

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1977

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

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

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

2

 Redacția : 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 34 50

SUMAR – CONTENTS – SOMMAIRE

GH. MARCU, T. BUDIU, R. VĂȚULESCU, Complecși ai Cu(II) cu sulfametinul și neoxazolul ● Complexes of Cu(II) with sulfametin and neoxazol	3
L. ONICIU, E. CSEGEZI, A. HORVÁTH, C. CSEGEZI, Inhibitori de coroziune pentru oțel în soluții de acid clorhidric (I). Eficiența inhibitoare ● Inhibitors for steel in HCl solutions (I). Inhibiting efficiency	9
L. ONICIU, E. CSEGEZI, A. HORVÁTH, C. CSEGEZI, Inhibitori de coroziune pentru oțel în soluții de acid clorhidric (II). Studiul mecanismului de adsorbție la interfața metal/HCl _{aq} ● Inhibitors for steel in HCl solutions (II). Study of the adsorption	14
GH. MARCU, M. RUSU, V. LITEANU, Studial schimbului izotopic al wolframului și fosforului între heteropolwolframații K ₁₀ [U(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]. 22H ₂ O, respectiv K ₁₀ [U(P ₂ W ₁₇ O ₆₁) ₂]. 32H ₂ O și Na ₂ ⁸⁶ WO ₄ , respectiv Na ₂ H ³² PO ₄ ● The isotopic exchange study of the tungsten and the phosphorus between the heteropolytungstates K ₁₀ [U(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]. 22H ₂ O, K ₁₀ [U(P ₂ W ₁₇ O ₆₁) ₂]. 32H ₂ O respectively and Na ₂ ⁸⁶ WO ₄ , Na ₂ H ³² PO ₄ respectively	19
GH. MARCU, M. RUSU, E. PERȚE, Studiul termic al 2-fosfo-11-wolframo-uranatului(IV) de amoniu ● The thermal study of the ammonium-2-phospho-11-tungsto-uranate(IV)	24
L. GHIZDAVU, GH. MARCU, E. PERȚE, Studiul în faza solidă a decawolframodiniobiosilicatului de potasiu ● L'étude en état solide du decatungstodiniobiosilicate de potassium	30
E. HOPÂRTEAN, F. KORMOS, Ion-selective membrane-electrodes for organic analysis (II) Liquid membrane-electrode for novocaine ● Electrozi-membrane ion-selectivi pentru analiza organică (II). Electrode-membrană lichid pentru novocaină	35
S. GOCAN, C. KONNERT, Separarea unor fenoli polihidroxilici pe strat de silicagel impregnat cu poliamidă ● Separation of some Polyhydroxilic Phenols on Polyanyde Impregnated Silica Gel	39
S. GOCAN, R. ONCU NANDREA, E. URȘU, Separarea unor substanțe cu acțiune antipiretică prin cromatografia pe strat subțire de alumina – R ● Separation of some Antipyretic Drugs by Thin Layer Chromatography on Alumina – R	42
S. MAGER, I. HOPÂRTEAN, R. ȚĂRANU, F. PAIU, The gas chromatographic determination of some by-products in the catalytic oxidation of toluene ● Dozarea gaz-cromatografică a unor produși secundari de oxidare catalitică a toluenului	45
GH. MARCU, I. HAIDUC, M. CURTUI, Solvent extraction of uranium (VI) with dialkylphosphorodithioic acids (VII). The synergistic effect of n-butanol in the extraction with benzene ● Extracția uraniului(VI) cu acizi dialchilfosforoditiocii (VII). Efectul sinergetic al butanolului-n în extracția cu benzen	49

C. STANISAV, A. PĂTRUȚ, V. V. POP, Cinetica și mecanismul reacției de substituție dintre ionul tris (etilendiamin) crom (III) și anionul polifosfat în soluții apoase ● Kinetics and mechanism of the substitution reaction between tris (ethylenediamine) chromium (III) ion and the polyphosphate anion in aqueous solutions	55
F. KARCZYNSKI, H. LAPKOWSKA, H. RATAJCZYK, K. KLINERT, Complex compounds of amino acids and peptides with metal cations (XXII) Complexes of amino acid amides with Cu (II) ● Combinații complexe ale aminoacizilor și peptidelor cu cationi metalici (XXII) Complecșii amidelor aminoacizilor cu Cu (II)	60
GH. MARCU, L. GHIZDAVU, AL. ȘUTEU, Studiul stabilității acidului decawolframodiniobosilicic în soluție apoasă ● L'étude de la stabilité en solution aqueuse de l'acide decatungstodiniobosilicique	65
GH. MARCU, M. RUSU, L. OCHEȘEL, Studiul formării heteropolianionului bis-silico-11-wolframouranatului (IV) ● A study of the bis-silico-11-tungstouranate (IV) formation	68
V. FĂRCĂȘAN, I. CRISTEA, S. FLOREA, Dibenzofurans (II) Schiff's Bases from 3-Aminodibenzofuran ● Dibenzofurani (II). Baze Schiff de la 3-aminodibenzofuran	72

Recenzii — Books — Livres parus

K. Burger, <i>Organic reagents in metal analysis</i> , (F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI)	75
C. Luca, <i>pH-ul și aplicațiile lui</i> , (E. HOPÎRTEAN)	75
<i>Thermal analysis</i> . (L. KÉKEDY)	76

Cronică — Chronicle — Chronique

Participări la manifestări științifice în țară	76
Participări la manifestări științifice în străinătate	77
Vizite din străinătate	77
Publicări de tratate și cărți	77
Publicări de cursuri universitare	77
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate	78
Susțineri de teze de doctorat	80

COMPLECȘI AI Cu (II) CU SULFAMETINUL ȘI NEOXAZOLUL

GH. MARCU, T. BUDIU și RODICA VĂȚULESCU

Se cunoaște din literatura de specialitate că unii cercetători [1,2] au încercat să utilizeze o serie de complecși anorganici în tratamentul diferitelor boli virotice, printre care și unele forme de cancer [1].

În acest context noi am inițiat prepararea și studierea unor complecși metal-sulfamide, care ar putea acționa pe două căi asupra virusurilor: odată prin legarea (blocarea) virusului la ionul metalic și a doua cale prin intermediul ligan-dului inițial, eliberat, care el însuși are activitate antivirală.

În literatura de specialitate sînt cunoscuți și studiați o serie de complecși ai sulfamidelor cu cupru [3, 4, 6-9], aluminiul [5], [18, 10], bismutul [20, 19], și magneziul [21].

În această ordine de idei noi am studiat complecși ai Cu(II) cu sulfametinel și neoxazolul ** care vor fi prezentați în cele ce urmează.

Partea experimentală. Pentru prepararea complexului Cu-sulfametinel s-a plecat de la 20 g sulfametinel (2 sulfanil-amido-5-metoxipirimidina), suspendate în 500 ml apă caldă, la care se adaugă treptat hidroxid de amoniu pînă la solvire completă (pH \approx 8,5). În continuare se adaugă, deodată, 50 ml soluție apoasă azotat de cupru 20%, obținindu-se imediat un produs brun, care trece repede în violet (pH-ul final 7,5). Se încălzește apoi sistemul de reacție fierbîndu-se o jumătate de oră. Se lasă peste noapte în repaus, iar a doua zi se filtrează, se spală cu apă și alcool (pentru a îndepărta sulfamida nereacționată) și se usucă la 100°C. Produsul obținut se notează ca fracțiunea I. La soluția rămasă se coboară pH-ul pînă la 5-5,5 cu acid clorhidric diluat și se încălzește din nou sub agitare continuă, obținindu-se același produs brun-violet, ce se filtrează la cald (fracțiunea II). Analizate, cele două fracțiuni dau același raport de combinare a elementelor. Din cele de mai sus rezultă că domeniul de formare al complexului cupru-sulfametinel este cuprins între pH=5-7,5.

Sinteza complexului cupru-neoxazol s-a efectuat în același mod, condițiile de pH și temperatură fiind aceleași. Rezultatele analizelor elementare pentru acești complecși sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1.

Elementul	Cu	C	H	S	N
Calculat %	10,47	43,52	4,45	10,55	18,46
Găsit %	10,85	40,00	4,65	10,16	18,32
Complexul Cu-(Sulfametinel) ₂					
Calculat %	10,8	44,93	5,78	10,8	14,29
Găsit %	10,53	44,60	5,64	10,15	14,43
Complexul Cu-(Neoxazol) ₂					

În urma analizelor efectuate, s-a găsit că raportul de combinare al componenților este de un cupru (II) la doi moli sulfamidă (sulfametinel, respectiv neoxazol).

Referitor la cei doi complecși de mai sus s-au efectuat studii privind solubilitatea lor, apoi studii termogravimetrice, spectre I. R. și magnetism.

* Sulfametinel = 2-sulfanil-amido-5-metoxipirimidină

** Neoxazol = 3,4 dimethyl-5-sulfanylamidoisoxazolium.

Complexul cupru-(sulfametin)₂ se prezintă ca o substanță solidă de culoare brun-vioacee intensă. Este insolubil în apă, atât la rece cât și la cald, insolubil în alcool etilic și eter etilic la rece, puțin solubil în alcool etilic la cald și ușor solubil în acetonă. Față de soluții diluate de acizi minerali și baze este stabil, fiind insolubil în acid clorhidric 0,1 M și hidroxid de sodiu 0,1 M la rece, dar puțin solubil în aceștia din urmă la cald.

Complexul cupru-(neoxazol)₂ este un compus solid, galben murdar, insolubil la rece și la cald în apă, alcool etilic acetonă și eter etilic. Este insolubil în acid clorhidric 0,1 M la rece, solubil la cald, este solubil în hidroxid de sodiu 0,1 M la rece, iar la cald este solubil cu descompunere în timp.

În urma studiilor termogravimetrice efectuate asupra compusului cupru-(sulfametin)₂ (tabelul 2) se poate observa că: între 0–90°C are loc pierderea apei cu un efect endoterm slab. Până la 210°C este domeniul de stabilitate al compusului anhidru. Între 240°C și 700°C are loc descompunerea com-

Tabel 2

Domeniul de temperatură °C	TG			DTA		Obs. Fenomene
	Temp. (°C)	Calc. %	Obț. %	Temp. °C		
				endo	exo	
100	90°	1,48	1,56	Slab	—	Cu-(Sulfametin) ₂ x 1/2H ₂ O → 1/2H ₂ O + Cu-(Sulfametin) ₂
300	210°			Slab		Domeniu de stabilitate a compusului anhidru
700	240—700	86,70	86,25	420 Slab 550 Slab	520° Puternic	Formare și pierdere : NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, SO ₂ , NO sau NO ₂
700 Reziduu		13,3	13,75			Constant, reziduu analizat de CuO

plexului cu formarea și pierderea amoniacului, bioxidului de carbon, bioxidului de sulf, apei și oxizilor de azot. În acest domeniu avem un efect slab endoterm în jur de 420°C, unde se presupune că are loc pierderea amoniacului; între 420–550°C avem un efect exoterm puternic, aci fiind de așteptat să se formeze bioxidul de carbon, bioxidul de sulf și oxizii de azot. Între 550° și 700°C are loc formarea oxidului de cupru. Pierderea totală în greutate a părții organice obținută din analiza termogravimetrică este de 86,25% față de 86,7% pierdere calculată, pentru raportul de combinare 1CuII : 2 sulfametin.

Pentru complexul cupru-(neoxazol)₂ datele analizei termogravimetrice sînt sumarizate în tabelul 3.

Tabel 3

Domeniul de temperatură °C	TG			DTA		Obs. Fenomene
	Temp. °C	Calc. %	Obț. %	Temp. °C		
				endo	exo	
100	80°	15,26	15,3	Mediu (80°)		Cu (Neoxazol) ₂ x 5H ₂ O → Cu (Neoxazol) ₂ + 5H ₂ O
200	160					Domeniu de stabilitate a compusului anhidru
700	170—700	71,22	71,10	220—400 Slab 490—700 Slab	Mediu (210) Puternic (430;460)	Formare și pierdere de NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, SO ₂ , NO sau NO ₂
700 reziduu		13,52	13,65			Constant reziduu analizat : CuO

Comparind tabelele 2 și 3 se observă că cei doi complecși ai cuprului se comportă *asemănător* față de temperatură, efectele termice înregistrate fiind de aceeași natură și datorate aceluiași cauze, domeniile de temperatură caracteristice înregistrând doar mici diferențe, normale de altfel, fiind vorba de doi complecși diferiți.

Analizele termogravimetrice efectuate, pe lângă precizarea comportării substanțelor noastre față de temperatură, ne confirmă datele analizei chimice, demonstrând încă o dată că raportul de combinare al cuprului cu sulfamida este de 1:2 în fiecare din cei doi complecși.

Spectrele I. R. ale celor doi compuși, precum și a sulfamidelor pure, au fost efectuate în pastila de bromură de potasiu. Intenția de a înregistra și spectrele I. R. ale complecșilor cupru (sulfametin)₂ și cupru (neoxazol)₂ în soluție, pentru o mai bună rezolvare a lor, nu s-a putut realiza datorită faptului că acești compuși nu sînt solubili în solvenții potriviți pentru efectuarea spectrelor I. R. în soluție.

Toate sulfamidele au benzi de vibrație puternice la frecvențe în apropiere de 1160 și 1350 cm⁻¹, care fără îndoială se datoresc vibrației simetrice și antisimetrice [22, 23] ale celor două legături S-O din gruparea -SO₂-. De asemenea, sulfamidele mai au benzi de vibrație la 3395 și 3450 cm⁻¹, [23] atribuite grupării -NH₂ (aminice) și la 3250 cm⁻¹, atribuite vibrației grupării -NH-amidice.

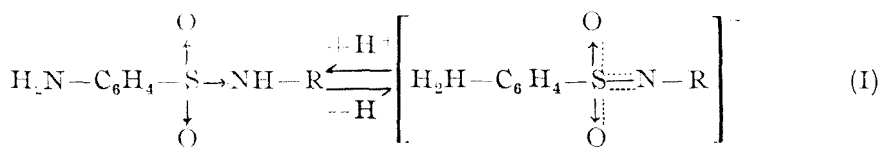
Studiul comparativ al spectrelor IR ale complecșilor cupru-(sulfametin)₂, cupru-(neoxazol)₂ și ale sulfamidelor pure este trecut în tabelul 4.

Tabel 4

	νSO ₂ (cm ⁻¹)		νNH ₂ (cm ⁻¹)		νNH (cm ⁻¹)
	Sim.	Asim.	Sim.	Asim.	
Sulfametin	1160	1330	3375	3470	3230
Cu-(Sulfametin) ₂	1130	1290	3375	3470	dispare
Neoxazol	1180	1350	3385	3490	3320
Cu (Neoxazol) ₂	1140	1310	3380	3470	dispare

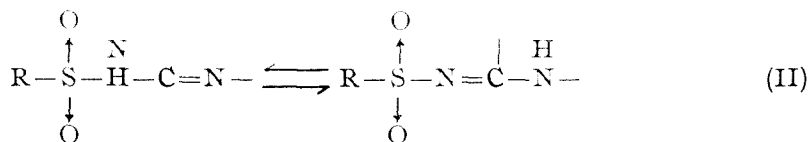
Comparind vibrațiile principale ale sulfametinului și cupru-(sulfametinului)₂ pe de o parte, și ale neoxazolului și cupru-(neoxazolului)₂ pe de altă parte, se observă, în primul rînd, dispariția benzilor de la 3230 cm⁻¹ și respectiv 3320 cm⁻¹, deci a benzilor -NH-ului amidic și în al doilea rînd deplasarea spre lungimi de undă mai mari a benzilor -SO₂-.

Încercînd să lămurim modul de legare al cuprului cu sulfametinul și neoxazolul și schimbările observate în spectrele IR, am plecat de la faptul cunoscut că sulfamidele au caracter slab acid, deci se pot găsi în soluții neutre sau slab bazice (condiții în care au loc sintezele noastre) în următorul echilibru:



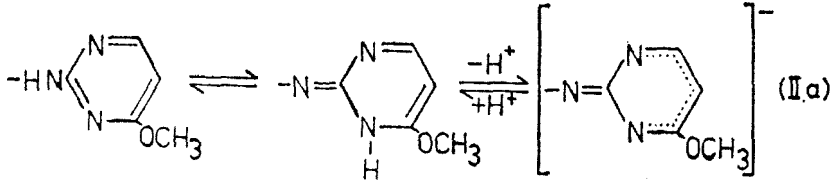
deci forma în care reacționează sulfamidele studiate în condițiile noastre de sinteză este cea anionică.

În același timp este cunoscută în chimia organică tautomeria de felul celei prezentate mai jos:

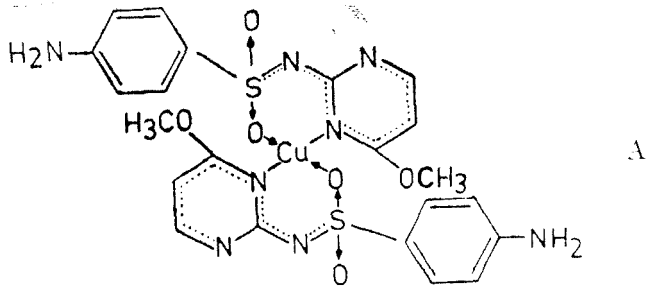
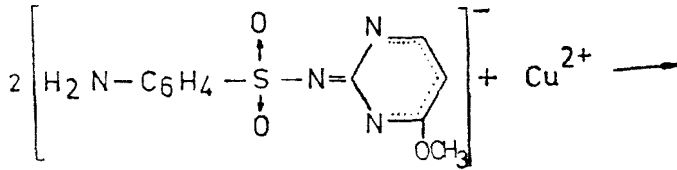


tautomerie care se aplică și în cazul sulfamidelor.

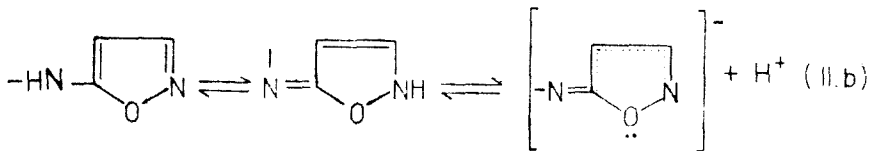
Pentru sulfametin, această tautomerie generală se particularizează astfel:



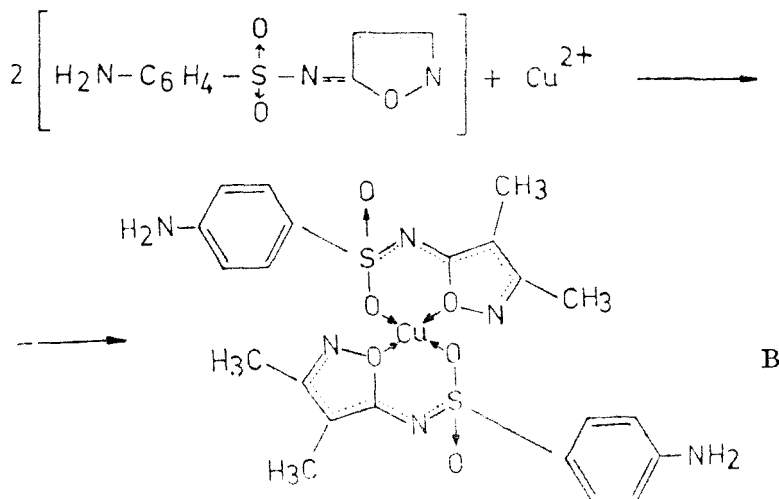
Atunci, reacția de formare a complexului cupru-(sulfametin)₂ este următoarea:



În cazul neoxazolului, tautomeria generală II se aplică astfel:



Având în vedere posibilitatea existenței formei IIB în condițiile noastre de sinteză, neoxazolul reacționează ca anion, iar ecuația reacției de formare a complexului cu cupru este următoarea :



În sprijinul formulărilor A și B pentru cei doi complecși pledează în primul rând dispariția vibrației $-\text{NH}-$ amidic din spectrul IR al fiecărui compus, datorită legării sulfamidei în forma anionică la ionul de cupru și afectarea benzilor de vibrație ale grupărilor $-\text{SO}_2-$, în fiecare caz, datorită participării directe a unuia din oxigenii acestei grupări la formarea legăturii cu metalul.

Măsurătorile magnetice efectuate pe cei doi compuși, folosind metode Gouy, ne dau în cazul complexului cupru-(sulfametin)₂ valoarea $\mu = 1,9$ MB, iar pentru complexul cupru-(neoxazol)₂ valoarea $\mu = 1,91$ MB, date ce sînt în concordanță cu măsurători de aceeași natură făcute pe o serie de compuși de cupru în care ionul de cupru se află într-o înconjurare tetraedrică [24, 25].

S-au efectuat, de asemenea, încercări de formulare spațială a complecșilor studiați folosind modelele Dreiding. Uzînd de aceste modele, s-a observat că ionul de cupru nu poate fi conceput în acești complecși decît într-o înconjurare tetraedrică, altă configurație neputînd fi posibilă datorită impedimentelor sterice.

În complexul cupru-(sulfametin)₂ ionul de cupru este dispus într-un tetraedru format din doi atomi de azot pirimidinic de la două molecule de sulfametin și doi atomi de oxigen de la două grupări $-\text{SO}_2-$. În această înconjurare ionul de cupru este legat covalent cu fiecare din cei doi atomi de azot pirimidinic și coordinativ cu cei doi atomi de oxigen aparținînd grupărilor $-\text{SO}_2-$. Participarea directă a nucleului pirimidinic la legarea moleculei de sulfametin cu ionul de cupru, justificată de forma tautomeră IIA, discutată mai sus, îl recomandă o dată în plus ca un nucleu heteroatomic bun formator de complecși.

În complexul cupru-(neoxazol)₂ ionul de cupru se leagă covalent prin doi atomi de oxigen provenind de la grupările izoxazolice din două molecule de neoxa-

zol și coordinativ cu doi atomi de oxigen din grupările— SO_2^- . Deși pare curioasă tendința mai mare a oxigenului decât a azotului din ciclul izoxazolic de a se lega cu ionul metalic, se observă, folosindu-ne de aceleași modele spațiale, că atomul de azot din ciclul izoxazolic nu poate participa la formarea de legături cu ionul de cupru datorită impedimentelor de ordin steric.

În ambii complecși cupru-(sulfamidă)₂ discutați aici ionul de cupru participă la formarea a două cicluri hexaatomice stabile, explicând în acest mod proprietățile fizice și chimice ale cupru-(sulfametin)₂-ului și cupru-(neoxazol)₂-ului (ca inerție chimică, stabilitate față de soluții slab acide și slab bazice).

(Intrată în redacție la 11 aprilie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Kirschner, Yung-Kang Wei, D. Francis și J. G. Bergman. *J. Medicin. Pharmaceut. Chemistry*, **9**, 369 (1966).
2. G. Felsenjeld, M. P. Printz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5681 (1957).
3. R. Doliqne, P. Mas, *Trans. Soc. Pharm. Montpellier*, **12**, 75 (1952).
4. J. Erdos, M. Angel, F. Morales, *Anales scuela nacl. cienc. biol. (Mex.)*, **7**, 75 (1953).
5. J. K. Dale, M. E. Bennett, *U. S.* **2.752**: 335, Jun. 26 (1956), *Chem Abstr.* **50**, 15029 f (1956).
6. T. I. Shakh, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **22**, 336 (1956).
7. K. W. Lee, Yakahak Hoeji, **7** (1) 13 (1963); *Chem. Abstr.*, **62**, 10297 a (1965).
8. L. W. Kyn, Yakahak Hoeji, **13** (2-3) 97 (1969); *Chem. Abstr.*, **73**, 80479h (1970).
9. A. Gonzales, L. F. Bojalil, *Rev. salubudad enforme dad Mex.*, **11**, 79 (1950); *Chem. Abstr.*, **46**, 1614 f (1962).
10. M. Macarovici, C. Gh. Macarovici, *Studii și Cercetări Științifice, seria I, Mat. Fiz. Chim.*, **1-2**, 115 (1955).
11. I. L. Fusu, V. N. Shafranski, *Izvest. Akad. Nauk, Mold. SSSR, Ser. Biol. Khim. Nauk*, **2**, 68 (1974).
12. V. N. Shafranski, *Zhur. Neorg. Khim.*, **10** (6), 1355 (1965).
13. V. N. Shafranski, I. L. Fusu, *Zhur. Obschei Khim.*, **43** (6), 1402 (1973).
14. V. A. Staradub, M. S. Novakovski, *Zhur. Neorg. Khim.*, **10** (2), 426 (1973).
15. V. N. Shafranski, I. L. Fusu, *Zhur. Obschei Khim.*, **41** (12), 2728 (1971).
16. V. N. Shafranski, I. L. Fusu, *Zhur. Neorg. Khim.*, **17**(5), 1394 (1972).
17. I. L. Fusu, V. N. Shafranski, *Zhur. Obschei Khim.*, **42** (5), 1961 (1972).
18. J. Erdos, M. Bermez, *Ciencia (mex)* **12**, 144 (1952); *Chem. Abstr.*, **47** 5838b (1953).
19. E. Adami, E. C. Di Feo, *Brit.* **946.884** (Cl. Co7c), Ian. 15, 1964.
20. L. Covalca și col., *Ric. Sci. Rend., Ser. A2*, 372 (1962).
21. Ciba Ltd. *Brit.* **858.133** Appl. Dec. 6, 1957.
22. L. J. Bellamy, *The infrared Spectra of Organic Sulfur Compounds*, Pergamon Press, London, 1961, p. 47.
23. N. Baxter, J. Cymerman-Craig și J. B. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 669.
24. M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Procesus*, I., Wiley, London, New York, Sidney, Toronto, 1974 p. 48.
25. R. L. Carlin, *Transition Metal Chemistry*, Ed. M. Dekker, London, 1969, vol 5, 130.

COMPLEXES OF Cu(II) WITH SULFAMETIN AND NEOXAZOL

(Summary)

The paper reports about the synthesis of the Cu(II) (sulfametin)₂ and Cu(II) (neoxazol)₂ complexes and about their investigation by means of chemical analysis, thermogravimetric analysis, magnetic measurements and I. R. spectra.

The physico-chemical properties of the complexes are described, the chemical formulation is established, and the structure is discussed.

The purpose of this paper is to obtain special inorganic compounds with antiviral properties.

INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU OȚEL ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC (I)

Eficiența inhibitoare

L. ONICIU, ESZTER CSEGEZI*, A. HORVATH* și C. CSEGEZI**

1. Introducere. Soluțiile acizilor minerali sînt des utilizate în industrie la operațiile de curățire chimică, decapare a metalelor și în extracția petrolului și a gazelor. În prezent cei mai folosiți sînt acidul sulfuric și acidul clorhidric. Din punct de vedere corosiv ionul SO_4^{2-} prezintă mai puține probleme decît ionul Cl^- , care este deosebit de periculos pentru oțelurile austenitice, deoarece provoacă coroziunea transcristalină a acestora [1].

Cu toate că actualmente întrebuintarea acidului sulfuric este predominantă, folosirea acidului clorhidric este din ce în ce mai largă, datorită scurtării timpului de curățire și grație obținerii unei suprafețe mai lucioase. Pe lîngă aceasta, costul total de regenerare al piesei metalice cu HCl este mai mic decît cu acid sulfuric [2].

În majoritatea cazurilor, inhibitorii adăugați soluțiilor de decapare sînt compuși organici, alifatici sau arilici care conțin una sau mai multe grupe polare cu atom de sulf bivalent, oxigen, azot sau seleniu [3–5]. Dintre inhibitorii anti-clorhidrici în primul rînd se amintesc aminele, iminele, alcaolizii, bazele cu azot, aldehidele, tiocarbamida și derivații ei, dibenzil sulfoxidul ș. a. [6–9]. Un inhibitor din clasa aminelor foarte mult întrebuintat este urotropina [10]. Dintre substanțele anorganice merită să fie amintite combinațiile de stibiu, bismut și arsen, care manifestă o acțiune puternic specifică.

Lucrarea de față prezintă date referitoare la acțiunea inhibitoare a două substanțe, B și BHCl, obținute din substanțe indigene foarte ieftine și ușor accesibile. Efectul protector s-a comparat cu acțiunea inhibitorului Armohib (A 28) și cea a urotropinei (U).

2. Partea experimentală. Compoziția oțelului OLT 35 luat în studiu, a fost următoarea: C: 0,09–0,16, Si: 0,35, Mn: 0,40 și S: 0,45%. Pentru determinarea potențialului de electrod și trasarea curbelor de polarizare probele s-au lustruit electrolic și s-au degresat cu eter de petrol; măsurătorile s-au efectuat în celule cilindrice de 100 ml folosind electrozii cu suprafață de 10 cm², la temperatura camerei (20 ± 0,1 °C). Toate rezultatele indicate mai jos reprezintă media a trei determinări.

Potențialul de electrod s-a exprimat față de electrod de calomel saturat (ECS), folosind o capilară Luggin.

Curbele de polarizare s-au înregistrat galvanostatic, în soluții aflate în repaus.

Densitățile de curent de schimb de coroziune s-au calculat prin intersectarea zonelor rectilinii ale curbelor de polarizare anodică și catodică.

Eficiența de inhibare s-a calculat cu formula :

$$I \% = \frac{i_0 - i_{0,i}}{i_0} \cdot 100 \quad (1)$$

* Inst. Pedagogic de 3 ani, Tg. Mureș.

** Fabrica de zahăr Tg. Mureș.

în care i_0 și $i_{0,i}$ reprezintă densitățile de curent de schimb de coroziune în soluția acidă inhibitoare și în prezența inhibitorului, iar gradul de acoperire cu inhibitor θ s-a calculat cu ajutorul relației :

$$\theta = 1 - \frac{i_{0,i}}{i_0} \quad (2)$$

3. Rezultate și discuții. 3.1. *Variația potențialului de electrod cu concentrația de HCl.* Variația potențialelor de coroziune măsurate după 120 minute de la introducerea probelor în soluțiile studiate sînt trecute în tabelul 1. Adaosul de substanțe inhibitoare atrage după sine creșterea polarizării anodice, ceea ce este o dovadă a efectului protector exercitat de acestea.

Tabel 1

Potențiale staționare de corozivitate (mV/EHN) ale oțelului OLT 35 în soluții apoase de HCl

Sistemul studiat Conc. HCl (%)	HCl	HCl + 1% U	HCl + 0,15% A 28	HCl + 0,15% B	HCl + 0,15% BHCl
	3	-410	-353	-312	-289
5	-413	-363	-315	-310	-314
10	-419	-377	-326	-338	-346
15	-422	-381	-343	-348	-354
18	-426	-388	-356	-365	-369
20	-435	-405	-382	-378	-381

U: urotropină; A 8: armohib 8; B și BHCl, inhibitorii originali.

3.2. *Pante Tafel și densități de curent de schimb de coroziune.* Din curbele de polarizare $i-\varphi$ s-au determinat pantele Tafel (tabelul 2) și densitățile de curent de schimb de coroziune (tabelul 3).

Tabel 2

Pantele Tafel, anodice (b_a) și catodice (b_c) la coroziunea oțelului OLT 35 în acid clorhidric, fără adaos și cu adaos de inhibitor, după 120 de minute de la introducerea piesei metalice în soluție

Conc. HCl	Pante Tafel anodic și catodic									
	HCl		HCl + 0,15% A		28 HCl + 1% U		HCl + 0,15% B		HCl + 0,5% BHCl	
%	b_a	b_b	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c	b_a	b_c
3	+ 75	- 83	+ 68	-75	+ 68	-116	+68	-75	+ 68	-75
5	+ 75	-100	+ 66	-83	+66	-125	+66	-83	+ 66	-83
10	+110	-118	+100	-118	+100	-120	+100	-100	+100	-100
15	+116	-125	+108	-108	+108	-108	+108	-108	+108	-108
18	+141	-141	+108	-130	+108	-133	+100	-130	+100	-130
20	+175	-150	+110	-125	+110	-133	+110	-125	+110	-125

Tabel 3

Densități de curent de schimb de coroziune pentru oțelul OLT 35 în acid clorhidric fără și cu adaos de inhibitor după 120 de minute de la introducerea piesei în soluție

Conc. HCl %	Densitățile de curent de schimb de coroziune ($10^{-5}A/cm^2$)				
	HCl	HCl + 15% A28	HCl + U 1%	HCl + 0,15% B	HCl + 0,5% BHCl
3	5,49	1,04	1,38	0,749	0,758
5	3,02	0,645	0,871	0,622	0,631
10	22,90	3,09	3,98	3,02	3,02
15	26,30	3,54	4,89	3,82	3,98
18	35,4	3,02	5,75	3,16	4,89
20	47,8	5,49	6,31	5,01	5,75

Se observă că prezența inhibitorilor alterează semnificativ pantele anodice și catodice numai la concentrații mari de acid clorhidric; valorile excepțional de ridicate observate în acid clorhidric 20% sînt readuse la valorile + 110 respectiv - 125 în prezența inhibitorilor. Adăugarea inhibitorilor deplasează mai puternic curbele anodice decît cele catodice, iar intersecția are loc la densități de curent mai mici, ceea ce pledează pentru un control mixt, preponderent anodic al coroziunii, soldat cu micșorarea vitezei de coroziune.

Cu ajutorul densităților de curent de schimb de coroziune, reprezentate în tabelul 3, s-a calculat eficiența de inhibare (tabelul 4.).

Tabel 4

Eficiența unor inhibitori asupra coroziunii oțelului OLT 35 în soluții apoase de acid clorhidric

Conc. HCl %	Eficiența de inhibare (%)			
	HCl + 0,15% A28	HCl + U 1%	HCl + 0,15% B	HCl + 0,5% BHCl
3	81,05	47,64	86,35	86,19
5	78,64	71,15	79,40	79,10
10	86,51	82,60	86,80	86,80
15	86,53	81,40	85,81	85,24
18	91,47	84,78	91,07	86,19
20	88,49	86,78	89,51	87,94

Datele prezentate în tabele 3 și 4 demonstrează faptul că substanțele B și BHCl egalează, respectiv depășesc efectul protector al A 28. Efectul de inhibare al urotropinei este inferior celui observat la celelalte trei substanțe.

3.3. *Variația gradului de acoperire cu concentrația inhibitorului și cu timpul de imersie.* Variația fracțiunii θ , de suprafață acoperită cu inhibitor în funcție de concentrația substanțelor B și BHCl după 20 minute de la introducerea în soluție a probelor, este reprezentată în fig. 1, 2, 3 și 4.

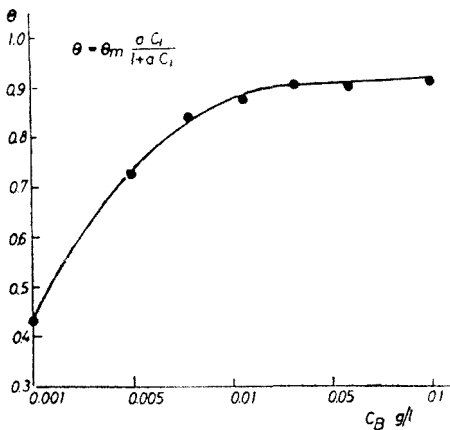


Fig. 1. Izoterma de adsorbție a substanței inhibitoare B pe suprafața oțelului OLT 35 în soluție de HCl 10%.

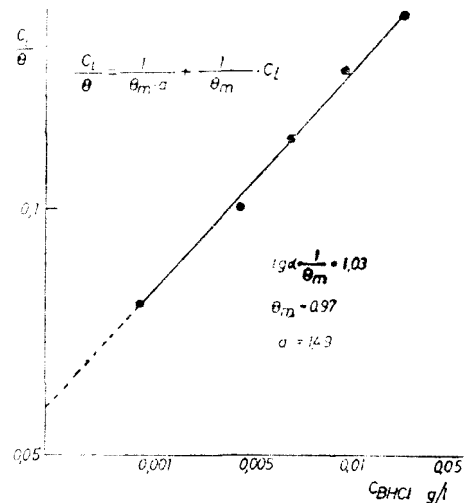


Fig. 2. Forma linearizată a izotermei de tip Langmuir, reprezentată în fig. 1.

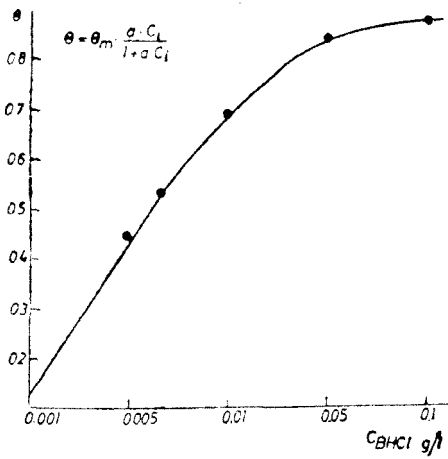


Fig. 3. Izoterma de adsorbție a substanței inhibitoare BHCl pe suprafața oțelului OLT 35 în soluție de HCl 10%.

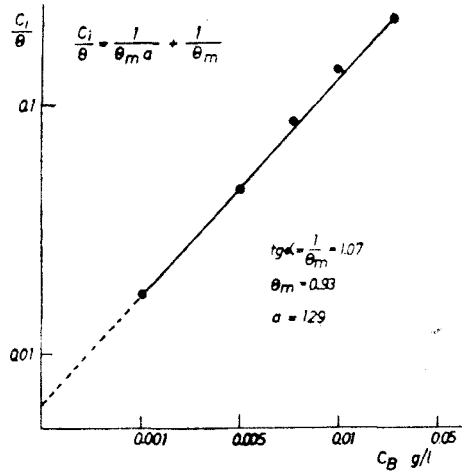


Fig. 4. Forma linearizată a izotermei de tip Langmuir, reprezentată în fig. 3.

În domeniul de concentrație studiat, acoperirea suprafeței crește cu concentrația inhibitorului, tinzînd către o valoare de saturație, θ_m . Procesul de adsorbție pare să fie guvernat de o relație de timp Langmuir :

$$\theta = \theta_m \cdot \frac{a \cdot c_i}{1 + a \cdot c_i} \tag{3}$$

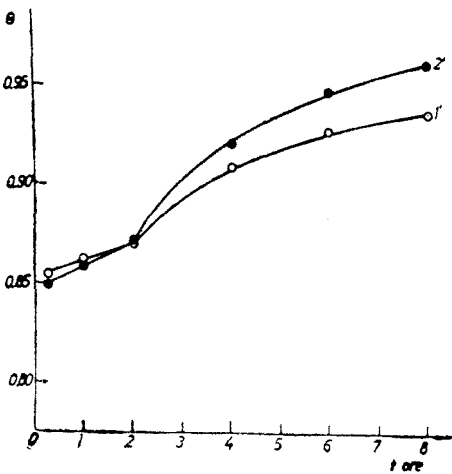


Fig. 5. Dependența gradului de acoperire de timpul de imersie pentru oțelul OLT 35 în soluție de HCl 10%.
 1' 0,15 % B
 2' 0,5 % B HCl

în care c_i este concentrația inhibitorului, iar a o constantă numeric egală cu valoarea reciprocă a concentrației necesare pentru acoperirea în proporție de 50% a suprafeței cu inhibitor.

Fig. 5 arată creșterea gradului de acoperire cu timpul măsurat de la introducerea în soluție a probelor.

Concluzii. Cercetările arată că procesul de coroziune al oțelului OLT 35 în acid clorhidric, în prezența substanțelor inhibitoare studiate (urotropină, Armohib 28, B și BHCl), este controlat mixt, preponderent anodic, ceea ce dovedește creșterea supratensiunii de ionizare a metalului și a celei de descărcare a hidrogenului. La concentrații de HCl < 18%, substanțele obținute de noi egalează, res-

pectiv depășesc proprietățile inhibitoare ale urotropinei și ale Armohibului 28 (produs de import).

Procesul de adsorbție s-a studiat în HCl 10%, arătând o concordanță bună cu izoterma de tip Langmuir.

(Intrai în redacție la 6 aprilie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Daies, *Anti-Corrosion*, **1**, 6, (1966).
2. E. Mor, V. Scotto și C. Wrubl, *B. Corros. J.*, **7**, 276, (1972).
3. L. I. Antropov, *Corrosion Science*, **7**, 607, (1967).
4. M. H. Akstinat, *Werkstoffe u. Korrosion*, **21**, 273 (1970).
5. B. Sanyal și K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **9**, 103, (1975).
6. I. Nemcova și R. Bartonicek, *Chemicky Prumysl.*, **1**, 9, (1965).
7. F. Frenzel, *Werkstoffe u. Korrosion*, **25**, 642, (1974).
8. N. Hackermann, E. S. Snavely și I. S. Payne, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677, (1966).
9. C. TrabANELLI și V. Carassiti, *Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors*, în M. G. Fontana și R. W. Taehle (ed.), *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York-London, 1970.
10. F. F. Acaghin și I. K. Pavlov, *Zash. Metallov*, **2**, 533, (1966).

INHIBITORS FOR STEEL IN HCl SOLUTIONS (I)

Inhibiting efficiency

(Summary)

We have studied the protecting effect of two substances, B and HCl.B prepared by us, and compared with the effect of Armohib 28 and of urotropine, upon OLT-35 steel, exposed to the corrosive action of the aqueous HCl solution.

INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU OȚEL ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC (II)

Studiul mecanismului de adsorbție la interfața metal/HCl_{aq}

L. ONICIU, ESZTER CSEGEZI*, A. HORVATH* și C. CSEGEZI**

1. Introducere. După o concepție general acceptată în prezent, inhibitorii de coroziune organici își exercită efectul protector în soluții de acizi prin mecanism de adsorbție [1-6]. În majoritatea cazurilor adsorbția se studiază pe suprafața mercurului, înregistrându-se curbele electrocapilare [7-9], prin măsurarea capacității diferențiale a stratului dublu electric [10] sau prin urmărirea depresiunii maximului polarografic. Pe suprafața electrozilor solizi fenomenele de adsorbție se studiază prin determinarea capacității, respectiv a rezistenței stratului adsorbit [11-13]; în unele condiții, interfața metal solid/electrolit se asimilează structural cu interfața Hg/electrolit [14].

Conform rezultatelor obținute de mai mulți autori prezența în mediul coroziv a unor anioni mărește eficiența de protecție a inhibitorilor organici. Gradul de adsorbție crește în ordinea Cl⁻ Br⁻ I⁻, anionii ClO₄⁻, SO₄²⁻ și PO₄³⁻ neexercitând efect apreciabil [15-23]. Rezultatele obținute prin diferite metode permit formularea ipotezei după care mărirea efectului protector se datorește adsorbției specifice comune a anionilor și a cationilor organici [24].

Într-o altă notă [25], am prezentat date cu privire la eficiența de inhibare a două substanțe B și BHCl, obținute din produse indigene ieftine și ușor accesibile. Am constatat că cele două substanțe prezintă efect protector apreciabil la coroziunea oțelului în soluții de acid clorhidric. Lucrarea de față prezintă rezultate referitoare la modul de acțiune a acestor substanțe. În scopul elucidării mecanismului de adsorbție au fost înregistrate curbele electrocapilare în soluție de HCl 10%, în absența și în prezența diferiților inhibitori organici, Armohib 28 (A 28), iodură de tetraetilen amoniu, tiocarbamidă, piridină (py), piperidină (pip), α picolină (α pic), chinolină (Q), în concentrații indicate în literatura de specialitate, respectiv stabilite de noi [25].

2. Partea experimentală. Potențialul electrodului picător de mercur s-a modificat cu ajutorul unui polarograf LP 60, iar măsurătorile s-au efectuat la temperatura de 25 ± 0,1°C. Soluțiile au fost deaerate timp de 20 de minute cu un curent de gaz metan purificat, iar în timpul măsurătorilor suprafața soluției a fost permanent spălată cu gaz metan. La fiecare valoare a potențialului staționar s-a măsurat t_1 prin determinarea timpului de picurare a 10 picături. În scopul mișcărilor efectului de recul s-a stabilit o diferență de nivel de 75 cm, mercurul a fost distilat de două ori.

Tensiunea superficială σ în dine/cm s-a obținut cu ajutorul relației

$$\sigma = K \cdot t_1 \quad (1)$$

în care t_1 reprezintă timpul de picurare a unei singure picături de mercur, și K o constantă egală cu 250 dine/cm s pentru condițiile noastre experimentale.

* Inst. Pedagogic de 3 ani, Tg. Mureș.

** Fabrica de zahăr, Tg. Mureș.

3. Rezultate și discuții.

Adsorbția pe mercur a bazelor organice: piridină, piperidină, α picolină, chinolină și a substanței B, este reprezentată în fig. 1. Curbele electrocapilare arată că aceste substanțe se adsorb puternic pe suprafața mercurului, deplasând maximum spre valori mai pozitive. Scăderea cea mai accentuată a tensiunii superficiale observată în cazul substanței B pledează pentru adsorbția mai puternică a acesteia în comparație cu bazele folosite pentru comparare.

În soluții acide majoritatea substanțelor organice se găsesc sub formă de cationi [20, 25, 26]. La dizolvarea acestor baze se formează cationi de tip RNH^+ , pe seama perechii de electroni ne-participanți ai atomului de azot. Tendința formării cationilor prin protonare crește în ordinea piridină < piperidină < α picolină < chinolină, paralel cu creșterea densității electronice de la atomul de azot [27].

Fig. 1 (curbele 2—6) demonstrează că nici chiar la valori puternic pozitive sau negative, curbele electrocapilare înregistrate în prezența inhibitorilor nu se suprapun peste cea înregistrată fără inhibitor (curba 1), ceea ce se explică prin interacțiunea electronilor π ai inelului heterociclic, cu sarcinile superficiale ale mercurului.

În continuare, s-a comparat efectul substanței BHCl asupra curbei electrocapilare a mercurului cu efectul unor substanțe cunoscute ca inhibitori ai coroziunii fierului în HCl (fig. 2). Rezultatele demonstrează că substanța BHCl are o acțiune superioară iodurii de tetraetil amoniu și tiocarbamidă, egalând acțiunea inhibitorului A 28.

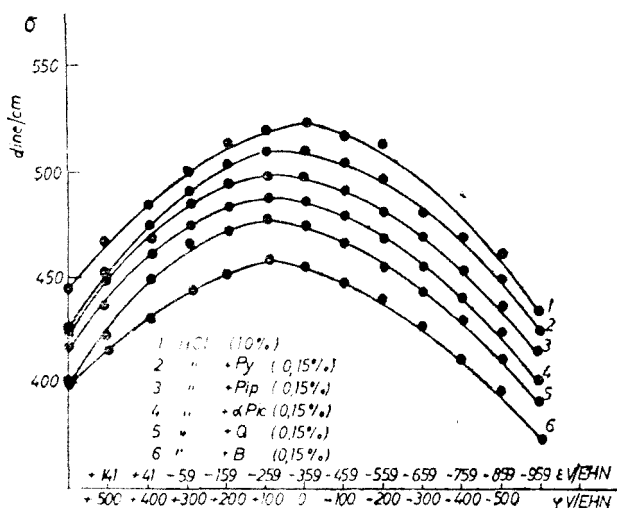


Fig. 1. Curbele electrocapilare ale unor baze heterociclice și a substanței B în HCl 10%.

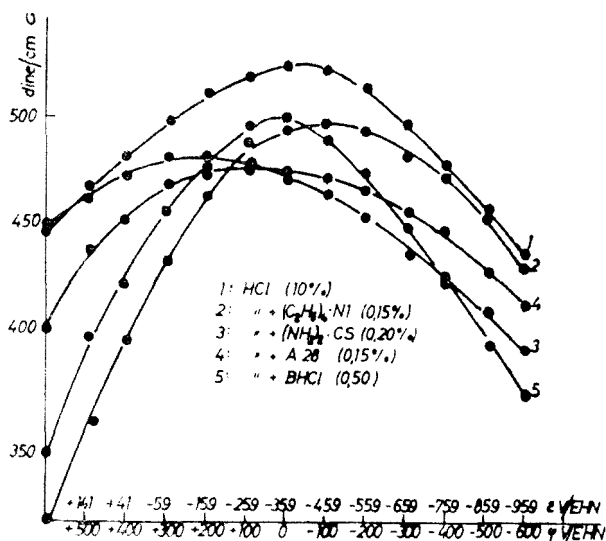


Fig. 2. Curbele electrocapilare ale unor substanțe inhibitorie importate și a substanței BHCl, în HCl 10%.

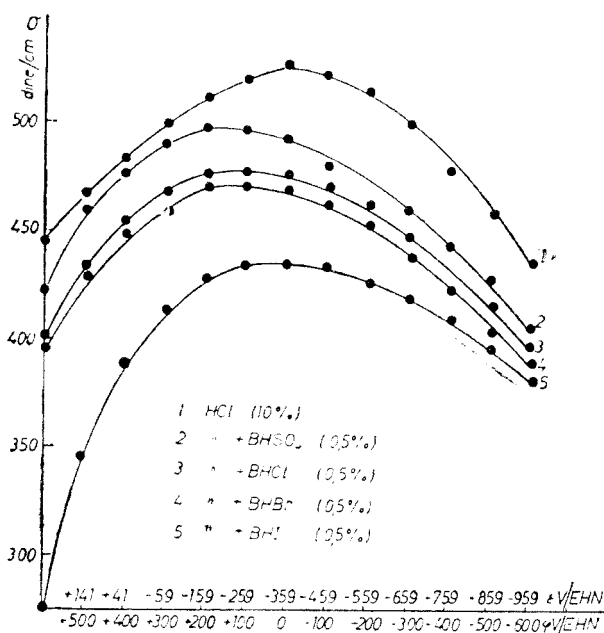


Fig. 3. Influența unor anioni asupra curbei electrocapilare a substanței B în HCl 10%.

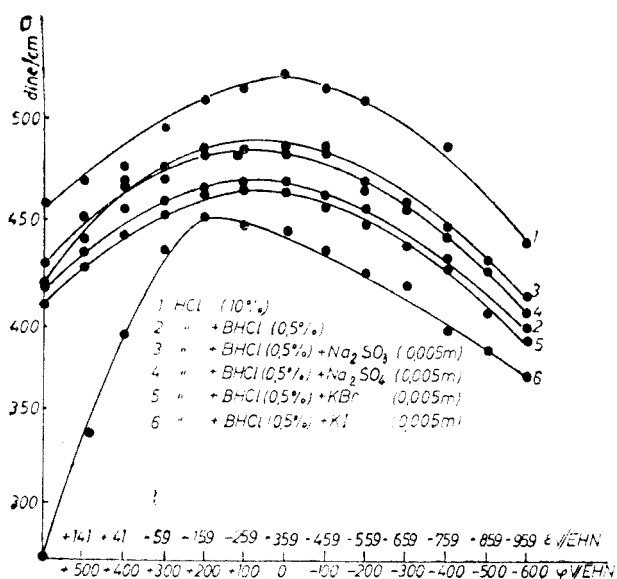
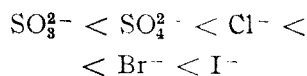


Fig. 4. Influența unor anioni asupra curbei electrocapilare a substanței BHCl în HCl 10%.

Fig. 3 și 4 redau influența unor anioni asupra capacității de adsorbție a substanțelor B și BHCl. Efectul anionilor corespunde cu ordinea polarizabilității lor, care crește de la



Între gradul de adsorbție pe mercur a inhibitorului, exprimat prin mărirea $\Delta\sigma$ la potențialul φ și efectul de inhibare al coroziunii K , există o relație [28] după care

$$\lg K = \text{const} + \lg \Delta\sigma \quad (2)$$

în care $\Delta\sigma$ reprezintă diferența dintre tensiunea superficială măsurată în absența și în prezența inhibitorului, φ este potențialul de electrod pe scara rațională introdusă de Antropov

$$\varphi = \varepsilon_e - \varepsilon_{q=0} \quad (3)$$

unde ε_e reprezintă potențialul de echilibru $\varepsilon_{q=0}$ potențialul încărcării nule.

În scopul interpretării mecanismului de adsorbție a acestor substanțe pe suprafața oțelului și a fierului, s-au citit valorile $\Delta\sigma'$ la potențialul rațional φ_{Fe} al fierului, egal cu +0,162 V/EHN (S-a presupus [14] că, la potențialul încărcării nule, interfața Fe/HCl_{aq} are aceeași structură cu interfața Hg/HCl_{aq})

$$\varphi_{Fe} = \varepsilon_{e,Fe} - \varepsilon_{q=0,Fe} = \\ = -0,178 - (-0,33) = \\ = +0,162 \quad (4)$$

$\varepsilon_{e,Fe}$ reprezintă potențialul de echilibru al fierului, determi-

nat de noi prin măsurători de polarizare iar, $\epsilon_{q=0,Fe}$ potențialul încărcării nule al fierului în HCl diluat [29,30].

Datele prezentate în tabelul 1 demonstrează că ordinea capacității de adsorbție pe fier coincide cu aceea observată pe mercur.

Tabel 1

Valorile incrementelor tensiunii superficiale, caracteristice adsorbției unor substanțe inhibitoare pe mercur și pe fier, în HCl 10%

Substanța	%	$\Delta\sigma$ pe Hg	$\Delta\sigma'$ pe Fe	Substanța	%	$\Delta\sigma$ pe Hg	$\Delta\sigma'$ pe Fe
B	0,15	72	65	Chinolină	0,15	50	37
BHSO ₄	0,5	32	22	BHCl	0,5 +	42	30
BHCl	0,5	50	42	Ha ₂ SO ₃	0,005 m		
BHBr	0,5	55	45	BHCl	0,5 +	40	30
BHI	0,5	90	85	Na ₂ SO ₄	0,005 m	40	30
Piridină	0,15	15	10	BHCl	0,5 +	62	50
Piperidină	0,15	25	17	KBr	0,005 m		
α -Picolină	0,15	35	27	BHCl	0,5 +	82	72
				KI	0,005m		
				A 28	0,15	47	40
				(C ₂ H) ₄ NI	0,15	25	25
				(H ₂ N) ₂ CS	0,2	27	25

În primele momente după scufundarea metalului în soluție substanțele se adsorb conform încărcării superficiale a metalului determinată de valoarea potențialului φ . În cazul cind $\varphi < 0$ metalul se încarcă negativ și se adsorb cationii care la rândul lor leagă anionii din soluție. Dacă $\varphi > 0$, este deosebit de favorabilă adsorbția anionilor. Conform valorilor experimentale, atât suprafața fierului (4) cât și a mercurului (5) sînt încărcate pozitiv:

$$\varphi_{Hg} = +0,86 - (-0,359) = +1,219 \text{ V/EHN} \quad (5)$$

+ 0,86 reprezentînd potențialul de echilibru al mercurului, iar -0,359 potențialul încărcării nule. Se înțelege că toți factorii care conduc la schimbarea semnului încărcării superficiale a metalului contribuie la intensificarea adsorbției inhibitorilor organici, prezenți, preponderent, sub formă cationică în soluțiile acizilor.

Pe suprafața celor două metale se formează complecși intermediari de tip Hg-X⁻, Fe-X⁻, orientați cu capătul lor negativ spre soluție, cauzînd transîncărcarea suprafeței. Cationii RNH se vor lega de suprafață prin intermediul legăturilor preponderent electrostatice stabilite cu anionii, în ordinea polarizabilității acestora din urmă.

Deoarece substanțele B și BHCl reprezintă un amestec de mai multe substanțe organice, se creează condiții pentru formarea unui strat polimolecular, datorită faptului că stratul monomolecular alcătuit din cationii de tip RNH poate lega un nou strat de anioni ș. a. m. d. În zona polimoleculară procesele de difuziune datorită grosimii și rezistenței mărite a peliculei au loc cu o viteză mult mai mică decît într-o zonă monomoleculară rezultată din adsorbția substanțelor individuale. De aceea, în prezența unui strat polimolecular, procesul de coroziune are loc cu o viteză mult mai scăzută.

Concluzii. S-a comparat adsorbția pe mercur în HCl 10% a substanțelor B și BHCl cu adsorbția unor baze organice și inhibitori anticlorhidrici de import, pentru oțel. Cunoscând valoarea potențialului încărcării nule a fierului HCl diluat, am tras concluzii asupra comportării acestor substanțe pe suprafața fierului în aceeași soluție. Rezultatele demonstrează că cele două substanțe, B și BHCl se adsorb puternic atât pe mercur cit și pe fier, manifestând un efect inhibitor superior inhibitorilor import și (iodură de tetractil amoniu, tiocarbamidă și A 28). Adsorbția este puternic favorizată în prezenta ionului I^- .

Se pare că substanțele B și BHCl formează pe suprafața metalului un strat polimolecular mai gros și mai rezistent decât cel format în cazul substanțelor individuale.

(Intrat în redacție la 28 mai 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. N. Hackerman, *Comptes Rendus Symp. Européen sur les Inhibiteurs de corrosion*, Annali Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. nr. 3, 99, 109 (1961).
2. M. H. Akstinat, *Werkstoffe u. Korrosion*, **21**, 273 (1970).
3. M. G. Fontana și R. W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New-York-London, 1970, cap. 3.
4. K. Schwabe, *Farbe un Lack*, **76**, 988 (1970)
5. L. I. Antropov, V. M. Ledovschih, și N. F. Kuleșova, *Zashita metallov*, **8/1**, 50, (1972)
6. R. Dobre, *Rev. Chim*, **26/4**, 313 (1975)
7. Z. Ostrowski, *Werkstoffe u. Korrosion*, **11**, 552 (1960)
8. G. Montel, *Corrosion et Anticorrosion*, **11**, 426 (1963)
9. L. I. Antropov, *Corrosion Sci*, **7**, 607 (1967)
10. W. Lorenz, *Z. phys. Chem, N. F.*, **26**, 424 (1960)
11. T. Murakawa și N. Hackerman, *Corrosion Sci*, **4**, 387 (1964)
12. W. Mavchu și V. K. Gouda, *Werkstoffe u. Korrosion*, **13**, 745 (1962)
13. W. Machu și V. K. Mikhail, *Werkstoffe u. Korrosion*, **13**, 276 (1962)
14. N. G. Cien, *Zhur. Priklad. Khim*, **1**, 110 (1968)
15. Z. A. Iofa, V. V. Batrakov și Cho-Ngok-Ba, *Elektrochim. Acta*, **9**, 1945 (1964)
16. Z. A. Iofa, *Zashita Metallov*, **6**, 491 (1950)
17. L. Cavalloro, L. Feiloni, G. Trabanelli și F. Pulidori, *Electrochim. Acta*, **9**, 485 (1964)
18. Z. A. Iofa, E. Liachioretschaia, și K. Schorlfor, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R* **84**, 673 (1952)
19. N. Hackerman, E. S. Snavely și J. S. Payne, *J. Elektrochem. Soc.* **113**, 667 (1966)
20. A. Hegyi și A. Rauscher, *Korroziós figyelő*, **3**, 121 (1975)
21. E. I. Pogorelschi, *Zurn. Priklad. Khim*, **9**, 2062 (1961)
22. E. Mor, V. Scotto, C. Wrubl, *Br. Corros. J*, **7**, 276 (1972)
23. N. G. Cien, V. A. Bociarov și P. F. Fursov, *Zashita Metallov*, **6**, 726 (1965)
24. N. Hackerman, T. Murakawa și S. Nagaura, *Corrosion Sci*, **7**, 79 (1967)
25. L. Oniciu, E. Csegezi, A. Horváth și C. Csegezi, în acest număr, la p. 9
26. Z. A. Iofa, *Comptes Rendus du 2eme Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Annali Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. n. 4, 93 (1966)
27. R. C. Ayers și Jr. N. Hackerman, *J. Elektrochem. Soc.* **110**, 507, (1963)
28. L. I. Antropov, V. M. Ledovschih și N. F. Kuleșova, *Zashita Metallov*, **9**, (1973)
29. L. I. Antropov, *Zhur. Obsheci Khim*, **37**, 965 (1963)
30. L. Campanella, *J. Electroanal. Chem*, **28**, 228 (1970)

INHIBITORS FOR STEEL IN HCl SOLUTIONS (II)

Study of the adsorption

(Summary)

It was studied the adsorption of the inhibitors B and HCl.B on mercury and steel surfaces, in aqueous 10% HCl solution, using the electrocapillary curves method.

STUDIUL SCHIMBULUI IZOTOPIC AL WOLFRAMULUI ȘI FOSFORULUI ÎNTRE HETEROPOLIWOLFRAMAȚII $K_{10} [U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$, RESPECTIV $K_{16} [U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32H_2O$ ȘI $Na_2^{185}WO_4$, RESPECTIV $Na_2H^{32}PO_4$

GHEORGHE MARCU, MARIANA RUSU ȘI VICTOR LITEANU

Reacțiile de schimb izotopic au fost folosite cu succes în domeniul heteropolicominațiilor cu scopul stabilirii naturii legăturilor chimice, structurii și stabilității acestora [1-8].

Lucrarea de față prezintă rezultatele studiilor de schimb izotopic omogen între $K_{10} [U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$ (I), respectiv $K_{16} [U(P_2WO_{17}O_{61})_2] \cdot 32H_2O$ (II) și wolframatul de sodiu marcat cu W-185, respectiv fosfatul disodic marcat cu P-32, în vederea elucidării legăturii genetice dintre heteropolivolframații studiați și ionul ψ metawolframic, simetriei moleculare, precum și naturii legăturilor chimice din acești compuși.

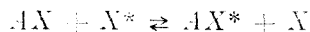
Partea experimentală. Soluțiile de $Na_2^{185}WO_4$ și $Na_2H^{32}PO_4$ de pH=4,5 și concentrații inițiale 0,06 at. g. W/l și 0,04 at. g. W/l, respectiv 0,06 at. g. P/l și 0,04 at. g. P/l, s-au obținut prin adăugarea unor cantități bine cunoscute de $Na_2^{185}WO_4$, respectiv $Na_2H^{32}PO_4$ la soluțiile inițiale de Na_2WO_4 , respectiv Na_2HPO_4 , apoi pH-urile acestor soluții au fost reglate la valoarea 4,5 cu HCl 1N. În soluția de Na_2WO_4 marcată cu W-185 rezultată, au loc procese de condensare ce duc la formarea ψ -metawolframului de sodiu $Na_3[H_3^{185}W_6O_{21}]$.

Soluțiile de $K_{10} [U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$ și $K_{16} [U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32H_2O$ de concentrații 0,06 at. g. W/l, respectiv 0,04 at. g. W/l și 0,06 at. g. P/l, respectiv 0,04 at. g. P/l, au fost preparate de la compuși puri preparați conform [9] și [10], pH-ul lor de maximă stabilitate avînd valoarea 4,5.

Pentru realizarea reacțiilor de schimb izotopic s-au luat volume egale din soluțiile celor doi heteropolivolframați, precum și din cele de $Na_2^{185}WO_4$ și $Na_2H^{32}PO_4$ și s-au menținut în echilibru timp de o oră într-un ultratermostat de tip „Wopser” la temperaturile 23°, 33° și 43°. După echilibrare, reacțanții se amestecă rapid, acest moment fiind considerat timp zero al reacției de schimb izotopic.

Viteza de apariție a W-185 și P-32 în cei doi heteropolivolframați s-a urmărit prin separarea celor doi compuși la intervale de timp bine determinate, utilizînd metoda radiocromatografică ascendentă în soluție saturată de NaCl, folosindu-se ca suport hîrtia cromatografică Whatmann nr. 1.

Rezultate și discuții. Datele de schimb izotopic obținute în aceste experiențe, s-a găsit că se supun legii exponențiale de schimb [11] de forma generală :



pentru care viteza de reacție v-a fi dată de relația (1) :

$$R = - \frac{2,303}{t_{1/2}} \cdot \frac{ab}{a+b} \log (1-F) \quad (1)$$

în care : R = viteza de schimb a lui X

$$a = [AX + AX^*]_0$$

$$b = [X + X^*]_0$$

$$F = A_t/A_{\infty} \text{ este fracțiunea de schimb la timpul } t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \text{timpul de semischimb}$$

Λ_t = activitatea care apare în AX la timpul t (valoare ce se măsoară experimental);

Λ_∞ = Activitatea la echilibru (se calculează din concentrațiile speciilor reactante și din cantitățile totale din ele prezente în soluție).

Au fost construite graficele semilogaritmice $\log(1-F)$ în funcție de t și au fost determinate mărimile caracteristice reacțiilor de schimb izotopic ($F, t_{1/2}$ și R). Rezultatele experimentale privind $\Lambda_t, F, (1-F)$ și $\log(1-F)$, din sistemele studiate, au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate din statistica dreptei, conducând la un $t_{1/2}$ și un R , calculate cu puncte nedubioase statistic, cu probabilitatea P aleasă conform criteriului eliminării Dixon a cărui schemă logică de principiu este ilustrată în fig. 1.

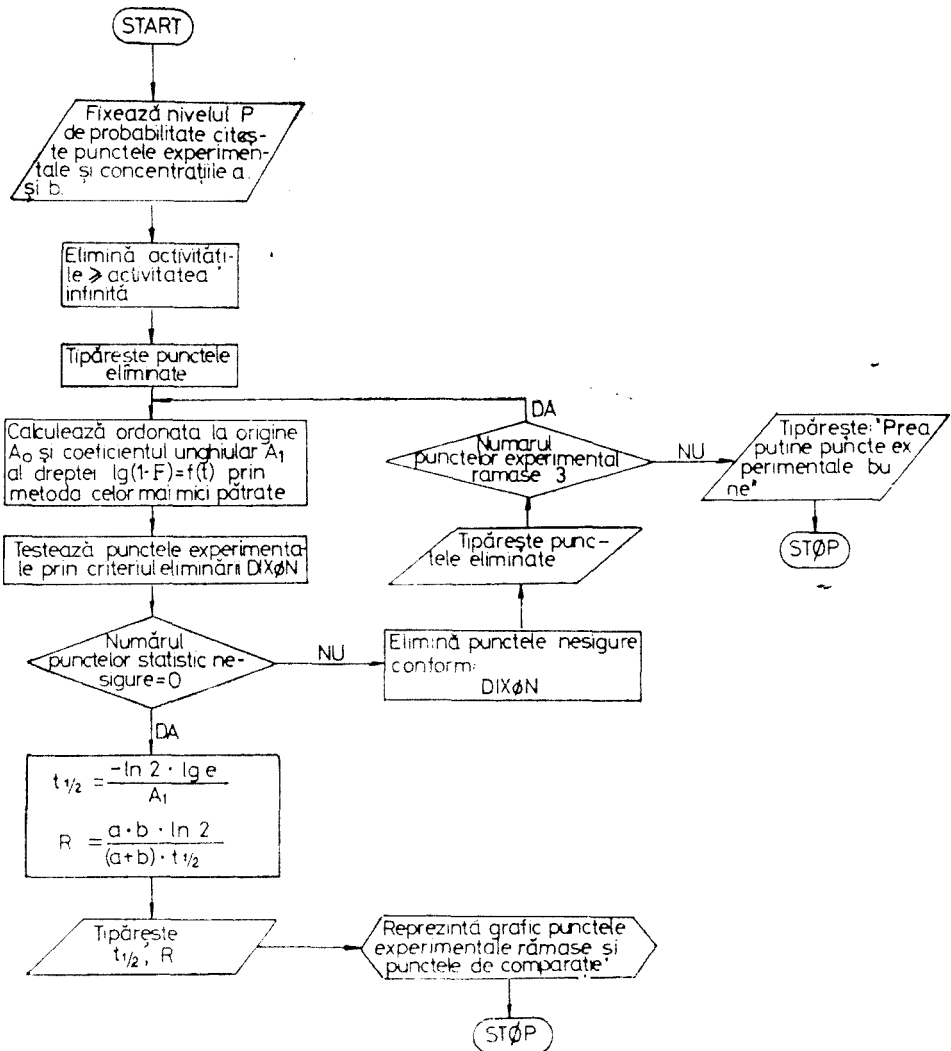


Fig. 1. Schema logică de principiu al programului de calcul a lui $t_{1/2}$ și R .

Operațiile de calcul au fost rezolvate în cadrul Centrului Teritorial de Calcul Electronic, la un calculator electronic tip „FELIX-256”, folosind limbajul FORTRAN.

Din datele experimentale obținute s-au determinat timpii de semischimb și vitezele reacțiilor de schimb izotopic, ele fiind redată în tabelul 1.

Tabel 1

**Date cu privire la cinetica de schimb izotopic al ^{185}W , în
 $\text{K}_{10} [\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ și $\text{K}_{16} [\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{61}\text{O}_{61})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$**

Heteropolicominația	conc. at. g. W/l	Temp. °C	$t_{1/2}$ (minute)	R. moli.l ⁻¹ . min. ⁻¹ .
$\text{K}_{10} [\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	0,02	23	86,98	$7,97 \cdot 10^{-5}$
	0,02	33	79,99	$8,66 \cdot 10^{-5}$
	0,02	43	77,01	$9,00 \cdot 10^{-5}$
	0,03	23	65,12	$1,85 \cdot 10^{-5}$
	0,02	23	67,01	$1,03 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}_{16} [\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{61}\text{O}_{61})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	0,02	33	62,91	$1,10 \cdot 10^{-4}$
	0,02	43	58,55	$1,18 \cdot 10^{-4}$
	0,03	23	52,08	$1,99 \cdot 10^{-4}$

Din tabelul 1 se vede că valorile obținute pentru vitezele reacțiilor de schimb izotopic al wolframului sînt de ordinul $10^{-4} - 10^{-5}$ moli.l⁻¹. min.⁻¹, ceea ce denotă că aceste reacții decurg cu viteze medii. Aceasta demonstrează labilitatea legăturilor W—O din heteropoliwolframații studiați, datorită naturii parțial covalentă-parțial ionică a acestei legături, cit și asimetriei determinată de distorsiile octaedrelor WO_6 în moleculele heteropolicompușilor studiați, ceea ce implică impediamente sterice riguroase în aceștia.

Creșterea vitezei de reacție de schimb izotopic al wolframului cu creșterea temperaturii și concentrației în sistemele studiate se explică prin scăderea stabilității lor la aceste schimbări. Viteza mai mică pentru schimbul izotopic al wolframului, în (I) decît în (II), este în strînsă legătură cu stabilitatea și simetria moleculelor combinațiilor studiate, acestea fiind mai ridicate în primul compus decît în cel de al doilea.

Faptul că schimbul izotopic al wolframului în sistemele studiate are loc relativ ușor este și o dovadă a existenței unei legături genetice între heteropoliwolframații studiați și ionul ψ -metawolframic.

Lipsa schimbului izotopic al fosforului, chiar și după patru săptămîni, demonstrează caracterul covalent al legăturii P—O, fosforul găsindu-se plasat în centrul unui tetraedru regulat. În ceea ce privește schimbul izotopic al fosforului, rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Schimbul izotopic al wolframului în heteropolicompușii studiați este foarte diferit în cîteva aspecte fundamentale față de schimbul izotopic al adenților și al atomului central din complexii obișnuți, deoarece fiecare atom de wolfram este el însuși un atom central în octaedrul său, mai mult, atomii de oxigen ai fiecărui octaedru WO_6 sînt coordinați și la alți atomi de wolfram, precum și la atomii centrali de fosfor și uraniu (IV).

S-a încercat să se explice labilitățile relative ale legăturilor W—O în termenii teoriei „legăturii de valență” și a teoriei „cîmpului de liganzi”.

1. Se știe că în octaedrele WO_6 întîlnim hibridizarea $d^2 sp^3$ specifică complexilor d^0 -orbitali interni. Deoarece factorul ce dă gradul de caracter covalent

Tabel 2

Variația activității startului cu timpul la schimbul izotopic al fosforului

Nr. crt.	Timpul în ore	Sistemul	
		$K_{10} [U(PW_{11}O_{39})_2] - {}^{32}P$ Astart în puls/min.	$K_{10} [U(P_2W_{17}O_{61})_2] - {}^{32}P$ Astart în puls/min.
1	0,0	78	82
2	0,5	75	82
3	1,0	77	80
4	24,0	73	81
5	48,0	70	78
6	72,0	70	77
7	96,0	71	75
8	120,0	69	72
9	144,0	69	70
10	168,0	66	69
11	322,0	55	56
12	500,0	42	40

nu este major în determinarea labilităților pentru complexii „orbitali interni“, este necesară formarea unui complex activat intermediar (printr-o reacție bimoleculară de ordinul zero) în care ligandul adițional să devină atacant la atomul central de wolfram, înainte sau în timpul ruperii vechii legăturii W—O, intrând printr-una din fețele octaedrului WO_6 . În acest caz orbitalul d vacant al wolframului este acela care va fi accesibil schimbării hibridizării d^2sp^3 la d^3sp^3 , permițând formarea unei specii heptacoordinate. Forma geometrică a acesteia va rezulta în urma discuției labilităților relative ale legăturii W—O, în termenii teoriei „cimpului de liganzi“.

2. Orgel [12] arată că labilitățile relativ înalte ale legăturii W—O în complexii octaedrici d^0 se explică printr-un mecanism de substituție biomolecular în care ligandul intră de-a-lungul unui orbital d de energie joasă neocupat. Aceasta implică că formele intermediare heptacoordinate, ce se formează când ligandul nou intră printr-o față a octaedrului WO_6 , formează cu muchiile acestuia o bipiramidă pentagonală care este cea mai probabilă formă geometrică a speciei activate. În favoarea acestei afirmații este și faptul că acest proces implică o energie minimă de stabilizare a cimpului cristalin.

Mecanismul cel mai probabil în reacțiile de schimb izotopic al wolframului pare a fi cel de substituție, care implică oxigenii din apă și care are loc în cursul separării unui atom de wolfram din polianion, față de atomii de oxigen ai octaedrelor WO_6 , atât în anionul ψ -metawolframic cât și în cei doi heteropolicompuși studiați.

Concluzii. Urmărind schimbul izotopic al wolframului și fosforului, prin utilizarea $Na_2^{185}WO_4$ și $Na_2H^{32}PO_4$, se deduce că legăturile W—O din octaedrele WO_6 sînt labile și deci legăturile respective sînt parțial covalente și parțial ionice.

Din valorile obținute pentru vitezele de schimb izotopic al wolframului s-a dedus și neechivalența legăturilor W—O din octaedrele WO_6 .

Fosforul nu se schimbă izotopic, confirmîndu-se astfel presupunerea că legăturile P—O sînt covalente, fosforul aflîndu-se în interiorul unui tetraedru regulat format din grupările octaedrice de WO_6 .

(Intrat în redacție la 21 iunie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. G. Tsigdinos, *Ph. D. Dissertation*, Boston-University, 1961.
2. V. I. Spițin și E. A. Torcenkova, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **95**, 289 (1954).
3. V. I. Spițin, *Roczniki Khim.*, **29**, 112, 209, 218 (1955).
4. V. I. Spițin și I. I. Bykovkaia, *Doklady Akad. Nauk SSSR.*, **104**, 256 (1955).
5. V. I. Spițin și Yu. F. Berezkina, *Doklady Akad. Nauk SSSR.*, **106**, 1088 (1956).
6. R. Ripan și Gh. Marcu *Rev. Chim. Acad. R. P. R.*, **7**, 471 (1962).
7. R. Ripan, Gh. Marcu și I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **5** (1), 71 (1960).
8. R. Ripan și Gh. Marcu, *Rev. Roumanie Chim.*, **7**, 471 (1962).
9. Gh. Marcu, Mariana Rusu și A. V. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 827 (1974).
10. Gh. Marcu și Mariana Rusu, *Rev. Roumanie Chim.*, (sub tipar).
11. H. Taube, *Chem. Rev.*, **50**, 69 (1952).
12. L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4756.

THE ISOTOPIC EXCHANGE STUDY OF THE TUNGSTEN AND THE PHOSPHORUS
 BETWEEN THE HETEROPOLYTUNGSTATES $K_{10}[U(PW_{11}O_{30})_2] \cdot 22 H_2O$, $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot$
 $32 H_2O$ RESPECTIVELY AND $Na_2^{156}WO_4$, $Na_2H^{32}PO_4$
 RESPECTIVELY

(Summary)

The homogeneous isotopic exchange of the tungsten and phosphorus between $K_{10}[U(PW_{11}O_{30})_2] \cdot 22 H_2O$ and $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ respectively and $Na_2^{156}WO_4$ and $H^{32}PO_4$ respectively was studied.

The speeds of the isotopic exchange reactions revealed a relative rapid isotopic exchange for the tungsten. The phosphorus doesn't change isotopically.

We propose for the isotopic exchange reactions of the tungsten a substitution mechanism.

STUDIUL TERMIC AL 2-FOSFO-11-WOLFRAMO-URANATULUI(IV) DE AMONIU

GHEORGHE MARCU, MARIANA RUSU și EUGENIA PERȚE

Lucrarea de față cuprinde rezultatele obținute la studiul heteropolicompu-
sului $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ în fază solidă prezentînd degradarea lui
termică asociată cu studiile de difracție roentgen și de absorbție în infraroșu.

Partea experimentală. Determinările termogravimetrice și termodiferențiale au fost realizate cu
un derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102, în domeniul de temperatură cuprins între 20–800°, fără
menținere în condiții izoterme, imprimînd o viteză de încălzire de 4°/minut, o sensibilitate a balanței
de 100 mg, greutatea probei luată în lucru fiind de 1 000 mg.

Pentru determinările roentgenostructurale s-a apelat la metoda pulberilor folosind un aparat
TU-R-M. 60—Dresda cu o cameră Deby—Scherrer avînd diametrul de 57,7 mm, anticatodă de Co
($\lambda_{\text{Co}} k = 1,788896 \text{ \AA}$), la o tensiune de 50 kW și o intensitate de 10 mA și o durată de expunere de 8
ore. Difractogramele s-au efectuat cu un Goniometru Vertical PW-1050, cu anticatodă de Cu, filtru
 βNi și un baleiaj de 1° 20'/minut.

Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat cu un aparat UR-10 Karl Zeiss—Jena, pro-
bele preparîndu-se prin pastilare în KBr.

Densitatea s-a determinat picnometric cu o precizie de $\pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ folosind ca lichid picnometric
orto-diclor benzenu p. a. la 20°.

Rezultate și discuții. 1. *Studiul termic.* Termograma obținută pentru com-
pusul $(\text{NH}_4)_{10}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]_2 \cdot 24 \text{HO}$, este redată în fig. 1, în care este reprezen-
tată: pierderea în greutate (ATG—fig. 1.1), derivata ei (DTG—fig. 1.2), tempera-
tura diferențială (ATD—fig. 1.3) și variația temperaturii cu timpul (T—fig. 1.4).

Din cercetarea acestui grafic, se observă că procesul de deshidratare începe la 30° și se desfășoară
în următoarele patru etape:

- în prima etapă, cuprinsă între 20° și 250°, are loc eliminarea unui grup de opt molecule
de apă de cristalizare, concretizată fiind printr-o pierdere în greutate de 2,34%;
- etapa a doua este cuprinsă între 250° și 350°, corespunzînd eliminării unui grup de opt mole-
cule de apă de cristalizare, și este concretizată printr-o pierdere în greutate de 2,36%;
- etapa a treia este situată între 350° și 420° și corespunde eliminării unui grup de patru
molecule de apă, reprezentînd o scădere în greutate de 1,12%;
- În etapa a patra, situată între 420° și 600°, compusul continuă să piardă apă, fiind imposibil
de precizat domeniul de stabilitate al compusului anhidru, descompunerea lui începînd înaintea eli-
minării ultimelor molecule de apă. Apa remanentă se elimină cu multă întîrziere, pînă aproape de 600°,
paralel cu reacția de dezamoniare. Această ultimă fază de dehidratare și descompunere, marcată
printr-o scădere în greutate de 4,04%, are ca efect final, distrugerea rețelei cristaline de bază.

Faptul că cele 20 molecule de apă eliminate în primele trei etape, nu produc schimbări în structura
compusului, ne îndreptățesc să le atribuim o natură zeolitică, ele fiind legate într-o unitate bine de-
terminată prin punți de hidrogen. Apa remanentă alcătuită din patru molecule, este de natură nezeolitică,
legată mai puternic, eliminarea ei avînd ca urmare mărirea edificului cristalin inițial.

Pierderea totală în greutate înregistrată pe curba ATG (fig. 1.1) rezultă din însumarea acestor
etape de deshidratare și dezamoniare și este de 9,86%, din care 6,95% revin celor 24 moli de apă de
cristalizare, iar 2,91% celor 10 moli de amoniu.

Etapele de deshidratare și dezamoni-zare se desfășoară cu viteze diferite, așa cum reiese din derivata pierderii în greutate (fig. 1.2).

Pe curba temperaturii termodiferențiale (fig. 1.3), se disting două efecte endotermice cu maxime situate la 185°, respectiv 315°, datorate primelor etape de deshidratare și unul exotermic situat la 580°, rezultat al procesului paralel de deshidratare și dezamoni-zare și de tranziție la o nouă fază cristalină.

Succesiunea probabilă a reacțiilor este redată în diagrama 1.

Pentru caracterizarea fazelor noi formate, precum și pentru elucidarea efectelor termice ce apar, s-au pregătit probe prin înghețarea echilibrului la diverse temperaturi din preajma punctelor de transformare termică indicate pe curba ATD (fig. 1.3) și s-au supus analizei de difracție roentgen și de absorbție în infraroșu.

2. Studiul roentgenografic. În tabelul 1 sînt redat distanțele interplanare, d , valorile reprezentînd media aritmetică calculată pe o debye-gramă și o difractogramă a compusului $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Pentru determinarea sistemului de cristalizare s-a folosit metoda analitică [1] și, prin indexarea celor 36 linii, s-a constatat apartenența compusului la sistemul cubic modifiția cub centrat intern.

Pe baza datelor experimentale cuprinse în tabelul 1, s-a calculat valoarea dimensiunii celulei elementare $a = 10,82 \pm 0,03 \text{Å}$, cu opt molecule pe unitatea structurală.

Peacock și colab. [2] consideră că anionii nesaturați ai seriei 11, cu structură „Keggin modifi-cată”, de tipul $[\text{Ln}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$, unde Ln = lantanide, seamănă cu anionul 12-original, cu excepția unei „lacune” cauzată de substituirea unui atom de wolfram și a oxigenului său neparticipant. Heteropoliliganzii $(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})^p-$ formează legături cu lantanidele numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori ai fiecărui ligand, deoarece este puțin probabil ca o cavitate de mărime potrivită să admită un cation mare (Ln) fără deformare, pe de o parte, iar pe de altă parte, un model de sferă sugerează ideea că în acești compuși oxigenul interior al fiecărei cavități din ligand este prea departe de ionul central pentru o coordonare efectivă, dacă liganzii nu ar fi supuși unor impedimente sterice.

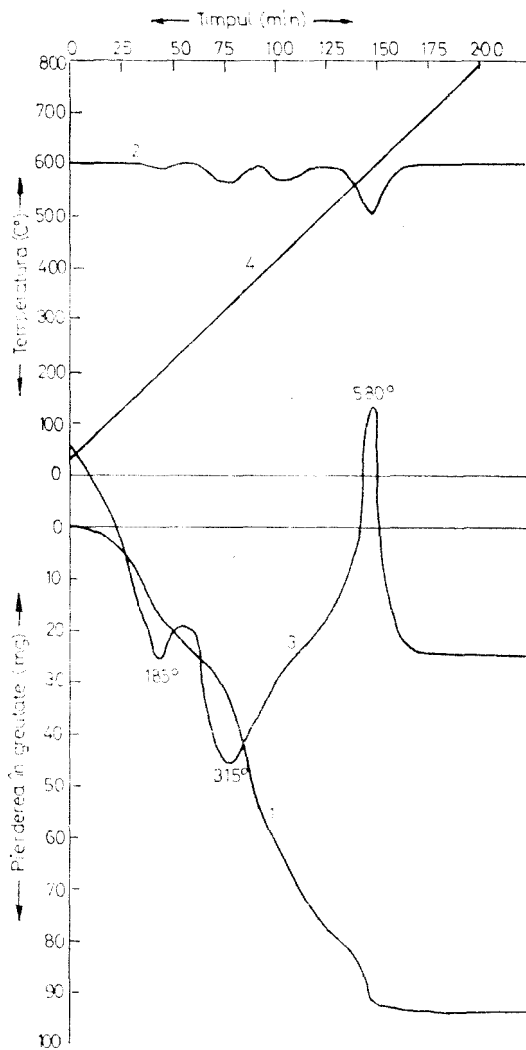


Fig. 1. Termograma compusului $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$: 1 — (ATG); 2 — (DTG); 3 — (ATD); 4 — (T°).

Mecanismul de deshidratare și dezamonizare al compusului
 $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Temperatura	ATG			ATD		Fenomenul
	Temp.	% calc.	% obț.	temp. endo.	temp. exo.	
200°	30°	2,32	2,34	185°		$(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{-8 \text{H}_2\text{O}}$
	250°					$(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{-8 \text{H}_2\text{O}}$
400°	350°	2,32	2,36	315°		$(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{-4 \text{H}_2\text{O}}$
	420°	1,16	1,12			$(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{-4 \text{H}_2\text{O}}$
600°	600°	4,06	4,04	580°		$\rightarrow (10\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}) + \text{P}_2\text{O}_5 +$ $+ 22\text{WO}_3 + \text{UO}_4$
800°						Modificarea rețelei cristaline

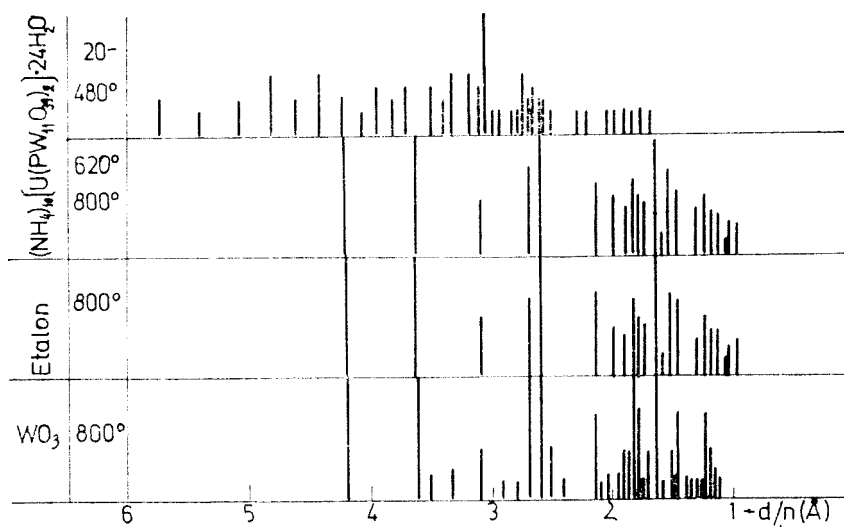


Fig. 2. Spectrele de difracție roentgen pentru compusul $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ la diferite temperaturi.

În compusul studiat, datorită comportării analoge a actinidelor cu lantanidele, ionul central U(IV) se va lega cu heteropoliliganzii $(PW_{11}O_{39})^{7-}$ numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori ai fiecărui ligand.

În fig. 2 este redată intensitatea relativă a liniilor de difracție roentgen în funcție de distanțele interplanare (d), pentru compusul $(NH_4)_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24H_2O$, la diferite temperaturi, a amestecului etalon format din $(P_2O_5 + 22WO_3 + UO_2)$ și a WO_3 singur.

Din aceste date rezultă că structura „Keggin modificată” inițială, se păstrează intactă pînă la 480° , reflexele obținute sînt identice, deci procesul de deshidratare nu afectează structura inițială a heteropolilicompusului. Pe măsura creșterii temperaturii, odată cu dezamonzizarea are loc o reorganizare a rețelei cristaline, trecerea la o fază chimică heterogenă fiind marcată pe curba termodiferențială (fig. 1.3) prin efectul exotermic de la 580° . La 620° apar reflexe noi, corespunzătoare acestor oxizi, ele păstrîndu-se și la 800° . Spectrele fiind identice cu cele ale amestecului etalon și ale WO_3 tetragonal, explică natura fazei noi, ca fiind alcătuită dintr-un amestec de oxizi în care cantitativ și structural predomină WO_3 .

Prin corelarea datelor analizei roentgen cu determinarea picnometrică a densității s-a determinat masa moleculară a combinației studiate după relația [1]:

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

unde: d = densitatea în g/cm^3 ; a = dimensiunea celulei elementare în Å; n = numărul de moli pe unitatea structurală, care în cazul rețelei cubice centrată intern este egală cu 2; 1,6604 = constantă ce exprimă greutatea în grame a unui atom ipotetic cu greutatea atomică 1,000. Valoarea densității obținută cu o precizie de $\pm 0,05g/cm^3$ este 16,36 față de cea calculată de 16,11, iar masa mo-

Tabel 1

Valorile $\sin^2 \theta_{obs}$, $\sin^2 \theta_{calc}$ și d pentru compusul $(NH_4)_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24H_2O$

Int*	$\sin^2 \theta_{obs}$	$\sin^2 \theta_{calc}$	$d/n(\text{Å})$
3	0,0180	0,0178	5,736
2	0,0204	0,0203	5,399
3	0,0230	0,0228	5,079
5	0,0256	0,0254	4,819
3	0,0279	0,0279	4,615
5	0,0305	0,0305	4,415
3	0,0329	0,0330	4,247
2	0,0357	0,0356	4,080
4	0,0383	0,0381	3,937
3	0,0408	0,0406	3,816
3,4	0,0430	0,0432	3,714
4	0,0484	0,0482	3,502
3	0,0510	0,0508	3,411
5	0,0534	0,0533	3,335
5	0,0585	0,0584	3,184
4	0,0608	0,0609	3,184
10	0,0634	0,0635	3,059
2	0,0662	0,0660	2,995
2	0,0684	0,0686	2,945
2	0,0739	0,0737	2,836
2	0,0760	0,0762	2,785
5	0,0787	0,0787	2,746
3	0,0814	0,0813	2,699
4	0,0840	0,0838	2,658
3	0,0866	0,0864	2,619
3	0,0886	0,0889	2,588
2	0,0938	0,0939	2,516
2	0,1141	0,1143	2,281
2	0,1197	0,1194	2,227
2	0,1425	0,1422	2,041
2	0,1474	0,1473	2,007
2	0,1498	0,1499	1,995
2	0,1623	0,1626	1,912
2	0,1726	0,1727	1,854
2	0,1881	0,1878	1,777
2	0,2080	0,2081	1,688

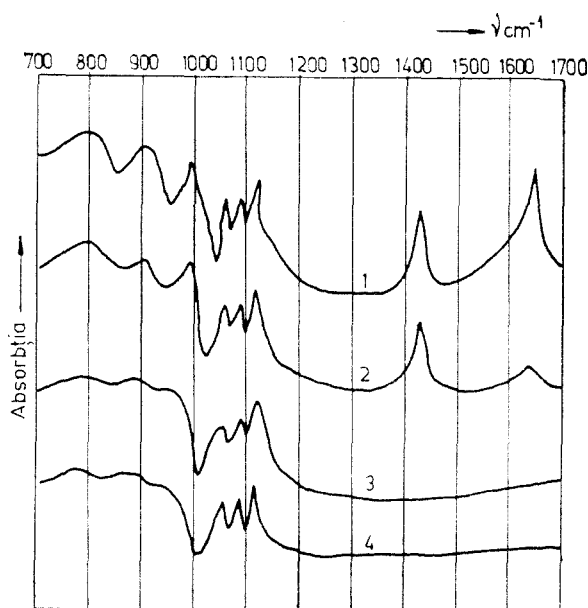


Fig. 3. Spectrele de absorbție în infraroșu ale compusului $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ la diferite temperaturi.

este atribuită alungirii legăturii P—O și ea apare despicată în două benzi distincte la 1 038 și 1 084 cm^{-1} în compușii cu fosfor ai seriei 1:11-wolframică [4].

În același spectru găsim banda de absorbție a U(IV) la 1 120 cm^{-1} și benzile datorate vibrațiilor de deformare ale NH_3 și HOH la 1 430, respectiv 1 640 cm^{-1} .

Spectrele compușilor calcinați la 260° și 480°, conțin aceleași benzi, cu singura deosebire că maximele de la 1 640 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de deformare ale HOH scad în intensitate cu creșterea temperaturii. La 620° și 800° dispar complet atât maximul de la 1 640 cm^{-1} , cât și cel de la 1 430 cm^{-1} specific legăturii N—H. Între 700—1 000 cm^{-1} se obține o bandă largă de absorbție cu maxime mici la 800, 890 și 965 cm^{-1} . Ultimele spectre sînt identice cu cele ale amestecului etalon, atestînd existența unui sistem format dintr-un amestec oxidic diferit ca structură de heteropolicompușul inițial.

Concluzii. 1. Compusul $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ cristalizează în sistemul cubic, modifiacția cub cu centrare internă, dimensiunea celulei elementare fiind $a = 10,82 \pm 0,03$ Å. Pe baza datelor obținute în studiul roentgenografic i s-a atribuit compusului o structură „Keggin modificată”.

2. Atît valoarea experimentală a greutății moleculare determinată din corelarea datelor roentgenografice cu datele de densitate obținute prin metoda picnometrică, cât și spectrele de absorbție în infraroșu, testează pentru compusul studiat formularea chimică 1:11-wolframică, aparținînd unui tip de structură „Keggin modificată”.

3. Studiul termic a arătat că faza „Keggin modificată” se menține pînă la deshidratarea și dezamonzarea completă a compusului, stabilindu-se mecanismul de degradare termică și modificarea rețelei cristaline pe măsura creșterii temperaturii.

leculară obținută experimental 6 239 este în bună concordanță cu masa moleculară calculată 6 205.

3. Studiul spectrelor de absorbție în infraroșu. Fig. 3 cuprinde spectrele de absorbție ale compusului $(\text{NH}_4)_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, la temperaturile: 20°, 260°, 480°, 620° și 800°.

Spectrul obținut la temperatura camerei prezintă trei benzi de absorbție între 700—1000 cm^{-1} , datorate vibrațiilor de valență ale legăturilor W—O și W—O—W caracteristice tuturor heteropoliwolframaților. Poziția maximelor de absorbție de la 800, 900 și 990 cm^{-1} este specifică heteropoli-combinațiilor cu structură Keggin din seria 1:11 [4]. În spectrul de absorbție obținut la temperatura camerei apar vibrațiile legăturii de valență P—O la 1060 cm^{-1} și 1095 cm^{-1} .

Spectrele în infraroșu înregistrate pe heteropolicompușii ce conțin fosfor, posedă o bandă proeminentă între 1 030 și 1 100 cm^{-1} care în cazul $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ este situată la 1080 cm^{-1} . Această bandă

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

1. R. W. M. D' Eye și E. Wait, *X Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960, p. 177.
2. R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2028.
3. O. Glemser, W. Holznagel, W. Hopte și E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, **20** b, 725 (1965).
4. G. Lange, H. Hahn și K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **24**b, 1498 (1969).

THE THERMAL STUDY OF THE AMMONIUM —2—PHOSPHO—11—TUNGSTO URANATE
(IV)

(S u m m a r y)

The $(\text{NH}_4)_{10} [\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ compound in solid state was studied by the methods: thermogravimetric, thermodifferential X-ray diffraction and IR absorption spectra. The studied compound is crystallised in the cubic crystalline system (the modification of the internal centered cubic crystalline lattice), presenting a „Keggin modified” structure.

The experimental value of the molecular weight determined by the X-ray data and from the measurement of the pycnometer densities, and the IR absorption spectra revealed 2 (1:11)-tungsto formula for the studied compound.

STUDIUL ÎN FAZA SOLIDĂ A DECAWOLFRAMODINI BIOSILICATULUI DE POTASIU

LEȚIȚIA GHIZDAVU, GIL. MARCU și EUGENIA PERȚE

Lucrarea prezintă rezultatele obținute în studiul combinației $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12H_2O$ în fază solidă, determinarea structurii cristaline și moleculare precum și comportarea sa termică.

Partea experimentală. Decawolframodiniobiosilicatul de potasiu s-a preparat prin reacția directă a acidului decawolframodiniobiosilicic cu KCl [1,2] sau pe altă cale originală, pornind de la K_2WO_4 , $KNbO_3$ și K_2SiO_3 în condiții analoge preparării $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ [1], înlocuind extracția cu eter prin extracție cu 1,4-dioxan și recristalizare din apă. În ambele cazuri analiza chimică elementară indică obținerea combinației $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot n H_2O$.

Pentru determinări roentgenostructurale s-a utilizat metoda Debye-Scherrer în pulbere cristalină iar sistemul de cristalizare a fost determinat prin metoda analitică de calcul. S-a lucrat la un aparat FU-R-M60 Dresda cu o cameră Debye-Scherrer cu diametrul de 57,5 mm, anticatodă de Co, filtru de V, la 50kW și 7 mA, durata de expunere fiind de 8 ore. Densitatea s-a determinat picnometric, folosind ca lichid picnometric orto-diclorbenzen p. a., la 20°C.

Comportarea termică s-a studiat cu ajutorul unui Derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102 pînă la temperatura de 800°C, fără menținerea în condiții izoterme, cu o viteză de încălzire de 6°C/minut, greutatea probei fiind de 350 mg iar sensibilitatea balanței de 50 mg.

Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat la un aparat UR-10, Karl-Zeiss Jena, prepararea probelor efectuându-se după tehnica pastilării în KBr.

Rezultate și discuții. 1. *Studiul roentgenografic.* Din datele roentgenostructurale obținute pentru combinația $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12 H_2O$ la temperatura camerei și cuprinse în tabelul 1 s-a calculat valoarea dimensiunii celulei elemen-

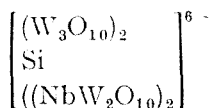
Tabel 1

Valorile indicilor planelor de reflexie, intensitatea liniilor și $\sin^2 \theta$ observate și calculate pentru $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12 H_2O$

\sum_i^n	h_i^2 Intensit.*	$(\sin^2 \theta)_{obs.}$	$(\sin^2 \theta)_{calc.}$
5	2	0,02883	0,02880
8	2	0,04596	0,04608
10	2	0,05759	0,05760
11	2	0,06341	0,06336
14	8	0,08061	0,08064
29	8	0,16703	0,16704
42	6	0,24170	0,24194
56	7	0,32282	0,32256
61	2	0,35102	0,35136
70	8	0,40288	0,40320
84	7	0,48394	0,48384
113	7	0,65088	0,65088
126	7	0,72567	0,72576
140	6	0,80624	0,80640
154	6	0,88717	0,88704

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

tare $a = 11,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Valorile pare și impare ale indicilor planelor de reflexie (tabelul 1) arată că compusul studiat cristalizează în sistemul cubic, într-o rețea cubică primitivă, cu o celulă elementară constituită din 8 molecule de $K_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ cu apartenența 1/8. Izomorfismul și coincidența dimensiunii celei elementare cu cele ale combinațiilor: $\text{Cs}_3\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot \text{O}-2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{O}-2 \text{ H}_2\text{O}$, și $\text{Cs}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ [3,4] ne permit să le atribuim o structură „Keggin” modificată. Conform acestui model de structură, atomul de siliciu formează un tetraedru central iar Nb^{5+} ocupă la întâmplare două din cele douăsprezece poziții octaedrice din rețeaua wolfram-oxigenică aparținătoare structurii „Keggin” convenționale, așa cum s-a reprezentat mai jos:



Prin corelarea datelor analizei roentgen cu determinarea picnometrică a densității [5] s-a determinat greutatea moleculară a combinației cercetate. Valoarea densității obținută cu o precizie de $\pm 0,05$ este $d = 3,136 \text{ g/cm}^3$ iar $M = 3097$, destul de apropiată de cea calculată $M = 3143$, confirmă formula chimică atribuită acestui compus și o structură moleculară simplă.

2. *Studiul termic.* Din curbele analizei termice redată în fig. 1 se observă că deshidratarea compusului $K_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ începe la 80° și se desfășoară în trei etape:

— în prima etapă, $80-180^\circ$, are loc eliminarea a 5 molecule de apă concretizate printr-o pierdere în greutate pe curba ATG (fig. 1.1) de 2,86%;

— etapa a doua cuprinsă între $180-320^\circ$ cu o pierdere în greutate pe curba ATG de încă 2,86% corespunde la alte 5 molecule de apă eliminate.

— etapa a treia, ce se desfășoară lent dar continuu pînă la 800° , corespunde eliminării ultimelor două molecule de apă legate mai puternic și reprezintă o pierdere în greutate de 1,15%.

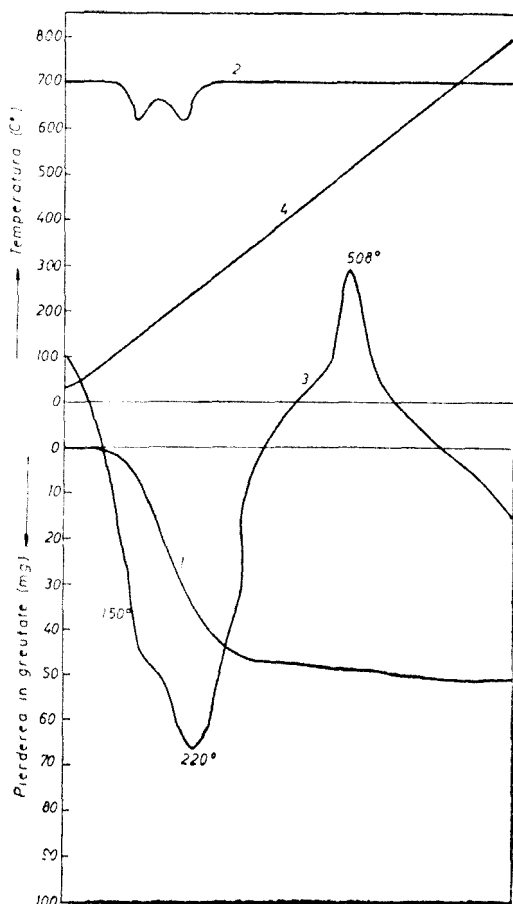


Fig. 1. Curbele analizei termice pentru $K_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$: 1. ATG; 2. DTG; 3. ATD; 4. T°.

Pe curba termodiferențială ATD (fig. 1,3) se evidențiază un singur efect mare endotermic cu un umăr mic și un singur efect exotermic. Efectele endoterme cu maximele situate la 150° , respectiv 220° , corespund etapelor de deshidratare. Cele două etape decurg cu aceeași viteză, fapt bine ilustrat pe curba DTG (fig. 1, 2) prin două picuri egale, bine diferențiate. Etapa a treia de deshidratare are loc în același timp cu distrugerea edificiului cristalin primitiv. Efectul exotermic cu maximumul la 508° depășește efectul endotermic al reacției de deshidratare și marchează descompunerea anionului $[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}]^{6-}$ și o rearanjare structurală.

Pentru a se urmări transformările suferite de $\text{K}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ în funcție de temperatură, s-au preparat probe prin calcinarea compusului timp de 30 minute la diverse temperaturi situate în preajma punctelor de transformare termică indicate pe curba ATD (fig. 1, 3), care au fost supuse unui studiu de difracție X și absorbție în IR. Între $20-320^\circ$ proba își menține structura inițială de cub primitiv, diagrama Debye-Scherrer rămânând aceeași, fapt care arată că apa eliminată este exclusiv de natură zeolitică (fig. 2).

La temperaturi mai ridicate, o dată cu trecerea la etapa a treia de deshidratare, paralel cu pierderea ultimelor molecule de apă de constituție sau de structură are loc descompunerea anionului, marcată prin apariția unor reflexe noi în diagrama Debye-Scherrer, ce caracterizează noua fază cristalină. Aceasta se menține întocmai pînă la 800° și este identică cu cea obținută pentru amestecul mecanic constituit din $(\text{SiO}_2 + 8\text{WO}_3 + 2\text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{KNbO}_3)$ și calcinat la 800° în care predominantă din punct de vedere structural este rețeaua tetragonală a WO_3 [6].

Se confirmă și cu ajutorul datelor roentgen stabilitatea termică a combinației pînă la 320° , interval de temperatură în care structura cristalină inițială, faza „Keggin”, se păstrează. Între 320° și 800° are loc trecerea la o nouă fază cristalină constituită dintr-un amestec oxidic.

3. Studiul de absorbție IR. Fig. 3 prezintă spectrele de absorbție IR ale $\text{K}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ la temperatura camerei și la diferite temperaturi din preajma punctelor de transformare termică.

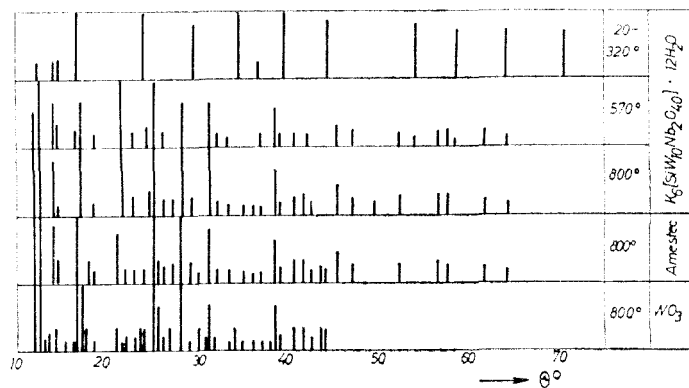


Fig. 2. Diagramele Debye-Scherrer ale $\text{K}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ și ale etalonului, la diverse temperaturi.

Spectrul obținut la temperatura camerei în domeniul $790-1020\text{ cm}^{-1}$ prezintă trei maxime de absorbție datorate vibrațiilor de valență $W-O$ și $W-O-W$ din edificiul poliwolframic situate la 790 , 920 și 980 cm^{-1} și un maxim mai slab la 1020 cm^{-1} atribuit legăturii $Si-O-W$. Faptul că maximele de absorbție sînt situate la valori ale numerelor de undă apropiate combinației $1:12$ înrudite, acidul dodecawolframosilicic de structură „Keggin” constituie o dovadă directă a structurii de tip „Keggin” a combinației studiate [7-10].

În spectrele produșilor de calcinare de la 570° și 800° se conturează o bandă largă de absorbție cu un maxim la 800 cm^{-1} și un umăr la 900 cm^{-1} , asemănător cu spectrul etalonului (fig. 3,5), dovadă că faza nouă cristalină este formată dintr-un amestec oxidic, componentul principal fiind WO_3 .

Concluzii. 1. Compusul $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12 H_2O$ cristalizează în sistemul cubic primitiv, cu structură „Keggin” modificată, izomorf cu compusul $(NH_4)_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4 H_2O$ [11]. Dimensiunea celulei elementare $a = 11,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

2. Spectrele IR atestă prezența benzilor de absorbție, caracteristice structurii „Keggin”, în domeniul numerelor de undă $790-1020\text{ cm}^{-1}$.

3. Compusul prezintă o stabilitate termică remarcabilă pînă la 320° . Deasupra acestei temperaturi are loc descompunerea și deci modificarea structurii cristaline. Roentgenografic și cu ajutorul spectrelor IR s-a identificat noua fază cristalină ca fiind un amestec oxidic, componentul principal fiind WO_3 .

(Intrat în redacție la 11 iulie 1976)

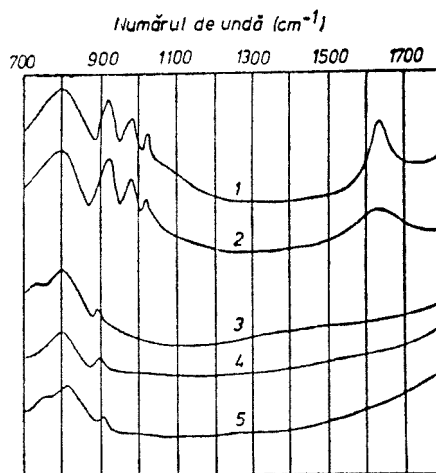


Fig. 3. Spectrele IR ale $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12 H_2O$: 1. la temperatura camerei; 2. la 320° ; 3. la 570° ; 4. la 800° ; 5. amestec mecanic: $SiO_2 + 8WO_3 + 2K_2WO_4 + 2KNbO_3$, la 800° .

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și Letiția Ghizdavu, Rev. Roumaine Chim., **21**, 345(1976).
2. Letiția Ghizdavu, Teză de doctorat, Universitatea „ Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, 1975.
3. A. V. Ablov, T. I. Malinovski și V. Dediu, Zhur. neorg. Khim., **4**, 397 (1959).
4. A. Șuteu și L. Mirza, Lucrări științifice, Seria matematică-fizică-chimie (Oradea), **1972**, 55.
5. R. W. M. D'Eye și E. Wait, X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, Butterworths Scientific Publications, London, **1960**, p. 177.
6. G. Kohlstrung, Physica Status solidi (Berlin), **2**, 85 (1962)
7. O. Glemser, W. Holznapel, W. Hölftje și E. Schwarzmann, Z. Naturforsch., **20b**, 725, (1965).

8. G. Lange, H. Helm și K. Debricke, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1498 (1969)
9. C. M. Flynn, Jr. și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **10**, 2745 (1971).
10. A. Duca și A. Pop, *Studii și Cercetări Chim.*, Cluj, **12**, 35 (1961).
11. Gh. Marcu, L. Ghizdavu și E. Perțe, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **21**, 51 (1976).

L'ÉTUDE EN ÉTAT SOLIDE DU DECATUNGSTODINI BIOSILICATE DE POTASSIUM.

(R é s u m é)

On a étudié la structure cristalline et moléculaire et le comportement thermique d'une nouvelle hétéropolycombinaison : $K_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 12H_2O$ par les méthodes : dérivatographique, de la diffraction des rayons X et de l'absorption IR. Celle-ci cristallise dans le système cubique primitif, la grosseur de la cellule élémentaire a étant $11,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$. A partir de l'isomorphisme de la substance avec $(NH_4)_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$ et du spectre IR on lui a attribué une structure „Keggin” modifiée.

La substance possède une stabilité thermique remarquable. La structure „Keggin” se maintient jusqu' à 320°C , température au-dessus de laquelle se produit la décomposition de l'anion et on constate le passage à une nouvelle structure cristalline, correspondant à un mélange d'oxydes.

ION-SELECTIVE MEMBRANE-ELECTRODES FOR ORGANIC ANALYSIS (II)

Liquid membrane-electrode for novocaine

ELENA HOPĂRTEAN and FIAMMETTA KORMOS

Introduction. Since 1970 several papers deal with the use of liquid membrane-electrodes for organic cations. Baum and coworkers [1, 2] obtained membrane-electrodes for choline, its esters and cholinesterase, using substituted tetraphenylborate as electrode active component. Scholer and Simon [3] studied the response of a liquid membrane-electrode based on tetraphenylborate, towards some inorganic or organic cations, as: Cs^+ , Na^+ , K^+ , quaternary ammonium salts, alkaloids, etc. Ishibashi and coworkers [4, 5] used as active electrode component tetraphenylborate or dipicrylamine and prepared membrane-electrodes for cations of vitamins B_1 , B_6 , metacholine, neostigmine, N-1-methylnicotinamide and diphenylhydramine.

In a previous paper [6] the response of the membrane-electrode of the metallic wire type coated with a plastic membrane obtained from PVC, dibutylphthalate and potassium tetraphenylborate was studied, for some alkaloids and vitamins. In the present paper, the novocaine-sensitive liquid membrane-electrode is studied. The electrode is obtained from novocaine tetraphenylborate or dipicrylamine in nitrobenzene solvent.

Experimental. — *Liquid membrane-electrode*, was obtained in the manner described in a previous paper [7]. The liquid membrane of the electrode was made from a novocaine tetraphenylborate (Nov. BPh₄) or novocaine dipicrylamine (Nov. DPA) solutions in nitrobenzene (PhNO_2), or dichloroethane (EtCl_2). The electrode active compounds were prepared precipitating the novocaine hydrochloride (pharmaceutical purity) with aqueous solution of NaBPh_4 or NaDPA (dipicrylamine solution in NaHCO_3). The precipitate thus obtained was filtered off, washed with distilled water and dried in an oven at 110° . In order to obtain the liquid membrane-electrode, the electrode solution was introduced into an electrode body provided with a support of a hydrophobeglass frit. The electrode does not contain aqueous inner solution of the cation towards which it is reversible. The saturated calomel electrode (SCE) was used as inner reference electrode.

— *Reagents and standard solutions.* All reagents were of analytical grade. Standard novocaine hydrochloride solutions were prepared, in the 10^{-1} — 10^{-6} M concentration range, by successive dilutions from the 10^{-1} M stock solution. The successive dilutions were made with solutions of the following salts: NaCl , KCl , NH_4Cl , CaCl_2 having 10^{-1} M concentration. Four sets of standard solutions were thus prepared.

— *Potential measurements.* The e.m.f. of the following electrochemical cell was determined:

SCE	test solution	liquid membrane in glass frit	inner organic solution	SCE
-----	------------------	--	------------------------------	-----

The measurements were made using a MV-85 pH-meter (1 mV precision), in nonstirred solutions.

Results and discussion. — *Sensitivity and selectivity.* Figure 1 shows the electrode functions for novocaine, obtained in the presence of Na^+ , K^+ , NH_4^+ and Ca^{2+} ions at 10^{-1}M concentration the liquid membrane being 0.1% Nov. BPh_4 in PhNO_2 . The concentration range of the linear response is between $\text{pc} = 1$ and $\text{pc} = 5$. The slope of the electrode function (S) was calculated by the least squares method.

Taking into account the foreign ion concentration (10^{-1}M) in standard solutions as well as the lowest concentration limit for a linear response for novocaine (10^{-5}M), a selectivity ratio equal to 10^{-4} for the tested ions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+}) is obtained. Consequently, it may be stated that the electrode shows a high selectivity for novocaine in the presence of these ions. Among the tested ions, potassium has the highest affinity for the tetraphenylborate ion. In order to estimate the selectivity in this case, the measurements were also performed in standard KCl solutions having the concentration between 10^{-6}M — saturated KCl solution, which contain a fixed concentration of novocaine, namely 10^{-5}M . The obtained results are presented in Fig. 2. The selectivity ratio established by this method has the value of 10^{-5} . It may be stated that these selectivity ratios above-mentioned have an approximate character.

Figure 3 shows the electrode functions obtained for novocaine using the liquid membrane-electrode from 0.1% Nov. DPA in PhNO_2 .

The electrode response is practically nernstian in the 10^{-1} — 10^{-5}M concentration range. A higher sensitivity of Nov. DPA electrode was obtained as compared to Nov. BPh_4 electrode. The electrode selectivity in the presence of Na^+ , K^+ , NH_4^+ , and Ca^{2+} ions is the same with that of the Nov. BPh_4 electrode.

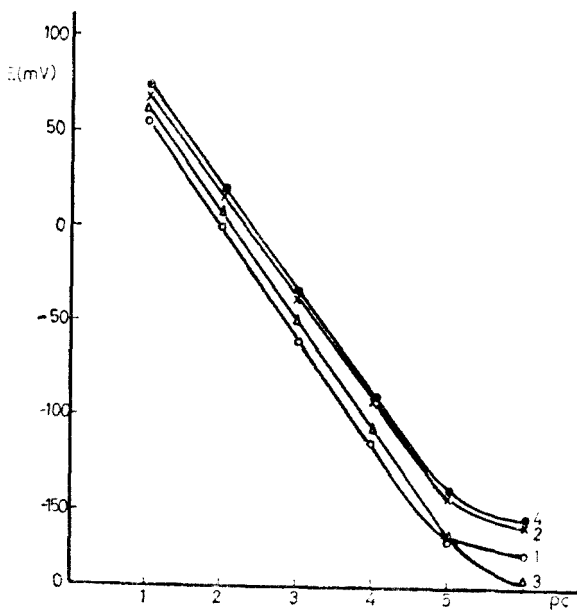
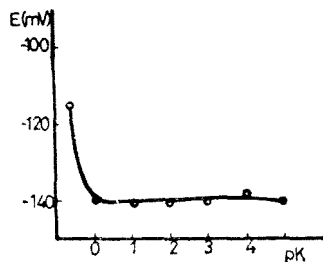


Fig. 1. Electrode functions for novocaine; liquid membrane from Nov. BPh_4 in nitrobenzene. 1 — NaCl , $S = 54.6\text{ mV}$; 2 — KCl , $S = 53.6\text{ mV}$; 3 — NH_4Cl , $S = 56.4\text{ mV}$; 4 — CaCl_2 , $S = 53.6\text{ mV}$.

Fig. 2. Electrode function for potassium in the presence of 10^{-5}M novocaine; liquid membrane from Nov. BPh_4 in nitrobenzene.



Using the Nov. DPA electrode with EtCl_2 solvent, similar results with those with PhNO_2 solvent were obtained, namely the sensitivity of 56 mV/pc in the concentration range $10^{-1} - 10^{-5}\text{M}$.

Concerning the selectivity towards some organic cations, from the potential values obtained in the 10^{-2}M solutions of the respective hydrochlorides, the following selectivity series for the membrane-electrodes obtained both with Nov. BPh_4 and with Nov. DPA in solvent PhNO_2 , was obtained:

papaverine > quinine > acetylcholine > novocaine > choline

— *Optimum pH range.* Potential measurements were performed in standard 10^{-3}M novocaine solution with $\text{NaCl } 10^{-1}\text{M}$ background. The pH of this solution was modified by adding 2 N HCl or 2 N NaOH. The results thus obtained are given in Fig. 4. The optimum pH range is between 2–6.5 for the Nov. BPh_4 electrode and between 4.5–9.5 for the Nov. DPA electrode, respectively.

— *Electrode function stability.*

It was established that in order to maintain the electrode potential stable for a long time interval, the electrode should be kept in the organic filling solution. The electrode function remained stable (± 1 mV precision), for a three weeks interval, both with regard to the slope and to the ordinate at the origin. The electrode conditioning in novocaine aqueous solution did not assure a sufficient stability for the standard potential of the electrode (ordinate at the origin of calibration curves).

— *The response time.* At novocaine concentrations higher than 10^{-3}M the electrode response time is approx. 1 min. In more diluted solutions ($10^{-4} - 10^{-6}\text{M}$), the response time is of 2–3 min. It was considered as response time, the time

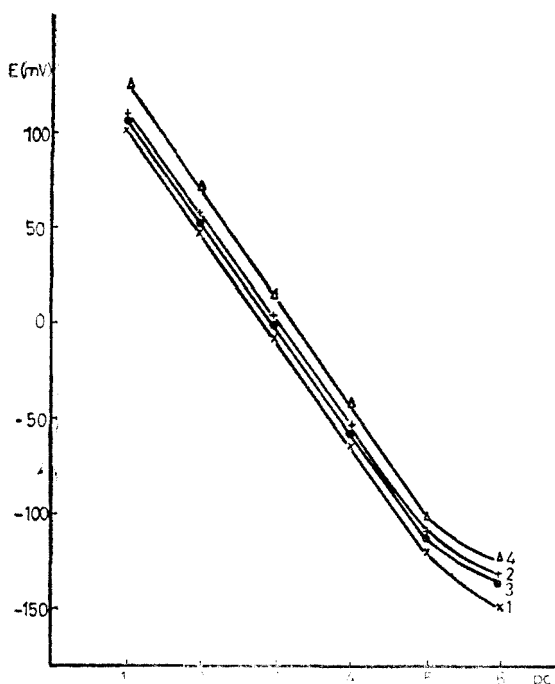


Fig. 3. Electrode functions for novocaine; liquid-membrane from Nov. DPA in nitrobenzene. 1 — NaCl , $S = 56.5$ mV; 2 — KCl , $S = 54.4$ mV; 3 — NH_4Cl , $S = 56.4$ mV; 4 — CaCl_2 , $S = 57.2$ mV.

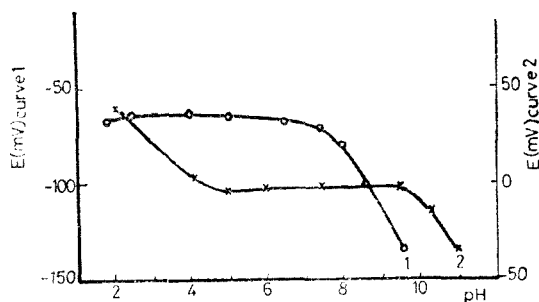


Fig. 4. Optimum pH-range; $C_{\text{Nov}} = 10^{-3}\text{M}$. 1) Nov. BPh_4 ; 2) Nov. DPA.

interval which the electrode needs to indicate, a stable potential (precision 1 mV), for a time period of minimum 5 min. in the respective solution. The response time was determined by using an Radelkis recorder, type OH 814/1.

Conclusion. The liquid membrane-electrode, selective for novocaine, based on Nov. BPh₄ or Nov. DPA, was elaborated and characterized.

The electrode response is highly selective in the presence of Na⁺, K⁺, NH₄⁺ and Ca²⁺ ions, and practically nernstian in the 10⁻¹ — 10⁻⁵M concentration range. of novocaine.

The optimum pH range of the novocaine determination depends on the electrode active component nature and must be correlated with its stability versus pH, as well as with the stability of the novocaine cation versus pH.

(Received September 16, 1976)

REFERENCES

1. G. Baum, F. B. Ward and S. Javerbaum, *Clinica Chim. Acta*, **36**, 405 (1972).
2. G. Baum, M. Lynn and F. B. Ward, *Analyt. Chim. Acta*, **65**, 385 (1973).
3. R. Scholer and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1801 (1972).
4. N. Ishibashi, K. Kina and N. Mackava, *Chem. Lett.*, **2**, 119 (1973); *Chem. Abstr.*, **78**, 156168 (1973).
5. K. Kina, N. Mackava and N. Ishibashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 3734 (1973).
6. E. Hopirtean and E. Ștefăniță, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 305 (1976).
7. E. Hopirtean, E. Veress and V. Mureșan, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 1093 (1977).

ELECTROZI—MEMBRANE ION—SELECTIVI PENTRU ANALIZA ORGANICĂ (II)

Electrod-membrană lichid pentru novocaină

(Rezumat)

Se studiază răspunsul electrodic față de novocaină a membranelor lichide obținute din tetrafenilborat de novocaină și respectiv din dipicrilaminat de novocaină în nitrobenzen. Răspunsul electrozilor este practic nernstian în intervalul de concentrație 10⁻¹ — 10⁻⁶M novocaină, în prezența ionilor Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ de concentrație 10⁻¹M. Electrozii posedă o înaltă selectivitate în prezența ionilor amintiiți. Printre cationii organici interferenți se află papaverina, chinina, acetilcolina.

SEPARAREA UNOR FENOLI POLIHIDROXILICI PE STRAT DE SILICAGEL IMPREGNAT CU POLIAMIDĂ

SIMION GOCAN și CRISTINE KONNERT

Utilizarea straturilor mixte de silicagel și poliamidă prezintă avantajul că straturile nu crapă și au aderență mai bună decât cele de poliamidă. Chiang și colab. [1-5] s-au ocupat într-o serie de lucrări cu separarea pe straturi mixte de poliamidă și silicagel. Pe aceste straturi au separat coloranți [1], aminoacizi [2], derivați fenolici [3], sulfonamide [4] și vitamine [5].

Prezența grupărilor OH fenolice ce pot forma ușor legături de hidrogen cu grupările amidice ale poliamidei creează condiții optime pentru separarea acestei clase de substanțe pe straturi de poliamidă sau straturi mixte de poliamide și o altă fază staționară. Separarea fenolilor pe straturi de silicagel este dificilă deoarece spoturile formează cozi foarte mari.

În vederea găsirii condițiilor optime de separare a fenolilor (mono-, bi- și trihidroxilici) s-a studiat comportarea straturilor de silicagel impregnat cu poliamidă.

Partea experimentală. Straturile au fost preparate din pulbere de silicagel R impregnată cu poliamidă 20%, iar pentru aderență s-a folosit ca liant amidon. Developările s-au făcut în cameră S pe plăci de sticlă (10 × 14 cm).

Identificarea componentilor s-a realizat după metoda clasică prin pulverizarea plăcilor cu acid sulfanilic în prealabil diazotat, după care a urmat o a doua pulverizare cu o soluție de 10% hidroxid de sodiu.

Rezultatele obținute. Pentru separarea amestecului de componenți: fenol, pirocatechină, resorcină, pirogalol și floroglucină s-au încercat o serie de sisteme de cluenți de polarități diferite.

Folosind un sistem binar ce conține un component polar și unul nepolar în diferite proporții se poate observa creșterea valorilor R_f cu mărirea concentrației componentului polar.

În tabelul 1 sînt redate rezultatele obținute cu sistemul: acetat de etil-benzen.

Tabel 1

Valorile R_f ale fenolilor pentru sistemul de eluent acetat de etil-benzen

Acetat de etil-benzen (v/v)	R_f				
	fenol	pirocatechină	resorcină	pirogalol	floroglucină
1:2	0,35	0,29	0,10	0,07	0,01
1:1	0,52	0,44	0,20	0,09	0,01
2:1	0,60	0,53	0,33	0,22	0,06
4:1	0,64	0,55	0,35	0,19	0,07
1:0	0,80	0,75	0,55	0,40	0,11

Tabel 2

Valorile R_f ale fenolilor pentru sistemul de eluent ciclohexan-etanol

Ciclohexan- etanol (v/v)	R_f				
	fenol	pirocatechină	resorcină	pirogalol	floroglucină
10 : 90	0,30	0,23	0,15	0,06	0,04
25 : 75	0,57	0,50	0,40	0,09	0,08
50 : 50	0,57	0,66	0,61	0,51	0,27
75 : 25	0,95	0,86	0,60	0,53	0,40

Folosind ca eluent benzen pur, se constată că fenolii nu migrează, ceea ce se poate explica prin energia mare a legăturilor de hidrogen format între grupările OH fenolice și grupările amidice ale poliamidei și imposibilitatea benzenului de a înlocui aceste legături. Adăugând acetat de etil, component polar, apt de a forma legături de hidrogen, în condiții tot mai mari, valorile R_f cresc fără a se obține o separare completă a celor cinci componente fenolice, deoarece zonele sînt întinse.

Rezultate asemănătoare s-au obținut și cu sistemul de eluent : ciclohexan — etanol (tabelul 2).

Separarea netă a celor cinci fenoli nu se obține nici cu aceste sisteme de eluenți, din cauza cozilor ce apar. Posibilă ar fi separarea a cîte trei fenoli. Cu sistemul ciclohexan-etanol (50:50 v/v) de exemplu se poate separa un amestec format din fenol, resorcină și floroglucină.

Cu primele patru sisteme de eluenți, indicate în tabelul 3, se obțin spoturi compacte, însă valorile R_f ale fenolilor sînt apropiate sau chiar egale, ceea ce face imposibilă separarea lor din amestec.

Cele mai bune separări au fost obținute cu eluentul ternar [6] : benzen — acid acetic glacial — metanol (45 : 4 : 8 v/v). Spoturile au formă eliptică cu axa mare paralelă cu direcția de migrare a eluentului. mărimea ei maximă, exprimată în unități R_f , fiind de 0,16 pentru resorcină — pirogalol rămase neseperate. Din cauza polarității lor foarte apropiate (pirogalolul cu toate că are trei grupări OH poate

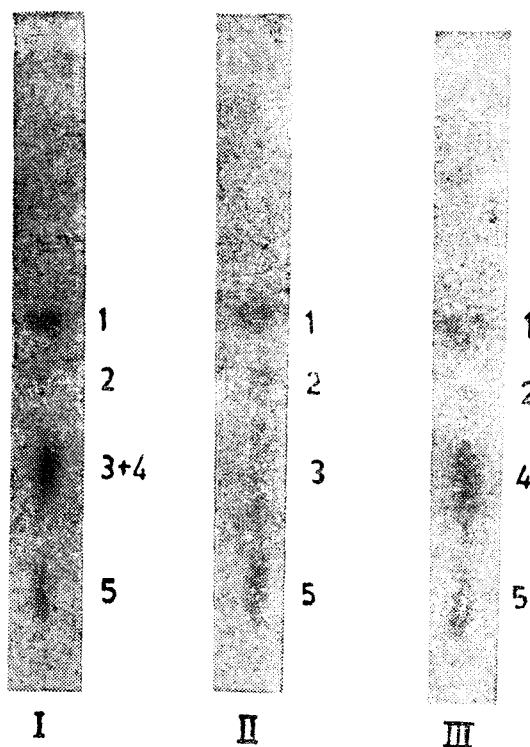


Fig. 1. Separarea unui amestec de fenoli pe plăci cu strat subțire de silicagel R impregnat cu 20% poliamidă. Eluent: benzen-acid acetic glacial-metanol (45 : 4 : 8 v/v). Developare ascendentă în cameră — S. I. 1-fenol, 2-pirocatechină, 3 + 4-pirogalol + resorcină, 5-floroglucină; II. 1-fenol, 2-pirocatechină, 3-pirogalol, 5-floroglucină; III. 1-fenol, 2-pirocatechină, 4-resorcină, 5-floroglucină.

Tabel 3

Valorile R_f ale fenolilor pentru sistemele de eluenți

Eluent	R_f				
	fenol	pirocatechină	resorcină	pirogalol	floroglucină
metanol-apă (6:4v/v)	—	—	0,72	—	0,78
metanol-apă (6:2v/v)	—	—	0,70	0,73	0,73
etanol-acid acetic glacial (9:1v/v)	—	—	—	0,82	0,76
metanol-apă-acid acetic glacial (19:1:1 V/v)	—	—	0,78	0,78	0,74
benzen-acid acetic glacial-metanol (45:4:v/v)	0,70	0,55	0,28	0,25	0,09

forma ușor legături de hidrogen intramoleculare) aceste două substanțe migrează aproximativ cu aceeași viteză relativă (tabelul 3 și fig. 1).

Aceste rezultate arată că straturile de silicagel impregnate cu poliamidă se pot folosi pentru separarea substanțelor fenolice folosind un eluent de polaritate potrivită, ce diferă în funcție de amestecul de separat.

(Intrat în redacție la 20 septembrie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. H. C. Chiang, J. Chromatog., **40**, 189 (1969).
2. H. C. Chiang, Y. C. Tung, S. T. Jean și A. Huang, Pei I Hsueh Pao, **5**, 122 (1973); Chem. Abstr. **80**, 152574 (1974).
3. H. Y. Hus, H. C. Chiang și S. C. Liao, T'ai-Wan Yao Hsueh Tsa Chih, **23**, 31 (1971); Chem. Abstr., **80**, 112705 (1974).
4. H. C. Chiang, Y. Lin și S. Y. Liou, T'ai-Wan Yao Hsueh Tsa Chic, **23**, 27 (1971); Chem. Abstr., **80**, 112704 (1974).
5. H. C. Chiang, Y. Lin și Y. C. Wu, J. Chromatog., **45**, 161 (1969).
6. G. Pastuska, Z. analyt. Chem., **179**, 355 (1961).

SEPARATION OF SOME POLYHYDROXILIC PHENOLS ON POLYAMYDE IMPREGNATE SILICA₂GEL

(Summary)

In this paper, the possibility of separation of phenol and bi and trihydroxilic phenols on thin layer polyamide impregnated silica gel has been shown. To this purpose a series of solvents based on ethyl acetate-benzene, ciclohexane-ethanol, methanol-water, ethanol-acetic acid, methanol-water-acetic acid and benzene-acetic acid mixtures has been studied.

SEPARAREA UNOR SUBSTANȚE CU ACȚIUNE ANTIPIREȚICĂ PRIN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE DE ALUMINĂ-R

SIMION GOCAN, RODICA ONCU NANDREA și ELENA URSU

Cromatografia în strat subțire folosind ca fază staționară alumina a adus contribuții esențiale în domeniul separării medicamentelor. Oxidul de aluminiu utilizat în cromatografia pe strat subțire poate să fie acid ($\text{pH} \sim 5,5-6$), neutru ($\text{pH} \sim 7-7,5$) sau bazic ($\text{pH} \sim 8,5-9$), alegerea se face în funcție de natura componentilor de separat.

Straturi subțiri de alumina acidă ($\text{pH} = 4,5$) și grad de activare 5 au fost utilizate în controlul unor medicamente [1-3]. Să r ș u n o v à și S c h w a r z [3] au determinat valorile R_f ale unui grup de opt compuși cu acțiune anti-piretică și analgezică în zece solvenți diferiți. O parte din acești eluenți au la bază benzen în amestec cu etanol în diferite procente (2-10%), iar o altă parte au cloroform în amestec cu: etanol, n-butanol și acetona. În urma dezvoltării, o serie de compuși au valori R_f foarte apropiate astfel încât în aceste condiții nu este posibilă separarea lor.

În prezenta lucrare ne-am propus găsirea condițiilor optime de separare a celor mai frecvente medicamente cu acțiune analgezică: aspirina (acidul acetyl salicilic), fenacetină (N-acetilfenetidină) și piramidon (1-fenil-2, 3-dimetil-4 dimetil-aminopirazolin-5-onă) pe straturi subțiri obținute din alumina R neutră (produsă la Laboratorul de cercetări de chimie analitică al Universității „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca)

Partea experimentală. Pentru prepararea plăcilor s-a folosit alumina-R neutră. Prepararea pastei se face luind 50 g alumina, se agită la rece cu 125 ml apă distilată. După o agitare de 2-3 minute se întinde pasta pe plăci bine degresate și uscate, după care se lasă să se usuce la temperatura camerei. Înainte de folosire se activează timp de 30 minute la temperatura de 130°, păstrându-se apoi într-un excicator. Plăcile utilizate au avut gradul de activitate 4.

Dezvoltările s-au executat în cameră -- S pe plăci având dimensiunile de 10 x 14 cm. Spoturile au fost pipetate la o distanță de 2 cm de marginea inferioară a plăcii. Distanța dintre linia de start și frontul eluentului a fost aproximativ de 10 cm. După dezvoltare plăcile au fost uscate la temperatura camerei.

Identificarea componentilor s-a făcut [3] în modul următor: pentru aspirină s-a folosit clorura ferică, obținându-se spoturi de culoare violetă, iar pentru piramidon și fenacetină s-a utilizat o soluție de iod-iodură de potasiu (1 g iod + 10 g IK s-au dizolvat în 50 ml apă distilată caldă și s-a acidulat cu 2 ml de acid acetic glacial, după care se completează cu apă distilată pînă la 100 ml). Prin stropirea plăcii cu acest reactiv apare spotul piramidonului intens colorat maro pe un fond galben și ale fenacetinei mai puțin intens (fig. 1).

S-au încercat o serie de sisteme binare pe bază de cloroform în amestec cu etanol și acetat de etil în diferite proporții, fără să se obțină rezultate corespunzătoare privind separarea celor trei componente. În continuare, s-a încercat sistemul binar format din eter de petrol (limita de diluare 30°-60°) și acetona. Prezența acetonei în dezvoltant a ridicat mult selectivitatea eluentului. Aceasta se poate explica prin faptul că fiecare din cei trei componente posedă câte o grupă cetonică în molecula sa. Așa după cum este cunoscut din teorie, rezoluția devine maximă pentru doi componente cînd spoturile se situează în zona centrală a plăcii. Acest lucru a fost realizat prin modificarea raportului dintre acetona și eterul de petrol. Raportul optim a fost găsit de 9/3 (v/v) pentru condițiile de fază staționară

Tabel 1

Valorile R_f ale unor medicamente cu acțiune antipiretică. Faza staționară: strat subțire de aluminiă — R neutră; faza mobilă: eter de petrol/acetonă în diferite proporții.

Component	Valorile R_f		
	Eluent: eter de petrol/acetonă		
	9:1 (v/v)	9:2 (v/v)	9:3 (v/v)
Aspirină	0	0	0
Fenacetină	0,05	0,29	0,44
Piramidon	0,15	0,41	0,64

și componenții redați în tabelul 1 și cromatograma din fig. 1. Identificarea s-a făcut cu clorură ferică pentru aspirină, iar a fenacetinei și piramidonului cu iod — iodură.

Dacă dorim ca fondul plăcii unde sînt situate spoturile fenacetinei și piramidonului să devină alb (fig. 2), atunci se acoperă placa unde se află spotul aspirinei, după care se pulverizează cu soluție de HCl 6 N.

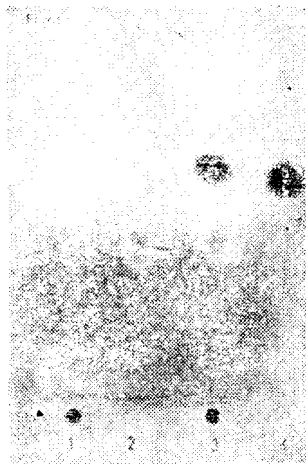


Fig. 1. Cromatograma obținută pe strat subțire de aluminiă — R neutră cu eluentul format din eter de petrol/acetonă (9:3 v/v) a sistemului de componenți: 1 — aspirină, 2 — fenacetină, 3 — amestecul celor trei componenți, 4 — piramidon.



Fig. 2. Cromatograma obținută în aceleași condiții ca în fig. 1, dar după identificarea componenților a fost pulverizată parțial cu HCl 6 N.

Discuții și concluzii. Studiul separării medicamentelor cu acțiune antipiretică pe strat subțire de aluminiă — R neutră fără liant s-a efectuat cu diferite sisteme de eluenți. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu sistemul binar format din eter de petrol + acetonă (9:3 v/v).

De remarcat este faptul că aspirina în toate încercările efectuate formează legături puternice cu stratul de aluminiă și rămîne la start. Piramidonul și fenace-

tina migrează mai mult sau mai puțin în funcție de polaritățile sistemelor de eluție folosite.

În concluzie, stratul de alumină —R neutră fără liant și sistemul de eluent eter de petrol + acetonă oferă condiții optime de separare a antipireticilor: aspirină, fenacetină și piramidon. Simplitatea, rapiditatea și rezultatele foarte bune recomandă această metodă pentru controlul medicamentelor amintite.

(Intrat în redacție la 22 septembrie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Heřmanek, V. Schwarz și L. Cekan, *Pharmazie*, **16**, 566 (1961).
2. M. Sarsunová și V. Schwarz, *Pharmazie*, **17**, 527 (1962).
3. M. Sarsunová și V. Schwarz, *Pharmazie*, **18**, 34 (1963).

SEPARATION OF SOME ANTIPYRETIC DRUGS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ON ALUMINA-R

(S u m m a r y)

In this paper, the possibility of separation of some antipyretic drugs on neutral Alumina-R thin layer by using Petroleum Ether and acetone (9:3, v/v) has been shown.

THE GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF SOME BY-PRODUCTS IN THE CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE

SORIN MAGER, IONEL HOPÂRTEAN, RUXANDRA ȚĂRANU and FLORICA PAIU

The air catalytic oxidation of toluene in the presence of cobalt naphthenates in the manufacture of benzoic acid leads to the formation of several by-products in the crude product of the oxidation. Some aspects connected with this problem represent the subject of several previous papers [1-7].

Experimental part. The alkalisation of the crude product of the catalytic oxidation of toluene with an aqueous sodium hydroxyde solution leads to the separation of an oily product, at the surface of the alkaline solution, whose vacuum distillation (collecting the fraction till 200°C at 16 mm Hg column) gives a product containing four components, as chromatogram 1 shows (fig. 1).

The four components were identified as ortho-methylbiphenyl (1), biphenyl (2), meta-methylbiphenyl (3) and benzyl benzoate (4), in comparison with synthetic compounds.

a) *Determination of the mixture of biphenyl, orto- and meta-methylbiphenyl and benzyl benzoate.* For the determination of the four mentioned compounds the internal standard method was used. Acetophenone has proved to be a suitable internal standard for this purpose. The determination of the concentration of each component was carried out as follows:

At a g of the oily product, w_s g of acetophenone were added and the mixture was diluted with toluene. One μ l of this solution was injected in the chromatograph obtaining the chromatogram shown in fig. 1. After measuring the areas, one calculates the amount w_c of each compound found in a grams mixture by means of equation (1) in which

$$w_c = \frac{w_s \cdot A_c}{A_s \cdot F_c} \quad (1)$$

w_c = weight of the component

w_s = weight of the standard

A_c = area of the component

A_s = area of the standard

F_c = factor representing the area response ratio of each component.

The results of the determinations, given in table 1, show the percentage of each of the four components of the mixture, the main by-product being the benzyl benzoate (56.21%).

Determinations were run with a Chromatron GCHF 18.3-4 chromatograph with flame ionisation detector, connected with an electronic integrator GID 2.2. A 2 m column filled with 20% Carbowax 20 M on Chromosorb W (60-80 mesh) was used. Temperature of column 200°, of evaporator 260°; carrier gas (N) flow 44 ml/min, hydrogen flow 22 ml/min.

b) *Determination of benzyl benzoate.* The fractionation of the oily product whose chromatogram (Fig. 1) shows a concentration of 56,2% (table 1) in benzyl

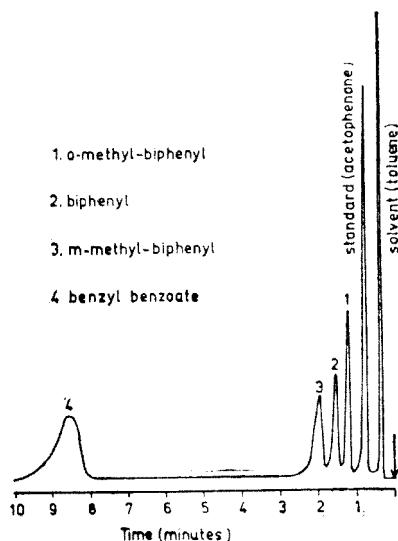


Fig. 1.

Tabel 1

Determination of the mixture of biphenyl, o- and m-methylbiphenyl and benzyl benzoate in the crude product of the catalytic oxidation of toluene

Component	Weight (g)		Areas*		Factor F_i	Conc. %	Standard deviations s_A
	Mixture a	Standard w_s	Comp.	Stand.			
o-methyl-biphenyl	1.0010	0.4165	1139	2350	1.072	18,8	0,34
biphenyl			879	2350	1.592	9,8	0,44
m-methylbiphenyl			1021	2350	1.216	14,9	0,19
benzyl benzoate			3182	2350	1.004	56,2	0,39

* Values represent the mean of five determinations.

benzoate (boiling range 195–200° at 16 mm Hg column) gives a product of more than 96% purity.

Determination of high concentrations of benzyl benzoate was carried out by means of the internal standard method, using benzyl alcohol as standard.

For plotting the calibration curve, solutions of different known concentrations of benzyl benzoate (about 5, 30, 60, 80 and 90%) in toluene, containing all the same amount of benzyl alcohol (10%), were prepared. Solutions were injected in the chromatograph obtaining chromatograms like that shown in fig. 2.

The ratios of the areas compound/standard were determined, the obtained data being presented in table 2 along with the ratios of the concentrations component/standard for each of the five determination carried out; standard deviations s were also given.

The plot area ratios component/standard (y) versus concentration ratios component/standard (x) represents the calibration curve (fig. 3).

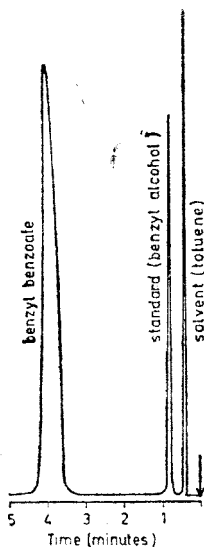


Fig. 2.

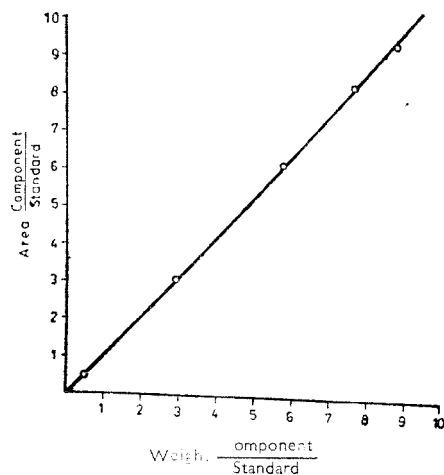


Fig. 3.

Table 2

Data for the calibration curve in the determination of benzyl benzoate

Weight (g)		Areas		Ratios		Standard deviation s_A
Benzyl benzoate	Benzyl alcohol	Benzyl benzoate	Benzyl alcohol	Conc. (x)	Areas (\bar{y}) (mean)	
4.8928	9.9892	2930	7275	0.49	0.40	0.059
28.9588	9.9892	12531	4089	2.90	3.06	0.056
57.4436	9.9892	29745	4919	5.75	6.04	0.051
76.8520	9.9892	31575	3899	7.70	8.08	0.043
88.2060	9.9892	41413	4540	8.83	9.12	0.032

For each concentration five determinations were carried out.

For the equation of the calibration curve, $y = A_0 + A_1x$, values for the constants A_0 and A_1 were calculated by means of the least squares method finding the equation

$$y = -0.043 + 1.048 x \quad (2)$$

By means of the „t” test one has verified if the ordinate at origin $A_0 = -0.043$ equals zero statistically. Values as the following were obtained:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i \text{exp} - y_i \text{calc})^2}{n - 2}} = 0.088 \quad (3)$$

$$s_{A_0} = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}} = 0.076 \quad (4)$$

$$t = \frac{|A_0|}{s_{A_0}} = \frac{0.043}{0.076} = 0.56 \quad (5)$$

where s_y represents the dispersion of the straight line

s_{A_0} , the dispersion of the ordinate at origin

t , the Student variable.

The value $t_{\text{calc}} = 0.56$ is smaller than $t_{\text{tab}} = 2.57$, for a 95% probability and $k = 5$ freedom degrees, that means that the two values, zero and -0.043 do not differ statistically; hence the ordinate at origin equals zero statistically.

Using the new developed method by means of the calibration curve, solutions of known concentrations, of 60% and 70% benzyl benzoate were analysed and values $59.4 \pm 1\%$ respectively $69.5 \pm 0.7\%$ were found.

Determinations were run with the same column used for the determination of the mixture of biphenyls and benzyl benzoate (a).

(Received September 24, 1976)

REFERENCES

1. V. Homola and J. Málék, *Chemický Průmysl*, **13**, 449, (1963).
2. A. Manjarrez, *J. Gas. Chromatog.*, **3**, 140 (1965).
3. A. P. Znamenskaya, J. G. Solov'eva and N. V. Strokova, *Inform. Sorbshch. Gas. Nauch. — Issled. Proekt. Inst. Azotn. Prom. Prod. Org. Sin.*, **24**, 49 (1969).
4. E. M. Kazinik, R. S. Yudina, V. V. Platonov and V. K. Leont'eva *Nauch. Tr. Tul. Gas. Pedagog. Inst.*, **1**, 49 (1968).

5. E. M. Kazinik, V. N. Kulakov, N. V. Novorusskaya and D. S. Bark, Tr. Vses. Nauch. — Issled. Proekt. Inst. Monomerov, **1**, 113 (1969).
6. E. M. Kazinik, N. V. Novorusskaya, F. P. Sauevich, V. V. Suchkov, E. A. Pasternak and D. S. Bark, Tr. Vses. Nauch. — Issled. Proekt. Inst. Monomerov, **2**, 136 (1970).
7. B. S. Hünig, Liebigs, Ann. Chem., **569**, 224 (1950).

DOZAREA GAZ—CROMATOGRAFICĂ A UNOR PRODUSI SECUNDARI DE OXIDARE CATALITICĂ A TOLUENULUI

(R e z u m a t)

S-a instituit o nouă metodă de dozare gaz-cromatografică a amestecului de bifenil, orto și meta-metilbifenil și benzoat de benzil (produsi secundari rezultați în sinteza industrială a acidului benzoic prin oxidarea catalitică a toluenului), utilizând ca fază lichidă Carbowax 20 M (20%) pe Chromosorb W și ca standard intern acetofonă. Determinarea concentrațiilor mari de benzoat de benzil (principalul produs secundar) s-a realizat utilizând aceeași fază staționară pe același suport, cu ajutorul curbelor de etalonare folosind ca etalon alcool benzilic.

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

The synergistic effect of n-butanol in the extraction with benzene

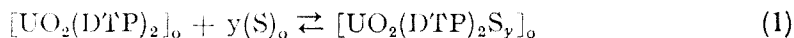
GH. MARCU, IONEL HAIDUC * and MARIA CURTUI

Introduction. During our previous investigations, we have found that uranium(VI) is extracted from an aqueous solution by a nonpolar solvent (benzene) in the presence of dialkylphosphorodithioic acids, $(RO)_2P(S)SH$ (further abbreviated HDTP) only with small distribution coefficients. Benzene or n-butanol alone, in the absence of HDTP are unable to extract uranium(VI) from aqueous media [1]. By combined action of dialkylphosphorodithioic acids and n-butanol, uranium(VI) is extracted with high distribution coefficients [2, 3], which suggests that n-butanol exerts a synergistic effect upon the extraction of uranium(VI) with HDTP, similar to the effect of tributylphosphate and triphenylphosphine oxide [4,5].

In a previous paper we have suggested [2] that during the extraction of uranium(VI) with HDTP in n-butanol mixed ligand species, of the type $UO_2(DTP)_2B_y$, are formed, where DTP is the anion of HDTP and B stands for a n-butanol molecule. Therefore, n-butanol plays both the role of extracting agent and of solvent (diluting agent) in this particular solvent system.

In this work we tried to elucidate the effect of n-butanol upon the extraction of uranium(VI) with HDTP. For this purpose a nonpolar solvent (benzene) was used as diluting agent for dialkylphosphorodithioic acids, and n-butanol was introduced in the systems in variable but controlled amounts.

Results and discussion. *The explanation of the synergistic effect.* If in the extraction system involving the formation of dioxouranium(VI)-HDTP complex [2] a neutral organophylic ligands S is added, in the organic phase mixed ligand complexes (synergistic adducts) can be formed, according to equation (1):



In this case, the total concentration of uranium(VI) in the organic phase is given by the relation (2):

$$[UO_2^{2+}]_o = [UO_2(DTP)_2]_o \left(1 + \sum_1^y \beta'_y [S]_o^y \right) \quad (2)$$

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

where β'_y is the stability constant of the mixed ligand complex formed:

$$\beta'_y = \frac{[\text{UO}_2(\text{DTP})_2\text{S}_y]_o}{[\text{UO}_2(\text{DTP})_2]_o[\text{S}]_o^y} \quad (3)$$

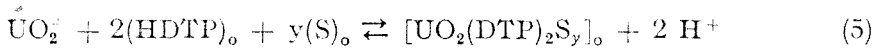
The distribution coefficient of uranium(VI) will then be given by:

$$D = \frac{[\text{UO}_2(\text{DTP})_2]_o}{[\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2(\text{DTP})^+] + \dots} \left(1 + \sum_1^y \beta'_y [\text{S}]_o^y \right) \quad (4)$$

It follows from equation (4) that the formation of the mixed ligand complexes (adducts) in the organic phase increases the extraction by a factor of $\left(1 + \sum_1^y \beta'_y [\text{S}]_o^y \right)$.

The composition of the synergistic adduct. The composition of the mixed ligand complex, formed in the organic phase between the dioxouranium(VI) ion and dialkylphosphorodithioic acid anion and the solvent S, can be determined by changing the variables of the extraction systems. At small concentrations of the metal these variables can be reduced to the following ones: the concentration of the hydrogen ions in the aqueous solution (acidity), the concentration of the acid ligand, and the concentration of the neutral ligand in the organic phase. Under the experimental conditions employed, it can be assumed that hydrolysis of dioxouranium(VI) in the aqueous phase, and the formation of polymeric species in both phases are not interfering.

Under the circumstances discussed, the synergistic effect can be explained by the following reaction, involving the metal (as dioxouranium cation), the acidic ligand and the neutral ligand:



Throughout this paper the index o indicates the species present in the organic phase.

The equilibrium constant of reaction (5), also called „extraction constant”, is given by:

$$K' = \frac{[\text{UO}_2(\text{DTP})_2\text{S}_y]_o[\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{HDTP}]_o^2[\text{S}]_o^y} \quad (6)$$

Since the distribution coefficient D is defined as the ratio $[\text{UO}_2(\text{DTP})_2\text{S}_y]_o$: $[\text{UO}_2^{2+}]$, after a few transformations, one can write:

$$\log D = \log K + 2 \log [\text{HDTP}]_o + 2 \text{pH} + y \log [\text{S}]_o \quad (7)$$

It follows from equation (7) that an investigation of the distribution coefficient variation *versus* one of the parameters of the system (the concentration of HDTP, the pH of the aqueous phase and the concentration of the neutral ligand), while all other parameters are being kept constant, can furnish information about the extracted species.

The influence of the aqueous phase acidity. The concentration of HDTP and n-butanol in benzene being kept constant, it was followed the variation of the distribution coefficient (expressed as $\log D$), as a function of the pH in the aqueous phase. The results for three systems, involving diethyl-, di-n-propyl- and di-n-butylphosphorodithioic acids, are shown in Fig. 1.

In the pH range which corresponds to linear portions of the plots ($\log D$ versus pH) a second order dependence of the distribution coefficient versus acidity is observed. This confirms that in the extraction process participate two HDTP molecules, which are involved in the formation of the extracted species. Therefore, in the system investigated, no anionic species, other than DTP^- , are involved in the formation of the extracted species.

By comparing the plots given in Fig. 1, for the ternary system UO_2^{2+} — $HDTP$ -butanol, with those given in Fig. 2 for the binary system UO_2^{2+} — $HDTP$ (both in benzene solvent), it can be noted that the presence of n-butanol produces a shift of the extraction curves towards lower pH values (more acidic conditions.) This is typical for the synergistic extraction and can be a proof of the participation of n-butanol in the extraction process.

The influence of n-butanol concentration. At constant pH, the variation of $\log D$ versus the concentration of n-butanol in benzene, according to equation (7), can give information about the number of butanol molecules involved in the formation of the extracted species. A plot of this dependence, shown in Fig. 3, gives for the linear portions of the curves the following values of the slope: 1,70; 1,75; and 1,80 for diethyl-, di-n-propyl- and di-n-butyl-

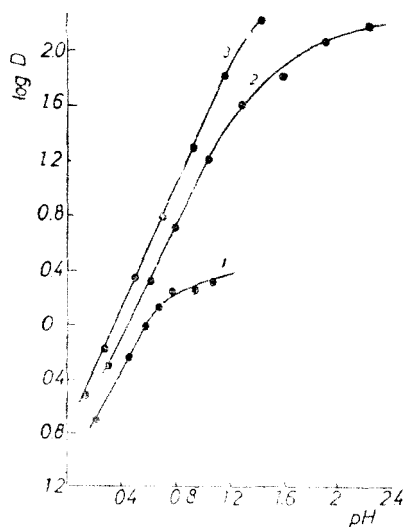


Fig. 1. Influence of pH in the aqueous phase for the system UO_2^{2+} — $HDTP$ -butanol-n in benzene. 1-ethyl; 2—n-propyl; 3- n-butyl; $C_U = 0,005$ M; $C_{HDTP} = 0,1$ M; $C_B = 1,09$ M.

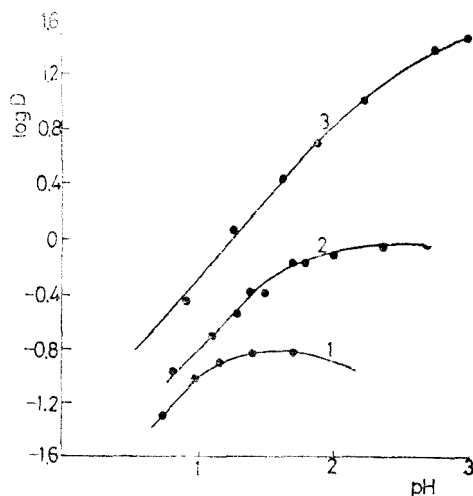
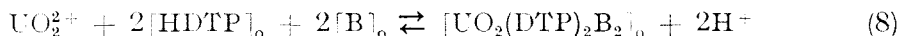


Fig. 2. Influence of the pH in the aqueous phase for the system UO_2^{2+} - $HDTP$ in benzene. 1-ethyl; 2-n-propyl; 3-n-butyl; $C_U = 0,005$ M; $C_{HDTP} = 0,1$ M.

phosphorodithioic acids, respectively. Taking into account that concentrations rather than activities were used in all calculations, these values are, within experimental errors, suggesting the formation of a di-adduct, *i. e.* two butanol molecules are involved in the formation of the adduct. Some source of error, causing slope values lower than two, can result from some complexation of uranium(VI) in the aqueous phase, and/or the presence of a mixture of mono and diadduct in the benzene phase ($y = 1$ and 2).

According to the data presented, the extraction of uranium(VI) with dialkylphosphorodithioic acids in benzene, in the presence of n-butanol, occurs mainly thorough partition of the species formed in the following process:

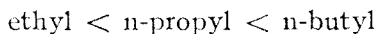


with some $[\text{UO}_2(\text{DTP})_2\text{B}]_o$ species possibly present in the organic phase.

The data given in Fig. 2 show that the distribution coefficient has a maximum value at butanol concentrations in benzene of 40%, 30% and 20% (in volumes) respectively for diethyl-, di-n-propyl- and di-n-butyl- phosphorodithioic acids. In the case of di-n-propyl- and di-n-butyl- phosphorodithioic acids, after attaining the maxima, the distribution coefficients decrease. In the literature this effect is sometimes called antisynergism (antagonism) [6–8]. In most cases such effects are explained by the interactions occurring between the acidic extracting agent and the molecules of the neutral reagent added.

For our system, UO_2^{2+} —HDTP—butanol, we believe that this is due to a solubility effect. Thus, probably the synergistic adducts are more soluble in benzene than in n-butanol and with increasing concentration of butanol in the systems, a decreased solubility of the adducts reduces the distribution coefficients. Also, in the presence of high concentrations of n-butanol (> 2 M) a decrease of the distribution coefficient may be due to interactions between dialkylphosphorodithioic acid and butanol. The analytical importance of these results is correlated with the possibility of selecting the optimal concentration of the reagents, required by the quantitative extraction of uranium(VI) with a mixture of dialkylphosphorodithioic acid and n-butanol, in benzene.

The data presented above afford some conclusions related to the influence of some other factors, upon the extraction of uranium with HDTP—butanol in benzene. Thus, the length of the aliphatic chain in the dialkylphosphorodithioic acid has no effect upon the composition of the adduct formed, but influences the magnitude of the synergistic effect, which increases in the order:



This can be correlated with an increased solubility of the adducts in the nonpolar solvent (benzene).

Determination of the extraction and stability constants of the adducts. The extraction constants (equation (6)) were calculated by using the data from Fig. 1 and 3. These are not thermodynamic constants, since concentrations rather than activities were used, but they still can afford some comparisons between various dialkylphosphorodithioic acids. Thus, the extraction order indicated by the magnitude of the distribution coefficients is confirmed by the values of the extraction constants given in Tabel 1.

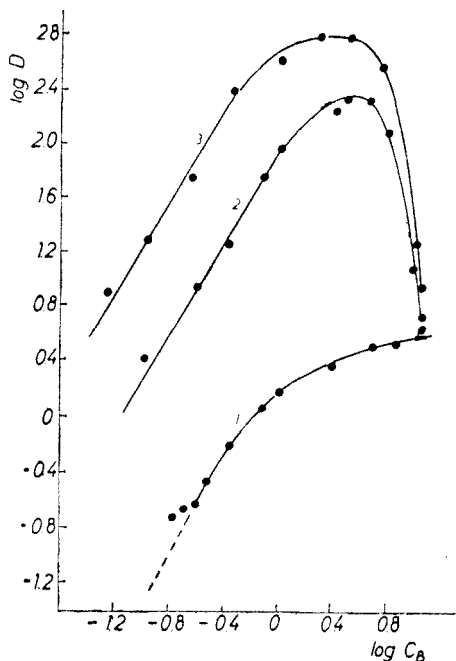


Fig. 3. Influence of n-butanol concentration. $C_U=0.001$ M; $C_{HDTP} = 0.1$ M; pH = 1.5; 1-ethyl; 2-n-propyl; 3-n-butyl.

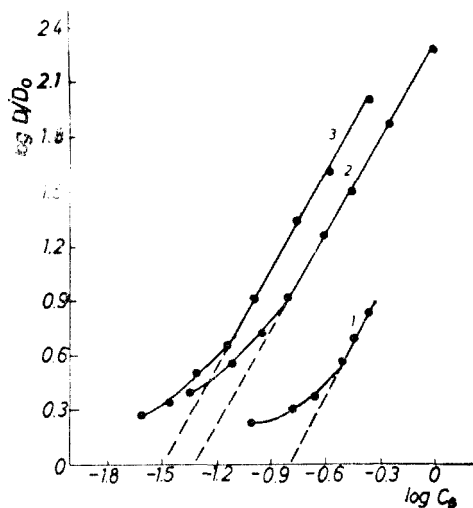


Fig. 4. Determination of the stability constants for the synergistic adducts. $C_U=0.001$ M; $C_{HDTP} = 0.1$ M; 1-ethyl; 2 - n-propyl; 3- n-butyl.

If D_0 is the distribution coefficient of uranium in the binary system $UO_2^{2+}-HDTP$ and D the distribution coefficient in the ternary system $UO_2^{2+}-HDTP$ -butanol (both in benzene solvent), their ratio is related to the stability constant through the relation (9) :

$$\frac{D}{D_0} = 1 + \sum_1^y \beta'_y [B]_o^y \quad (9)$$

where β'_y are the successive stability constants of the synergistic adducts in the organic phase.

According to equation (9) and using the graphical curve fitting method suggested by Sillén [9,10] the stability constants of the synergistic adduct were determined, with the aid of the plots shown in Fig. 4. Their values are given in Table. 1.

Experimental. Dialkylphosphorodithioic acids used in this work have been prepared by the reaction of tetraphosphorus decasulphide with the appropriate anhydrous alcohol [12]. All other reagents and solvents were from commercial sources and were of analytical grade purity.

Table 1

Extraction and stability constants for the compounds $UO_2 [S_2P(OR)_2]_2 B_2$

Compound	log K'	log β'_2
R = Et	0.74 ± 0.09	1.61
Pr ^{II}	1.11 ± 0.03	2.62
Bu ^{II}	2.15 ± 0.16	2.96

* The notation β_2 was used for stability constants in benzene to distinguish it from β'_2 which is the stability constant in aqueous solution [1].

The concentration of hydrogen ions in aqueous phase was determined potentiometrically, with an MV 11 pH-Meter (DDR). Extinction measurements in the photometric determination of uranium with Arsenazo III [13] were made with a Spekol C. Zeiss, Jena (DDR) spectrophotometer.

Preparation of the aqueous and organic phases. From freshly distilled dialkylphosphorodithioic acids, 1 M stock solutions in benzene were prepared. The desired concentration was achieved by appropriate dilution. The benzene solutions of HDTP were treated with the required amount of n-butanol. The aqueous phases, with a variable uranium(VI) content, were prepared from a stock solution of dioxouranium(VI) perchlorate (0,1 M) by successive dilutions. Various pH values were attained with a mixture of perchloric acid and sodium perchlorate solution, such as to give a constant ionic strength of 1 M. In some cases, the pH was corrected with sodium hydroxide, if required.

The determination of the distribution coefficients of uranium. Equal volumes of aqueous and benzene phases (10 ml.) were mixed together. Preliminary experiments showed that a 2–3 min. stirring is enough for attaining the partition equilibrium. To avoid volume variations during the extraction, caused by the high acidity of the solutions, the phases were subjected to pre-equilibration. The uranium concentration in both phases was determined photometrically and used in the calculation of the distribution coefficients.

It was noticed that the presence of large amounts (excess) of HDTP in the aqueous phase makes the determination of uranium(VI) very difficult because of the interaction with the reagent Arsonazo III. This can be prevented by measuring the extinction immediately after the addition of the reagent.

Concluding remarks. The data presented in this paper show that the extraction of uranium(VI) with dialkylphosphorodithioic acids and n-butanol in benzene occurs *via* mixed ligand species of the type $UO_2(DTP)_2(BuOH)_2$, and possibly (to a small extent) $UO_2(DTP)_2(BuOH)$. It can be reasonably assumed that the same species are formed when uranium(VI) is extracted with dialkylphosphorodithioic acids in n-butanol alone. [2].

(Received October 11, 1976)

REFERENCES

1. M. Curtui, G. Marcu and I. Haiduc, J. Radioanal. Chem., (submitted for publication).
2. G. Marcu, M. Curtui and I. Haiduc, J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1415 (1977).
3. M. Curtui, G. Marcu and I. Haiduc, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, **21**, 63 (1976).
4. I. Haiduc, G. Marcu and M. Curtui, Rev. Roumaine Chim., **22**, 625 (1977).
5. I. Haiduc, G. Marcu and M. Curtui, J. Inorg. Nucl. Chem., (submitted for publication).
6. T. V. Healy, D. F. PEPARD and G. W. MASON, J. Inorg. Nucl. Chem., **241** 1429 (1962)
7. T. V. Healy, Nucl. Sci. Eng., **16**, 413 (1963).
8. M. Zangen, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1693 (1966).
9. L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand., **10**, 186 (1956).
10. L. G. SYLLÉN, and D. DYRSSEN, Acta Chem. Scand., **7**, 663 (1953).
11. K. Sasse, *Organische Phosphor-Verbindungen (Houbel-Weyl Methoden der Organischen Chemie)*, vol. 12/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1964, p. 684.
12. S. B. Savin, Talanta, **8**, 673 (1961),

EXTRACȚIA URANIULUI(VI) CU ACIZI DIALCHILFOSFORODITIOICI (VII).

Efectul sinergic al butanolului-n în extracȚia cu benzen

(Rezumat)

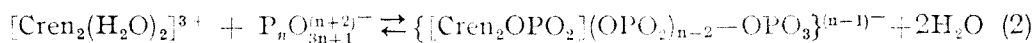
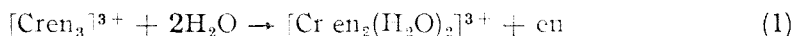
S-a constatat că butanolul-n exercită un efect sinergic asupra extracȚiei uraniului(VI) cu acizi dialchilfosforoditioici în benzen. În scopul determinării compoziȚiei speciei extractabile, s-a studiat variaȚia coeficientului de distribuȚie în funcȚie de parametrii sistemului de extracȚie. S-a stabilit că în faza organică se formează complecși micști cu un raport de combinare U : HDTP : butanol = 1 : 2 : 2. Au fost determinate constantele de extracȚie și constantele de stabilitate ale aducȚilor formați în benzen.

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DE SUBSTITUȚIE DINTRE IONUL TRIS(ETILENDIAMIN) CROM(III) ȘI ANIONUL POLIFOSFAT ÎN SOLUȚII APOASE

COSTA STANISAV, ADRIAN PĂTRUȚ, VALERIA-VERONICA POP

Această lucrare continuă studiul unor reacții de substituție a apei din acvocomplecși inerti cu anioni ai fosfaților condensați [1,2].

În procesul dintre ionul tris(etilendiamin) crom (III) și anionul polifosfat în soluție au loc de fapt două reacții de substituție:



În prima etapă (1) are loc substituția unei molecule de etilendiamină, care funcționează ca ligand bidentat în complexul inițial, cu două molecule de solvent. Etapa a doua (2) este o reacție de dezaevăție a acvocomplexului format.

Partea experimentală. Reactivii. S-a folosit perclorat de tris(etilendiamin) crom (III), obținut din clorură de tris(etilendiamin) crom (III), preparată după metoda [3], prin dizolvare și tratare cu acid percloric concentrat.

S-a folosit polifosfat de sodiu, $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n > 100$), obținut prin calcinarea fosfatului primar de sodiu anhidru la temperatura de $800-900^\circ\text{C}$, urmată de răcirea bruscă a topiturii obținute.

S-a folosit acid percloric 70% ($d = 1,67$) p. a. „Merek”.

Pentru reținerea complexului nereacționat s-a întrebuițat cationitul Dowex 50W \times 12 (50–100 mesh), forma Na.

Aparatura. Temperatura a fost menținută constantă în limitele unei variații de $\pm 0,05^\circ\text{C}$, cu un ultra-termostat „U-10”.

Extincțiile au fost măsurate cu un colorimetru FEK-M la filtru verde (cuvă 50 mm).

Modul de lucru. La momentul $t = 0$ s-au amestecat soluțiile termostate ale celor doi reactanți turnând rapid polifosfatul peste complex. La intervale de timp determinate s-au luat probe de 10 ml, care s-au trecut peste cationitul puternic acid aminit. Cationitul reține ionii complecși nereacționați în timp ce complexul nou format trece în eluat datorită sarcinilor negative (vezi reacțiile 1 și 2). Eluatul a fost cules la balon cotat de 100 ml. Concentrația complexului nou format s-a determinat colorimetric, metoda fiind suficient de sensibilă pentru determinarea parametrilor cineticii ai procesului.

Se poate stabili pe această cale o relație simplă între concentrația de complex și timpul de reacție, necesară pentru determinarea constantelor de viteză.

Trasarea curbei de etalonare. Transformarea extincțiilor în concentrație a fost realizată pe baza unei curbe de etalonare.

După cum se observă, procesul urmărit este de echilibru. Echilibrul este dependent de temperatură și se poate considera că la 100°C , el este complet deplasat spre dreapta.

Un amestec de complex și polifosfat a fost adus la fierbere și trecut pe coloană. Din eluatul cules la balon cotat de 100 ml s-au făcut soluții de concentrație cunoscută cărora li s-a măsurat extincția, putându-se astfel stabili curba de etalonare.

*Determinarea constantelor de viteză**. Procesul studiat poate fi tratat ca o reacție de echilibru de tipul :



S-a presupus că atât reacția directă cât și cea inversă decurg după o cinetică de ordin I, presupunere confirmată de interpretarea datelor experimentale. Ecuația globală de viteză este de forma :

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k}(a-x) - \overleftarrow{k}x \quad (4)$$

Prin integrare se obține :

$$x = \frac{ka}{\vec{k} + \overleftarrow{k}} \{1 - \exp [-(\vec{k} + \overleftarrow{k}) t]\} \quad (5)$$

La echilibru, când $t \rightarrow \infty$ se obține

$$\bar{x} = \frac{\vec{k}a}{\vec{k} + \overleftarrow{k}} \quad (6)$$

Ținând cont că

$$k = \vec{k} + \overleftarrow{k} \quad (7)$$

prin combinarea ecuațiilor (5) și (6) se obține :

$$\log(\bar{x} - x) = \log \bar{x} - \frac{1}{2,303} kt \quad (8)$$

Se observă că o reprezentare grafică în coordonate $\log(\bar{x} - x) = f(t)$ permite calcularea valorii constantei globale de viteză din panta dreptei.

La echilibru, vitezele reacției directe și inverse sînt egale :

$$\vec{k}(a - \bar{x}) = \overleftarrow{k}\bar{x} \quad (9)$$

de unde

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\bar{x}}{a - \bar{x}} \quad (10)$$

Din relațiile (7) și (10) se pot calcula constantele parțiale de viteză și constanta de echilibru.

Așezarea foarte bună a punctelor experimentale pe dreptele $\log(\bar{x} - x) = f(t)$ (fig. 1) arată un ordin parțial de reacție I în raport cu complexul inițial.

Valorile constantelor de viteză și a constantei de echilibru la diferite condiții de temperatură și concentrație a reactanților sînt incluse în tabelul I.

Lucrînd la concentrații diferite de polifosfat, dar păstrînd constante concentrația de complex și temperatura ca în determinările 3, 5 și 4, 6 din tabelul I, se observă că variația concentrației de polifosfat influențează nesemnificativ cinetica procesului.

* Notății :

a = concentrația inițială de complex ; x = concentrația complexului transformat la momentul t ;
 \bar{x} = concentrația de complex transformat la $t = \infty$ (echilibru) ; $k, \vec{k}, \overleftarrow{k}$ = constante de viteză globală, directă și inversă ; K = constanta de echilibru ; t = timpul de reacție.

Tabel 1

Dependența constantelor de viteză și a constantei de echilibru cu concentrația și temperatura

Nr.	$\{[\text{Cren}_3]^{3+}\}$ (M)	$[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}]$ (M în monomer)	T (°C)	$10^4 k$ (S ⁻¹)	$10^4 \vec{k}$ (S ⁻¹)	$10^4 \bar{k}$ (S ⁻¹)	K
1	10 ⁻²	4.10 ⁻¹	55	1,66	1,21	0,45	2,85
2		4.10 ⁻¹	60	2,47	1,89	0,58	3,26
3		4.10 ⁻¹	65	4,24	3,33	0,91	3,65
4		4.10 ⁻¹	70	6,90	5,56	1,34	4,13
5		8.10 ⁻¹	65	4,31	3,39	0,92	3,70
6		8.10 ⁻¹	70	7,01	5,68	1,36	4,16

Deci un ordin parțial de reacție 0 în raport cu anionul polifosfat, iar ordinul global de reacție 1.

Determinarea energiei și a entropiei de activare. Cunoscând dependența constantelor de viteză de temperatură (vezi tabelul 1) se poate folosi relația Arrhenius logaritmată :

$$\log k = \log A - \frac{1}{2,303 RT} E^* \quad (11)$$

unde: A — factor de frecvență; R — const. gazelor; T — temperatura absolută; E^* — energia de activare.

Din reprezentările grafice ale dreptelor Arrhenius în coordonate $\log k = f(1/T)$ (fig. 2) se pot calcula valorile energiilor de activare. După cum se folosesc constantele de viteză k , \vec{k} sau \bar{k} se află energiile de activare globale sau parțiale, E^* , \vec{E}^* și respectiv \bar{E}^* . Se obțin următoarele valori :

$$E^* = 21,9 \text{ kcal/mol} \quad \vec{E}^* = 22,0 \text{ kcal/mol} \quad \bar{E}^* = 14,9 \text{ kcal/mol}$$

Se poate astfel calcula efectul termic al procesului :

$$\Delta H = \vec{E}^* - \bar{E}^* = 7,1 \text{ Kcal/mol}$$

După cum se observă procesul este endoterm, fapt care explică creșterea vitezei de reacție cu temperatura.

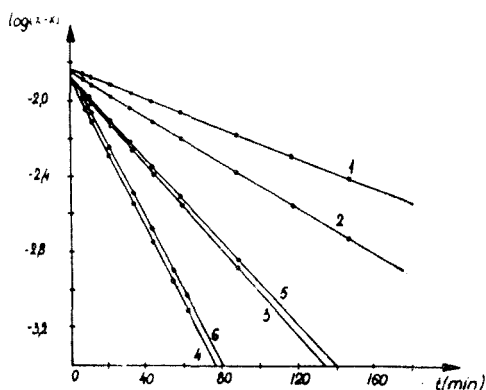


Fig. 1. Dreptele cinetice la diferite condiții de concentrație și temperatură (Notațiile dreptelor sînt cele din tabelul 1).

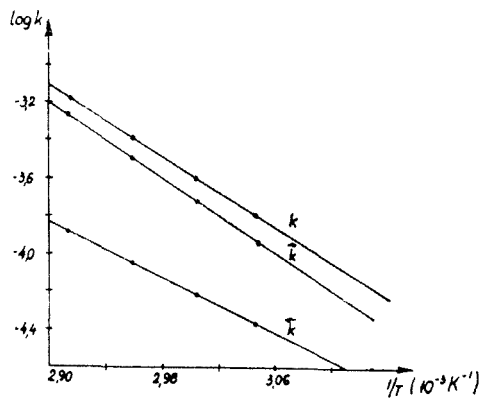


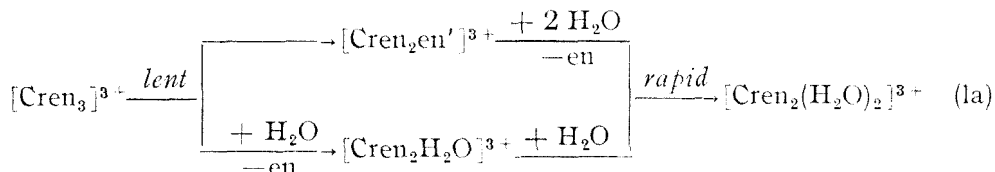
Fig. 2. Dreptele Arrhenius pentru reacția totală, directă și inversă.

Cu ajutorul formulei Eyring se află valorile entropiilor de activare

$$\Delta S^* = 10,8 \text{ u.e.}, \Delta \bar{S}^* = 7,4 \text{ u.e.}, \Delta \bar{S}^* = -15,7 \text{ u.e.}$$

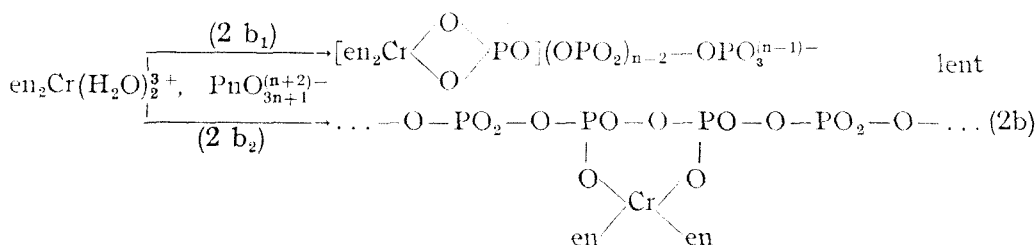
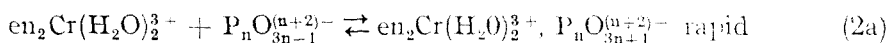
Mecanismul procesului. După cum s-a arătat, procesul chimic dintre ionul tris(etilendiamin) crom (III) și anionul polifosfat în soluție constă în două reacții (1) și (2).

Prima reacție, cea de acvație, decurge după un mecanism SN1 dissociativ.



Pentru starea de tranziție cu numărul de coordinare 5 există teoretic două posibilități. Complexul intermediar putând fi de forma $[\text{Cren}_2\text{en}']^{3+}$ (unde en' simbolizează etilendiamina funcționând ca ligand monodentat) sau $[\text{Cren}_2\text{H}_2\text{O}]^{3+}$.

Reacția care ne interesează în mod deosebit este cea de dezacvație (2). Compararea valorilor constantelor directe, \bar{k} , \bar{E}^* , $\Delta \bar{S}^*$ obținute de noi cu cele din literatură privind alte reacții de dezacvație ale complexilor de crom(III) conduc către un mecanism S_N1 IP (perechi ionice):



Într-o primă etapă (2a), de asociere ionică, acvo-complexul cu sarcini pozitive și anionul polifosfat cu sarcini negative mari se asociază formînd complexul cu sferă exterioară (perechile ionice) Etapa a doua (2b), interschimbul dissociativ, determină cinetica procesului. Termenul de interschimb arată că procesul de substituție include o rearanjare între sfera exterioară și sfera interioară de coordinare, iar termenul dissociativ notează procesul de activare care este dissociativ. Importantă din punct de vedere cinetic este ruperea legăturii Cr—OH₂ care se produce lent, și nu formarea legăturii Cr—OPO₂ care e instantanee. Și etapa (2b) poate decurge după două posibilități, (2b₁) și (2b₂) care conduc la produși finali diferiți. Fie că în complex pătrunde o singură grupare —PO₃— terminală și se obține un ciclu de patru atomi puțin stabil, fie că are loc o grefare a grupării Cren₂ undeva pe lanțul de pilofosforat între două grupări —PO₃— ceea ce pare mai puțin avantajos, dar s-ar obține cicluri de șase atomi foarte stabile.

Problema rămâne deschisă și va constitui subiectul unor cercetări viitoare.

Importanța acestei reacții constă în faptul că descrie pentru prima oară substituția în soluție a etilendiaminei din complexi ai cromului (III). Este interesant de remarcat faptul că în mod normal etilendiamina nu poate fi substituțită cu apă. Atunci însă când în soluție este prezent și polifosfatul într-o primă etapă, apa substituie o moleculă de etilendiamină.

(Intrat în redacție la 11 octombrie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macaroviei, C. Stanisav și G. Niac, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 743 (1967).
2. C. Stanisav și R. Vățulescu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **20**, 11 (1975).
3. G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1954.

KINETICS AND MECHANISM OF THE SUBSTITUTION REACTION BETWEEN TRIS (ETHYLENEDIAMINE) CHROMIUM (III) ION AND THE POLYPHOSPHATE ANION IN AQUEOUS SOLUTIONS

(Summary)

The paper reports the kinetics and mechanism of the process between tris(ethylenediamine) chromium (III) ion and polyphosphate anion, in aqueous solutions. The overall process is investigated but in fact it consists of two successive substitution reactions, one of aquation and a second of anation.

The overall reaction is first-order; the partial reactions are: first order in respect with the complex ion, and zero order in respect with the polyphosphate anion.

Rate and equilibrium constants were determined for various concentration and temperature conditions, activation energy and entropy were also calculated. Kinetic data suggest an S_N1 mechanism for the aquation reaction and S_N1 IP for the anation reaction.

COMPLEX COMPOUNDS OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES WITH METAL CATIONS (XXII)

Complexes of amino acid amides with Cu (II)

FELIKS KARCZYŃSKI*, HENRYKA LAPKOWSKA, HENRYK RATAJCZYK AND KRYSTYNA KLINERT

The complexes of L-alanine, β -alanine, L-valine, L-leucine and L-phenylalanine amides with Cu(II) were studied. It has been established that depending on pH of the medium, the nitrogen or oxygen atoms of the amide groups were involved in the formation of the coordination bonds with Cu(II).

Due to its planar structure the amide group is able to coordinate the central cation by means of the nitrogen or oxygen atom without steric hindrances. Pannu and Chopra [1], as well as Komorita and coworkers [2] for example, suppose that amides coordinate metal cations by means of the oxygen atom, whereas Singh and Rive [3] as well as Gerriard and coworkers [4] assume that amides form the coordination bonds involving the nitrogen atom. Other authors state in the paper [5–9] however, that amides of amino acids [5, 6] and amides of dipeptides [7–9] engage the oxygen or nitrogen atom in the formation of the coordination bond with the central atom of the complex depending on the conditions.

In our previous work [9], we have investigated the complex compounds of amides of dipeptides with Cu(II) and Ni(II). The structure of the molecules of the complexes of amino acid amides with Cu(II) was studied in the present work.

Experimental. *Reagents.* Copper (II) perchlorate were obtained as described in one of the preceding papers [10]. The synthesis of the ligands, i. e. of L-alanine amide (abbreviated as Ala-NH₂), β -alanine amide (β -Ala-NH₂), L-valine amide (Val-NH₂), L-leucine amide (Leu-NH₂) and L-phenylalanine amide (Phe-NH₂) was carried out starting with the preparation of hydrochlorides of methyl esters of the aminoacids, according to published data [11], by treating the aminoacid suspension in absolute methanol in the presence of thionyl chloride. The resulting hydrochlorides of the methyl esters of the aminoacids were treated with anhydrous chloroform saturated with ammonia.

After 20 min. the precipitate of ammonia chloride was filtered off and the excess of ammonia and of solvent was distilled under reduced pressure at room temperature. Thus the free methyl esters of aminoacids were prepared and subsequently converted into amides according to Chambers and Carpenter [12]. The homogeneity of the resulting amides was checked chromatographically using glass plates covered with the silica gel G (Merck). The chromatograms were developed in the system: benzene-methanol-acetic acid (7:3:1).

The thus prepared amides had the following physical-chemical properties: Ala-NH₂ m. p. 60–62°C, lit [13] 62°C, $R_f = 0,81$, $\nu_{\max}^{\text{NH}_2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH₂) and 1680 cm^{-1} vs (C = O amide). β -Ala-NH₂ $R_f = 0,85$, $\nu_{\max}^{\text{NH}_2} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH₂) and 1680 cm^{-1} vs (C = O amide).

* Department of General Chemistry, Medical Academy, 80–211 Gdansk, ul. Debinki 1

Val-NH₂ m. p. 70°C, $R_f = 0,82$, $\nu_{\max}^{\text{nujol}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH₂) and 1680 cm⁻¹ vs (C = O amide).

Leu-NH₂ m.p. 96°C, $R_f = 0,81$, $\nu_{\max}^{\text{nujol}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH₂) and 1680 cm⁻¹ vs (C = O amide).

Phe-NH₂ m.p. 95°C lit [5] 95°C. $R_f = 0,69$, $\nu_{\max}^{\text{nujol}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs (NH₂) 1680 cm⁻¹ vs (C = O amide) and 1620 cm⁻¹ m (C-H aromatic).

Apparature. The electron absorption spectra were measured with the Zeiss spectrophotometre VSU-2.

The infrared spectra were recorded with the Unicam spectrophotometer SP-200 using a suspension in nujol. The pH measurements were done with the pH-meter LBST-7 with the glass (S-101) and calomel (K-60) electrodes. Electrophoresis was carried out in a special assembly with platinum electrodes at the direct current of 24 V tension.

Investigation methods. The initial solutions of Cu(II) and of ligands were prepared by the previously published method [10]. For each sample the pH value of solutions for spectrophotometric measurements was adjusted by adding a concentrated carbonate free NaOH solution. The crystalline complexes were prepared from aqueous solutions at room temperature. The complexes were investigated by pH-metry, electrophoresis and spectrophotometry in the visible and infrared region. For quantitative determination of water in the crystalline complexes the Jakowenko method has been used [14].

Results. The spectrophotometric measurements in the visible region showed, that in aqueous solution of Cu(ClO₄)₂ the absorption maximum was shifted towards shorter wavelengths with the increasing concentration of aminoacid amide in the solution. For example, in solutions of pH 6 with the metal to ligand mole ratio 1:1 and 1:3 the absorption maximum was at 720 and 655 nm, respectively.

Curves of the dependence of the maximum absorption position on pH of the solutions, containing Cu(II) and the ligand at the 1:1 1:2 and 1:3 mole ratio, are shown in the figure 1. The curves show that with the pH value increasing from 4 to 10 the absorption maximum is shifted from 790 to 515 nm. The shift results in a sharp change in the color from blue to violet-red at pH 7.6. From that it appears that irrespectively of molar ratio of the metal to the ligand in solution, Cu(II) forms with aminoacid amides two types of complexes: blue within pH = 4.0-7.6 and violet-red at pH > 7.6. The results of chemical analyses of the crystalline compounds [copper (II), nitrogen, hydrogen] show that the blue complexes possess CuL₂·H₂O and violet-red

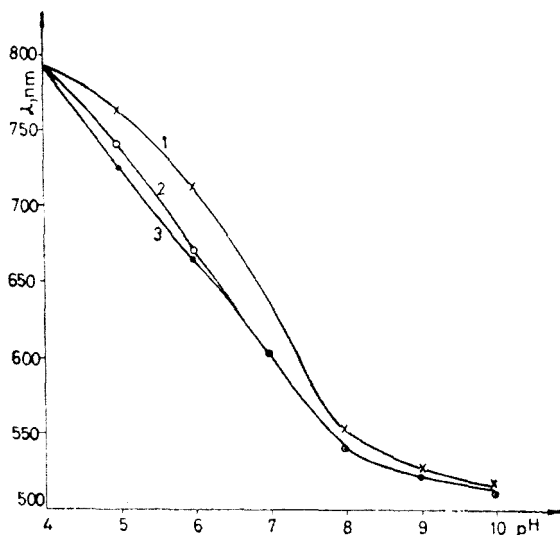


Fig. 1. The dependence of absorption maxima position for Cu(II) complexes with dipeptides on pH value of solution. Concentration of Cu(II) was 0,01 M, Cu(II) to Ala-NH₂ molecular ratios: curve 1-1:1, curve 2-1:2, curve 3-1:3.

Table 1

Ligands, their Cu(II) complexes and pH of the complexes crystallization	$\gamma_{\max}^{\text{nujol}}$ (cm ⁻¹)		
	I amide C=O	II amide C-N	amine group N-H
Ala-NH ₂	1680 vs	1560 w	3450 vs 3300 w
Cu(Ala-NH ₂) ₂ , pH = 9	1620 m	1590 w 1560 w	3400 w 3200 w
β -Ala-NH ₂	1680 vs	1560 w	3400 vs 3280 w
Cu(β -Ala-NH ₂) ₂ ·H ₂ O, pH = 6	1660 s	1585 w	3440 m 3330 m
Leu-NH ₂	1680 s	1540 w	3400 m 3240 w
Cu(Leu-NH ₂) ₂ ·H ₂ O, pH = 6	1660 s	1580 s	3320 w 3200 w
Cu(Leu-NH ₂) ₂ , pH = 9	1630 vs	1600 w	3450 w 3350 vs 3000 s
Phe-NH ₂	1680 vs	1560 w	3440 s 3240 s
Cu (Phe-NH ₂) ₂ ·H ₂ O, pH = 6	1660 m	1580 m	3350 w 3200 w
Cu (Phe-NH ₂) ₂ , pH = 9	1610 m	1580 vs	3350 s 3250 vs

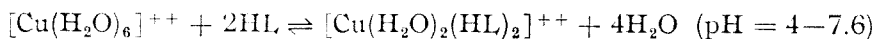
complexes possess CuL₂ formula. In order to establish the structure of the complexes being studied the measurements of i.r. spectra were performed. The respective data are given in the table.

The data in the table show that the wave numbers specific for the vibrations in C=O of the amide group of the crystalline complexes, obtained from solutions of pH=6 (the blue complexes) and of pH=9 (the violet-red complexes), decrease in comparison with wave numbers of free amides for all the ligands studied. The decrease was greater for the violet-red complexes than for the blue ones. The wave numbers of the II amide band, however, increased in the complexes studied in comparison with the respective wave numbers in free amides. From the data listed in the Table also results that energy of N-H vibrations of the α -amino group in the complexes is lower than in the free ligands; this indicates that in complexation process of Cu(II) participate both amido (oxygen and nitrogen atoms) as well as α -amino groups.

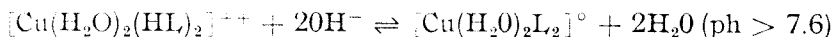
The pH-metric titration with NaOH showed that 1 mole of the Cu(II) complex with aminoacid amide of the CuL₂ composition yields 2 moles of protons during the titration. Thus, unlike the free ligands, the complexes had properties of weak acids. The dissociation of protons from the molecules of the complexes discussed stopped at the pH 7-8 ranges, in which the sharp change of the color of the solutions from the blue to the violet-red one proceeded.

According to the electrophoresis measurements the blue complexes, formed at pH 4-7.6, had positive electric charge, whereas the violet-red complexes,

formed in the solutions at $\text{pH} > 7.6$, had no electric charge. Departing from the discussed experimental data and from the published ones [15], the following reactions are assumed for the systems studied :



blue complex

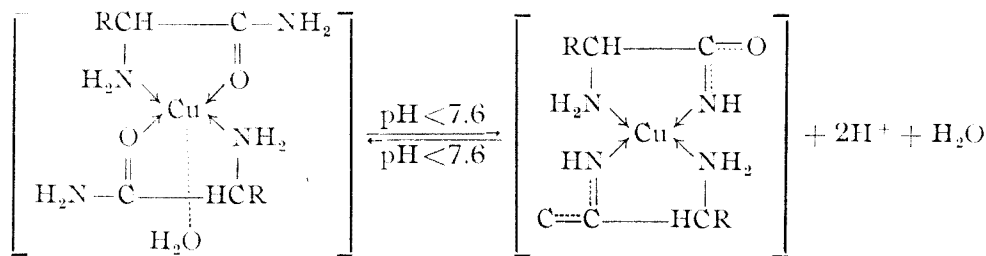


blue complex
in solutions

red complex
in solutions

Discussion. According to the published data, stated below, with the increasing number of the Cu—N bonds in the aminoacid or peptide complex compounds and with the increasing number of chelate rings the absorption maximum is shifted towards shorter waves. The absorption maximum of Cu(II) complexes with dipeptides, containing two Cu—N bonds and two chelate rings, is placed at 630 nm [15]. Tripeptides as tetrachelate ligands form with Cu(II) complex compounds, containing three Cu—N bonds and three chelate rings and their absorption maximum at still shorter waves, i. e. at 515—530 nm [17]. Similarly, complexes of $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{++}$, where en stands for an ethylenediamine, containing four Cu—N bonds and two chelate rings in their molecule, have their absorption maximum at 555 nm [18].

Departing from our pH-metric, electrophoretic and spectrophotometric visible and infrared data, the following structure of the complexes studied may be assumed as highly probable :



Blue complex
formed at pH 4-7.6 λ_{max} . 630 nm,
two Cu—N and two Cu—O and two
chelate rings, positive electric charge

Violet-red complex.
formed at pH > 7.6, λ_{max} . = 55nm,
four Cu—N bonds and 2 chelate
rings, electric charge absent

The above complexes are able to form the „cis” and „trans” isomers, too depending on pH and temperature of the medium. Additional investigation of the problem is necessary, however.

REFERENCES

1. B. S. Pannu, S. L. Chopra, *Z. anorg. Chem.*, **398**, 83 (1973).
2. T. Komorita, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 854 (1968).
3. P. P. Singh, R. Rivet, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1773 (1968).
4. W. Gerrard, M. J. Lappert, H. Pyszova, J. Wallis, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2144.
5. T. Komorita, J. Hidaka, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 168 (1969).
6. O. Yamouchi, H. Miyata, A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 2716 (1971).
7. O. Yamouchi, Y. Nakao, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **46**, 3749 (1973).
8. J. M. Tsangaris, R. B. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4255 (1970).
9. F. Karczynski, G. Kupryszewski, H. Markuszewska, *Roczniki Chem.* **47**, 1151 (1973).
10. F. Karczynski, G. Kupryszewski, *Roczniki Chem.* **41**, 1019 (1967).
11. G. Kupryszewski, T. Sokolowska, *Acta Biochim. Polonica*, **4**, 85 (1957).
12. R. W. Chambers, P. H. Carpenter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1522 (1955).
13. E. Konigs, B. Mylo, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 4432 (1908).
14. M. Struszynski, *Analiza ilosciozna i techniczna*, Warszawa, 1954, V. 2, p. 27.
15. F. Karczynski, G. Kupryszewski, *Roczniki Chem.*, **43**, 1317 (1969).
16. A. Lewitzki, M. Aubar, A. Berger, *Biochemistry*, **6**, 3757 (1967).
17. F. Karczynski, *Związki kompleksowe aminokwasow i peptydow z kationami metali Gdansk*, 1973, p. 31.
18. T. R. Bhat, D. Radhamura, J. Shanker, *J. Inorg. Nuclear. Chem.* **27**, 2641 (1965).

COMBINAȚII COMPLEXE ALE AMINOACIZILOR ȘI PEPTIDELOR CU CATIONI METALICI
(XXII)

Complecșii amidelor aminoacizilor cu Cu (II)

(Rezumat)

S-au studiat complecșii amidelor L-alaninei, beta-alaninei, L-leucinei, L-valinei și L-fenilalaninei cu Cu(II). Pe baza unor măsurători pH-metrice, electroforetice și spectrofotometrice în ultraviolet și infraroșu, s-a constatat că la formarea legăturilor coordinative cu Cu(II) participă fie atomul de azot fie de oxigen al grupării amidice, în funcție de pH-ul mediului.

STUDIUL STABILITĂȚII ACIDULUI DECAWOLFRAMODINIO-
BIOSILICIC ÎN SOLUȚIE APOASĂ

GH. MARCU, LETIȚIA GHIZDAVU și AL. ȘUTEU

Bazat pe faptul că heteropolicominațiile prezintă polarograme caracteristice compuse în general din câteva unde polarografice specifice [1—3], metoda polarografică este pe larg folosită la determinarea condițiilor de formare și de stabilitate a diferiților izomeri, identificarea acestora și sinteza de noi compuși. Deși numărul lucrărilor în acest domeniu este destul de mare [4—10], asupra mecanismului reducerii polarografice nu există o părere unitară. În ultimul timp [7—10] au apărut lucrări despre sinteza heteropolicompușilor reduși și studiul proprietăților lor magnetice și spectrale care au arătat că primul electron introdus este localizat la anumiți atomi de wolfram sau molibden iar reducerea în continuare, mai avansată, este datorată introducerii de electroni pe orbitalele delocalizate comune ale sferei de coordinație.

În lucrarea de față s-au aplicat metodele polarografică și pH-metrică la studiul acidului decawolframodiniobisilicic, a cărui sinteză a fost prezentată anterior [11,12], cu scopul de a verifica individualitatea sa chimică, încadrarea în clasa de heteropolicompuși micști precum și a urmării transformările pe care le suferă la variația de pH.

Partea experimentală. Determinările polarografice și potențiometrice s-au efectuat asupra acidului decawolframodiniobisilicic $10^{-3}M$ la diferite pH-uri, realizate prin adăos de diferiți echivalenți HCl, respectiv NaOH. Măsurătorile polarografice s-au efectuat la un polarograf OH-102 în domeniul 0—1 V, într-o soluție de bază de LiCl N, la temperatura camerei. S-a folosit o capilară cu caracteristicile $m = 4$, $29 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$ și $t = 2,48 \text{ sec}$. iar potențialele s-au determinat în raport cu electrodul saturat de calomel. S-au măsurat pH-urile acestor sisteme cu ajutorul unui pH-metru MV-11 folosind un electrod de sticlă ca electrod indicator și electrod saturat de calomel ca electrod de referință.

Rezultate și discuții. Acidul $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ se reduce pe electrodul picător de mercur, prezentând două unde polarografice proprii și caracteristice situate la $-0,15V$ și $-0,65V$. Prin comparație cu datele din literatură (tabelul 1) atribuim prima treaptă de reducere a $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ situată la $-0,15V$, caracteristică formei saturate a heteropolianionilor, unui proces omogen de reducere parțială a W(VI) din polianion la W(V) (albastru de wolfram), iar treapta a doua situată la $-0,65V$ reducerii în continuare, mai avansată, datorată introducerii de electroni pe orbitalele delocalizate, comune ale sferei de coordinație.

Modificarea undelor polarografice specifice acidului $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ pentru compusul $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ (tab. 1) o atribuim influenței exercitate de cel de al doilea metal Nb^{5+} prezent în polianion.

Examinând înălțimea fiecărei unde în funcție de concentrația acidului $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ s-a găsit că unda cu $E_{1/2} = -0,15V$ prezintă o variație lineară a înălțimii h cu concentrația în heteropoliacid (fig. 1) care ne-a îndreptățit să o folosim la urmărirea stabilității și în general a transformărilor pe care le suferă heteropolianionul în funcție de pH. Astfel, variația înălțimii h a treptei $E_{1/2} =$

Potențialele de semiundă pentru cițiva heteropoliacizi

Combi-nația	Soluția de bază	$E_{1/2}$ (V)	Indicația bibliografică
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	1M HCl sau 1M LiCl	-0,24; -0,48; -0,60	[13]
$H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$	1N H_2SO_4	-0,28; -0,45	[14]
$H_6[SiW_{10}V_2O_{40}]$	1N LiCl	-0,15	exp.
	1N H_2SO_4	0; -0,55	[14]
	C_2H_5-OH	-0,15; -0,55	[13]
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	1N $NaNO_3$	-0,12; -0,29; -0,58; -0,76	[15]
$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$	1N $NaNO_3$	-0,15; -0,32; -0,78	[16]

$= -0,15V$ în funcție de pH va reprezenta variația concentrației în acid decawolframodiniobosilicic.

Din compararea aspectului polarogramelor înregistrate pe sistemele $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ + diferiți echivalenți de HCl respectiv NaOH se constată că pînă la $pH=4,88$ polarogramele prezintă doar ușoare modificări, după acest pH însă, aspectul lor se modifică substanțial. O imagine mai clară se obține din compararea înălțimii h a treptei polarografice $E_{1/2} = -0,15V$ în funcție de pH-ul probelor. Se constată (fig. 2) că h rămîne aproximativ constant pînă la $pH=4,88$ iar pentru valori mai mari ale acestuia are loc o scădere rapidă a sa.

Întrucît conform datelor prezentate în fig. 1 înălțimea h e proporțională cu concentrația în acid $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$ rezultă că pînă la $pH=4,88$ heteropoliacidul este stabil; la valori mai mari ale pH-ului încep unele transformări ale anionului printr-un proces de descompunere hidrolitică. Polarograma sistemului de $pH = 6,5$ prezintă o singură undă, caracteristică ionilor izopoliwolframici cu $E_{1/2} = -0,60V$.

În concluzie, rezultatele obținute (fig. 2) le confirmă pe acelea ale studiului spectrofotometric UV și electroforetic [17] și anume că compusul este stabil

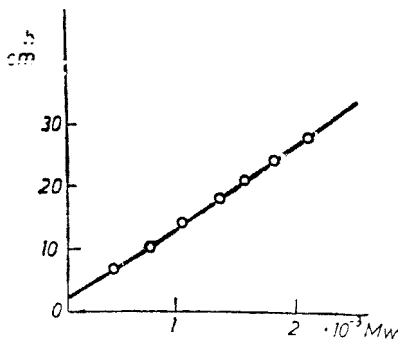


Fig. 1. Variația înălțimii h a unei polarografice cu $E_{1/2} = -0,15V$ în funcție de concentrația în $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$.

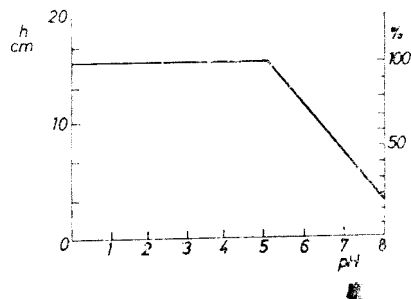


Fig. 2. Variația înălțimii h a unei polarografice cu $E_{1/2} = -0,15 V$ în funcție de pH.

în domeniul de $\text{pH}=0-4,88$, pH de la care începe degradarea sa prin fază de izopoliwolframați cu unda caracteristică $E_{1/2}=-0,60\text{V}$ pînă la degradarea în componente simple în mediu alcalin : wolframat, niobat și silicat, care nu se reduc polarografic.

(Intrat în redacție la 22 octombrie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. P. Souchay, *Talanta*, **12**, 1187(1965).
2. M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **11**, 1973 (1972).
3. R. Ripan, M. Pușcașiu, D. Stănescu și P. P. Boian, *Z. anorg. allg. Chem.*, **384**, 297(1971).
4. G. Hervé, *Ann. Chim. (France)*, **6**, 219 (1971).
5. T. André și P. Souchay, *Rev. Chim. minérale*, **7**, 539 (1970).
6. R. Coutant, J. M. Fruchart, G. Hervé și R. Massart, *Compt. rend.*, **270**, C, 1952 (1970).
7. M. T. Pope și G. M. Varga, Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 1249(1966).
8. E. Papaconstantinou și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**, 662(1970).
9. E. Papaconstantinou și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**, 667(1970).
10. S. A. Malik și T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2647.
11. Gh. Marcu și L. Ghizdavu, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 589(1976).
12. L. Ghizdavu, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, 1975.
13. P. Souchay și G. Hervé, *Compt. rend.*, **261 C**, 2486(1965).
14. N. A. Polotebnova și L. M. Danilina, *Zhur. neorg. Khim.*, **16**, 2210(1971).
15. R. Ripan și N. Calu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **7**, 39(1962).
16. R. Ripan și A. Șuteu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **10**, 59(1965).
17. Gh. Marcu și L. Ghizdavu, *Rev. Roumaine Chim. (sub tipar)*.

L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ EN SOLUTION AQUEUSE DE L'ACIDE DECATUNGSO-DINIIOBIOSILICIQUE

(Résumé)

On a étudié la parenté et l'individualité chimique d'un nouvel hétéropolycomposé, l'acide decatungstodiniobisilicique, ainsi que sa stabilité en solution aqueuse, par les méthodes polarographique et pH -métrique. Le produit possède deux vagues polarographiques caractéristiques situées à $-0,14\text{V}$ et à $-0,65\text{V}$. Il est stable dans le domaine de $\text{pH}=0-4,88$, au dessus il se décompose. Dans le domaine de $\text{pH}=4,88-7$ on constate sa dégradation en passant par la phase d'ispolytungstates qui a une vague polarographique caractéristique à $E_{1/2}=-0,60\text{V}$. Dans un milieu alcalin ($\text{pH}>7$) on constate sa dégradation en composants simples : tungstate, niobate et silicate qui polarographiquement ne se réduisent pas.

STUDIUL FORMRII HETEROPOLIIONULUI BIS-SILICOĂ-
-11-WOLFRAMOURANATULUI (IV)

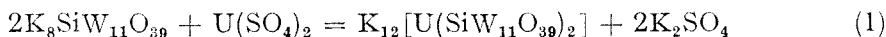
GH. MARCU, MARIANA RUSU și LIVIA OCHEȘEL

Cationii de U(IV) reacționează rapid cu heteropolianionii „nesaturați” și formează complecși de tipul UL_2 ($L = SiW_{11}O_{39}^{8-}$, etc.).

În vederea completării seriei heteropolivolfraților „nesaturați” cu atomi centrali de U(IV), s-au extins studiile asupra unor compuși noi, bis-silico, fosfo-11-wolframouranților (IV). În ultimul timp au fost izolați mai mulți complecși de acest tip [1, 2].

În lucrarea de față s-au studiat condițiile de formare în soluție a heteropolianionului $[U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ în funcție de concentrație, pH, temperatură și timp precum și stoechiometria reacției chimice de formare, folosind metodele fotocolorimetrică [3] și electroforezei la tensiune înaltă [4].

Formarea heteropolianionului $[U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ are loc în urma reacției chimice dintre heteropoliligandul „nesaturat” $K_8SiW_{11}O_{39}$ și ionii de U(IV), după următoarea ecuație chimică:



În timpul reacției chimice (1) se constată calitativ o modificare importantă a colorației sistemului, reacția are loc rapid chiar în timpul amestecării reactanților.

Partea experimentală. S-au folosit serii de soluții de $K_8SiW_{11}O_{39}$ și $U(SO_4)_2$ de concentrații: $6,2 \cdot 10^{-2}M$ și $5 \cdot 10^{-2}M$. Prepararea soluției de silico-11-wolframat de potasiu este descrisă în lucrarea [3] iar prepararea soluției de sulfat de uraniu este descrisă în lucrarea [4]. Măsurătorile s-au efectuat cu un fotocolorimetru ФЕК-КМ, folosind filtru albastru și cuve de 1 cm, precum și cu o instalație de electroforeză pe hirtie la tensiune înaltă descrisă în lucrarea [5].

1. *Studiul soluțiilor cu raportul molar $SiW_{11}O_{39}^- : U^{4+} = 2 : 1$ în funcție de pH, temperatură și timp.* În scopul stabilirii pH-ului optim de formare a heteropolianionului bis-silico-11-wolframouranțului (IV), s-a pregătit un set de 14 probe ce conțineau cei doi componenți ($K_8SiW_{11}O_{39}$ de concentrație $6,2 \cdot 10^{-2} M$ și $U(SO_4)_2$ de concentrație $5 \cdot 10^{-2}M$) în raportul molar de 2 : 1, la următoarele pH-uri: 1; 2; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 și 9. Stabilirea pH-urilor soluțiilor s-a făcut cu NaOH 0,1M și HCl 0,1M, iar măsurarea lor s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru MV-11. Pentru urmărirea variației extincțiilor soluțiilor în timp, măsurătorile s-au efectuat imediat după pregătirea probelor, după 5 ore, 12 ore, 5 zile și 16 zile (fig. 1). Examinând curbele de formare a combinației studiate în tot domeniul de pH luat în lucru, se observă că extincția maximă se atinge după 5 ore, ceea ce înseamnă că echilibrul se stabilește destul de repede. După aceea, extincțiile soluțiilor scad în timp destul de lent, ceea ce înseamnă o stabilitate mare în soluție a compusului studiat. Abia după 16 zile extincția scade mai mult, ceea ce se poate corela cu o scădere a stabilității compusului studiat în soluție. Din fig. 1, curba 2 se observă că valoarea pH-ului optim de formare este 4,5, iar domeniul pH-ului de formare și stabilitate este cuprins între 3,5 și 7,5 pentru heteropolianionul bis-silico-11-wolframouranțului (IV), valori asemănătoare cu cele găsite și în cazul altor heteropolivolfrați din această clasă [4].

Prin încălzirea setului de soluții arătat mai sus, timp de 30 minute la 70° , heteropolivolfrațul studiat se formează mai rapid, extincțiile măsurate după 5 ore de la prepararea lor fiind mai mari decât în cazul celor obținute la temperatura camerei (fig. 2). Se poate deci afirma că pentru obținerea heteropolianionului bis-silico-11-wolframouranic este necesar să se lucreze la $pH = 4,5$ și la temperatura de 70° .

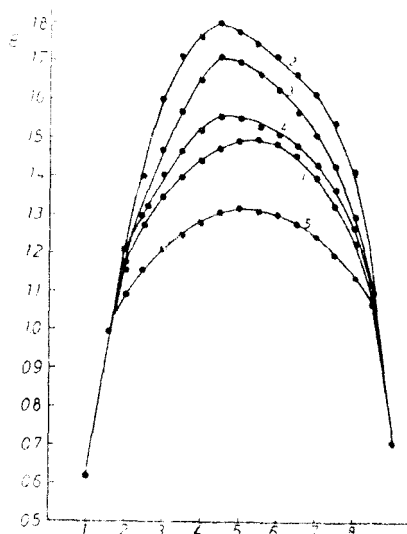


Fig. 1. Creșterea extincțiilor amestecurilor de soluții de $K_8SiW_{11}O_{39}$ $6,2 \cdot 10^{-2}M$ și $U(SO_4)_2$ $5 \cdot 10^{-2}M$ cu raportul molar de 2:1 în funcție de pH și timp.

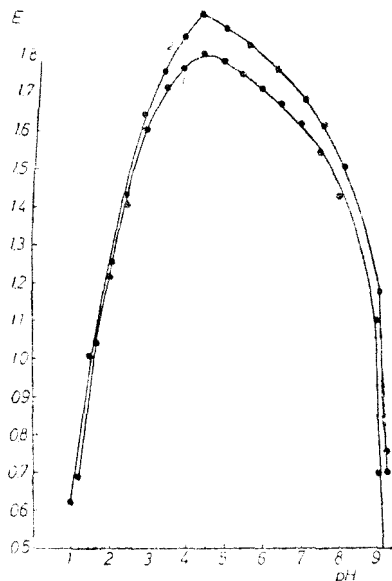


Fig. 2. Creșterea extincțiilor amestecurilor de soluții de $K_8SiW_{11}O_{39}$ $6,2 \cdot 10^{-2}M$ și $U(SO_4)_2$ $5 \cdot 10^{-2}M$ cu raportul molar de 2:1 în funcție de pH și temperatură. 1 — la temperatura camerei; 2 — la temperatura de 70° .

Tot în scopul determinării domeniului de pH în care se formează și este stabil compusul studiat, s-a utilizat și metoda electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă. Experiențele s-au efectuat în mediu de $K_8SiW_{11}O_{39}$ de concentrație $6,2 \cdot 10^{-2}M$, în domeniul de pH cuprins între 3 și 7,5. Modul de lucru este cel redat în lucrarea [5], valoarea R-ului pentru ionul $[U(SiW_{11}O_{39})^{12-}]$ format la diferite pH-uri s-a găsit — utilizându-se metoda cromatografiei pe hîrtie, — că este egală cu 0,98.

Rezultatele experimentale obținute în studiul electroforetic sînt redată în fig. 3. Curba în formă de „S” obținută este caracteristică formării combinațiilor complexe, iar partea superioară corespunde domeniului de formare și stabilitate a compusului format (pH = 3,7–7,5), acesta corespunzînd cu valoarea domeniului de pH aflată prin metoda fotocolorimetrică.

2. Determinarea raportului de combinare $SiW_{11}O_{39}^{8-}:U^{4+}$. Pentru determinarea compoziției heteropoli-anionului în soluție s-a folosit metoda rapoartelor molare aplicată la fotocolorimetrie [4]. În acest scop s-au preparat o serie de soluții de $K_8SiW_{11}O_{39}$ cu $T_U = 0,008420$, care

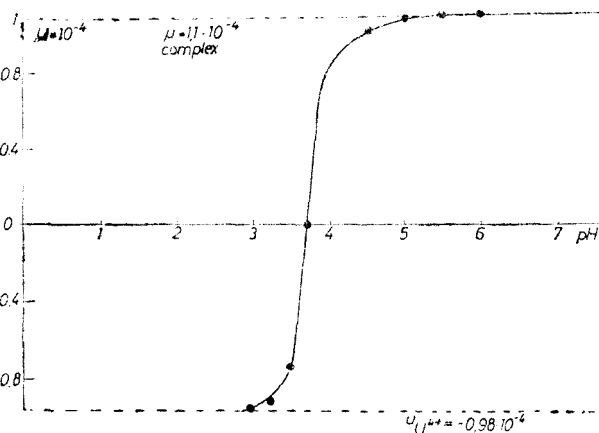


Fig. 3. Variația sumei mobilităților electroforetice μ în funcție de pH.

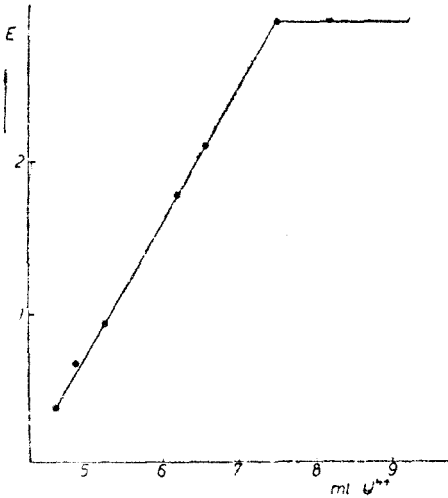


Fig. 4. Titrarea fotocolorimetrică a unei soluții de $K_8SiW_{11}O_{39}$ cu $T_W = 0,008420$ cu o soluție de $U(SO_4)_2$ cu $T_U = 0,001905$.

s-au titrat fotocolorimetric cu o soluție de $U(SO_4)_2$ cu $T_U = 0,001905$ în diferite rapoarte molare. pH-ul acestor soluții a fost ajustat la valoarea 4,5 cu HCl 0,1M și NaOH 0,1M. Extincția a fost măsurată după 5 ore de la prepararea soluțiilor, rezultatele experimentale fiind redată în fig. 4. Se constată că punctele se așază bine pe cele două drepte, variația liniară a extincției subzistînd pînă aproape de punctul de echivalență, ceea ce indică o constantă de formare ridicată. Curba obținută este formată din două semidrepte care se întretaie într-un punct ce corespunde raportului molar $SiW_{11}O_{39}^{12-} : U^{4+}$ egal cu 2 : 1.

3. *Determinarea constantelor de stabilitate și nestabilitate ale heteropolianionului* $[U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$. În acest scop s-a utilizat metoda electroforezei la tensiune înaltă, modul de lucru, calcularea sumei mobilităților electroforetice și a constantelor de stabilitate, respectiv nestabilitate fiind cele redată în lucrarea [5].

În continuare s-a determinat variația mobilității electroforetice μ a compusului format în funcție de concentrația ligandului (tabelul I), mărimea necesară calculării constantelor de stabilitate și nestabilitate ale compusului studiat.

Folosind metoda de calcul redată în lucrarea [5] și reprezentînd grafic dependența $\log \mu -$

Tabel 1

Valorile sumei mobilităților electroforetice în funcție de concentrația silico-11-wolframului de potasiu

Nr. crt.	Hp	c (mol/l)	$\mu \cdot 10^4$ ($cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s$)	$\mu - \mu U^{4+}$
				$\mu [U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-} - \mu$
1	6,95	$6,2 \cdot 10^{-2}$	1,10	—
2	6,95	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,81	6,2
3	6,95	$3,0 \cdot 10^{-1}$	1,70	4,46
4	6,95	$6,2 \cdot 10^{-1}$	2,30	2,73

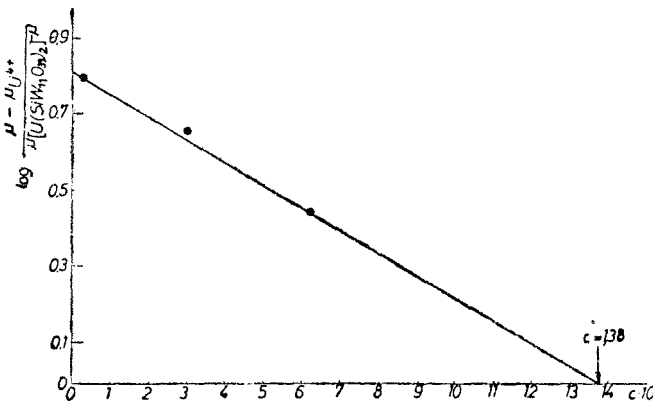


Fig. 5. Dependența funcției $\log \mu - \mu U^{4+} / \mu [U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-} - \mu$ de concentrația heteropoliligandului.

$-\mu U^{4+} / \mu_{i,pc} - \mu$ în funcție de logaritmul concentrației (vezi fig. 5), s-au calculat constantele de stabilitate și nestabilitate pentru compusul studiat, obținîndu-se valorile $\beta = 0,22 \cdot 10^8$ și $\beta' = 4,5 \cdot 10^{-8}$.

Valoarea mare obținută pentru constanta de stabilitate denotă stabilitatea mare în soluție a compusului studiat.

În urma studiului întreprins asupra formării în soluție a heteropolianionului $[U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ prin metodele fotocolorimetrică și electroforetică, s-au stabilit următoarele:

— Domeniul de pH în care se formează și este stabil heteropolicompusul studiat este cuprins între 3,7 și 7,5, valoarea pH-ului de maximă stabilitate fiind 4,5.

— Valoarea mare obținută pentru constanta de stabilitate, precum și faptul că în cazul titrării fotocolorimetrice variația liniară a extincției subzistă pînă aproape de punctul de echivalență, confirmă stabilitatea mare în soluție a heteropolicompusului studiat.

— Rezultatele obținute la titrarea fotocolorimetrică confirmă valoarea de 2:1 presupusă teoretic pentru raportul molar de combinare ligand: ion central.

(Intrat în redacție la 22 octombrie 1976)

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

1. Gh. Marcu, M. Rusu și A. Botar, Rev. Roumaine Chim., **19**, 827 (1974).
2. Gh. Marcu și M. Rusu, Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
3. P. Souchay, Ann. Chim. (France), **18**, 61 (1943).
4. Gh. Marcu și M. Rusu, Rev. Roumaine Chim., **21**, 385 (1976).
5. Gh. Marcu și M. Rusu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **22** (1) 19 (1977).

A STUDY OF THE BIS-SILICO-11-TUNGSTOURANATE (IV) FORMATION

(S u m m a r y)

The U(IV) cations react rapidly with „unsaturated” heteropolyanions to give complexes UL_2 ($L = SiW_{11}O_{39}^{8-}$ etc.).

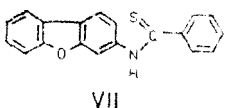
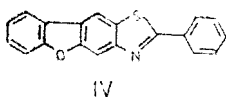
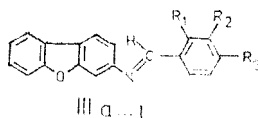
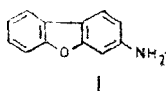
The conditions of forming in solution were established for the $[U(SiW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ heteropolyanion, depending on concentration pH, temperature and time, using the method of molar ratios applied in photocolorimetry as well as the high paper-electrophoresis method.

DIBENZOFURANS (II)*

Schiff's Bases from 3-Aminodibenzofuran

VALER FĂRCĂȘAN, IOAN CRISTEA and STELIAN FLOREA

The present paper is concerned with the synthesis of some Schiff's bases using the 3-aminodibenzofuran (I) and aromatic aldehydes (IIa ... IIj). From the obtained azomethines (IIIa ... IIIj), IIIa and IIId were reported earlier [2].



- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| a: $R_1 = R_2 = R_3 = H$ | b: $R_1 = Cl; R_2 = R_3 = H$ |
| c: $R_1 = R_2 = H; R_3 = Cl$ | d: $R_1 = OH; R_2 = R_3 = H$ |
| e: $R_1 = R_2 = H; R_3 = OH$ | f: $R_1 = R_2 = H; R_3 = N(CH_2)_2$ |
| g: $R_1 = NO_2; R_2 = R_3 = H$ | h: $R_1 = R_3 = H; R_2 = NO_2$ |
| i: $R_1 = R_2 = H; R_3 = NO_2$ | j: $R_1 = R_3 = NO_2; R_2 = H$ |

The compounds IIIa ... IIIj were characterised by the UV spectra recorded in dimethylformamide. The detailed analysis of these spectra will be the topic of another report.

A first attempt to make usefull these derivatives as starting products in syntheses was directed towards the obtention of benzofuro-benzothiazoles. This class of compounds was the object of some of our previous works [3-6].

With this aim in view, 3-benzalaminodibenzofuran (IIIa) was heated with sulfur at 240°. From the crude reaction product we isolated 2-phenyl-benzofuro [2,3-f] benzothiazole (IV), as proved its m.p., the IR spectrum and the mixed m.p. with an authentic sample [4]. If the reaction is carried out in quinoline the yield is considerably increased. It may be pointed out that this method is much more advantageous than the earlier known [4], since using the same starting product - 3-aminodibenzofuran (I) - the reaction requires only two steps instead of six.

Taking into account literature data concerning the behaviour of the benzalaniline (V) [7] and thiobenzoylaniline (VI) [8] in conditions similar to those used by us for the obtention of IV, we supposed that in our case the 3-benzalaminodibenzofuran (IIIa) is first converted into 3-thiobenzoylaminodi-

* Part I see [1].

benzofuran (VII) and then, owing to the high temperature, a spontaneous cyclisation of VII to the 2-phenyl-benzofuro [2,3-f] benzothiazole (IV) occurs.

To prove this assumption, IIIa was reacted with sulfur in quinoline at 115° and VII was heated at ~ 240°. The two experiments afforded the expected products, namely VII respectively IV, but in very small amounts.

These results suggested that in the reaction of IIIa with sulfur, the way assumed by us above operates only in a reduced extent.

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

The electronic spectra were recorded in dimethylformamide solution on a „SPECORD” spectrophotometer.

The TLC were performed on silicagel G; developing solvent toluene: carbontetrachloride 9:1; indicator iodine vapours.

Schiff's bases (IIIa ... IIIj). General method. A solution of 0.001 mole I and a solution of 0.001 mole aldehyde (IIa - IIj) were mixed and boiled for 30-60 minutes on the steam bath. After cooling the precipitate was filtered and recrystallized. The yields were generally good.

The obtained data are listed in table 1.

Table 1

Schiff's bases from 3-aminodibenzofuran (I)

Schiff's base	Aldehyde condensed with I	Solvent used for recrystallisation	Melting point °C and crystals feature	Formula (Molecular weight)	Analysis N %		um λ_{max}
					Calculated	Found	
IIIa*	Benzaldehyde(IIa)	Toluene	130° pale yellow prisms	C ₁₉ H ₁₃ NO (271.302)	5.16	5.3	297.5, 340.5
IIIb	2-Chlorobenzaldehyde(IIb)	Ethanol	107° pale yellow plates	C ₁₉ H ₁₃ ClNO (305.751)	4.58	4.6	297.0, 349.0
IIIc	4-Chlorobenzaldehyde(IIc)	Toluene	187° pale yellow needles	C ₁₉ H ₁₃ ClNO (305.751)	4.53	5.0	297.5, 346.0
III d**	2-Hydroxybenzaldehyde(II d)	Toluene	184° orange needles	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ (287.302)	4.87	5.3	295.5s, 358.0
IIIe	4-Hydroxybenzaldehyde(IIe)	p-Xylene	255° yellow	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂ (287.302)	4.87	4.5	307.0s, 345.5
III f	4-Dimethylaminobenzaldehyde(II f)	Amyl alcohol	219° yellow needles	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O (314.370)	8.91	9.5	378.0
III g	2-Nitrobenzaldehyde(II g)	Toluene	135° yellow needles	C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O ₃ (316.302)	8.86	9.0	299.0, 355.0
III h	3-Nitrobenzaldehyde(III h)	Toluene	154° yellow needles	C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O ₃ (316.302)	8.86	9.1	296.0, 347.0
III i	4-Nitrobenzaldehyde(III i)	Toluene	214° yellow needles	C ₁₉ H ₁₂ N ₂ O ₃ (316.302)	8.86	9.3	301.0, 381.0
III j	2,4-Dinitrobenzaldehyde(II j)	Toluene	250° yellow needles	C ₁₉ H ₁₁ N ₃ O ₅ (361.302)	11.63	12.0	300.0, 394.0

— s shulder

* Lit./2/m.p.137°; λ_{max}^{355nm}

** Lit./2/ m.p.186°! λ_{max}^{355nm}

3-Thiobenzoylamino-dibenzofuran (VII)

a) After literature data [3].

b) A mixture of 0.45 g IIIa, 0.25 g sulfur and 8 ml quinoline was heated at 115° for 20 hours. Then the quinoline was steam distilled. The undistilled solid product was analysed by TLC and VII identified.

2-Phenyl-benzofuro [2,3-f] benzothiazole (IV)

a) After literature data [4].

b) A intimate mixture of 2 g IIIa and 1.2 g sulfur was heated on an alloy bath at 240° for 5 hours. After cooling the crude product was boiled with 50 ml glacial acetic acid for 15 minutes and hot filtered. The insoluble part was extracted once more in the same conditions. By cooling the acetic acid solution (100 ml), 0.65 g product precipitated which include also unreacted sulfur. Then it was recrystallized from 50 ml glacial acetic acid and finally from cyclohexanol. The crystals were washed with xylene and petroleum ether. The pure substance, 0.1 g (4.5%), pale-brown, melts at 254°. The mixed m.p. with an authentic sample [4] give no depression. The IR spectrum was identical with that of the product obtained earlier [4].

c) A solution of 0.5 g IIIa and 0.3 g sulfur in 8 ml quinoline was boiled for 8 hours. The next day it was filtered and the precipitate washed with pyridine and petroleum ether. Thus were obtained 0.1 g (18%) pure IV. After recrystallization from glacial acetic acid, m.p. 254°. The IR spectrum was identical with that of the substance obtained in the conditions described under b).

d) A solution of 0.3 g VII in 4 ml quinoline was boiled for 8 hours and then poured into water acidified with hydrochloric acid and the precipitate filtered. In the crude product, by TLC, VII and in small amount IV were identified.

(Received December 1, 1976)

REFERENCES

1. V. Fărcășan and I. Cristea, Rev. Roumaine Chim., **18**, 469 (1973).
2. B. M. Krasovitskii and A.I. Nazarenko, Ukr. Khim. Zhur., **34**, 483 (1968).
3. V. Fărcășan, S. Florea and Rodica Beju, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 63 (1970).
4. V. Fărcășan and S. Florea, J. prakt. Chem., **312**, 1007 (1970).
5. V. Fărcășan and S. Florea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **17**(1), 57 (1972).
6. V. Fărcășan and S. Florea, Rev. Roumaine Chim., **21**, 621 (1976).
7. B. Bötcher and P. Bauer, Liebigs Ann. Chem., **568**, 218 (1950).
8. J. Metzger and H. Plank, Chimie et Industrie, **75**, 929 (1956).

DIBENZOFURANI (II)

Baze Schiff de la 3-aminodibenzofuran
(Rezumat)

Se descrie prepararea bazelor Schiff (IIIa ... IIIj) obținute prin condensarea 3-aminodibenzofuranului (I) cu aldehide aromatice (IIa ... IIj).

Din IIIa cu sulf se obține 2-fenil-benzofuro [2,3-f] benzthiazolul (IV). Se arată că această reacție are loc doar într-o mică măsură prin transformarea lui IIIa în 3-tiobenzoilaminodibenzofuran (VII) urmată de o ciclizare spontană la IV.

K. Burger, **Organic reagents in metal analysis**, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 265 p.

Obținerea materialelor de înaltă puritate impune problema elaborării metodelor analitice rapide, foarte selectivă și sensibile pentru controlul producției. Chimia organică preparativă vine în ajutorul chimiștilor analitici cu o gamă foarte variată de substanțe cu grupări funcționale favorabile pentru a forma complecși de diferite tipuri cu metale.

Monografia lui Burger tratează problema folosirii reactivilor organici în chimia analitică sub aspectul chimiei coordinative.

În primul capitol autorul se ocupă cu diferite probleme legate de selectivitatea reacțiilor chimice bazate pe formarea complexilor. În legătură cu aceasta se tratează factorii care determină stabilitatea complexilor, cum ar fi natura ionului metalic, efectul ligandului, efecte sterice etc. Se arată corelația dintre constantele de stabilitate succesive și selectivitatea analitică a complexilor omogeni, indexul de selectivitate, mascarea și demascarea ionilor, influența schimbării structurii electronice a ionului metalic asupra selectivității reacțiilor (efecte de cimp de liganzi, efecte de coordinare reciprocă). Apoi, se ocupă cu selectivitatea analitică a formării complexilor miești, și anume cu condițiile lor de formare, cu factorii care determină solubilitatea lor etc. În continuare, se dă o clasificare a reactivilor organici cei mai importanți pentru metale (diamine heterociclice, monoxime — substituie, dioxime, nitrozocombinații, acizi organici, flavonoide, dicetone, tioacizi, tioamide, acizi arsonici) descriindu-se totodată metodele cele mai importante pentru dozarea metalelor.

Capitolul 3 este compus din tabele recapitulative: caracterizarea reactivilor organici cei mai importanți și domeniul lor de aplicabilitate. În alte tabele sînt cuprinși reactivii pentru dozarea spectrofotometrică a metalelor. Stabilitatea termică și factorii gravimetrice ai unor chelați folosiți mai des în gravimetrie constituie datele tabelelor următoare.

După datele referitoare la constantele de stabilitate ale unor chelați, ca acetilacetonati, nitrozo-naftolați, dioximați, oximați, complexonați (EDTA, NTA), urmează caracterizarea solvenților folosiți în chimia analitică.

Materialul este însoțit de peste 500 de citate bibliografice mai importante precum și de cercetările proprii ale autorului.

Cartea se adresează cercetătorilor, chimiștilor din diferite ramuri industriale și din institutele de cercetare, doctoranzilor și studenților.

F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI

C. Luca, **pH-ul și aplicațiile lui**. Ediția a II-a. Editura Tehnică, București, 1973, 347 pag.

Lucrarea este structurată pe patru capitole. În capitolul I — partea generală — sînt tratate problemele: echilibre chimice cu transfer de protoni sau electroni, echilibre de oxido-reducere, noțiuni generale de termodinamică chimică și măsurători stato-potențiometrice. Capitolul II tratează măsurarea pH-ului, cu referire la metodele potențiometrice și optice (colorimetrice și spectrofotometrice). pH-ul ca măsură a acidității mediilor neapoase și parțial apoase constituie preocuparea capitolului III. În capitolul IV sînt expuse aplicațiile pH-ului în diferite domenii ale chimiei.

În această a II-a ediție i-au fost aduse lucrări importante îmbunătățiri față de prima ediție, și anume: s-a introdus subcapitolul care tratează echilibre chimice cu transfer de protoni sau electroni, s-a introdus descrierea unor noi tipuri de aparate de laborator folosite în măsurarea pH-ului și a fost extins mult capitolul referitor la aplicațiile practice ale pH-ului în diferite domenii ale chimiei și tehnicii. O importanță deosebită s-a dat aplicațiilor practice a măsurării pH-ului în coroziune, în electrodepuneri, în procesele de complexare.

Problemele cuprinse în cele patru capitole ale lucrării, bazate pe o bibliografie bogată, practic la zi (240 citate bibliografice), cuprinzînd principalele dezvoltări ale domeniului, sînt prezentate în mod sistematic, clar, într-o formă ușor accesibilă.

Datorită faptului că pH-ul influențează practic desfășurarea oricărui proces chimic sau biochimic, se consideră pe bună dreptate că operația de măsurare a pH-ului urmează ca frecvență imediat după aceea de cîntărire

în laboratoarele de analiză. De aici decurge, implicit, deosebita importanță a lucrării.

Tratînd la nivel superior problemele de interes teoretic și practic, referitoare la semnificația și măsurarea pH-ului, lucrarea constituie o utilă sursă de informare a chimiștilor care lucrează în cele mai diferite sectoare de activitate.

ELENA HOPÎRTEAN

Thermal analysis. Proceedings of the Fourth International Conference on Thermal Analysis, Budapest, July 8-13, 1974, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975, vol. I, II, III.

Dintre metodele moderne de analiză chimică, analiza termică s-a dezvoltat în ultimii ani în mod spectaculos devenind o metodă de investigare cu teorie proprie și cu rezultate deosebit de interesante. Progresul este semnalat și prin creșterea exponențială a publicațiilor. Informația este mijlocită prin conferințele internaționale ale asociației specialiștilor din ramură (International Confederation for

Thermal Analysis, ICTA), care se țin la intervale de trei ani. Lucrarea din titlu conține materialul prezentat la cea de-a patra conferință (cea de-a cincea urmînd să aibă loc la Tokio în 1977). La conferință au asistat mai mult de 600 participanți din 30 de țări, fiind prezentate 277 lucrări în cele șase secții. Volumul I conține 100 de lucrări (1048 pagini) prezentate în cadrul secțiilor 1 (teorie) și 2 (chimie anorganică). Volumul II conține 72 de lucrări din domeniul chimiei organice și chimiei compușilor macromoleculari (secția 3), respectiv științele care se ocupă cu pămîntul (secția 4), 767 pagini, iar volumul III cuprinde 105 lucrări privind metodele termice în științele aplicate (secția 5), respectiv instrumentația (secția 6). Aspectul specific al conferinței îl constituie numărul mare de comunicări în legătură cu științele aplicate și științele pămîntului. Materialul conferinței a fost publicat în timp record, la un an de la data conferinței, în condiții tehnice excelente, prin multiplicarea directă a manuscriselor autorilor. Lucrarea oferă o orientare rapidă asupra nivelului de dezvoltare și problemelor actuale ale analizei termice.

L. KÉKEDY

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice în țară

● În zilele de 28 și 29 mai 1976 au fost organizate lucrările Sesiunii științifice a cadrelor didactice din Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca. Sesiunea de comunicări a fost dedicată aniversării a 55 de ani de la crearea Partidului Comunist Român și pregătirii Congresului educației politice și culturii socialiste.

În cadrul Facultății de chimie lucrările s-au desfășurat în două secții. La Secția de chimie analitică și chimie fizică au fost prezentate 24 de comunicări, iar la Secția de chimie anorganică, chimie organică și chimie tehnologică s-au pus în discuție 22 comunicări.

● La a 5-a Conferință Republicană de Chimie Fizică Generală și Aplicată, organizată între 1-4 septembrie 1976 la București sub președinția acad. prof. I. G. Murgulescu, director al Centrului de Chimie

Fizică, cadrele didactice ale Facultății de chimie Cluj-Napoca au participat cu 26 comunicări.

● Profesorul Ionel Haiduc a participat la Primul Seminar România-S.U.A. de chimia polimerilor organizat la Iași între 21 și 25 septembrie 1976, prezentînd comunicarea *Inorganic Fragments in Graft and Block Copolymers*.

● La Sesiunea științifică din septembrie 1976 a Institutului de cercetări și proiectări rafinării și petrochimie Ploiești, profesorul Candin Lîteanu a conferențiat despre *Tratarea statistică informațională a sistemelor analitice*.

● La Sesiunea științifică din 17 și 18 decembrie 1976 a Institutului pentru controlul de stat al medicamentelor și cercetări farmaceutice din București, a participat conferen-

țiarul Simion Gocan prezentind două comunicări: S. Gocan și Elena Ursu, *Separarea unor componente din produse tipizate prin cromatografia pe strat subțire de alumina-R*, și S. Gocan, Eva Kondor și Elena Ursu, *Separarea unor derivați barbiturici din produse tipizate prin cromatografia în strat subțire*.

Participări la manifestări științifice în străinătate

● În cadrul unui acord de colaborare științifică, profesorul Emil Chifu de la Catedra de chimie fizică a făcut un schimb de experiență, între 23 ian. și 23 martie 1976, la Institutul de chimie fizică al Universității din Tübingen, R. F. Germania.

● În ianuarie 1976, profesorul Liviu Oniciu a făcut o vizită la Universitatea din Leningrad pentru semnarea acordului de colaborare între Universitatea „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca și Universitatea din Leningrad.

● Conferențiarul Emil Cordoș de la Catedra de chimie analitică a făcut un schimb de experiență între 20 iunie și 15 august 1976 la Universitatea Urbana Illinois din Statele Unite ale Americii.

● În cadrul unui acord dintre Academia R.S.R. și C.N.R.S. din Paris, conferențiarul Victor Neagu a făcut un studiu cu privire la metode de calcul semiempiric și teoria lojelor, la Centrul de mecanică ondulatorie și aplicată din Paris, în perioada 15 decembrie 1975 și 15 martie 1976.

● Pentru perfecționarea în chimia sticlelor, lector Flaviu Buțurcă și chimist Ioan Duca, în septembrie-octombrie 1976, au făcut un schimb de experiență la Școala Superioară de Chimie din Praga (R. S. Cehoslovacă).

● La sesiunea științifică de comunicări a Universității Annaba din Alger, conferențiarul Zsákó János a ținut o conferință cu titlul *Cinetica proceselor heterogene*.

Vizite din străinătate

● În cursul anului 1976 Facultatea de chimie a Univ. „Babeș-Bolyai” a primit vizita profesorului Hans Suschitzky de la Universitatea din Salford-Anglia, care a ținut o conferință cu titlul: *Contribuții la chimia heterociclicurilor cu azot*. Profesorul A. Lablanche - Camber de la Universitatea de știință și tehnică din Lille și profesorul F. Mathis de la Facultatea de științe

din Toulouse (Franța) au purtat discuții cu membrii Catedrei de chimie organică asupra problemelor didactice și de cercetare științifică în învățământul superior.

● Profesorul Moser Miklós, prodecanul Facultății de inginerie chimică a Institutului Politehnic din Budapesta a făcut o vizită la Catedra de chimie fizică, ținând o conferință asupra cercetărilor sale și ale colaboratorilor din domeniul silicaților.

Publicări de tratate și cărți

● În tratatul *Methodicum Chemicum*, vol. 7. Hauptgruppen-elemente und deren Verbindungen, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, profesorul Ionel Haiduc a redactat capitolele *Cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen* și *Kohlenstoff-Schwefel(VI)-Verbindungen*, iar în colaborare cu K. J. Wynne capitolul *Kohlenstoff-Schwefel(IV)-Verbindungen*.

● Profesorul L. Oniciu este autorul cărții *Fuel Cells*, editată de Abacus Press, Tunbridge-Kent (Anglia), 1976.

● Prof. C. Liteanu și conf. S. Gocan au publicat cartea *Cromatografia de lichide cu gradienti*, Editura Tehnică, București, 1976.

Publicări de cursuri universitare

În cursul anului 1976 la Universitatea „Babeș-Bolyai” au fost multiplicare (xerografiate) următoarele cursuri de chimie:

Aurel Doruțiu, *Chimie generală și anorganică*, vol 1-2, 551 p.

Kékedy Ladislau și Muzsnay Csaba, *Caiet de lucrări practice de chimie analitică calitativă*, Ediția a III-a, 350 p.

Rodica Micu - Semeniuc, *Curs de chimie pentru Facultatea de fizică*, 306 p.

Gerhardt Schmidt, *Chimie generală pentru biologie*.

Liviu Oniciu, *Conversia electrochimică a energiei*, 163 p.

Paul Șerban Agachi, *Automatizări în industria chimică și a materialelor de construcții*, 270 p.

Marilena Giurgiu, *Capitole speciale de cinetică chimică*, 146 p.

Eugen Vargha, Ileana Ganea și Maria Văgăonescu, *Chimie organică*, Partea a II-a, fasc. 2, 317 p.

M. Ionescu, V. Fărcășan, C. Anghel și A. Benkő, *Curs de chimie organică*, Partea I, fasc. 1, 139 p.

Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate

C. Liteanu, I. C. Popescu, E. Hoșârtean, Estimation of the linearity domain limit for ion-selective membrane electrode function. *Analyt. Chem.*, 48, 2010 (1976).

C. Liteanu, E. Hoșârtean, I. C. Popescu, Detection limit of ion-selective sensitive membrane electrodes. The electrode function in the nonlinear domain. *Analyt. Chem.*, 48, 2013 (1976).

E. Hoșârtean, M. Preda, C. Liteanu, Liquid membrane electrodes (IX). Use of low soluble salts of methylene blue for obtaining anion-selective membrane electrodes. *Chem. Analyt. (Warszawa)*, 21, 861 (1976).

E. Hoșârtean, E. Ștefăniță, C. Liteanu, Liquid membrane electrodes (XIII). Nitrate-selective liquid membrane electrodes based on gentiana violet. *Chem. Analyt. (Warszawa)*, 21, 867 (1976).

L. Kékedy, M. Șerban, Argentometric Titration of Procainum Hydrochloricum with zero current bipotentiometric indication using pretreated silver electrodes. *Die Pharmazie (Berlin)*, 31, 450 (1976).

L. Kékedy, The application of electrode surface treatment in analytical titrimetry. *Surface Technology*, 4, 269 (1976).

I. Kovács, B. Tóth, L. Kékedy, Zusammenhang zwischen Struktur und Komplexbildungseigenschaften in der Reihe der C_1-C_6 Xanthogene mit Hg(II), Cd(II) und Zn(II). *Monatsh.*, 107, 1311 (1976).

C. Liteanu, G. Iancu, N. Nașcu, Determinarea cantitativă a mono-și di-tanolaminei în prezența trietanolaminei prin cromatografie pe strat subțire. *Rev. Chim. (București)*, 27, 995 (1976).

A. Constantinescu, C. Liteanu, Separarea acidului aspartic de acidul glutamic prin cromatografie cu gradient de temperatură. *Rev. Chim. (București)*, 27, 906 (1976).

C. Liteanu, E. Hoșârtean, R. Vlad, Utilization of a Hg^{2+} - sensitive membrane electrode in the determination of some α -amino acids. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 933 (1976).

C. Liteanu, E. Hoșârtean, I. C. Popescu, N. L. Kékedy, E. Veress, V. Liteanu, On a new procedure for obtaining sulphure dioxide starting from calcium sulphate (II). Utilization of phosphogypsum and of natural gypsum with impurities of $CaCO_3$. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 1395 (1976).

L. Kékedy, I. Kovács, Polarographic investigation of the decomposition of xanthates in acid medium. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 121 (1976).

L. Kékedy, M. Șerban, D. Fábrián, Determinarea cantitativă a bromurii de N-butilsco-

polaminii. *Rev. Chim. (București)*, 27, 989 (1976).

A. Popescu și L. Kékedy, Experimental approach to the characterization of pretreated electrode surfaces (VI). Chronopotentiometric study of differently pretreated gold electrodes. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 633 (1976).

L. Kékedy, E. M. Pirău, Dozarea continuă a oxigenului cu sensori amperometrici. *Rev. Chim. (București)*, 27, 245 (1976).

E. Cordoș, M. Mîoșcu, Tendințe în automatizarea analizelor chimice. *Rev. Chim. (București)*, 27, 888 (1976).

E. Hoșârtean, E. Ștefăniță, Membrane-electrodes of the metallic wire-plastic membrane type III. Membrane-electrodes for organic cations. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 305 (1976).

E. Hoșârtean, P. Zugrăvescu, C. Aghiri, Utilizarea electrodului-membrană lichid nitrat-selectiv în controlul analitic industrial. *Rev. Chim. (București)*, 27, 1085 (1976).

E. Hoșârtean, E. Ștefăniță, C. Liteanu, I. Gusan, Electrozi-membrană lichizi. Realizarea și caracterizarea electrodului membrană lichid nitrat-selectiv. *Rev. Chim. (București)*, 27, 345 (1976).

I. C. Popescu, A. Lujerdean, Determinarea Cl^- în amestec cu $Fe(CN)_6^-$ folosind electrodul membrană Ag-selectiv. *Rev. Chim. (București)*, 27, 533 (1976).

I. C. Popescu, M. Hălău, Determinarea conținutului de iodat din sarea de bucătărie iodată folosind un electrod membrană I^- -selectiv și metoda adaosului cunoscut. *Rev. Chim. (București)*, 27, 161 (1976).

Gh. Marcu, M. Rusu, Heteropolytungstates with U(IV) as central atom (I). Photocolourimetric study of the formation of heteropolycombination UL_2 , where $L = PW_2O_7^{6-}$ and $P_2W_2O_7^{8-}$. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 385 (1976).

Gh. Marcu, L. Ghizdavu, New mixed heteropolycompounds: tungstoniobiosilicates. *Rev. Roumaine Chim.*, 21, 589 (1976).

Gh. Marcu, L. Ghizdavu, Utilizarea heteropolicoșurilor decawolframodiniobiosilicați organici ca schimbători de ioni. *Rev. Chim. (București)*, 27, 907 (1976).

R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, I. Haiduc, Transition metal complexes of organo-thiophosphorus ligands (III). Six-coordinate adducts of nickel(II) phosphorodithionate with aromatic and heterocyclic diamines. *Inorg. Chim. Acta*, 17, 5 (1976).

R. Constantinescu, F. Martinaș, I. Haiduc, Transition metal complexes of organo-thiophosphorous ligands (IV). Six-coordinate adducts of nickel(II) bis-(dialkylphosphorodithioates) with symmetrically substituted

ethylenediamines, *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 105 (1976).

O. Cozar, V. Znamirovski, I. Haiduc, ESR investigation of the effect of ethanol upon the structure of $[Cu(\text{trien})SCN]SCN$ in mixed water-ethanol solutions, *J. Molec. Struct.* **31**, 153 (1976).

I. Haiduc, M. Curtui, Preparation of bis-(dialkylphosphorodithioato) dioxotriphenylphosphine oxide uranium(VI) complexes, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **6**, 125 (1976).

D. B. Sowerby, I. Haiduc, The crystal and molecular structure of a mixed ligand complex: tetramethylethylenediamine-bis-(0,0-diethylphosphorodithioato) nickel(II), *Inorg. Chim. Acta*, **17**, L 15 (1976).

D. B. Sowerby, I. Haiduc, The crystal structure of $N, N' - \text{diphenylethylenediamine-bis-(0,0-diethylphosphorodithioato)}$ nickel(II), *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 791 (1976).

V. P. Botha, A. Ziegler, I. Haiduc, Transition metal complexes of organo-thiophosphorous ligands (II). Cobalt(II) chelates of some diphenylthiophosphinyl - thioureas, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, 13 (1976).

I. Haiduc, A. Ziegler, R. Kuchel, Methylphenyl substituted cyclotrisilazanes; preparation and isomerism, *I-er Symposium Inter. de Chimie Hétérocyclique Minérale, Besançon*, 16-19 Juin, 1975, p. 315.

I. Haiduc, V. P. Botha, Carbon free chelate rings: inorganic metalocycles containing imidodiphosphinato groups, *I-er Symposium Inter. de Chimie Hétérocyclique Minérale, Besançon*, 16-19 Juin, 1975, p. 437.

Ioanica Haiduc, Elisabeta Veress, Mercurul și mediul ambiant. Determinarea cantitativă a mercurului din mediu, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 624 (1976).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, I. Papa, Thiocyanato-chrom(III) - komplexe in der chemischen Analyse, **24**, Mitt. Bestimmung des Isoniazids mit Thiocyanato-chrom(III)-komplexen, *Zentralblatt für Pharmazie*, **115**, 515 (1976).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, G. Brînzan, L. Boboc, Thiocyanatochrom(III)-komplexe in der chemischen Analyse, **25**, Mitt. Oxydimetrische und spektrophotometrische Bestimmung des Diazenpams mit reineckesalzähnlichen Verbindungen, *Die Pharmazie (Berlin)*, **31**, 209 (1976).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, G. Brînzan, M. Proteasa, Neue stellungsisomere Reineckesalzanaloge mit meta- und para-Toluylendiamin, *Z. anorg. allg. Chem.*, **423**, 259 (1976).

Z. Finta, Cs. Várhelyi, Éva Dakó, On the α -Dioximine Complexes of Transition Metals

(XLIX). Aqueation kinetics of the Nitroammine-bis-dimethylglyoximate-cobalt(III)-nonelectrolyte, *J. inorg. nuclear Chem.*, **38**, 2261 (1976).

Cs. Várhelyi, Z. Finta, A. Benkő, Sz. Mihályosa, On the α -Dioximine Complexes of Transition Metals (LI). The Dinitro-bis-(propoximate)-cobalt(III)-Complex and its Aqueation Kinetics, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **89**, 45 (1976).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, Thiocyanato-chrom(III)-komplexe mit Nikotin und die analytische Bestimmung des Alkaloids, *Archiv der Pharmazie*, **309**, 251 (1976).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, G. Brînzan, Reineckesalzanaloge Verbindungen mit Scopolamin und die analytische Bestimmung dieses Alkaloids, *Chem. Analyt. (Warszawa)*, **21**, 1025 (1976).

E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Vergleich der Eigenschaften verschiedener Glanzzinkelektrolyte, *Galvanotechnik*, **67**, 720 (1976).

Cs. Várhelyi, Z. Finta, Vizsgálatok a dioximinkomplexei köréből. Az átmenetifém-dioximin komplexek képződése és szerkezete, *Magy. Tud. Akad. Kémiai Közlemények*, **45**, 79 (1976).

L. Oniciu, A. Băndi, Electrozi poroși cu catalizator de nichel Raney, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 202 (1976).

L. Oniciu, I. Csonka-Horvai, L. D. Dobos și Cs. Bolla, Acumulatorul sodiu-sulf, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 673 (1976).

L. Oniciu și M. Olaru, Pila de combustie amalgam de sodiu-oxigen, destinată recuperării parțiale a energiei electrice cheltuite pentru electroliza saramurii în celula cu catod de mercur, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 945 (1976).

L. Oniciu, I. Mitrache, V. Toșan și F. Damalan, Contributions to the study of the superficial Phenomena in porous media, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 1287 (1976).

L. Oniciu, I. Bâldea, V. Zöldi, E. Jude, Efectul complexogen al agenților de neutralizare și al coloranților asupra sulfaților bazici de crom utilizați în industria pielăriei, *Industria ușoară*, **23**, 61 (1976).

L. Oniciu, Ș. Agachi, Soluții de automatizare a proceselor din pilele de combustie metal-aer, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 28 (1976).

L. Oniciu, E. Suci, Tipuri de electrozi de oxigen-aer utilizați în pilele de combustie reci, *Rev. Chim. (București)*, **27**, 402 (1976).

J. Zsakó, The Kinetic Compensation Effect, *J. Thermal Anal.*, **9**, 101 (1976).

M. Mioșcu, I. Albu, E. Chifu, M. Mureșan, Behaviour of cyclohexanol-water interface

in acid-base titrations, *Chim. analyt. (Warszawa)*, **21**, 255 (1976).

V. Fărcășan, S. Florea, Benzofuro-benzothiazoles (V). 2-Amino-and 2-Mercapto-benzofurobenzothiazoles, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 621 (1976).

I. Silberg, V. Fărcășan, M. Diudea, Free Radicals of Phenothiazine and Related Compounds (III). Selective Chlorination of Phenothiazines with Copper(II) chloride, *J. Prakt. Chem.*, **318**, 353 (1976).

M. Kaloustian, N. Dennis, S. Mager, S. Evans, F. Alcludia, E. L. Eliel, Conformational Analysis (XXXI). Conformational Equilibria of 1, 3-Dioxanes with Polar Substituents at C-5', *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 956 (1976).

M. Rusc, R. Vulcu, I. Jépan, Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate, 6. Mitt. Kondensation der Pheylbrenztraubensäure mit primären Aminen, *Monatsh.*, **107**, 1007 (1976).

Susțineri de teze de doctorat

În anul 1976 la Facultatea de chimie au fost susținute 17 teze în vederea obținerii titlului de doctor în chimie:

Ion Rieă, *Contribuții la definirea și estimarea capacității de detecție și determinare în analiza chimică. Aplicații în spectroscopia de emisie*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (24 mai 1976).

Eugenia Goina, *Contribuții la studiul interacțiunii ionului Zn^{2+} cu unii liganzi cu conținut de azot, oxigen și sulf, de interes biochimic*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (25 mai 1976);

Letiția Ghizdavu, *Contribuții la chimia heteropolivolfraților*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (11 iunie 1976).

Horea Demian, *Contribuții la studiul unor derivați tiazolici și 1,3,4-tiadiazolici*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (11 iunie 1976).

Silvia Barbu, *Complecși metalici cu hidrazone*, conducător științific prof. dr. doc. Constantin Gh. Macarovici, membru coresp. al Academiei R. S. R. (12 iunie 1976).

Magda Beschia, *Studiul chimic și fizico-chimic al unor flavone sintetizate și al flavonelor izolate din plante*, conducător științific prof. dr. Maria Ionescu (30 iunie 1976).

Victoria Gorun, *Coenzime tiaminice. Condițiile lor de formare în organism*, conducător științific prof. dr. Ion Manta (1 iulie 1976).

Ariana Kaim, *Studiu asupra procesului de formare a carburii de siliciu*, conducător științific profesor dr. Gheorghe Marcu (3 iulie 1976).

Melchior Ion Cîrje, *Studii asupra unor tetrahidroacridine*, conducător științific prof. dr. Maria Ionescu (7 iulie 1976).

Ionel Cătălin Popescu, *Studiu electroanalitic asupra comportării electrozilor membrană în titrarea potențiometrică la curent constant*, conductor științific prod. dr. doc. Candin Liteanu (9 iulie 1976).

Gheorghe Csávássy, *Studiul preparării și comportării unor compuși tiazolici cu activitate potențial catabolică*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (14 iulie 1976).

Florentina Șuteu, *Studii asupra uleiului eteric Carum-carvi românesc*, conducător științific prof. dr. Maria Ionescu (30 iulie 1976).

Alexandra J. Nicoară, *Contribuția metodei imunoelectroforetice la investigarea tulburării metabolismului proteic*, conducător științific profesor dr. Ion Manta (24 septembrie 1976).

Maria Curtui, *Complecși ai uraniului (VI) cu acizii dialchiliditiofosforici în sisteme de extracție cu solvenți*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (1 octombrie 1976).

Horea Iustin Nașcu, *Contribuții la separarea cromatografică a etanolaminelor și poliaminelor*, conducător științific profesor dr. doc. Candin Liteanu (1 octombrie 1976).

Vasile Zöldi, *Variația potențialului electrocinetic al pieilor în fazele umede de după tăbăcire cu săruri barice de crom*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (22 octombrie 1976).

Iosif Ristici, *Contribuții la studiul unor compuși ai acidului 2,4-diclor- și 2,4,5-triclor-fenoxicetic*, conducător științific profesor dr. Maria Ionescu (28 decembrie 1976).



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

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

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

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

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

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

43 870

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

Lei 10