat deosebit de mult de valoarea termică. Deoarece extrapolarea s-a referit la o singură temperatură (25°C), nu se pot trage concluzii asupra tendinței corecțiilor. 4. Schimbările intervenite în următorii 30 de ani privind mărimea și exactitatea unităților de măsură ar influența, într-un anumit sens, seria electrometrică a produsului ionic definitivat în anul 1940. 5. Molalitatea ionului Cl^- în celulele cu electrozi de $AgCl$ poate să difere semnificativ de cea analitică, îndeosebi la temperaturi mai ridicate, din cauza formării complexilor de tipul $[AgCl_x]^{1-x}$.

Toți acești factori, la diferite temperaturi, influențează în mod diferit valoarea electrometrică a lui pK .

Din cele prezentate rezultă că valorile termice pot fi considerate ca cele termodinamice reale ale apei lichide pure, în intervalul de temperaturi 0—130°C.

*

Pentru discuțiile rodnice avute cu Dr. I. Máthé autorul îi exprimă mulțumiri.

(Intrat în redacție la 1 mai 1974)

Tabel 2

Seria de valori a lui ΔS° , ΔG° și pK_{ic} în intervalul de temperaturi 0–130 °C: 0° C = 273.15 °K; 1 joule = 4.1855 cal.;
2.302585 R = 4.5739775 cal. mol⁻¹ · K⁻¹

T °K	-ΔS°		-ΔS° Ref. 2	pK_{ic}^n	pK_{ic}^m rel.: 6pK, 5pK și 7pK (mol/kg) ²	$pK_w^m - pK_{ic}^m$ (mol/kg) ²	ΔG° rel.: - RT ln K _{ic} ⁿ cal. mol ⁻¹
	rel.: 6S, 5S și 7S cal.mol ⁻¹ K ⁻²						
1	2	3	4	5	6	7	8
273.15	(29.3483)	(13.3988)	(14.7612)	(18.4374)	(14.9487 ± 0.0061)	(0.0052)	(23035)
278.15	(30.8119)	(14.8624)	15.5429	(18.2242)	(14.7355 ± 0.0054)	0.0003	(23186)
283.15	(32.8119)	16.1597	16.3241	18.0239	14.5352 ± 0.0040	0.0006	23343
288.15	33.2668	17.3175	17.1062	17.8352	14.3465 ± 0.0032	0.0015	23507
293.15	34.3072	18.3499	17.8878	17.6571	14.1684 ± 0.0025	(0.0018)	23676
298.15	35.2495	19.2922	18.6695	17.4885	13.9998 ± 0.0022	0.0033	23850
303.15	36.1102	20.1528	19.4511	17.3288	13.8401 ± 0.0025	0.0071	24028
308.15	36.9033	20.9460	20.2328	17.1771	13.6884 ± 0.0031	0.0083	24210
313.15	37.6414	21.6841	21.0144	17.0329	13.5442 ± 0.0038	0.0094	24397
318.15	38.3354	22.3781	21.7961	16.8958	13.4071 ± 0.0050	0.0111	24587
323.15	38.9951	23.0378	22.5777	16.7652	13.2765 ± 0.0056	0.0148	24780
328.15	39.6290	23.6717	23.3594	16.6407	13.1520 ± 0.0064	0.0151	24977
333.15	40.2451	24.2878	24.1410	16.5220	13.0333 ± 0.0073	0.0162	25177
343.15	41.4702	25.5129	(25.7043)	16.3012	12.8125 ± 0.0199		25586
353.15	42.7172	26.7599		16.1003	12.6116 ± 0.0248		26007
363.15	44.0612	28.1039		15.9179	12.4292 ± 0.0284		26440
373.15	45.4981	29.5408		15.7537	12.2650 ± 0.0283		26888
383.15	46.9838	31.0265		15.6064	12.1176 ± 0.0285		27350
393.15	40.5159	32.5586		15.4749	11.9862 ± 0.0291		27828
403.15	49.9921	34.0347		15.3317	11.8430 ± 0.0300		28272

Valorile corespunzătoare temperaturilor, care nu se încadrează în domeniul de valabilitate al ecuațiilor respectivei, se găsesc în paranteze rotunde.

BIBLIOGRAFIE

1. H. S. Harned și R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
2. A. K. Covington, R. A. Robinson și R. G. Bates, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3820 (1966).
3. T. Ackermann, *Z. Elektrochem.*, **62**, 411 (1958)
4. Cs. Muzsnay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, **17** (1), 49 (1972).
5. Cs. Muzsnay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, **17** (2), 15 (1972).
6. M. Eigen și I. De Maeyer, *Proc. Roy. Soc., A* **247**, 505 (1958).
7. R. A. Pierotti, *J. Phys. Chem.*, **69**, 281 (1965).
8. E. A. Guggenheim și I. C. Turgeon *Trans Faraday Soc.* **51**, 747 (1955).

TEMPERATURE VARIATION OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF WATER IONIZATION (III)

The entropy and the free enthalpy of ionization, the ion product constant of water

(S u m m a r y)

The previously deduced exact relations for the heat capacity and enthalpy of water ionization in function of temperature [4,5] were used for the formulation of new expressions relating to the calorimetric entropy of ionization, free enthalpy of ionization, and ion product constant of water. Most of these equations contain hyperbolic and logarithmic terms and polynomial series. Comparing the relations referring to $pK_w = f(T)$ with the corresponding electrometric values, one could deduce the thermal value of the standard entropy of ionization this being equal to $-19,2922 \pm 0,0078$. From the ion product constant of water expressed by means of molar fractions $\Delta S_{298}^{\circ} = -35,2455 \pm 0,0078$ cal. mol⁻¹. K⁻¹. Knowing this thermal value, one could calculate the numerical values of calorimetric entropies, free enthalpies, and ionic product of water ionization. Significant discrepancies have been established between the $pK_w(\text{thermal})$ and $pK_w(\text{electrometric})$ especially above 30°C. We made an attempt to interpret the appearance of these differences. It was concluded that the thermal values can be considered as the thermodynamically real values of the water ionization.

EINIGE SCHLUSSFOLGERUNGEN BEZÜGLICH DER AKTIVITÄT DES ORTHOGONALEN TEMPERATURGRADIENTEN ANGEWENDET BEI EINER S-KAMMER

S. GOCAN

Der orthogonale Temperaturgradient (o-Temperaturgradient) wurde erstmals von *Niederwieser* [1] bei Entwicklung in einer S-Kammer angewendet. Als erstes entsteht bei der Anwendung dieses Gradienten ein antiparalleler Fließmittelgradient (der Fließmittelfluss fällt von der Frontlinie zur Eintauchlinie der Dünnschicht). Dieser Gradient bewirkt eine Erhöhung und gleichzeitige Differenzierung der R_f -Werte der Komponenten des zu trennenden Gemischs.

Neben diesem Effekt darf auch der Einfluss der Temperatur nicht vernachlässigt werden, da die Dünnschicht auf eine höhere Temperatur als die Raumtemperatur (20°) erwärmt wird. Es ist bekannt dass die R_f -Werte mit Erhöhung der Temperatur im allgemeinen ansteigen.

Entwickelt man in einer N-Kammer mit einem mehrkomponentigen Fließmittel so ändert sich die Zusammensetzung des Fließmittels bei Anwendung eines parallelen Temperaturgradienten [2]. Diese Änderung der Zusammensetzung des Fließmittels tritt auch bei Entwicklung im o-Temperaturgradienten in der S-Kammer auf [1]. Infolge der Änderung der Zusammensetzung des Fließmittels ändern sich die Verteilungskoeffizienten und die R_f -Werte steigen. Um diesen Effekt auszuschliessen wurde mit einem einkomponentigen Fließmittel entwickelt.

Die oben erwähnten Faktoren beeinflussen die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Komponenten, also die R_f -Werte. Der o-Temperaturgradient beeinflusst aber auch H.

Ebenso wie in der monodimensionalen Chromatographie mit Mehrfachentwicklung fällt, H, weil sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Moleküle des Komponenten aus der Front der Zone verringert und annähernd gleich wird der Moleküle aus dem Schwanz der Zone. Infolgedessen wird die transversale Diffusion viel grösser als die longitudinale was zu einer Veränderung der Zonenform führt. Hatte die Zone am Anfang die Form einer Ellipse (mit kleiner Exzentrizität), mit der grossen Achse in Entwicklungsrichtung, so wird sie jetzt die Form einer Ellipse (von grosser Exzentrizität) mit der grossen Achse parallel zur Front erhalten [3].

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Temperatur und des zusätzlichen Fließmittelvolumens (dass die Schicht anstelle des von der Schicht verdampften Fließmittelvolumens durchsetzt) ΔV , auf die Veränderung der R_f -Werte im o-Temperaturgradient untersucht.

$$(\Delta R_f)_{0 \text{ grad. } t} = (\Delta R_f)_t + (\Delta R_f)_{\Delta V} \quad (1)$$

WO

$$\begin{aligned} (\Delta R_f)_{0 \text{ grad. } t} &= (R_f)_{0 \text{ grad. } t} - (R_f)_{t=20^\circ} \\ (\Delta R_f)_t &= (R_f)_t - (R_f)_{t=20^\circ} \end{aligned}$$

Aus Beziehung (1) erhält man:

$$(\Delta R_f)_{\Delta V} = (\Delta R_f)_{0-\text{grad.}t} - (\Delta R_f)_t \quad (2)$$

also die Veränderung der R_f -Werte dank des zusätzlichen Fließmittelvolumens ΔV .

$(R_f)_{t=20^\circ}$, $(R_f)_t$ und $(R_f)_{0-\text{grad.}t}$ werden experimentell bestimmt; man berechnet aus den erhaltenen Ergebnissen $(\Delta R_f)_{0-\text{grad.}t}$ und $(\Delta R_f)_t$ und dann mit Beziehung (2) $(\Delta R_f)_{\Delta V}$.

Experimenteller Teil. Um den Einfluss der Temperatur auf die R_f -Werte zu studieren wurde eine S-Kammer verwendet, auf deren Wände zwei gleiche Heizkörper angebracht wurden.

Bei Entwicklung im o-Temperaturgradient wurden die Heizkörper auf verschiedene Temperaturen erhitzt und zwar derart, dass die DC-Platte eine Temperatur t_2 besitzt die grösser ist als die Temperatur t_1 der Gegenplatte [1]. Die Distanz d zwischen DC-Platte und Gegenplatte betrug 3 mm. Der o-Temperaturgradient (senkrecht auf die Schicht und Fließrichtung) wurde nach folgender Gleichung berechnet: $\text{grad.}t = (t_2 - t_1)/d$ ($^\circ\text{C}/\text{mm}$)

Die Dünnschicht wurde aus Silicagel R (hergestellt nach einem Verfahren des Forschungszentrums für Analytische Chemie Cluj-Napoca) mit einer Granulation von 10–40 μ ,

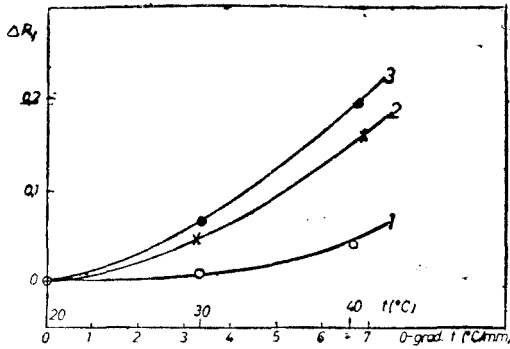


Abb. 1. Änderung der ΔR_f -Werte für Indophenol. 1. dank der Temperatur: $(\Delta R_f)_t = (R_f)_t - (R_f)_{t=20^\circ}$; 2. dank des zusätzlichen Fließmittelvolumens ΔV : $(\Delta R_f)_{\Delta V} = (R_f)_{0-\text{grad.}t} - (R_f)_t$; 3. dank des o-Temperaturgradienten: $(\Delta R_f)_{0-\text{grad.}t} = (R_f)_{0-\text{grad.}t} - (R_f)_{t=20^\circ}$. Silicagel R-Schicht; Fließmittel: Benzol.

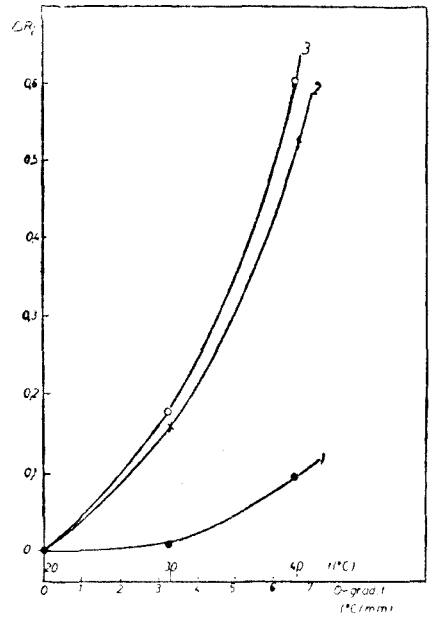


Abb. 2. Änderung der ΔR_f -Werte für Sudan G. 1. dank der Temperatur: $(\Delta R_f)_t = (R_f)_t - (R_f)_{t=20^\circ}$; 2. dank des zusätzlichen Fließmittelvolumens ΔV : $(\Delta R_f)_{\Delta V} = (R_f)_{0-\text{grad.}t} - (R_f)_t$; 3. dank des o-Temperaturgradienten: $(\Delta R_f)_{0-\text{grad.}t} = (R_f)_{0-\text{grad.}t} - (R_f)_{t=20^\circ}$. Silicagel R-Schicht; Fließmittel: Benzol.

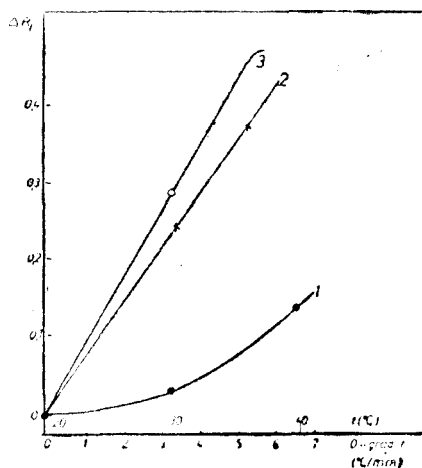


Abb. 3. Änderung der ΔR_f -Werte für p-Dimetilazobenzol. 1. dank der Temperatur: $(\Delta R_f)_t = (R_f)_t - (R_f)_{t-20}$; 2. dank des zusätzlichen Fließmittelvolumens ΔV : $(\Delta R_f)_{\Delta V} = (R_f)_{0-\text{grad } t} - (R_f)_t$; 3. dank des o-Temperaturgradienten: $(\Delta R_f)_{0-\text{grad } t} = (R_f)_{0-\text{grad } t} - (R_f)_{t-20}$ Silicagel R-Schicht; Fließmittel: Benzol.

zu welchem ein organisches Bindemittel (3%) hinzugefügt wurde, erhalten. Die Schicht wurde 30 min bei 110° aktiviert.

Zur Trennung wählte man ein Standard-Farbstoffgemisch (Indophenol, Sudan G und p-Dimetilazobenzol); Als Fließmittel wurde Benzol verwendet. Die Entwicklungsdauer betrug in allen Fällen 30 Minuten.

Es wurde die Änderung der ΔR_f -Werte mit der Temperatur, beziehungsweise mit dem o-Temperaturgradienten studiert. Durch Differenz wurde dann der Einfluss des zusätzlichen Fließmittelvolumens, also $(\Delta R_f)_{\Delta V}$ berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 1–3 dargestellt.

Diskussion: Die Änderung der ΔR_f -Werte dank des Einflusses des zusätzlichen Fließmittelvolumens ΔV (Abb. 1–3 Kurve 2) ist viel größer als die Änderung dank des Einflusses der Temperatur (Abb. 1–3, Kurve 1). In grösstem Masse ist also die Änderung der ΔR_f -Werte im o-Temperaturgradienten dem zusätzlichen Fließmittelvolumen zuzu-schreiben. Der Einfluss der Temperatur ist erst ab 30° von Bedeutung.

(Eingegangen am 23 Mai 1974)

L I T E R A T U R

1. A. Niederwieser, *Chromatographia*, **2**, 362 (1969).
2. C. Liteanu und S. Gocan, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 3836.
3. S. Gocan und C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 661 (1972).

UNELE CONSIDERAȚII PRIVIND ACȚIUNEA GRADIENTULUI ORTOGONAL DE TEMPERATURĂ APLICAT LA CAMERA-S

(R e z u m a t)

În lucrare se arată că efectul gradientului ortogonal de temperatură asupra variației valorilor R_f se datorește în cea mai mare parte gradientului antiparalel de flux de fază mobilă precum și efectului temperaturii. Prin utilizarea unui eluent monocomponent a fost evitat efectul dezomogenizării asupra variației valorilor R_f .

ELECTRODUL DE PbS MONOCRISTAL SINTETIC (II)

Determinarea cadmiului și a amestecului plumb-cadmium prin titrare potențiometrică cu Na_2EDTA

D. C. CORMIȘ, IOVANCA HAIDUC și P. ȘTEȚIU

Introducere. Pentru determinarea Cd(II) prin titrare potențiometrică s-au utilizat electrodul de mercur [1–3], electrodul de bismut [4], electrodul de argint amalgamat [5], electrodul de platină acoperit cu mercur și sulfură de mercur [6], electrodul de bioxid de mangan [7]. În ultimul timp se utilizează tot mai mult electrozi membrană ioni sensibili [8]. Acești electrozi pot fi solizi, [9–14], sau lichizi [15].

În cazul electrozului solid, ca material sensibil la ionii de cadmiu se folosește amestecul de sulfură de cadmiu și sulfură de argint [8]. Deoarece solubilitatea sulfurii de cadmiu nu diferă prea mult de cea a sulfurii de plumb, electrodul plumb sensibil poate detecta și prezența ionilor de Cd(II) din soluție.

În lucrare se prezintă datele legate de determinarea Cd(II) prin titrare potențiometrică cu Na_2EDTA precum și a amestecului $\text{Pb(II)} + \text{Cd(II)}$, folosind electrodul de PbS monocristal [16] sintetic ca electrod indicator.

Partea experimentală. *Electrodul* utilizat este electrodul Pb(II) sensibil din PbS monocristal sintetic [16]. Monocristalul a fost obținut din plumb și sulf spectrali puri. În toate măsurătorile potențialul electrozului a fost determinat în raport cu electrodul saturat de calomel (ESC). Toate măsurătorile s-au făcut cu pH-metrul MV 11 S la aproximativ 22°C .

Soluțiile. Toate soluțiile s-au preparat din reactivi p.a și apă bidistilată. Soluțiile de cadmiu au fost preparate din soluția de $\text{Cd(NO}_3)_2$ 0,1 M, prin diluții succesive, iar forța ionică constantă de 0,3 M s-a realizat prin adausuri necesare de soluție de KNO_3 1 M. Soluția de Na_2EDTA s-a standardizat prin titrare potențiometrică cu o soluție de Pb(II) , obținută prin cîntărirea plumbului spectral pur și solvirea lui în HNO_3 , iar ca electrod indicator a fost folosit electrodul Pb(II) sensibil.

Rezultate și discuții. *Funcția de electrod pentru ionii de cadmiu.* Pentru ridicarea funcției de electrod s-au folosit soluții de $\text{Cd(NO}_3)_2$ $10^{-1} - 10^{-6}\text{M}$ la $J = 0,3\text{ M}$. Electrocul are un răspuns aproape nernstian cu panta de 28 mV/pCd pînă la $\text{pCd} = 1 - 5$.

Titrare potențiometrică a Cd(II) cu Na₂EDTA. Titrările au fost efectuate în soluții cu $\text{pH} = 10$, realizate cu tampon $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. A fost urmărită influența temperaturii, concentrației soluției de Cd(II) precum și a concentrației soluției tampon asupra saltului de potențial în jurul echivalenței.

Influența temperaturii. Pentru a determina temperatura optimă s-au titrat 20 de mg cadmiu într-un volum de 50 ml soluție în prezența a 2 ml soluție tampon cu $\text{pH} = 10$ la 22° , 40° și 60° . Variația potențialului în jurul echivalenței este pentru titrarea la 22° $\Delta E_{\pm 1\%} = 20\text{ mV}$, iar pentru titrarea la $40 - 60^\circ$ este de $\Delta E_{\pm 1\%} = 120\text{ mV}$. În continuare toate titrările s-au efectuat la temperatura apropiată de 60° .

Influența concentrației soluției de cadmiu. Pentru a vedea influența concentrației ionilor de cadmiu asupra curbei de titrare s-au titrat probe cu 28,0; 1,59 și 0,159 mg Cd(II) prezente într-un volum de 50 ml soluție. Titrările au fost conduse cu soluțiile de Na₂EDTA M/50, M/100 și M/200.

Titrările soluțiilor de Cd(II) arată posibilitatea determinării cadmiului în concentrație de $3,5 \cdot 10^{-5}M$ cu un salt de potențial ușor sesizabil, de aproximativ 40 mV și cu o eroare relativă de $\pm 3,5\%$. În tabelul 1 sînt redată erorile la determinarea cadmiului.

Influența concentrației soluției tampon. Titrările soluțiilor de Cd(II) au fost efectuate la pH = 10 și la pH = 5 (tampon H₃CCOOH + NaOOCCH₃). Influența concentrației soluției tampon asupra curbelor de titrare este arătată în fig. 1 (pentru pH = 10) respectiv fig. 2 (pentru pH = 5).

Tabel 1

Titrarea potențimetrică a Cd(II) cu Na₂EDTA folosind electrodul de PbS monocristal sintetic

mg Cd luat	mg Cd găsit	Δ mg	e%
1	2	3	4
28,00	27,94	-0,06	-0,20
14,00	13,95	-0,05	-0,30
10,00	10,04	+0,04	+0,40
7,95	8,10	+0,15	+1,80
3,97	4,02	+0,05	+1,20
0,179	0,164	+0,005	+3,20

Fiecare valoare reprezintă media a 5 determinări

Din curbele de titrare se observă o scădere a saltului de potențial în jurul echivalenței odată cu creșterea concentrației tamponului, ceea ce era de așteptat avînd în vedere caracterul complexant al soluțiilor tampon față de Cd(II). Condițiile optime de titrare ale cadmiului sînt cele corespunzătoare curbei 1 din fig. 1, respectiv curbei 1 din fig. 2.

Titrarea amestecului Pb(II) + Cd(II). Electrocul de PbS monocristal sintetic s-a folosit ca electrod indicator la titrarea amestecului Pb(II) + Cd(II). Într-o probă la pH = 10 și în prezența de sare Seignette se dozează suma Pb(II) + Cd(II) prin titrare cu Na₂EDTA. În altă probă (identică cu prima) se trece cadmiu în complex cu KCN și se determină Pb(II) prin titrare cu Na₂EDTA. Valoarea volumului de echivalență pentru cadmiu se obține din diferența dintre volumul de echivalență obținut la titrarea sumei și a volumului de echivalență obținut la titrarea Pb(II). În fig. 3 sînt redată curbele de titrare pentru amestecul Pb(II) + Cd(II), cadmiul și plumbul fiind în amestec echimolar. Rezultatele determinărilor

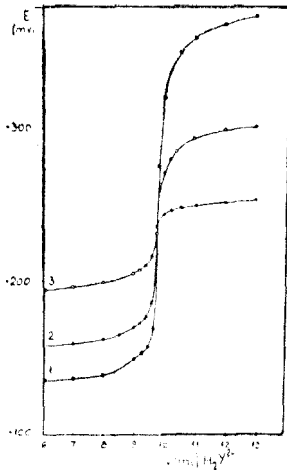


Fig. 1. Influența concentrației soluției tampon asupra titrării potențimetrice a Cd(II) $3,5 \cdot 10^{-3}$ M cu Na_2EDTA $2 \cdot 10^{-2}$ M la $\text{pH} = 10$ (tampon $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$) și 60° : curba 1 tampon 2 ml, curba 2 tampon 5 ml, curba 3 tampon 10 ml.

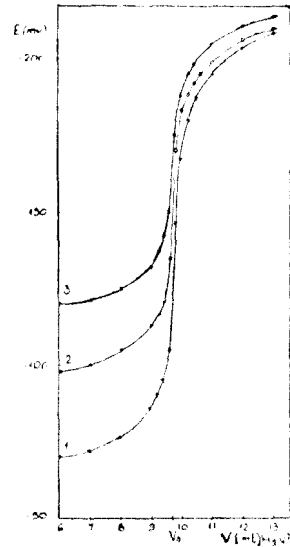


Fig. 2. Influența concentrației soluției tampon asupra titrării potențimetrice a Cd(II) $1,77 \cdot 10^{-3}$ M cu Na_2EDTA $2 \cdot 10^{-2}$ M la $\text{pH} = 5$ (tampon $\text{NaAc}-\text{HAc}$) și 60° : curba 1 tampon 2 ml, curba 2 tampon 5 ml, curba 3 tampon 10 ml.

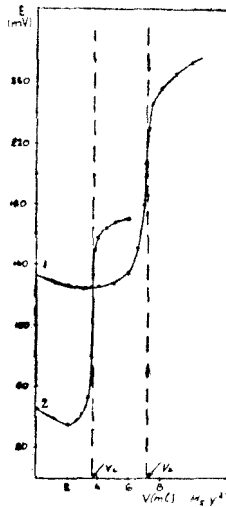
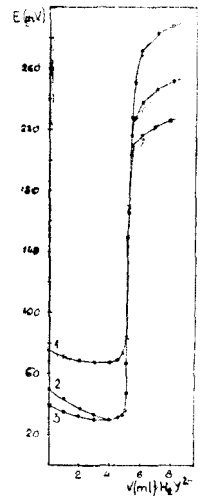


Fig. 3. Titrarea potențimetrică a amestecului Pb(II) + Cd(II) cu Na_2EDTA 10^{-2} M cu electrodul de PbS monocristal la $\text{pH} = 10$ și 60° . $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}$ respectiv $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-3}$: curba 1 titrarea sumei Pb(II) + Cd(II), curba 2 titrarea Pb(II) după complexarea Cd(II) cu KCN.

Fig. 4. Influența concentrației KCN asupra titrării potențimetrice a Pb(II) 10^{-3} M cu Na_2EDTA 10^{-2} M cu electrodul de PbS monocristal: curba 1 KCN 1 m Oml, curba 2 KCN 1M 1,0 ml, curba 3 KCN 1M 5,0 ml.



Pb(II) și Cd(II) funcție de diferitele rapoarte ale celor doi ioni sînt redată în tabelul 2.

Pentru a vedea influența KCN asupra titrării Pb(II), s-au titrat 10 mg plumb la pH = 10 în absența și în prezența KCN. Curbele de titrare

Tabel 2

Determinarea amestecului Pb(II) + Cd(II) prin titrare potențimetrică cu Na₂EDTA folosind un electrod de PbSe monocristal sintetic

mg Pb luat	mg Pb găsit	mg Cd luat	mg Cd găsit	Δ mg	e%
1	2	3	4	5	6
10,385	10,424	—	—	+0,039	+0,37
10,385	10,325	—	—	-0,060	-0,57
10,385	10,392	—	—	+0,007	-0,07
10,385	10,414	3,975	mascat	+0,029	+0,29
10,385	10,320	3,975	mascat	-0,065	-0,62
10,385	10,406	3,975	mascat	+0,021	+0,21
10,385	—	3,975	4,023	+0,048	+1,20
10,385	—	3,975	3,998	+0,023	+0,58
2,077	2,023	3,975	mascat	-0,044	-2,00
2,077	2,057	3,975	mascat	-0,020	-1,00
2,077	2,082	3,975	mascat	+0,050	+0,25
2,077	—	3,975	4,015	+0,030	+0,75
2,077	—	3,975	3,983	+0,008	+0,20
2,077	—	11,925	11,875	-0,050	-0,50
2,077	—	11,925	11,888	-0,037	-0,31
2,077	2,095	15,900	mascat	-0,018	+0,90
2,077	2,078	15,900	mascat	+0,001	+0,05

din fig. 4 arată influența KCN doar asupra saltului de potențial care este favorizat de prezența KCN.

Excesul de KCN stabilizează cianocomplexul de cadmiu și permite determinarea precisă a plumbului, ca atare și a cadmiului.

Concluzii. Electrocul de PbS-monocristal sintetic poate fi utilizat la titrarea cadmiului și a amestecului cadmiu-plumb cu Na₂EDTA, la temperatura de 60°. Cantitatea mare de tampon duce la micșorarea saltului de potențial în jurul echivalenței, din cauza caracterului complexant al soluțiilor tampon folosite. Un exces de KCN, însă, permite o determinare mai precisă a plumbului, respectiv a cadmiului.

Cadmiul poate fi determinat corect în concentrație de $3,5 \cdot 10^{-5}$ M (0,2 mg Cd(II) într-un volum de 50 ml soluție), eroarea relativă fiind de aproximativ $\pm 3,5\%$.

Posibilitatea dozării în amestec a Pb(II) + Cd(II) a fost verificată pentru rapoartele Pb:Cd între 50:1 pînă la 1:8.

(Intrat în reacție la 14 iunie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. N. Tanaka și Y. Sakuma, *Japan Analyst*, **7**, 223 (1959); *Analyt. Abstr.* 1204 (1959).
2. E. S. Golkina, *Mater. Nauch. Konf. Aspir.*, Rostov na Donu, Gos. Univ. 1968, p. 257.
3. J. S. Fritz, M. J. Richard și S. K. Karraker, *Analyt. Chem.*, **30**, 1347 (1958).
4. T. Nomura și G. Nakagawa, *Bunseki Kagaku*, **19**, 397 (1970); *Analyt. Abstr.* 3223 (1971).
5. H. Khalifa, R. Patzak și G. Doppler, *Z. Analyt. Chem.*, **161**, 264 (1958).
6. T. R. Williams, S. Piekarski și C. Manning, *Talanta*, **18**, 951 (1971).
7. T. Nomura și G. Nakagawa, *Bunseki Kagaku*, **16**, 1314 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 74815 (1968).
8. R. A. Durst *Ion-Selective Electrodes*, N.B.S. Spec. Publ. U.S. Printing Office, Washington 1970, p. 348.
9. M. Mascini și A. Liberti, *Analyt. Chem. Acta*, **64**, 63 (1973).
10. K. Cammann, *Naturwiss.*, **57**, 298 (1970).
11. J. Ruzicka și C. G. Lamm, *Analyt. Chim. Acta*, **53**, 206 (1971).
12. H. Hirata și K. Higashiyama, *Z. analyt. Chem.*, **257**, 104 (1971).
13. M. J. D. Brand, J. J. Militello și G. A. Rechnitz, *Analyt. Lett.*, **2**, 523 (1969); *Chem. Abstr.*, **72**, 8868 (1970).
14. M. S. Frant și J. W. Ross, *Ger. Offen.* 1.942.379 (1968); *Chem. Abstr.*, **72**, p. 106. 838 (1970).
15. J. Ruzicka și J. Chr. Tjell, *Analyt. Chim. Acta*, **49**, 346 (1970).
16. D. C. C. Cormoș, I. Haiduc și P. Ștețiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 259 (1975).

THE SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL PbS ELECTRODE (II)

The determination of cadmium and lead-cadmium mixture by potentiometric titration with Na₂EDTA

(Summary)

The paper reports the determination of cadmium and lead-cadmium mixture by potentiometric titration with Na₂EDTA, using a synthetic single crystal PbS electrode as indicating electrode.

The titrations are carried out at 50 – 60° in buffered solutions at pH = 10 (NH₄Cl – NH₄OH buffer) and at pH = 5 (NaAc-HAc). Cadmium can be determined with an error of ± 3.5% down to a concentration of 3.5 × 10⁻⁵M. In a lead containing mixture, cadmium can be determined in the range from Pb: Cd 50:1 to 1:8.

PROGRAMMING DEVICE FOR CHEMICAL COMPUTATIONS ON FELIX CE-33 CALCULATING MACHINE

E. CORDOȘ, I. MARIAN, L. MUREȘAN

Desk calculators Felix CE-33 and Felix CE-30 are valuable means to analytical chemists for simple calculations and data handling. In its commercial form the calculator features are not fully used, particularly for routine computation such as one performed with the same simple formula but with a large number of data. Examples of these calculations are encountered when transmittance must be converted in absorbance units, when standard deviations are computed on smaller batches of data or when the signal from an electrooptical transducer must be rapidly expressed in concentration units.

In the present paper a device which widens the capabilities of a Felix type calculator is presented. It can programme the machine operation sequence in such a manner that the programme could be repeated, with different data, as many times as required.

Principle. The bloc diagram of the programming device is shown in figure 1. The main part is a 16×10 electronic memory. The operations to be performed are fed into memory following a code which is called machine code. The code of a certain operation can be reproduced by means of a separated set of switches, or directly by pushing the corresponding switch on the calculating machine panel. The coded and stored into memory operations are fed into the machine by means of a programming logic circuit and an output adapter.

The role of this circuit is to connect to the memory output the proper location, to hold the next operation until the previous one is finished and to stop the machine after a given cycle has been performed.

Felix CE-33 machine code. The operation and data introduction into the Felix CE-33 machine is accomplished by means of a switch panel which drives a series of reed-relays. These relays bring to a „0” logic a series of inputs which, in turn, drive the machine cir-

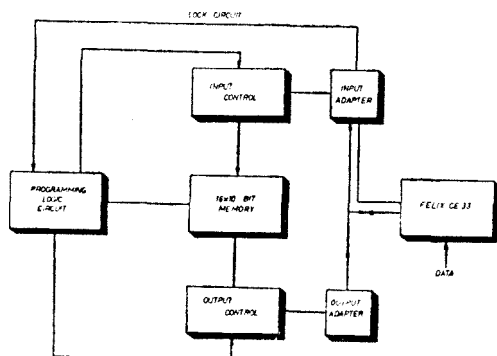


Fig. 1. Bloc diagram of programming device for chemical calculations.

cuitry. The machine input „1” logic level is 12 V and „0” level is -6 V. By combining nine such input channels one can perform all the operations figured on the panel. Two channels are simply conductors for -6 V and ground. A channel (nr. 9) is used to lock the panel switches while the machine is performing a calculation. The nine operating channels are normally at „1”. Pushing a certain switch from the panel some channels change from „1” to „0”. These changes have been marked by „X” on table 1. It could be easily seen that channels 7 and 10 select the general type of operation: data introduction (channel 10 at „0”) or arithmetic operation upon the data from the machine registers (channel 7 at „0”).

Table 1

Felix GE-33 Machine Code

Operation Name or Symbol	Channel Number								
	1	3	4	5	7	8	10	13	14
First number						X			
+						X			X
Clear stack						X		X	
I						X	X		
× =				X		X			
Dup			X			X			
÷ =	X					X			
-						X	X		X
× +				X		X			X
From memory			X			X	X		X
To memory			X			X	X		X
Clear		X	X			X			X
0							X		
1				X			X		
2	X			X			X		
3	X		X	X			X		
4	X		X	X		X	X		
5	X		X	X		X	X		X
6	X		X			X	X		X
7			X			X	X		X
8						X	X		X
9							X		X
,	X						X		

Notice: Channel 2 at -6 V permanently, channel 10 to ground. Channel 9 remains at logic „0” during an operation x represents a „1” to „0”.

The programming device drives the machine through the supplementary parallel connections. The inputs are brought to „0” logic by transistor circuits and not by relays.

Input and output adapters. Since at the panel input-output the calculator operates with +12 V and -6 V logic levels, two adapters were required to make it compatible with standard logic circuits, which operate at +5 V and 0 V. The input adapter (fig 2) drives the machine channels when a „1” is fed at the input. By this, the transistor (BC 108C) collector is shorted at -6 V. The output adapter (fig 3) applies a „0” to the machine channel drivers when a „1” is fed at the input.

Memory, and input, and output control circuits. The memory circuit is built from CDB 481E integrated circuits (IPRS Băneasa). One of these circuits can store 16 bits and has two complementary inputs W_1 and two W_0 two complementary outputs S_1 and S_0 to read the information in a certain location. The location in which a bit is to be stored or the location whose content should be read is selected by means of a X and Y coordinates.

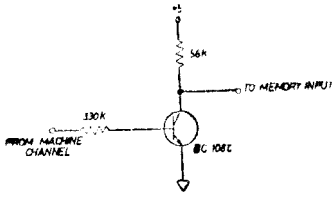


Fig. 2. Diagram of an input adapter channel.

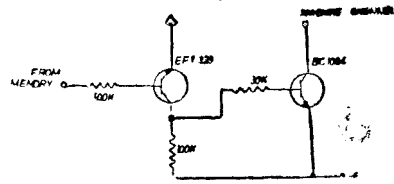


Fig. 3. Diagram of an output adapter channel.

There are four X and four Y which can be combined in such a way that any of the 16 locations can be covered. In the present paper 10 such circuits have been wired in parallel, with similar X and Y coordinates interconnected so that the whole network has 16×10 bits and 8 coordinates: X_1 to X_4 and Y_1 to Y_4 (figure 4). A certain X-Y combination brings to the ten outputs the information from ten similar memory locations. To store the operations into memory, the W_0 inputs were used. The W_1 inputs were interconnected to a binary switch which allows the old information to be erased before a new one is introduced.

The input and output controls consist of two-input NAND gates with one of the inputs interconnected and driven by the logic control circuit. When a „1” is applied at these inputs the information from the other inputs is transferred to the outputs.

Programming logic circuit. The function of this circuit is to provide the proper sequence of operations. These operations are: the selection of the memory location, the application of the location content to the output adapter, the inhibition of the circuit during the time the machine is performing and the stop after all the locations were swept. These functions are performed by flip-flop circuits (FF) and NAND logic gates (G).

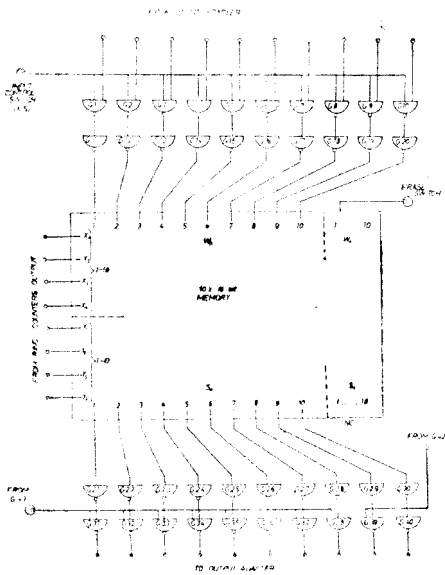


Fig. 4. 16×10 bit memory and the input and output control circuits.

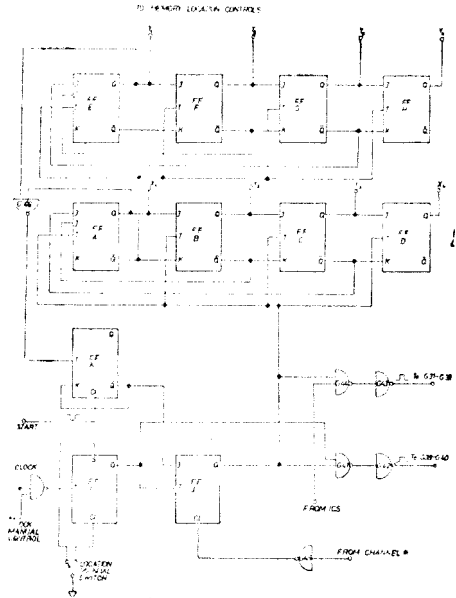


Fig. 5. Programming logic circuit.

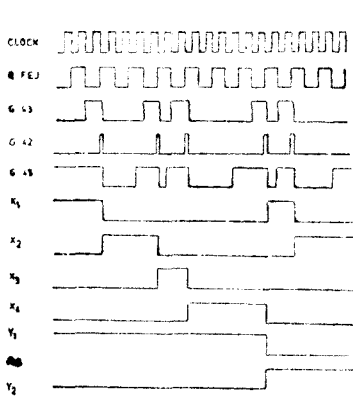


Fig. 6. Programming circuit logic waveform output.

The sequential selection of the memory locations is done by two four-bit ring counters (fig. 5). The circuits FF A to FF D form a ring counter having at „1” only one output. These outputs are connected to the four X memory inputs. The shift of „1” from an output to another is toggled by pulses coming from FF J. The second ring counter, FF E to FF H, applies a „1” to the Y inputs. This ring counter receives pulses from one of the inputs of the first counter. A „1” is maintained at a Y input until all of the X inputs were sequentially at „1”.

Flip-flops FF I and FF J and gates G 41 and G 44 unlock the output controls by applying a „1” to the common input of G 31 and G 38. Close to the end of this pulse a short pulse is applied at channel 7 or 10 through gates G 39 and G 40 and the operation code is completed. At this moment the machine starts operating. During this time the channel 9 goes to „1”, the G 46 output at „0” and the FF J locks so that no pulses are applied to ring counter. Therefore the memory location is not changed until the machine does not finish the actual operation. In figure 6 a plot of waveform of the circuit main outputs is given.

To introduce the operation code into the memory, the input of FF I could be locked by a manual switch. Thus the circuit could be stopped at a given location followed by a step by step scanning of all the memory location in order to control or introduce each operation where it is required.

Variance computation, appears very often and it is part of the evaluation of chemical data. The formula is:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1} \quad (1)$$

where \bar{x} — arithmetic mean, x_i — individual results and n — number of results. Since the number of available locations is too small to allow the introduction of all data into the memory the following algorithm was used. The sum is written:

$$\sigma^2 = \frac{(\bar{x} - x_1)^2}{n - 1} + \frac{(\bar{x} - x_2)^2}{n - 1} + \dots + \frac{(\bar{x} - x_n)^2}{n - 1} \quad (2)$$

The common factor $1/(n - 1)$ could be introduced into the device memory, not machine memory. The calculation sequence is given in table 2.

Table 2

Variance Computation
The sequence for first two data)

Location	Operation	Operation Code (Channels number)	Machine Screen
	Data introduction		0
			X_1
1	From memory	4,8	X_1
			\bar{X}
2	I	8	\bar{X}
			X_1
3	--	8,14	0
			$\bar{X} - X_1$
4	Dup	4	$\bar{X} - X_1$
			$\bar{X} - X_1$
5	\times	5	0
			$(\bar{X} - X_1)^2$
6*	Digit introduction		$(\bar{X} - X_1)^2$
			p
7	Digit introduction		$(\bar{X} - X_1)^2$
			$p \cdot 10 + q$
8	\div	1	0
			$(\bar{X} - X_1)^2 / (p \cdot 10 + q)$
9	$+$	14	0
			$(\bar{X} - X_1)^2 / (p \cdot 10 + q)$
	Data introduction		$(X - X_1)^2 / (p \cdot 10 + q)$
			X_2

* $p \cdot 10 + q = n - 1$

(Received June 10, 1974)

APARAT PENTRU PROGRAMAREA UNOR CALCULE CHIMICE LA MAȘINA DE
CALCULAT FELIX CE-33.

(R e z u m a t)

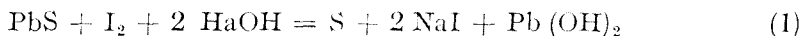
Posibilitățile de utilizare pentru calcule chimice ale mașinilor de calculat Felix Ce-33 sînt mult extinse prin adaptarea unui programator bazat pe o memorie electronică. Operațiunile într-o formă codificată se introduc în această memorie în succesiunea dorită. În urma unei comenzi exterioare datele existente în registrele mașinii sînt prelucrate conform programului stabilit. Mașina cu dispozitivul de programare se poate utiliza pentru calcule cu introducerea datelor prin intermediul claviaturii sau „în linie” cu un instrument chimic oarecare, prelucrînd imediat datele furnizate de acesta și introduse direct în registrele mașinii.

DETERMINAREA IODOMETRICĂ RAPIDĂ A SULFULUI DIN SULFURA DE PLUMB

D. C. CORMIȘ și P. ȘTEȚIU

În literatură se cunosc o serie de metode de determinare a sulfului din sulfuri. Unele utilizează dezagregarea oxidativă a sulfurii cu formare de ioni sulfurici, care se determină apoi gravimetric [1], sau volumetric [2—5]. Aceste metode sînt uneori laborioase necesitînd o aparatură adecvată. Cu toate acestea precizia rezultatelor este scăzută mai ales cînd cantitatea relativă de sulf este mică.

În lucrarea de față prezentăm o nouă metodă iodometrică, indirectă, rapidă, de determinare a sulfului din probe mici de sulfură de plumb sintetică. Metoda propusă se bazează pe oxidarea sulfurii de plumb în mediu alcalin, cu iod în exces, cînd are loc reacția:



Această reacție se petrece cu viteză mai scăzută și, datorită faptului că oxidarea are loc în mediu puternic alcalin, hidroxidul de plumb rezultat din reacție se transformă în plumbit solubil; astfel singura fază solidă apărută în sistem este sulful elementar. Iodul nereacționat se titrează apoi cu o soluție standard de tiosulfat.

Reacția pe care se bazează metoda de determinare este stoichiometrică, în condițiile de lucru descrise în partea experimentală.

Partea experimentală. Pentru determinarea sulfului din sulfura de plumb s-au utilizat următoarele substanțe: sulfură de plumb sintetică Johnson-Mathy, iod elementar p.a. soluție 0, 1N, acid clorhidric p.a. 3N hidroxid de sodiu p.a. 1M și tiosulfat de sodiu p.a. 0,1N.

Modul de lucru. Cristalele de sulfură de plumb se mojarază într-un mojar de agat și se sitează prin site de 10.000 ochiuri/cm². Din materialul obținut se cîntăresc la balanța semimicroanalitică probe cuprinse între 10—35 mg, care se aduc într-un flacon conic de 250—300 ml prevăzut cu dop rotat. Se adaugă cu pipeta 10 ml NaOH 1M, apoi cu o biuretă 25 ml soluție de iod 0,1N, cu factorul cunoscut. Proba astfel pregătită se păstrează la întuneric, la temperatura camerei, timp de 10 minute, agitînd ușor (din cînd în cînd). După dezagregare completă (dispariția particulelor negre de sulfură de plumb) se adaugă HCl 3N în porțiuni mici sub agitare lentă și continuă, răcind concomitent conținutul flaconului sub un curent de apă. Cantitatea de acid necesară poate fi determinată în prealabil prin titrarea a 10 ml NaOH 1M cu HCl 3N. După neutralizare se asigură un exces de acid astfel încît să se realizeze pH 1—2. Excesul de acid este necesar pentru descompunerea hipioditului și iodatului format inițial în mediul puternic alcalin, și eliberarea iodului neintrat în reacție, în vederea retitrării lui. Soluția astfel obținută se diluează apoi cu apă distilată, pînă la un volum de 180—190 ml. Diluarea este necesară, atît pentru scăderea acidității în vederea evitării descompunerii tiosulfatului în timpul titrării, cit și pentru evitarea separării iodurii de plumb în stare solidă, fapt ce poate surveni la volume mici datorită realizării produsului ei de solubilitate. Iodura de plumb microcristalină prezentă în soluție cauzează erori în determinarea iodului datorită adsorbției. Iodul nereacționat cu sulfura și eliberat în mediu acid se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1N cu factorul cunoscut. Ca indicator se utilizează 2—3 ml soluție de amidon 1%, proaspăt preparată și rece. Indicatorul se adaugă doar cu puțin înainte de echivalență.

Observație. 1. Pentru stabilirea intervalului de timp optim a reacției (1) au fost efectuate determinări de sulf pe probe de PbS de 30—35 mg, utilizînd timpi de reacție pentru dezagregare între 4—20 minute. Rezultatele determinărilor (fig. 1) ne arată că intervalul de timp optim este între 8 și 16 minute. Alegerea unui timp de reacție din acest

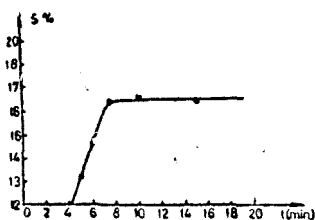


Fig. 1.

interval asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor. Se vede că pentru probele cu un conținut de sulfură de plumb mai mare de 35 mg, la un volum final de 180–200 ml, apar erori în plus. Aceasta se explică prin reținerea unei cantități de iod la suprafața microcristalelor de iodură de plumb apărute în sistem.

Modul de calcul. Conținutul relativ de sulf se calculează cu relația:

$$S_{\%}^o = \frac{S(N-n)}{200 \cdot x}$$

în care S este greutatea atomică a sulfului, N este volumul în ml de soluție de iod exact 0,1N, n este volumul de soluție de tiosulfat de sodiu exact 0,1N utilizat la titrarea iodului rămas în exces și x este greutatea probei de sulfură de plumb în mg.

Rezultate experimentale. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor conduse pe probe cuprinse între 18,41 – 113,20 mg sulfură de plumb

Tabel 1

Rezultatele experimentale obținute la determinarea sulfului din sulfura de plumb sintetică și valorile necesare pentru stabilirea pe cale statistică a preciziei metodei și a greutății maxime a probelor luate în analiză

Nr. probei	Greutatea probei în mg. PbS x	S% determinat y_i	S% Calculat statistic y_c	$(y_c - y_i)$	$(y_c - y_i)^2$
1	2	3	4	5	6
1	18,41	16,54	16,46	0,08	0,0064
2	20,70	16,41	16,47	0,06	0,0036
3	33,02	16,36	16,52	0,16	0,0256
4	36,52	16,68	16,54	0,14	0,0196
5	56,45	18,09	—	—	—
6	113,20	20,13	—	—	—

$$\sum_{i=1}^4 (y_c - y_i)^2 = 5,52 \cdot 10^{-2}$$

Din coloana 3 a tabelului se vede că rezultatele sînt reproductibile pînă la mărirea probei de 36,52 mg, după care conținutul relativ de sulf începe să crească. Explicația acestei abateri a fost dată mai sus.

Caracterizarea statistică a metodei. Pentru calculul abaterii standard s-a utilizat metoda celor mai mici pătrate [6–7]. În acest scop au fost prelucrate rezultatele obținute pe probele 1–4 (tab. 1). Ecuația dreptei celei mai probabile este

$$y = 16,373 + 0,000456 \cdot x \quad (x < 36,5 \text{ mg})$$

Aici prin x s-a notat mărirea probei în mg, iar prin y conținutul relativ de sulf determinat experimental.

Abaterea standard astfel determinată este $s = 1,61 \cdot 10^{-1}$, iar intervalul de încredere este $y = (16,373 \pm 4,3 \cdot 0,16)$ unde 4,3 reprezintă valoarea variabilei „ t ” pentru probabilitatea $p = 0,95$ și $k = 4 - 2 = 2$ grade de libertate.

Dependența dintre conținutul relativ de sulf și mărimea probei este reprezentată în fig. 2.

În figură, linia continuă reprezintă dependența experimentală, iar linia întreruptă dependența teoretică.

Pentru a constata dacă cele două linii diferă din punct de vedere statistic cu o probabilitate de 95%, s-au comparat pantele celor două drepte cu ajutorul criteriului statistic „t”. În acest scop s-au utilizat datele din col. 6 a tab. 1.

Abaterile standard a pantelor celor două linii fiind date de relațiile :

$$S_1 = \Sigma(y_{c_1} - y_1) = 5,52 \cdot 10^{-2}$$

$$S_2 = \Sigma(y_{c_2} - y_2) = 0$$

dispersia totală teoretică se calculează cu relația :

$$S_t^2 = \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 4}$$

Estimatorul dispersiei totale s-a calculat cu relația :

$$E = S_t^2 \left(\frac{1}{\Sigma x_1^2 - \bar{x}_1 \Sigma x_1} + \frac{1}{\Sigma x_2^2 - \bar{x}_2 \Sigma x_2} \right) = 1 \cdot 15 \cdot 10^{-4}$$

Valoarea estimatorului „t” calculată maxim admisă este dată de relația :

$$t_{\text{calc.max.}} = \frac{|A_1 - A_2|}{\sqrt{E}} = 0,426$$

Întrucît valoarea lui „t” calculată pe baza datelor experimentale este mai mică decît valoarea „t” tabelară, pentru $k = 2$ grade de libertate și probabilitatea de 95%, care este egală cu 4,3, se conchide că între panta dreptei teoretice și experimentale nu există o deosebire semnificativă cu probabilitatea arătată, adică în domeniul de mărime a probelor utilizate în calcule nu apare o eroare metodică.

În aceste condiții putem considera că media aritmetică a celor patru probe (1-4) reprezintă cu o siguranță suficientă valoarea adevărată a conținutului relativ de sulf în sulfura de plumb analizată.

Observație. O verificare suplimentară a fost realizată prin dozarea complexometrică a conținutului relativ de plumb al sulfurei de plumb analizată, găsindu-se un conținut de 83,56% plumb. Rezultatul global este $83,56 + 16,49 = 100,05\%$, deci un rezultat excelent, și prin aceasta se dovedește că sulfura de plumb analizată este nestoichiometrică.

Concluzii. Metoda iodometrică indirectă de determinare a sulfului din sulfura de plumb, prezentată în lucrarea de față, este precisă, simplă și rapidă. Poate fi aplicată în condițiile descrise pe probe de sulfură de plumb cu greutatea între 18,4-36,5 mg. Durata unei analize nu depășește 20 minute, iar abaterea standard a rezultatului mediu este de $\pm 0,16\%$.

(Intrat în redacție la 16 iunie 1971)

BIBLIOGRAFIE

1. J. P. Rosenburg, Rev. Brasil, Quim. (Sao Paulo), **60**, 291 (1965); Chem. Abstr. **65**, 7996c (1965).
2. Kamla Pannani, Z. Anal. Chem., **207**, 22 (1965).

3. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă, Volumetrie*, Ed. a V-a, Ed. did. și ped., București, 1969, p. 399.
4. P. P. Kivalo, *Analyt. Chem.*, **27**, 1809 (1955).
5. Arnold R. Johnson, Jr., *Analyt. Chem.*, **38**, 913 (1966).
6. F. C. Acton, *Analysis of Straight Line Data*, New-York, 1959, p. 11.
7. C. Liteanu și D. C. Cörmöş, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **15** (1), 119 (1970).

FAST IODOMETRIC DETERMINATION OF SULFUR IN LEAD SULFIDE

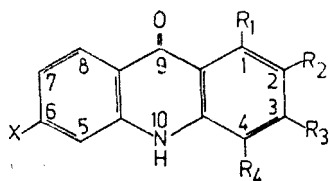
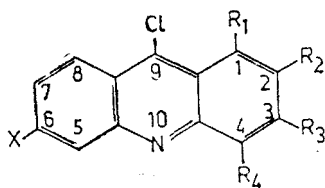
(S u m m a r y)

The paper describes a new indirect iodometric method for the determination of sulfur in lead sulfide. The method is fast, simple, and precise. It is based upon the treatment of the sulfide with iodine in alkali medium. The working conditions are described and the precision of the method is evaluated statistically. The upper limit of the weight of analysed samples is established. The duration of an analysis is lower than 20 minutes, and the standard deviation of the overage is $\pm 0.16\%$.

IR SPECTRA OF SOME ALKOXY-NITRO-ACRIDONES AND ALKOXY-NITRO-ACRIDINES

MARIA IONESCU, IONEL HOPĂRTEAN and SORIN MAGER

The study of the IR spectra of alkoxy-nitroacridones III—VIII and of alkoxy-nitroacridines X—XIV points out the specific IR vibrations of these compounds, establishing the correlations between the positions of the absorption bands and the number and nature of the substituents introduced in the molecule.



- I $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $X = H$;
 II $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $X = NO_2$;
 III $R_2 = R_3 = H$; $R_1 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 IV $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 V $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 VI $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 VII $R_4 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = OC_2H_5$; $X = NO_2$;
 VIII $R_4 = H$; $R_1 = OH$; $R_2 = R_3 = OC_2H_5$; $X = NO_2$;
 IX $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $X = H$;
 X $R_2 = R_3 = H$; $R_1 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 XI $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 XII $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 XIII $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$;
 XIV $R_4 = H$; $R_1 = R_2 = R_3 = OC_2H_5$; $X = NO_2$

Table I shows the ν_{CO} vibrations and the $\Delta\nu_{CO}$ shifts of those compared to the unsubstituted acridone (I), as well as the frequency regions of ν_{NH} vibrations [1] (number of vibrations in each region is also specified).

The introduction in the acridinic ring of the alkoxy groups, with a strong + E effect, brings about an increase in the polarity of the C = O bond shown by a decreasing of its vibration frequency, especially in the case of compound VI. In the case of compound VIII, the presence of a hydroxyl group in peri position with respect to the C = O group, and of two ethoxy groups in positions 2 and 3, brings about a decrease of electronic density in position 9 (compared to the unsubstituted acridone) so that the double bond character of the carbonyl group is increased.

The ν_{NH} vibrations of the studied compounds occur (because of the existence of hydrogen bonds) in the 2980–3476 cm^{-1} region, the number of bands decreasing from 12, by the unsubstituted acridone, to 4–7 [2].

The ν_{OH} vibrations in compound VIII occur at 2675 cm^{-1} in agreement with the possibility of intramolecular hydrogen bond formation between the carbonyl and hydroxyl groups situated in ortho position. This value is

Table 1

 ν_{CO} , ν_{NH} and ν_{CC} vibrations of acridones I–VIII*

Com- pound	ν_{CO} cm^{-1}	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ cm^{-1}	ν_{NH} (cm^{-1})		ν_{CC} cm^{-1}			
			Band num- ber	Region				
I	1638	—	12	2930–3280	1599	1568	1532	1475
II	1639	+1	5	3200–3285	1600	1580	1510	1475
III	1640	+2	6	3092–3473	1603	1585	1536	1470
IV	1635	–3	7	3090–3413	1599	1570	1538	1465
V	1633	–5	6	3125–3268	1590	1568	1540	1478
VI	1625	–13	6	3070–3312	1598	1573	1540	1485
VII	1635	3	5	3285–3440	1605	1587	1518	1470
VIII	1647	+9	4	3220–3290	1615	1580	1525	1473

* Positive values show shifts in the direction of higher frequencies and the negative one in the reverse direction

in agreement with that given by Price [3] for the case of heterocycles containing a hydroxyl group in ortho position with respect to a carbonyl one (2500–2700 cm^{-1}).

The stretching vibration frequencies of the nitro group, ν_{NO_2} , and those shifts ($\Delta\nu_{\text{NO}_2}$), with respect to 6-nitroacridone (II), in the acridones III–VIII and 9-chloroacridines X–XIV, are shown in table 2.

Table 2

 ν_{NO_2} vibrations of alkoxy-6-nitroacridones II–VIII and of 9-chloroacridines X–XIV*

Com- pound	ν_{NO_2} asim. (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ (cm^{-1})	ν_{NO_2} sim. (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ (cm^{-1})	Com- pound	ν_{NO_2} asim. (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ (cm^{-1})	ν_{NO_2} sim. (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{NO}_2}$ (cm^{-1})
III	1535	5	1351	–1	XI	1518	–22	1347	–5
IV	1525	–15	1345	–7	XII	1519	–21	1344	–8
V	1515	–25	1346	–6	XIII	1532	+8	1346	–6
VI	1529	–11	1347	5	XIV	1531	9	1348	4
VII	1532	–8	1348	4					
VIII	1540	—	1360	+8					

The introduction of alkoxy groups in different positions of 6-nitroacridone brings about shifts of the nitro group frequency at lower values. The most important shift occurs for compounds IV, V, and for the corresponding 9-chloroacridines XI, and XII.

The asymmetric stretching vibration ν_{NO_2} is stronger influenced than the symmetric one, in agreement with the general case [4].

Concerning the ν_{CC} vibrations of the benzenic rings of acridones III–VIII (tab.1) they are situated in the same region (1465–1615 cm^{-1}) as those of other acridonic compounds [5]. It is more difficult to identify the

vibration bands in the region 1500–1600 cm^{-1} because of the presence of the nitro group whose absorption bands occur in the same region.

The acridines show generally a number of seven characteristic absorption bands in the region 1361–1631 cm^{-1} [6,7]. The ring vibrations ν_{CC} and ν_{CH} of the 9-chloroacridines IX–XIV are shown in table 3. The ν_{CH} vibrations occur in the 3000–3100 cm^{-1} region, and are higher as compared to the stretching vibrations of the CH groups of the acridinic ring [1].

The stretching frequencies ν_{CCl} of 9-chloroacridines X–XIV occur in the 700–810 cm^{-1} region: compound X at 806 cm^{-1} , compound XI at 760 cm^{-1} , compound XII at 771 cm^{-1} , compound XIII at 778 cm^{-1} and compound XIV at 800 cm^{-1} .

Table 3

 ν_{CC} and ν_{CH} stretching vibrations of alkoxy-6-nitro-9-chloroacridines (IX–XIV)*

Compound	ν_{CC} vibrations (cm^{-1})							ν_{CH} Vibrations (cm^{-1})		
IX	1628i	1608i	1556m	1519i	1463m	1436m	1397m	3077m	3066m	3030m
X	1620i	1599i	1560m	1505i	1468i	1442w	1389m	3086m	3070m	3013m
XI	1630i	1610i	1572w	1540m	1460i	1423i	1400i	3104s	3081m	3012w
XII	1631m	1605m	1563m	1490m	1455i	1477i	1401m	3095m	3074m	3028w
XIII	1624i	1605i	1599m	1513i	1465m	1420m	1384i	3101m	3085m	—
XIV	1627m	1604m	1565i	1518w	1463m	1431m	1385m	3095m	—	—

* i = intense; m = medium; w = weak

Table 4

Alkoxy characteristic vibrations of acridones III–VIII and 9-chloroacridines X–XIV**

Compound	ν_{CH} vibrations of CH–O–Ar				ν_{CO} vibrations of C–O–C	
	ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}	γ_{r} cm^{-1}		ν_{as} cm^{-1}	ν_{s} cm^{-1}
III	2943i	2842i	1181m	1088i	1259i	1020w
IV	2975i	2840i	1183m	1096m	1268m	1002m
V	2965i	2850i	1180m	1081m	1252i	1010i
VI	2940i	2848i	1184m	1081m	1244i	1001m
	2978i			1103i		1042i
VII	2940i	2860m	1180m	1099m	1246m	1052w
VIII	2945i	2871i	1172m	1059m	1254m	1024m
X	2948m	2841m	1172m	1084m	1260i	1001m
XI	2933m	2855m	1176m	1049m	1248i	1010m
XII	2950m	2842m	1170m	1076w	1249i	1012m
XIII	2949i	2855m	1180m	1062i	1253i	1021i
XIV	2931i	2880i	1193i	1053i	1230i	1034i
**	2941– 2976	2833– 2857	1175– 1192	1048– 1178	1242– 1271	1000– 1042

* i = intense; m = medium; w = weak.

** Vibrations of alkoxy groups in aromatic derivatives given by Briggs [8].

The study of the IR absorption spectra of alkoxy 6-nitroacridines III—VIII gives the possibility of the identification of some important bands from the analytical point of view (tab. 4).

These bands belong to the sym. and asym. CH stretching vibration bands of OCH_3 and OC_2H_5 to the γ_r rocking vibrations and to the sym. and asym. stretching vibrations $\text{C}_{\text{alc}}-\text{O}-\text{C}_{\text{arom}}$. They are all in agreement with the spectral regions mentioned by Briggs and colab. [8].

Acridones I—VIII were all obtained by cyclisation of the diphenylamin-2-carboxylic acids (with suitable substituents) in the presence of polyphosphoric acid in 60–88% yields. Using as condensation agent phosphorus oxychloride, 9-chloroacridines X—XIV were obtained in 90–96% yield [9, 10]. Spectra were recorded in KBr pellets using a Carl-Zeiss Jena UR 20 spectrophotometer.

(Received August 3, 1974)

REFERENCES

1. H. Mantsch, I. Goia and M. Ionescu, *Omagiu Raluca Ripan*, Ed. Acad., București, 1966, p. 353.
2. M. Ionescu, I. Goia and M. Vlăsa, *Rev. Roumanie Chim.*, **15**, 1785 (1971).
3. J. R. Price and J. B. Willis, *Austral. J. Chem.*, **12**, 589 (1959).
4. M. Avram and G. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*, Ed. Tehnică, București, 1966, p. 369.
5. H. Mantsch, I. Goia and M. Ionescu, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 281 (1963).
6. M. Ionescu, H. Mantsch and I. Goia, *Chem. Ber.*, **96**, 1726 (1963).
7. A. R. Katritzky and A. J. Boulton, *Spectrochim. Acta*, **17**, 2381, (1961).
8. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales and W. C. Wildman, *Analyt. Chem.*, **29**, 904 (1957).
9. M. Ionescu and I. Hopârtean, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.* **17** (2), 105 (1972).
10. M. Ionescu and I. Hopârtean, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.* **18** (1), 25 (1973).

SPECTRELE IR ALE UNOR ALCOXI-NITRO-ACRIDONE ȘI ALCOXI-NITRO-ACRIDINE

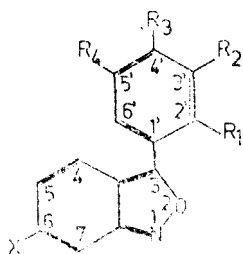
(Rezumat)

Studiul spectrelor în IR a 1,4-dimetoxi-6-nitro-, 2,4-dimetoxi-6-nitro-, 2,3-dimetoxi-6-nitro-, 3,4-dimetoxi-6-nitro-, 1,2,3-trietoxi-6-nitro-, acridonelor cit și al 9-cloracridinelor corespunzătoare ne-a permis determinarea vibrațiilor ν_{CO} și ν_{NH} în domeniul $1625-1647 \text{ cm}^{-1}$ respectiv $3000-3476 \text{ cm}^{-1}$. De asemenea s-au identificat unele benzi de valoare analitică datorate vibrațiilor ν_{CH} din grupările $-\text{OCH}_3$ și OC_2H_5 , asimetrice și simetrice la circa $2850-2950 \text{ cm}^{-1}$, vibrațiile de legănare în plan (γ_r) la $1050-1193 \text{ cm}^{-1}$, cit și vibrațiile $\text{C}_{\text{alc}}-\text{O}-\text{C}_{\text{arom}}$ la $1001-1273 \text{ cm}^{-1}$.

THE UV ABSORPTION SPECTRA OF SOME 3-PHENYL-ANTHRANYLS

IONEL HOPIĂRTEAN, SORIN MAGER and MARIA IONESCU

In order to acquire more information concerning physicochemical behaviour of some 3-phenyl-anthranyls used as intermediates in acidones synthesis, a comparative UV absorption study of substituted 3-phenyl-anthranyls I, II, III, IV was carried out.



- I $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $X = NO_2$
 II $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_3 = OCH_3$; $X = NO_2$
 III $R_2 = R_3 = H$; $R_1 = R_4 = OCH_3$; $X = NO_2$
 IV $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = OCH_3$; $X = NO_2$

The most important and detailed UV study concerning the unsubstituted 3-phenyl-anthranyl was reported in 1969 by Carson and Rosenberg [1], who showed the important resemblance between the UV spectrum of 3-phenyl-anthranyl and those of the anthranyl [2-5] and benzoxazole [6]. They state the existence of three absorption bands, I, II and III labeled in the order of their decreasing wavelength values.

The bands I and II of the 3-phenyl-anthranyl show a bathochromic shift of 15, respectively 11,8 nm., comparatively to the benzoxazole band while the band III of both compounds shows about the same wavelength value.

The UV spectra of 3-phenyl-anthranyls I-IV were recorded in the range 200-500 nm using as solvents: n-heptan, ethanol, ethanol with sodium hydroxyde and ethanol with perchloric acid. The spectra of the four compounds (in ethanol) are presented in fig. 1; the values of λ_{max} in nm and of ϵ expressed in $mol^{-1} cm^{-1}$ are given in table I. Because of the too low solubility of the 3-phenyl-anthranyls in n-heptan (except II) the corresponding values for ϵ were not calculated.

The values included in tab. I, show that the introduction of nitro group in the position 6 of the phenylanthranyl brings about the splitting of absorption band I (labelled $\lambda_{I max}$, $\lambda'_{I max}$), along with their bathochromic shift, due to the possibility of an extended conjugation between the nitro group and the heterocycle.

This kind of splitting of absorption bands has also been observed in the case of 6-nitrobenzoxazole [6] and 6-nitrobenzthiazole [7].

It was not possible to record band III because of the strong absorption of the solvent.

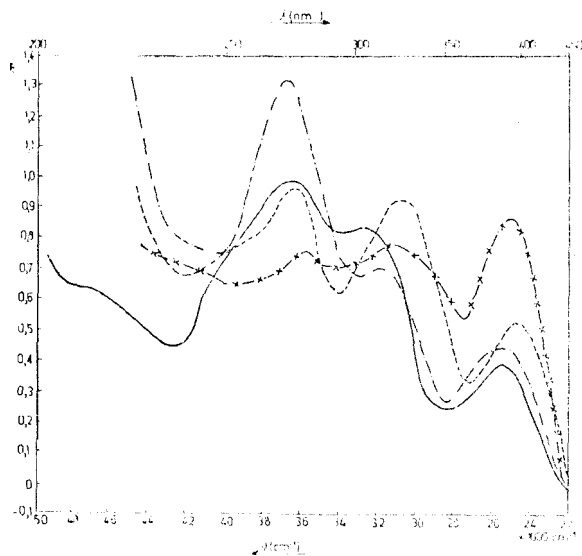


Fig. 1. The electronic spectra of compounds I-IV in ethanol: I(-); II(- × -); III(- · -); IV(- - -)

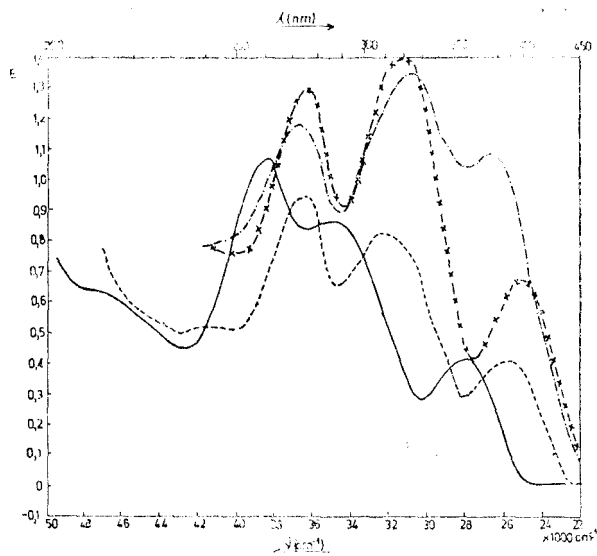


Fig. 2. The influence of the solvents on spectra for compounds II: n-heptan (- · - ·); ethanol (-); ethanol + NaOH (- · -); ethanol + HClO₄ (- × -)

Table 1

 λ_{\max} values of 3-phenyl-anthranyl I-IV and $\Delta\lambda$ solvent shifts*

Com- pound	Solvent	Band I		Band II		Band I		Band II $\Delta\lambda_{II}$
		$\lambda_{I \max}$ ϵ	$\lambda'_{I \max}$ ϵ	$\lambda_{II \max}$ ϵ	$\lambda'_{II \max}$ ϵ	$\Delta\lambda_I$	$\Delta\lambda'_I$	
I	n-C ₇ H ₁₄	385,8	306,3	274,1	—	0	0	0
	EtOH	—	—	—	—	—	—	—
	EtOH	384,6	303,3	274,7	—	-1,2	-3,0	-0,6
	EtOH + NaOH	6812	13786	17129	—	—	—	—
	EtOH + NaOH	374,2	302,6	274,7	—	-11,6	-3,7	-0,6
	EtOH + HClO ₄	19118	12002	14656	—	—	—	—
II	n-C ₇ H ₁₄	396,8	307,8	273,5	242,2	0	0	0
	EtOH	5944	11350	12702	7162	—	—	—
	EtOH	399,3	318	275,3	—	+1,2	+10,5	+1,8
	EtOH + NaOH	8458	12405	15540	—	—	—	—
	EtOH + NaOH	374,2	323,8	272,3	—	22,6	+16,0	-1,2
	EtOH + HClO ₄	13146	16310	14360	—	—	—	—
III	n-C ₇ H ₁₄	392	311,7	271,1	240,8	0	0	0
	EtOH	—	—	—	—	—	—	—
	EtOH	394,3	312,2	271,7	—	-2,3	+1,6	0
	EtOH + NaOH	6258	9734	18218	—	—	—	—
	EtOH + NaOH	366,5	321,3	271,7	—	-25,5	+9,6	0
	EtOH + HClO ₄	9996	9786	12886	—	—	—	—
IV	n-C ₇ H ₁₄	395,5	316,4	273,5	—	-3,5	+4,7	+2,4
	EtOH	5926	9510	17642	—	—	—	—
	n-C ₇ H ₁₄	405,8	—	274,1	252,5	0	0	0
	EtOH	—	—	—	—	—	—	—
	EtOH	405,8	326,3	274,7	—	0	—	+0,6
	EtOH + NaOH	8562	14862	15508	—	—	—	—
EtOH + NaOH	372	333,3	272,3	—	-33,8	—	-2,4	
EtOH + HClO ₄	12462	15306	14150	—	—	—	—	
EtOH + HClO ₄	407,1	328	275,3	260,9	+1,3	—	+1,2	
EtOH + HClO ₄	8230	15018	15594	13420	—	—	—	

* Positive values show bathochromic shifts and negative ones blue shifts.

The introduction of methoxyl groups in different positions of the phenylic ring of the 3-phenylanthranyl brings about the bathochromic shift of bands $\lambda_{I \max}$ and $\lambda'_{I \max}$ along with a modification of the extinction, while bands $\lambda_{II \max}$ and $\lambda'_{II \max}$ undergo a very weak blue shift (table 2). The bathochromic shift of the bands $\lambda_{I \max}$ and $\lambda'_{I \max}$ is influenced by the positions and the number of the methoxyl groups, being the strongest as the methoxyl groups are in positions 3' and 4' (IV; $R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$).

The investigation of the influence of the solvents on electronic spectra of compounds I-IV shown in tab. 1 as $\Delta\lambda$ (and fig. 2 for compound II)

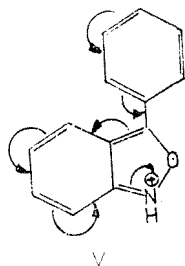
leads to the expected conclusion that the transition from a nonpolar solvent to a polar one brings about a bathochromic shift of the absorption bands, except bands $\lambda_{I \max}$ and $\lambda'_{I \max}$ of 6-nitro-3-phenyl-anthranyl (I), which exhibit a 1, 2 nm, respectively 3,0 nm blue shift.

Table 2

Absorption band shifts of 3 phenyl-anthranyls II-IV compared to compound I

Compound	Solvent	Band I				Band II	
		$\Delta\lambda_I$	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\lambda'_I$	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\lambda_{II}$	$\Delta\varepsilon$
II	n-C ₇ H ₁₄	+11.0	0	+11.7	—	-0.6	—
	EtOH	+14.7	+1246	+14.7	-1381	-0.7	-1652
	EtOH + NaOH	0	10660	+21.2	+4308	-2.4	-296
	EtOH + HClO ₄	+14.8	+2222	+14.8	+4070	-2.8	+0.6
III	n-C ₇ H ₁₄	+7.2	0	+5.4	0	-3.0	—
	EtOH	+9.5	-554	+9.9	-4052	-3.0	+1026
	EtOH + NaOH	-7.7	-10022	+18.7	-2216	-3.0	-1770
	EtOH + HClO ₄	+9.7	-128	+10.8	-3340	+13.0	-3160
IV	n-C ₇ H ₁₄	+20.0	—	—	—	—	—
	EtOH	+21.2	+1750	+23.0	+1076	-3.4	+3714
	EtOH + NaOH	-2.2	-6656	+30.7	+3304	-2.4	-506
	EtOH + HClO ₄	+21.3	+2176	+22.4	+2168	+1.4	-2424

The absorption bands $\lambda_{I \max}$ and $\lambda'_{I \max}$ measured in ethanol with sodium hydroxyde exhibit a blue shift along with an increase of the intensity (tab. 2). The strongest blue shift (33,8 nm) was observed in the case of 6-nitro-3-(3', 4'-dimethoxyphenyl)-anthranyl (IV). The polarizability of the excited state is weaker than that of the ground state, transitions being shifted towards lower wavelengths in polar solvents. Recording of the spectra in ethanolic solution in the presence of perchloric acid which brings about the protonation of the molecule, shows a bathochromic shift of the absorption bands, due very probably to the electron displacements shown in V, which represent an extension of the conjugation over the whole molecule.



Taking into account the influence of the solvents on the spectra of 3-phenylanthranyls I-IV (table 1), it is possible to notice the trend of increase of the bathochromic shift along with the increase of the polarity of the solvents: n-heptan, ethanol, ethanol with perchloric acid.

All the spectra were recorded on a SPECORD spectrometer. The concentrations of both alkaline and acidic solutions used for alkanisation and acidulation of the ethanol were 1N. The concentrations of the 3-phenylanthranyls were 10^{-4} M.

(Received August 3, 1974)

R E F E R E N C E S

1. S. D. Carson and H. M. Rosenberg, *J. Molec. Spectroscop.*, **32**, 242, (1969).
2. D. H. Hey and A. L. Pallett, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4123.
3. J. Scheiber, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 2409, (1911).
4. G. DelRe, *Tetrahedron*, **10**, 81, (1960).
5. C. Berthier and G. DelRe, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3109.
6. R. Passerini, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2256.
7. R. A. Marton and F. J. Stubbs, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1321.

SPECTRE DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ALE UNOR 3-FENILANTRANILIL

(R e z u m a t)

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute ca urmare a înregistrării și interpretării spectrelor de absorbție în U.V. ale 6-nitro-3-fenilantranilului I, 6-nitro-3-(4'-metoxifenil)-antranilului II, 6-nitro-3-(2',5'-dimetoxifenil)-antranilului III și a 6-nitro-3-(3',4'-dimetoxifenil)-antranilului IV.

Se discută deplasarea λ_{\max} în funcție de poziția și numărul grupărilor metoxil, precum și influența solventului asupra spectrelor în U.V. ale compușilor I—IV.

OBȚINEREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLILOR(I)

Sinteze de 2,5-difeniloxazoli halogenați

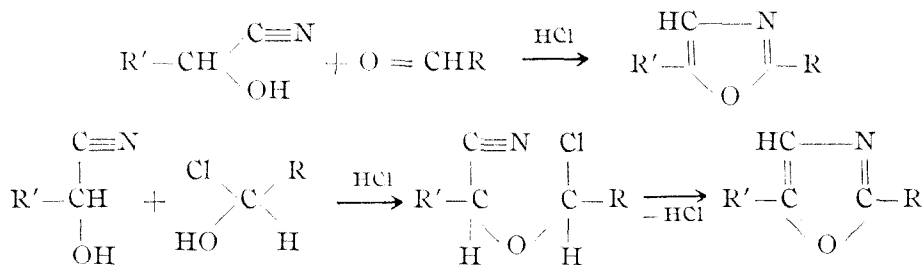
MARIA IONESCU, RODICA MACAROVICI și LUCIA BEU

S-a dovedit în ultimul timp că 2,5-difenil-oxazolii halogenați pot fi utilizați cu succes în industria farmaceutică, avînd efecte antiinflamatoare, analgezice și antipiretice, atunci cînd halogenul se găsește pe grupările fenilice sau chiar pe inelul oxazolic [1,2,3]. De asemenea utilizarea halogen-derivaților 2,5-difeniloxazolului ca scintilatori, [4,5] material de reproducere electrofotografică, [6,7] luminofori organici [8] și sensibilizatori cromatici [9], a impus căutarea celor mai simple metode pentru prepararea lor.

R. G o m p p e r și H. R ü h l e [12,13] au încercat bromurarea directă a 2,5-difeniloxazolului, obținînd numai un bromaduct. Același rezultat îl menționează și O. P. S v a i k a și colab. [14,15]. În patente [16] și lucrări mai vechi [17] găsim menționate obținerea de perhalogenuri, atunci cînd halogenul elementar acționează asupra halogenhidraților oxazolului, sau de derivați halogenați pe nucleul oxazolic, însă în nici un caz nu se menționează halogenarea pe grupările fenilice ale oxazolilor substituiți.

Halogen derivații 2,5-difeniloxazolului au fost sintetizați în cele mai multe cazuri, fie prin ciclizarea α -acilaminocetonelor halogenate în prezență de H_2SO_4 conc., conform sintezei Robinson-Gabriel, [6,7,10] fie prin ciclizarea α -brom-(p-bromacetofenonei) cu formiat de amoniu și acid formic [11] sau prin ciclizarea 2-aza-1,4-dicetonelor [10].

În această lucrare prezentăm rezultatele încercărilor de a extinde sinteza F i s c h e r [18] la aldehide și cianhidrine halogenate, pentru obținerea directă de derivați halogenați ai 2,5-difeniloxazolului, ciclizarea avînd loc în eter etilic anhidru prin care se barbotează acid clorhidric gazos, în prezență de clorură de tionil [19].



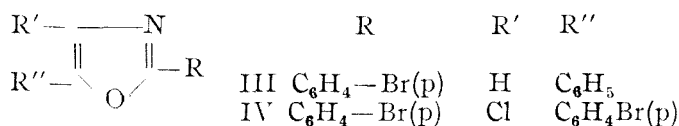
Nu am găsit menționată în literatură utilizarea acestei metode în acest scop.

În vederea sintetizării halogen derivaților 2,5-difeniloxazolului, a fost necesară prepararea p-brombenzaldehydei (I) [20] și a p-brombenzaldehydecianhidrinei (II) nemenționată în literatură.

Am încercat obținerea cianhidrinei (II), din p-brombenzaldehydă (I) prin derivat bisulfitic și prin metoda S p i e g e l [21] cu KCN și HCl atît

în mediu apos cît și în etanol sau în dioxan. În niciunul din cazuri nu s-a obținut produsul dorit, regăsindu-se de fiecare dată aldehida de plecare, identificată prin cromatografie în strat subțire. Sinteza a reușit numai în soluție eterică, în prezență de KCN și HCl, în mod analog cu sinteza *p*-clorbenzaldehyd-cianhidrinei [22]. Cianhidrina *p*-brombenzaldehydei (II) fiind deosebit de instabilă, soluția eterică în care are loc formarea ei trebuie folosită imediat în sintezele ulterioare.

Din benzaldehydcianhidrină și *p*-brombenzaldehydă (I) am sintetizat prin metoda Fischer, 2(*p*-bromfenil)-5-feniloxazolul (III) cu p.t. 116°C. Acest derivat bromurat al 2,5-difeniloxazolului a fost obținut de către O. P. S v a i k a și colab. [14] prin ciclizarea α -bromfenilacetaldhidei cu amida acidului *p*-brombenzoic, p.t. 114—115°:



Condensarea *p*-brombenzaldehydcianhidrinei (II) cu *p*-brombenzaldehydă (I) în condițiile sintezei Fischer, în scopul obținerii 2(*p*-bromfenil)-5(*p*-bromfenil)-oxazolului, a dus în mod surprinzător, printr-un mecanism ce urmează să fie studiat, la formarea 2(*p*-bromfenil)-4-clor-5(*p*-bromfenil)-oxazolului (IV) și a unei cantități mici de 2(*p*-bromfenil)-5(*p*-bromfenil)-oxazolidonă ce s-a identificat prin analiză elementară și spectru în I.R. Trihalogenderivatul (IV) cu p.t. 160—161° a fost identificat prin analiză elementară și spectrometrie de masă.

Încercările de a sintetiza 2-fenil-5(*p*-bromfenil)-oxazolul din *p*-brombenzaldehyd-cianhidrină (II) și benzaldehydă, au dus la obținerea unui amestec de substanțe din care produsul căutat nu a putut fi izolat, din cauza solubilității nediferențiate. Aceasta se poate explica prin instabilitatea accentuată a cianhidrinei (II), știind că sinteza Fischer este sigură numai atunci cînd aldehida $\text{R}-\text{CHO}$ se condensează cu propria ei cianhidrină $\text{R}'-\text{CHOH}-\text{CN}$ ($\text{R}' = \text{R}$). Cînd grupările R și R' sînt diferite, există posibilitatea de a apărea simultan două aldehide și două cianhidrine, ceea ce poate duce la formarea a patru oxazoli diferiți. Produsul final de reacție depinde de vitezele relative de formare a oxazolilor și de disociere a cianhidrinei. [23]

Partea experimentală. 2(*p*-bromfenil)-5-fenil-oxazolul (III). 1,2 g benzaldehydcianhidrină și 18, g *p*-brombenzaldehydă se solvă în 40 ml eter anhidru. Se adaugă 1 ml clorură de tionil și se răcește totul cu gheață și sare. Se barbotează HCl gazos, uscat pe H_2SO_4 , Cl_2Ca și P_2O_5 , timp de 90 minute. Se lasă balonul de reacție închis timp de 24 ore. Depune o substanță alb-murdară. Prin recristalizări repetate din acetona se obține o substanță albă cu p.t. 116°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ONBr}$, M calc. 300; găsit 300 (sp. de masă)

Calculat C 60 H 3,33 N 4,66 Br 26,66

Găsit C 59,85 H 3,20 N 4,72 Br 26,40

p-Brombenzaldehydcianhidrina (II). 2 g *p*-brombenzaldehydă (I) se solvă în 20 ml eter și se adaugă 1 g KCN. Se răcește cu gheață și sare și se adaugă picătură cu picătură 1 ml HCl conc. sub agitare continuă. În soluția clară inițial precipită KCl. După o oră se adaugă apă pentru solvirea KCl formate. Cu ajutorul unei pilni de separare se separă stratul eteric ce

conține cca. 2 g de p-brombenzaldehydicianhidrină. Soluția eterică se usucă pe Na_2SO_4 și P_2O_5 , pentru a fi folosită în sintezele ulterioare.

2(p-Bromfenil)-4Cl-5(p-bromfenil)oxazolul (IV). În soluția eterică obținută în sinteza anterioară, ce conținea aprox. 2 g p-brombenzaldehydicianhidrină, se adaugă 1,5 g p-brombenzaldehydă și 1 ml clorură de tionil. Se răcește cu gheață și sare și se barbotează HCl gazos, uscat pe H_2SO_4 , CaCl_2 și P_2O_5 , timp de 2 ore. Se formează un precipitat alb-gălbui. După 2 recristalizări din acetonă se obține o substanță albă cu p.t. 160–161°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{ONClBr}_2$, M calc. 413; găsit 413 (sp. de masă)
 Calculat C 43,55 H 1,93 N 3,38
 Găsit C 43,97 H 1,72 N 3,28.

2(p-Bromfenil)-5(p-bromfenil)-oxazolidona. După separarea oxazolului IV, soluția eterică se evaporă la sec. Se formează un clei brun, care prin tratare cu alcool etilic devine cristalin. Se recristalizează din alcool etilic. Se obțin plăcuțe hexagonale cu p.t. 218–219°C. Pe spectru IR se evidențiază banda de absorbție a grupării C=O la 1720 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_2$ (395)
 Calculat C 45,34 H 2,79 N 3,54
 Găsit C 45,84 H 2,65 N 3,59.

(Intrat în redacție la 18 septembrie 1974)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Tsutsumi, S. Shimao, Patent Japan, 7015972 (Cl. 16 E 341) 3 iun. (1970)
2. D. M. O'Mant, Pat. Brit. 1.139.940 (Cl. CO₇, d 85/44) 15 iun. (1969).
3. Vytautas Grakauskas, Pat. U. S. 3.399.179, 27 aug. (1968).
4. Donald G. Ott, F. N. Hayes, Elisabeta Hansbury, Vernon N. Ker, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5448 (1957).
5. V. N. Ker, F. N. Hayes, D. G. Ott, E. Hansbury, J. Org. Chem. **24**, 1861 (1959).
6. Oskar Süs, W. Neugenbauer, E. Lind, K. W. Klüpfel, Pat. U. S. 3.257.203, 21 iun. (1966).
7. A. G. Kalle, Pat. Brit. 874–634, 10 aug. (1961).
8. S. E. Kovalev, B. M. Krasovitskii, E. A. Shevchenko, Pat. U.R.S.S. 327.226, 26 ian. (1972).
9. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochimica Acta, **19**, 1885, (1963).
10. F. N. Hayes, Betty S. Rogers, D. G. Ott, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1850 (1955).
11. H. Brederek, R. Gompper, Chem. Ber. **87**, 700–7 (1954).
12. R. Gompper, H. Rühle, Liebigs Ann. Chem. **626**, 83 (1959).
13. R. Gompper, H. Rühle, Liebigs Ann. Chem. **626**, 92. (1959).
14. O. P. Svaika, G. P. Klimova, Khim. Geterotsikl. Soedin. **5**, 677. (1966).
15. O. P. Svaika, G. P. Klimova, Khim. Geterotsikl. **1**, **19** (1966).
16. Franz. Pat. 821.837, 13 mai (1937); Chem. Zentr. 1938, I, 2304.
17. J. W. Cornforth, H. T. Clarke, J. R. Johnson, R. Robinson, *The Chemistry of Penicillin*, Univ. Princeton N. Y. (1949), p. 719.
18. E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 207 (1896).
19. M. Ionescu, K. Makkay, Rev. Roumaine Chim. **15**, 265 (1970).
20. G. H. Coleman, G. E. Honeywell, *Organic Syntheses. Coll. vol. II*, p. 89.
21. A. Spiegel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 235, (1881).
22. E. von Walther, W. Raetze, J. prakt. Chem. **65**, 258 (1902).
23. R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, New-York—London, vol. V (1957).

OBTENTION ET COMPORTEMENT DES OXAZOLES (I)

Les synthèses de 2,5-diphényloxazoles halogénés

(R é s u m é)

Les auteurs ont essayé d'appliquer la synthèse Fischer pour l'obtention de 2,5-diphényloxazoles bromurés sur les noyaux phéniliques, en partant des aldéhydes et cyanhydrines bromurés.

À cause de sa grande instabilité la solution contenant la p-bromobenzaldéhydecyanhydrine doit être utilisée immédiatement dans les réactions de synthèse des oxazoles.

On a synthétisé : 2(p-bromophényl)-5-phényloxazole, 2(p-bromophényl)-4-chlor-5(p-bromophényl)-oxazole et 2-phényl-5-(p-bromophényl)-oxazolidone.

SEPARAREA UNOR POLIETILENPOLIAMINE PRIN CROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE DE SILICAGEL IMPREGNAT CU SĂRURI ANORGANICE.

H. NAȘCU, T. HODIȘAN și C. LITEANU

Introducere. Datorită importanței lor practice mari, separarea și analiza polietilenpoliaminelor a constituit obiectul a numeroase cercetări. Avantajele și dezavantajele diverselor metode de separare cromatografică au fost discutate într-o lucrare anterioară [1]. Utilizarea capacității acestora de a forma complecși de stabilitate diferită cu o serie de cationi ai unor metale tranziționale ca Ni(II) și Cu(II), a permis separarea etilendiaminei de restul polietilenpoliaminelor prin cromatografie pe coloană [2,3]. Dezavantajul acestora este timpul de eluție relativ mare. Scopul prezentei lucrări este acela de a prezenta o metodă la fel de eficace din punct de vedere al separării, dar mult mai rapidă. Trebuie specificat faptul că, din examinarea datelor din literatură, reiese că separarea cantitativă a acestor amine nu a fost rezolvată integral prin nici una din tehnicile cromatografice în fază lichidă pe coloană deschisă, cu excepția unei metode cu gradient de temperatură [1], care, însă, prezintă dezavantajul unui timp de dezvoltare excesiv de lung.

Pe baza constantelor de stabilitate ale unor complecși ai polietilenpoliaminelor considerate: etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA) și trietilentetramina (TETA), se poate prevedea că aceste amine ar putea fi separate printr-o cromatografie obișnuită pe strat subțire, în care suportul să fie impregnat cu unul din acești ioni. Constantele de stabilitate ale complecșilor citorva ioni cu EDA, DETA și TETA sînt prezentate în tabelul 1 [4].

Materiale și modul de lucru. S-au utilizat straturi subțiri de silicagel R conținînd 3% amidon ca liant, aplicate pe sticlă (10×14 cm) în straturi subțiri de 0,3 mm și impregnate cu concentrații diferite de Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} (acetați). Impregnarea s-a făcut prin adăugarea cantității necesare de soluție a sării la suspensia apoasă de silicagel și amidon, utilizată pentru prepararea de straturi subțiri.

După întinderea plăcilor, cu un aparat manual de întins straturi, acestea se usucă la aer 24 ore și apoi se activează în etuvă la 110° , 20 minute. Experiența a dovedit că utilizarea plăcilor neactivate duce la cozi pronunțate.

Soluțiile de EDA, DETA și TETA de concentrație $10^{-3}M$ s-au preparat prin cîntărire, plecînd de la reactivi pentru analiză.

Dezvoltarea s-a făcut ascendent, în camere 10×14 cm cu grosimea de 2 mm, frontul eluentului migrînd 10 cm de la linia de start. Durata de dezvoltare este de aproximativ 20 minute.

Dintre sistemele de solvenți încercate cele mai bune rezultate le-a dat în cazul de față sistemul $NH_3(25\%) : C_2H_5OH$ (2:1).

Rezultate. Utilizarea silicagelului neimpregnat ca suport și a sistemului de solvenți propus, permite numai separarea EDA de DETA și TETA. Utilizarea silicagelului impregnat cu cîțiva ioni metalici ca: Cd^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+} a permis, însă, separarea celor trei amine, după cum se observă din figurile 1,2 și 3.

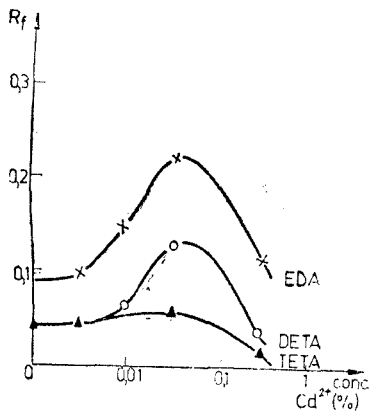


Fig. 1. Variația valorii R_f a EDA(x), DETA(o), TETA(▲) în funcție de concentrația $Cd(CH_3COO)_2$ în silicagel.

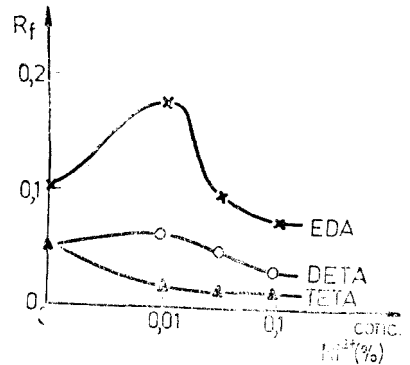


Fig. 2. Variația valorii R_f a EDA(x), DETA(o) și TETA(▲) în funcție de concentrația $Ni(CH_3COO)_2$ în silicagel.

În cazul utilizării acetatului de cupru ca impregnant, separarea nu a fost posibilă decât la o concentrație a acestuia de 0,01%. În acest caz aminele au prezentat următoarele valori R_f : 0,11 pentru EDA; 0,07 pentru DETA și 0,03 pentru TETA. La concentrații mai ridicate de sare de cupru punerea în evidență a aminelor s-a dovedit imposibilă, datorită culorii intense a fondului.

Discuții. După cum se constată din fig. 1, concentrația optimă de sare în cazul utilizării acetatului de cadmiu ca impregnant este de 0,05%.

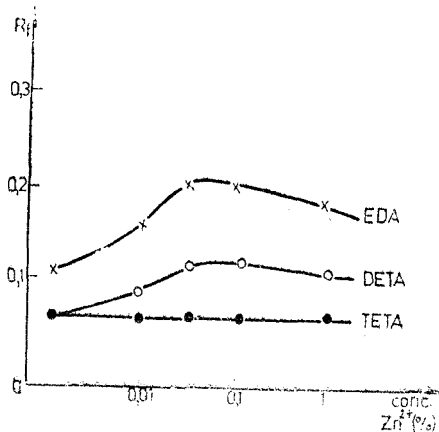


Fig. 3. Variația valorii R_f a EDA(x), DETA(o) și TETA(▲) în funcție de concentrația $Zn(CH_3COO)_2$ în silicagel.

Tabel 1

Constantele de stabilitate a EDA, DETA și TETA cu Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} [4]

Ligand	$\log K_1$ (Cu^{2+})	$\log K_1$ (Ni^{2+})	$\log K_1$ (Cd^{2+})	$\log K_1$ (Zn^{2+})
EDA	10,7	7,5	5,47	6
DETA	16,0	10,7	8,45	10,81
TETA	20,4	14,0	10,75	12,1

Pentru această valoare diferența dintre valorile R_f este maximă, iar separarea este cantitativă. La concentrații mai mari de impregnant scăderea valorii R_f se datorește faptului că concentrația amoniacului în eluent este, probabil, insuficientă pentru a deplasa aminele din complexii formați. În cazul TETA, stabilitatea complexului fiind mult mai mare decât în cazul amoniacului, are loc o scădere neînsemnată a retenției. Mai mult, la valori ridicate ale concentrației de cadmiu, o dată cu creșterea numărului de „centre active”, valoarea R_f scade. În cazul silicagelului pur s-a arătat [5] că, în solvenții de tipul celui utilizat, retenția și deplasarea aminelor se face printr-un mecanism de protonare datorită grupărilor $-\text{OH}$ superficiale și ale electronilor neparticipanți de la azot, atât în cazul aminelor cât și al amoniacului. Evident, între EDA și DETA există diferențe în ceea ce privește natura funcțiunilor, diferențe care, în cazul DETA și TETA, practic nu se pot sesiza. Constanta de bazicitate a grupărilor $=\text{NH}$, respectiv $-\text{NH}_2$ nu se modifică simțitor cu creșterea lanțului și, deci, este explicabil de ce apar doar două spoturi în cazul silicagelului pur.

Aceleași considerente sînt valabile și în cazul Ni^{2+} (v. fig. 2), cu deosebirea că concentrația optimă de impregnant este de 0,01% și a faptului că în cazul TETA valoarea și mai ridicată a constantei de stabilitate duc la micșorarea valorilor R_f . În cazul utilizării Zn^{2+} amestecul se separă satisfăcător doar la o concentrație de 0,05% (v. fig. 3).

Trebuie remarcat faptul că cele mai bune separări se obțin la utilizarea Cd^{2+} ca agent impregnant datorită, desigur, valorilor mai coborîte ale constantelor de stabilitate ale complexilor formați.

Concluzii. Studiul posibilității de separare a EDA, DETA și TETA pe straturi subțiri de silicagel impregnate cu săruri a dovedit posibilitatea utilizării acestora ca surse de diferențiere a retenției. S-a dovedit că separarea cu succes a DETA de TETA se face utilizînd silicagel conținînd 0,05% acetat de cadmiu iar ca eluent: NH_3 (25%) : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2 : 1 v/v). Diferențierea se datorește deosebirilor dintre constantele de stabilitate ale complexilor formați. Datorită rapidității metodei, aceasta se poate folosi cu succes la separarea polietilenpoliaminelor cercetate.

(Intrat în redacție la 28 ianuarie 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. T. Hodisan, S. Gocan și C. Liteanu, Stud. Univ. Babeș—Bolyai Chem., **17** (2), 63 (1972).
2. L. Nelbia și B. Pagani, Chim. e ind. (Milano), **39**, 913 (1957).
3. J. R. Parrisch, J. Chromatog., **18**, 535 (1965).
4. A. E. Martel, in *Stability constants of metal ion complexes*, Special probl. **17**, The Chem. Soc., London, 1964.
5. C. Liteanu și H. Nașcu, Revue Roumaine Chim. (sub tipar).

SEPARATION OF SOME POLIETHYLENEDIAMINES BY THIN - LAYER CHROMATOGRAPHY ON SILICAGEL IMPREGNATED WITH INORGANIC SALTS

(Summary)

In this paper the separation of ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine mixtures, on thin layers of silicagel R impregnated with Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) acetates, has been studied. The conclusion was that cadmium acetate 0.05% as impregnant and NH_3 (25%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2:1, v/v) as eluent leads to the best results. This system permits the rapid qualitative analysis of this mixture. The reason for enhancing support selectivity, due to the impregnation, have also been discussed.

THE OXIDATION OF METHIONINE BY CHROMATE

ADRIANA PETRI and IOAN BALDEA

Introduction. The oxidation of thiosulfate [1], ethanethiol [2], cysteine [3] and thioglycolic acid [4] by chromate yields disulfide RSSR as main product under the conditions of thiocompound excess, a dimer of a free radical RS^\bullet having the unpaired electron at the sulfur atom. The oxidation mechanisms have been fairly well elucidated. The reaction proceeds by mono-, or bi-equivalent electron transfer steps involving Cr(V) or Cr(IV) species. Prior to the redox process a substitution of OH^- by RS^- in $HOCrO^-$ has been found to take place, and thiochromic acids $RSCrO_3^-$ have been identified as intermediates.

It seemed to be of interest to study the oxidation of methionine by chromate because the thiol function in this molecule is masked by a methyl group bound to the sulfur atom.

Experimental. The chemicals were of analytical grade purity and used without further purification. The solutions were prepared in twice distilled water. The redox reaction was followed spectrophotometrically at 390 nm using a Zeiss V.S.U-1 spectrophotometer to which a thermostated jacket for the cells was adjusted.

The mixing of the reactant solutions was performed into the cell having 1 cm path length using a syringe. One ml of oxidant solution was injected over 4 ml of reducing agent solution. The ionic strength was kept constant at 0.4 M using $NaClO_4$. The absorbance was read at time intervals of 20–30 seconds.

Some attempts were made to determine the stoichiometry of the reaction searching for aldehyde and CO_2 . Under a slight excess of chromate the stoichiometry could be determined by measuring the final absorbance. In all kinetic measurements an excess of methionine was used in order to have the stoichiometry close to 1 Cr(VI) : 3MtSCH₃ and a relative high acidity.

Results and discussion. Preliminary observations showed that the reaction took place only at relative high acid concentration with a measurable rate. The same results were obtained regardless of the fact that $HClO_4$ was added to methionine or to chromate solutions before mixing. The data $\log(A - A_\infty)$ vs. time laid on the same straight line. Under the conditions of high acidity the thioether function is hydrolyzed to thiol (neocysteine) and CH_3OH .

The extrapolated values of absorbances to zero time showed figures which exceeded the corresponding value for $HCrO_4^-$ species. That means that some intermediate Cr(VI) — methionine or neocysteine is involved.

Stoichiometry. It is known that α -amino acids are oxidized to aldehyde by $S_2O_8^{2-}$ using Ag⁺ as catalyst and other strong oxidizing agents [5], the amino function being attacked. We extracted the reaction product into ether and searched for aldehyde. The reaction with fuxine was negative. No CO_2 evolving took place during the reaction and a negative result was obtained using $BaCl_2$ as to precipitate $BaCO_3$ from the final solution. Under the condition of a slight chromate excess ratios 0.6 — 2.4 MtSCH₃ : 1 Cr(VI) were obtained. The ratio increased as the chromate excess was diminished. From this trend we concluded that with methionine excess the ratio reached the limiting value of 3 : 1.

Kinetics. Under methionine excess, first order graphs were obtained by plotting $\log(A - A_\infty)$ as a function of time. The linearity was respected up to 95 % reaction. A typical example is shown in figure 1. This fact

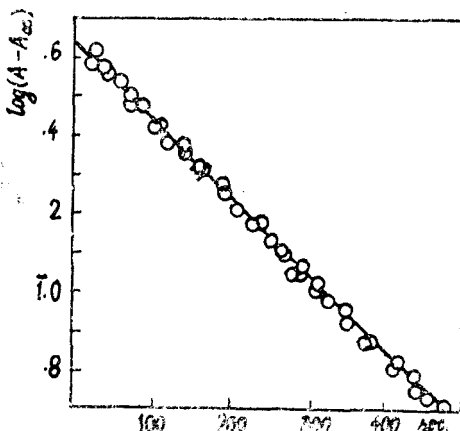


Fig. 1. First-order plot. $(\text{HCrO}_4^-) = 4 \times 10^{-4}$; $(\text{MtSCH}_3) = 6.01 \times 10^{-3}$; $(\text{HClO}_4) = 0.4$; $t = 20^\circ\text{C}$.

leads to the conclusion that the reaction is first order with respect to chromate concentration. The reaction order on methionine was determined using several excess concentrations of methionine at constant acidity. The results at 25°C are presented in Table 1; each value is a mean from 3 – 5 individual runs. The constant value for $k_{\text{obs}}/(\text{MtSCH}_3)$ of 0.85 ± 0.03 litre. mol^{-1} . sec^{-1} showed a first-order dependence on methionine concentration as well. A plot of k_{obs} as a function of methionine gave a straight line which passed through the origin. The slope was 0.85 ± 0.02 litre. mol^{-1} . sec^{-1} .

Table 1

$(\text{HCrO}_4^-) = 4 \times 10^{-4}$; $(\text{HClO}_4) = 0.4$; $t = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$		
$10^3 \times (\text{MtSCH}_3)$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{ sec}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/(\text{MtSCH}_3)$
2.00	1.72 ± 0.06	0.860 ± 0.03
3.01	2.60 ± 0.05	0.863 ± 0.02
4.01	3.42 ± 0.08	0.865 ± 0.02
6.01	5.13 ± 0.1	0.853 ± 0.015
8.02	6.62 ± 0.1	0.835 ± 0.012
12.02	10.00 ± 0.18	0.830 ± 0.015
	mean:	0.85 ± 0.03

The dependence on acid concentration was studied at constant methionine concentration of 6.01×10^{-3} M at 25°C . The results are presented in Table 2. Data in Table 2 show again a first-order dependence on acid

concentration. Taking into account the above findings the overall rate law can be written as:

$$r = -\frac{d(\text{Cr(VI)})}{dt} = k(\text{MtSCH}_3)(\text{H}^+)(\text{Cr(VI)}) \quad (1)$$

with $k = 2.17 \pm 0.05 \text{ litre}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ at 25°C and $\mu = 0.4$. The specific rate was computed as a mean value between previous second order rate constants in Table 1 and 2 by dividing by acidity or methionine respectively.

Table 2

$$(\text{HCrO}_4^-) = 4 \times 10^{-4}; (\text{MtSCH}_3) = 6.01 \times 10^{-3}; \\ t = 25^\circ\text{C} \quad \mu = 0.4$$

(HClO ₄)	10 ³ k _{obs} sec ⁻¹	10 ³ k _{obs} /(H ⁺)
0.1	1.20 ± 0.05	1.20 ± 0.05
0.2	2.35 ± 0.06	1.17 ± 0.03
0.4	5.13 ± 0.1	1.28 ± 0.03
	mean	1.22 ± 0.07

The Temperature Effect on the reaction rate was studied in the range 20 – 40°C using the experimental conditions given in Table 3. Third-order rate constants were calculated from first-order rate constants k_{obs} divided by product $(\text{MtSCH}_3)(\text{H}^+)$. The mean values of 3 – 5 individual runs are collected in Table 3. From a representation $\log(k/T)$ as a function of $1/T$ the activation parameters $\Delta H^\ddagger = 7.0 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$ and $\Delta S^\ddagger = -34 \pm 8 \text{ e.u.}$ were obtained.

Table 3

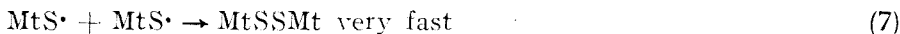
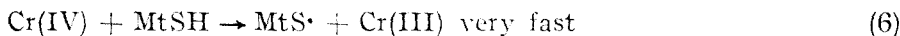
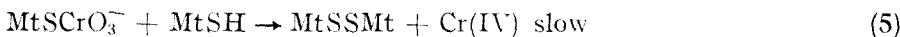
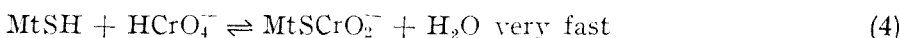
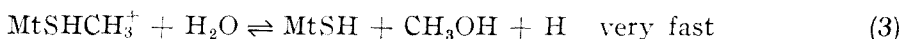
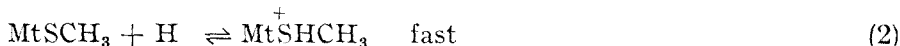
$$(\text{HCrO}_4^-) = 4 \times 10^{-4}; (\text{MtSCH}_3) = 6 \cdot 01 \times 10^{-3}; \\ (\text{HClO}_4) = 0.4$$

t°C	10 ³ k _{obs} sec ⁻¹	k1 ² · mol ⁻² · sec ⁻¹
20	4.46 ± 0.06	1.84 ± 0.025
25	5.13 ± 0.1	2.17 ± 0.04
30	6.51 ± 0.12	2.70 ± 0.05
40	10.20 ± 0.15	4.24 ± 0.06

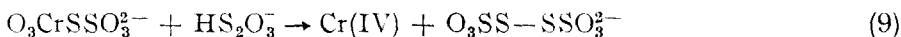
The Reaction Mechanism. The observations concerning the stoichiometry leads to the conclusion that neither amino- nor carboxyl-group are oxidized during the process. The ratio approaching the limiting value of 3 : 1 as chromate concentration was lowered is consistent with the attack at sulfur atom. On the other hand, the finding that the initial absorbance at 390 nm exceeds that for HCrO_4^- ion under the same concentration and acidity suggests the formation of a condensed species between chromate

and reducing agent similar to the other thiocompound -- chromate reactions. The fact that the reaction occurs measurably only at relative large acid concentration shows that the hydrolysis of thioether takes place. This step is fast compared to the redox process, as shown by the results we got when HClO_4 was added to methionine prior to the mixing, or being contained into the chromate solution, during the mixing.

The above observations, kinetic data, and the activation parameters are consistent with the following mechanism:



MtSCH_3 stands for methionine ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) and MtSH for neocysteine. The oxidation product is neocystine. The first order with respect to acidity results from the hydrolytical step. The two-equivalent oxidation process occurs through a nucleophilic attack of the reducing agent upon the condensed compound previously formed, yielding Cr(IV) and disulfide. The direct formation of Cr(IV) was demonstrated in the oxidation of secondary alcohols [6] and postulated in the arsenite [7] and phosphite [8] oxidations. The elementary steps similar to (5) were suggested in the oxidation of thiocompounds [1-4], iodide [9] and thiocyanide [10], with direct formation of a dimer of a radical e.g.



Activation enthalpies of the same order of magnitude and activation entropies negative and ranging between -17 and -30 have been found for these chromate oxidation reactions.

(Received February 19, 1975)

REFERENCES

1. I. Baldea and G. Niac, *Inorg. Chem.* **7**, 1232 (1968); idem, **9**, 110 (1970).
2. G. Niac, I. Baldea, S. Schön and E. Oniga, (to be published).
3. I. Baldea, R. Moldovan, R. Moş and G. Niac, *Proceeding of National Conference on General, Pure and Applied Physical Chemistry*, Bucharest 1972, (to be published).
4. I. Baldea, *Proceeding of National Conference on General, Pure, and Applied Physical Chemistry*, Bucharest 1974 (to be published).

5. R. G. Bacon, W. J. W. Hanne and D. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1966 C**, 1388, J. Hille and A. McAuley, *J. Chem. Soc.*, **1968 A**, 156.
6. F. H. Westheimer, *Chem. Rev.*, **45**, 419 (1949).
7. K. K. Sen Gupta and J. K. Chaklader, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1974**, 222.
8. G. P. Haight, M. Rose and J. Preer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4809 (1968).
9. K. E. Howlett and S. Sarsfield, *J. Chem. Soc.*, **1968 A**, 683.
10. K. A. Muirhead and G. P. Haight, *Inorg. Chem.*, **12**, 1116 (1973).

OXIDAREA METIONINEI CU CROMAT

(Rezumat)

S-au efectuat studii de viteză asupra oxidării metioninei cu cromat în mediu acid. S-a obținut o lege de viteză de ordinul trei

$$r = - \frac{d(\text{Cr(VI)})}{dt} = k(\text{MtSCH}_3)(\text{H}^+)^3(\text{Cr(VI)})$$

cu $k = 2,17 \pm 0,05 \text{ litru}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ la 25°C și forță ionică 0,4. Din influența temperaturii asupra vitezei s-au determinat parametri de activare $\Delta H^\ddagger = 7,0 \pm 2,0 \text{ kcal/mol}$ și $\Delta S^\ddagger = -34 \pm 8 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}$. Este propus și discutat un mecanism pentru procesul redox concordant cu stochiometria, legea cinetică și alte observații.

MODELAREA MATEMATICĂ A REGIUNII DE OPTIM, ÎN FUNȚIONAREA UNEI PILE DE COMBUSTIE, ÎN REGIM STAȚIONAR

Ș. AGACHI L. ONIGIU

Într-un articol anterior [1] am arătat principiul optimizării unui proces extremal, cum este acela din pila de combustie metanol/oxigen (aer); tot acolo am indicat modul în care se poate aproxima suprafața de răspuns, cu ajutorul unor hiperplane dispuse într-un sistem de patru coordonate ($x_1 = C_e$, $x_2 = Q_e$, $x_3 = t_0$, $x_4 = p_0$), atunci când punctul de funcționare se găsește relativ departe de optim. Înaintarea către optumul procesului se face conform unui algoritmi de gradient [1,2,3,4] care asigură drumul cel mai rapid către zona de extrem.

Pentru a putea înțelege cum urmează să se procedeze după ce suprafața de răspuns a fost aproximată într-un punct [1], vom da un exemplu de calcul:

Noul punct de experimentare, calculat cu algoritmul B o x-W i l s o n [4], era

$$\begin{aligned} U_{11} = C_e = 6N \quad (\text{constantă}) \quad U_{31} = t_0 \simeq 60^\circ\text{C} \\ U_{21} = Q_e \simeq 0,2 \text{ l/h} \quad U_{41} = p_0 \simeq 80 \text{ mmH}_2\text{O} \end{aligned}$$

Algoritmul ne asigură că în acest punct, performanțele pilei vor fi mai ridicate; nu este necesar să se apeleze imediat la un nou experiment factorial la două nivele, ci numai să se calculeze, conform modelului obținut [1] ($y = 18,31 + 1,86 x_2 + 12,52 x_3 - 6,58 x_4$), valoarea lui y în punctul de coordonate (U_{11} , U_{21} , U_{31} , U_{41}). Ținând seama că variabilele sînt centrate și normate, adică

$$x_i = \frac{U_i - U_{i0}}{\Delta_i} \quad (1)$$

și că

$$U_{10} = 6N, \Delta_1 = 1N; \quad U_{30} = 30^\circ\text{C}, \Delta_3 = 10^\circ\text{C}$$

$$U_{20} = 0,05 \text{ l/h}, \Delta_2 = 0,015 \text{ l/h}; \quad U_{40} = 125 \text{ mmH}_2\text{O}, \Delta_4 = 25 \text{ mm H}_2\text{O}$$

înlocuind în ecuația modelului se obține forma acestuia în variabilele curente din proces:

$$v = 7,45 + 124u_2 + 1,252u_3 - 0,263u_4 \quad (2)$$

care, în punctul de coordonate (U_{10} , U_{20} , U_{30} , U_{40}) capătă valoarea $v_0 = 18,335$, iar în punctul (U_{11} , U_{21} , U_{31} , U_{41}), valoarea $v_1 = 86,33$ (valoarea calculată a performanței a crescut).

Conform algoritmului de gradient [1, 3], păstrind modelul valabil, se găsesc valorile de experimentare îmbunătățite.

Se ajunge însă, la un moment dat, cînd dispersia de adecvanță a modelului devine foarte mare (hiperplanul nu mai aproximează bine regiunea de optim) și programul de calcul FACTO 2, utilizat pînă acum, cere trecerea la un model de ordin superior. În acest caz, trebuie să determinăm un model de forma

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + \\ + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + \\ + b_{34}x_3x_4 + b_{11}x_1 + b_{22}x_2 + b_{33}x_3 + b_{44}x_4 \quad (3)$$

Utilizînd tot un experiment activ, este necesar să trecem la mărirea numărului de măsurători [în orice caz, numărul de măsurători N trebuie să fie mai mare decît numărul de variabile m ($N > m$) la modelul liniar, sau, în cazul nostru, decît numărul de coeficienți ce trebuie aflați [7]]; matricea variabilelor de intrare nu va mai fi cea prezentată în tab. 2 din lucrarea citată [1], ci se va extinde prin adăugarea a $2m$ măsurători suplimentare și a cel puțin uneia în noul centru, de exemplu (u_{13} , u_{23} , u_{33} , u_{43}) al experimentului.

Există mai multe metode de a ajunge la o regresie de tip (3), dar nu vom discuta decît experimentul factorial rotabil, care are avantajul că dispersia de calcul a valorii modelului este egală în raport cu toate variabilele [6]. Matricea de programare a acestui experiment se formează așa cum am spus mai sus (tab. 1).

Tabel 1

		variabile					y
		1	2	m		
j (nr. măs.)							
Experiment factorial la două nivele (2.m)	1	-1	-1		-1	y_1	
	2	-1	-1		+1	y_2	
	.					.	
	.					.	
	$m_1 = 2m$	+1	+1	+1	y_{m_1}	
Măsurători suplimentare pe hipersferă (2.m)	$m_1 + 1$	$+\alpha$	0	0	y_{m_1+1}	
	$m_1 + 2$	$-\alpha$	0	0	y_{m_1+2}	
	.					.	
	.					.	
	$m_1 + 2m - 1$ $m_1 + 2m$	0	0	$+\alpha$ $-\alpha$	y_{m_1+2m}	
Măsurători în centrul experimentului (n_0)	$m_1 + 2m + 1$	0	0	0	y_{m_1+2m+1}	
	
	$N = m_1 + 2m + n_0$	0	0	0	y_N	

Se observă că mai apare o valoare a pragului de experimentare în afară de ± 1 și anume α , aleasă în așa fel încît toate punctele să se găsească pe o hipersferă; de exemplu: la două variabile ele se găsesc pe un cerc (fig. 1).

α , în acest caz, are valoare 1,414. Motivarea acestei dispunerii speciale se găsește în egalitatea dispersiilor pe toate direcțiile [6]. Pentru diferite numere de variabile, α și n_0 (numărul de măsurători în centru) capătă valori diferite (tab. 2).

Programul de calcul „Experiment factorial rotabil” efectuează în primul rînd calculul coeficienților b_0 , b_i , b_{ij} , și b_{ii} [3] rezultați în urma rezolvării ecuației matriciale

$$[B] = ([X]^T [X])^{-1} [X]^T [Y] \quad (4)$$

unde ordinul matricii $[X]^T$, impune numărul de coeficienți calculați; pentru $m = 4$ (cazul procesului studiat), matricea $[X]^T$ are forma indicată de fig. 2.

Ordinul ei este $s = 2m + C_m^2 + 1$, astfel încît ordinul vectorului $[B]$, va fi:

$$\text{ordinul } B = (s \times N) (N \times s) (s \times N)(N \times 1) = (s \times 1). \quad (5)$$

Tabel 2

Nr. de variabile m	2	3	4	5	6	7
α	1,414	1,682	2,000	2,378	2,828	3,333
n_0	5	6	7	10	11	21

În al doilea rînd programul testează ponderea coeficienților în model, conform testului Student [1,3,8], eliminînd coeficienții nesemnificativi, apoi testează adecvanța modelului, prin calculul dispersiei de adecvanță s_{ad}^2 , comparată [3], după criteriul Fisher cu dispersia de măsurare s_e^2 [1,3,9]. Organigrama programului (fig. 3), reflectă aceste etape*.

În cazul în care modelul nu corespunde, suprafața de răspuns trebuie aproximată printr-un polinom de gradul al treilea, obținut tot printr-un experiment la 3 nivele, asemănător. De obicei, însă, aproximarea se poate opri la polinoame de gradul al doilea.

* Programul poate fi consultat la Catedra de chimie fizică a Universității din Cluj-Napoca.

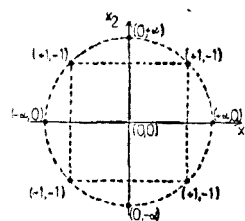


Fig. 1. Dispunerea măsurătorilor suplimentare ale experimentului pe o hipersferă.

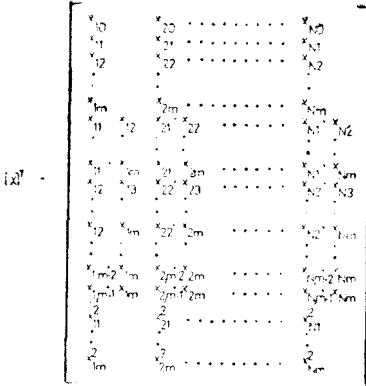


Fig. 2. Matricea transpusă a variabilelor de intrare; ordinul ei dă ordinul matricii coeficienților $s = 2^m + C_m + 1$.

Obținând coeficienții unui astfel de model, am exprimat matematic regiunea din jurul optimului (fig. 4).

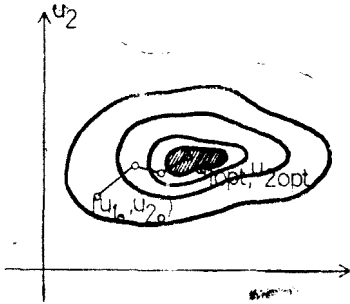


Fig. 4. Secțiuni prin suprafața de răspuns; partea hașurată este porțiunea aproximată prin model.

Pentru a găsi optimul, este necesar să se calculeze extremul expresiei de aproximare (polinomul de gradul doi):

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = 0 \quad (6)$$

Aceste ecuații reprezintă un sistem de liniar, rezolvabil simplu, prin metode de calcul foarte uzuale [10]. Se obține astfel, o serie de 4 parametri $(u_{1,opt}, u_{2,opt}, u_{3,opt}, u_{4,opt})$, pentru care performanța (în cazul nostru, puterea debitată de pilă) este maximă la o structură dată.

(Intrat în redacție la 15 februarie 1975)

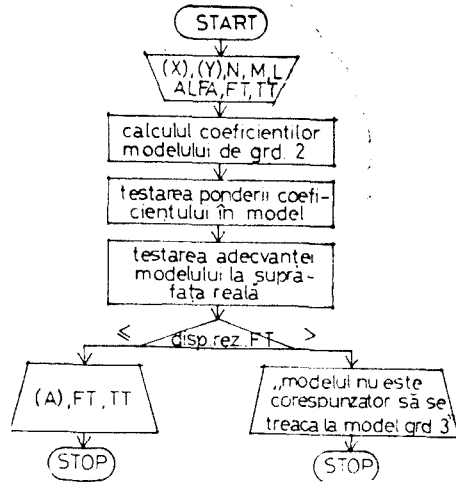


Fig. 3. Organigrama programului de calcul „Experiment factorial rotabil”.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, Ș. Agachi, Stud. Univ. Babeș—Bolyai. Chem. **19** (2), 76 (1974).
2. V. Ionescu, L. Lupaș, *Tehnici de calcul în teoria sistemelor*, vol. II, E. T., București, 1974, p. 166.
3. C. Penescu, G. Ionescu, M. Tertîșco, E. Ceangă, *Identificarea experimentală a proceselor automatizate*, E. T., București, 1971.
4. G. E. Box, K. B. Wilson, I. Roy. Stat. Soc., **B**, 1 (1951).
5. V. V. Nalimov, *Statisticeskie metodî opisania himiceskih i metalurghiceskih procesa*, Izd. Metallurg, Moskva, 1963, p. 7.
6. V. V. Nalimov, N. A. Černova, *Statisticeskie metodî planirovania ekstremalnih experimentov*, Izd. Nauka, Moskva, 1965.
7. E. Savas, *Conducerea cu calculatoare a proceselor industriale*, E. T., București, 1969, p. 92.
8. A. Glück, *Metode matematice în industria chimică*, E. T., București, 1971, p. 351.
9. V. Craiu, *Verificarea ipotezelor statistice*, E.D.P., București, 1973.
10. P. Dimo, *Programarea în FORTRAN*, E.D.P., București, 1971, p. 224.

MATHEMATICAL MODELLING OF THE OPTIMUM REGION OF A FUEL CELL STEADY-STATE WORKING

(S u m m a r y)

This paper is concerned with the mathematical modelling of the optimum region of a fuel-cell working by means of a rotatable factorial experiment. Besides the method, a computing program is described, and its flow-chart given. The paper is the sequel of a previous mathematical modelling applied to a methanol-oxygen fuel-cell working.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FENOMENELOR DE UMECTARE ÎN CÎMPURI GRAVITAȚIONALE VARIABLE (I)

L. ONIGIU, I. MITRACHE, V. A. TOPAN

Introducere. Studiul fenomenelor de umectare are o importanță deosebită în tehnologia electrozilor poroși din pilele de combustie, întrucît echilibrul hidrostatic, direct dependent de gradul de udare, este hotărîtor în stabilirea performanțelor pilei. Avînd în vedere faptul că pilele de combustie sînt printre principalele surse de putere ale vehiculelor spațiale, care funcționează în condiții diferite de gravitație, studiul udării în astfel de condiții se impune de la sine. De asemenea, modificarea comportamentului mai multor faze aflate în contact, atunci cînd variază intensitatea cîmpului gravitațional, poate crea dificultăți în stocarea combustibililor lichizi și a electrolitului care se vehiculează în pilă.

Vom caracteriza gradul de umectare cu ajutorul unghiului de contact cu vîrfurile într-un punct de echilibru trifazic, format între tangenta la suprafața liberă a lichidului și suprafața solidului, măsurat în lichid. Valoarea unghiului de contact depinde de valoarea energiilor interfaciale, definite pentru unitatea de suprafață în modul următor:

— w_{lv} , energia superficială corespunzătoare unității de arie din suprafața lichidului în contact cu vaporii săi; cu alte cuvinte, w_{lv} reprezintă lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare pentru a mări aria suprafeței lichidului cu o unitate, prin aducerea de molecule din regiunea de volum.

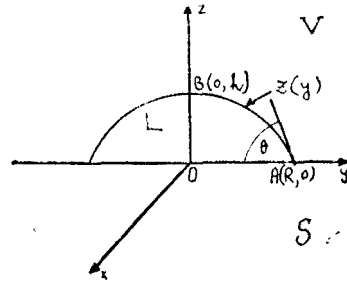
— w_{ls} , energia necesară pentru a mări interfața lichid-solid cu o unitate, pe scama moleculelor aduse din zona de volum a lichidului.

— w_{vs} , reprezintă aceeași energie definită pentru interfața vapor-solid. Aceasta se neglijează în cele ce urmează, întrucît forțele de interacțiune dintre moleculele din zona de volum a fazei gazoase și cele aflate la interfața vapor-solid sînt mult mai mici decît oricare altă forță de interacțiune ce acționează în sistemul considerat.

Expresia unghiului de contact în funcție de energiile interfaciale în cîmpuri gravitaționale variabile. Presupunem că un lichid este plasat pe o suprafață plană și netedă, perpendiculară pe direcția cîmpului gravitațional, considerat uniform. Să notăm intensitatea acestuia cu g . Dacă singura forță exterioară ce acționează asupra sistemului este cea gravitațională, lichidul va lua forma stabilă, în acord cu principiul energiei minime, conform căruia suma dintre energiile libere superficiale și energia de poziție în cîmp gravitațional față de solid, este minimă (fig. 1).

Cîmpul gravitațional este îndreptat în jos, după axa Oz . Deoarece cîmpul este uniform, forma stabilă este o suprafață de revoluție, obținută prin rotirea curbei $z = f(y)$ în jurul axei Oz . Punctele de intersecție cu axele Oy și Oz sînt respectiv $A(R, 0)$ și $B(0, h)$. Pînă la atingerea formei stabile extremitățile curbei sînt mobile, găsindu-se pe axele Oy și Oz (vezi fig. 1).

Fig. 1. Echilibrul trifazic solid-lichid-vapori.



Aria interfeței lichid-vapori este :

$$S_{lv} = 2\pi \int_0^R y \sqrt{1 + z'^2} dy \quad (1)$$

Aria interfeței lichid-solid este :

$$S_{ls} = 2\pi \int_0^R y dy \quad (2)$$

În această situație, energia liberă superficială totală este :

$$F_s = 2\pi w_{l,v} \int_0^R y \sqrt{1 + z'^2} dy + 2\pi w_{ls} \int_0^R y dy \quad (3)$$

Energia de poziție în câmp gravitațional față de solid, luând ca nivel de referință suprafața de contact a acestuia cu lichidul, este :

$$F_p = -\pi g (d_l - d_v) \int_0^R y^2 z z' dy \quad (4)$$

unde d_l și d_v sînt, respectiv, densitățile lichidului și vaporilor săi. Suma dintre energia liberă superficială și energia de poziție este :

$$F_t = \int_0^R [2\pi w_{l,v} y \sqrt{1 + z'^2} + 2\pi w_{ls} y - \pi g (d_l - d_v) y^2 z z'] dy \quad (5)$$

Condiția de echilibru este ca F_t să fie minim.

Volumul lichidului este :

$$V = \int_0^R -\pi y^2 z' dy = \text{constant} \quad (6)$$

Se observă că este vorba de o problemă variaţională izoperimetrică cu limite mobile [1].

Formînd funcţia :

$$E = 2\pi w_{lv} y \sqrt{1 + z'^2} + 2\pi w_{ls} y - \pi g (d_l - d_v) y^2 z z' - \pi \lambda y^2 z' \quad (7)$$

unde λ este o constantă, ecuaţia lui Euler pentru funcţia E este :

$$\frac{d}{dy} \left[2\pi w_{lv} \frac{z'}{\sqrt{1 + z'^2}} y - \pi g (d_l - d_v) z y^2 - \pi \lambda y^2 \right] = - \pi g (d_l - d_v) y^2 z' \quad (8)$$

Condiţia de transversalitate pentru limita superioară mobilă ($y=R$) este :

$$\begin{aligned} & [2\pi w_{lv} y \sqrt{1 + z'^2} + 2\pi w_{ls} y - \pi g (d_l - d_v) y^2 z z' - \pi \lambda y^2 z' - \\ & - 2\pi w_{lv} \frac{z'^2}{\sqrt{1 + z'^2}} y + \pi g (d_l - d_v) y^2 z z' + \pi \lambda y^2 z']_{y=R} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Se observă că termenii care îl conţin pe g se reduc, iar ecuaţia (9) devine :

$$w_{lv} R \sqrt{1 + z'_{y=R}{}^2} + w_{ls} R - w_{lv} \frac{z'_{y=R}{}^2}{\sqrt{1 + z'_{y=R}{}^2}} R = 0 \quad (10)$$

Din ecuaţia (10) rezultă :

$$z'_{y=R} = \frac{\pm \sqrt{w_{lv}^2 - w_{ls}^2}}{w_{ls}} \quad (11)$$

Semnul minus se referă la $\theta < \frac{\pi}{2}$, iar plus la $\theta > \frac{\pi}{2}$, unde θ este unghiul de contact.

Din fig. 1 rezultă :

$$z'_{y=R} = \text{tg} (\pi - \theta) = - \text{tg} \theta \quad (12)$$

Din relaţiile (12) şi (11) rezultă :

$$\cos \theta = \frac{\pm w_{ls}}{w_{lv}} \quad (13)$$

respectiv,

$$\theta = \arccos \left(\pm \frac{w_{ls}}{w_{lv}} \right) \quad (14)$$

În ecuaţia (14) semnul plus se referă la $\theta < \frac{\pi}{2}$, iar semnul minus la $\theta > \frac{\pi}{2}$.
Din ecuaţia (14) se desprinde o concluzie deosebit de importantă şi anume

că unghiul de contact nu depinde de intensitatea câmpului gravitațional, ci numai de energiile libere superficiale.

Ea poate avea consecințe interesante pentru funcționarea pilelor de combustie în navele spațiale.

B I B L I O G R A F I E

1. M. A. Lavrentiev, I. A. Liusternik, *Curs de calcul variațional*, Ed. Tehnică, București, 1955.
2. M. J. Forray, *Calculul variațional în știință și tehnică*, Ed. Tehnică, București, 1975.
3. R. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1655, (1959).

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF WEPING PHENOMENA IN VARIABLE GRAVITATIONAL FIELDS (I)

(S u m m a r y)

The influences of the gravitational field on weping phenomena are discussed. It was shown that the value of contact angle, characterizing the degree of weping is not depending on the intensity of gravitational field.



I.P. Cluj -- Municipiul Cluj-Napoca -- com. 375/1975

În cel de al XX-lea an de apariție (1975) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* cuprinde fasciculele:

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

На XX году издания (1975) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит следующими выпусками :

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

Dans leur XX-e année de publication (1975) les *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* comportent les fascicules suivants:

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

43 870

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

Lei 10