

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1978

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Prof. I. HAIIDUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

2

 Redacția: 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 13450

SUMAR - CONTENTS - SOMMAIRE - INHALT

- GH. MARCU, M. SOMAY, CS. VÁRHELYI, Beiträge zur Chemie der Polythionate (VIII). Einige Metall (II)-amin-dithionate und die analytische Bestimmung des $S_2O_8^{2-}$ -ions ● Contribuții la chimia politionaților (VIII). Cățiva ditionați metal (II)-aminici și determinarea analitică a ionului $S_2O_8^{2-}$ 3
- GH. MARCU, M. RUSU, Dovezi de structură electronică și configurație locală a U(IV) în bis-(difosfo-17-wolframo) uranatul de potasiu ● On the electronic structure and local configuration of the U(IV) in potassium bis-(diphospho-17-tungsto) uranate 7
- M. RUSU, GH. MARCU, Studii asupra soluției heteropoli compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_4] \cdot 32 H_2O$ (II). Studiul spectrelor UV și studii electroforetice ● UV study of the $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_4] \cdot 32 H_2O$ heteropoly compound in solution. 12
- T. HODIȘAN, C. MĂRUȚOIU, C. LITEANU, Studiu asupra determinării compoziției fazei de vapori în lungul camerei cromatografice în condițiile gradientului de temperatură ● Determination of the composition of the vapour phase along the chromatographic chamber in temperature gradient conditions 16
- I. PÂRVU, Noi relații în calcularea pH-ului sistemelor tampon și limitele de aplicație a vechilor relații (II). Amestecuri tampon formate din acizi slabi cu sărurile acizilor respectivi cu baze tari ($HA + NaA$) ● Nouvelles relations en calculation du pH des systèmes tampons et les limites d'applicabilité des relations classiques (II). Les mélanges tampon comportant des acides faibles et leurs sels avec des bases fortes ($HA + NaA$) 21
- S. MAGER, I. HOPĂRTEAN, V. CRISTIAN, The stereochemistry of some cyclic acetals of 1,4-cyclohexanediol ● Stereochimia unor acetali ciclici ai 1,4-ciclohexandiolului 28
- M. VAGAONESCU, M. DRONCA, L. JÁNOSY, A. GEORGESCU, The optimal pH determination of the starch hydrolysis in the manufacturing process of beer and the chromatographical separation of the resulting sugars ● Determinarea pH-ului optim de hidroliză a amidonului în procesul de fabricare a berii și separarea cromatografică a zaharurilor 33
- E. CHIFU, Z. FINTA, Capacitatea de spumare a unor spumânți folosiți în flotația minereurilor neferoase ● Foaming capability of some foaming agents used in the flotation of non-ferrous ores 38
- I. LITERAT, V. CUCIUREANU, Studiu fizico-chimic asupra unor argile coloidale montmorilonitice. Bentonita de la Săndulești - Turda ● Étude physico-chimique sur quelques argiles colloïdales montmorillonitiques. La bentonite de Săndulești - Turda 43

L. LITERAT, O. NEGRU, Procedeu de calcul și reprezentare programată a distribuției volumului porilor în solidele poroase și pulverulente ● Méthode programmée de calcul et représentation du volume des pores dans les solides poreux et pulvérulents	47
C. MAKKAY, I. LITERÁTI-KIRÁLY, Formarea și comportarea oxazolidoneilor-(4) (XIII). Obținerea și studiul unor derivați substituiți ai 2-fenil-5-metil-4-formiloxazolului ● Formation and behaviour of oxazolidones-(4) (XIII). Obtaining and study of some substituted 2-phenyl-oxazole derivatives	52
E. SCHMIDT, L. GURZÁU, Electrooxidarea formiatului de sodiu ● The electrooxidation of sodium formiate	56
GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, M. BALÁZS, I. BEDŐ, Neue Cyano- und Cyanato-komplexe des Kobalts (III) mit Dimethylglyoxim ● Ciano- și cianato-complecși noi de cobalt (III) cu dimetilglixima	59
M. MIOȘCU, R. SCHIAU, Le comportement de l'interface tributyl-phosphate -- solution aqueuse dans le titrage potentiométrique ● Comportarea interfeței tributil-fosfat -- soluție apoasă în titrarea potențiometrică	65
N. DULĂMIȚĂ, A. POP, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (III). Studiul proprietăților de suprafață prin rezonanță electronică de spin ● Study of the physico-chemical properties of alumina activated with metallic dioxides (III). Study of the surface properties through electron spin resonance.	69
C. STANISAV, A. PĂTRUȚ, N. V. PĂTRUȚ, Cinetica și mecanismul reacției de substituție dintre ionul hexaaquacromiu (III) și anionul tetrametafosfat ● Kinetics and mechanism of the substitution reaction between hexaaquachromium (III) ion and tetrametaphosphate anion	73
 Cronică - Chronicle - Chronique - Chronik	
Participări la manifestări științifice în țară	77
Participări la manifestări științifice în străinătate	77
Vizite din străinătate	78
Publicări de tratate și cărți	78
Publicări de cursuri universitare	78
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țara și străinătate	78
Susțineri de teze de doctorat	80

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER POLYTHIONATE (VIII)*

Einige Metall(II)-amin-dithionate und die analytische Bestimmung des $S_2O_6^{2-}$ -ions

GHEORGHE MARCU, MAGDA SOMAY und CSABA VÁRHELYI

Im Gegensatz zu den Oxyanionen des Schwefels mit reduzierenden Eigenschaften, wie SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, reagiert das Dithionat ($S_2O_6^{2-}$) nur sehr langsam mit den üblichen Oxydationsmitteln. Für analytische Bestimmung wird das $S_2O_6^{2-}$ unter sehr energischen Bedingungen (Königswasser, eine Mischung von Brom und konz. HNO_3 , eine Mischung von Na_2CO_3 und $NaNO_3$ im Schmelzzustand, usw.) zu Sulfat oxydiert [1, 2].

Für den Nachweis und quantitative Bestimmung des obenerwähnten Anions sind keine spezifische Reaktionen bekannt. Die Trennung des $S_2O_6^{2-}$ - Ions aus einer Mischung der Oxy Säuren des Schwefels mittels modernen Ionenaustauschertechnik betrifft grosse experimentellen Schwierigkeiten [3]. Es wurde beobachtet, dass das Dithionat charakteristische, verhältnismässig schwerlösliche Komplexsalze mit verschiedenen Metall-aminen bilden kann. So haben Jørgensen [4] und später Werner [5] das Dithionat zur Charakterisierung einiger Kobalt(III)- und Chrom(III)-amin-Komplexe des Monoacidopentamin-, bzw. Diacido-tetramin- Typs verwendet.

In früheren Arbeiten [6—8] haben wir einige Kobalt(III)-amin-Dithionate ($[Co(en)_2X_2]_2S_2O_6$, $[Co(DH)_2(Amin)_2]_2S_2O_6$) beschrieben. Für analytische Zwecke können diese Komplexsalze wegen spezifischer Synthesebedingungen nicht verwendet werden. Die $3d^5-3d^{10}$ zweiwertigen Übergangsmetallionen bilden leicht Chelate sowohl mit aliphatischen Diaminen, als auch mit einigen kondensierten Pyridinbasen (Dipyridyl, Phenanthrolin, usw). Das Äthylendiamin, 1,2- und 1,3- Propylendiamin bilden beständige 5—6 atomige Chelatringe. Die höheren Homologen der aliphatischen Diamine, wie Putrescin, Kadaverin und 1,6-Hexandiamin, sind für Chelatisierung nicht geeignet.

Die $[M(II)(Diamin)_3]S_2O_6$ -Salze entstehen leicht aus den wässrigen Lösungen von Alkali-oder Erdalkali-dithionaten in Gegenwart von $3d^5-3d^{10}$ -Metallionen durch Behandeln mit einem Überschuss von Diaminen. Von den zweiwertigen Übergangsmetallen sind: Ni(II), Cd(II), Cu(II) und Zn(II) zum diesem Zweck geeignet. Die $[Mn(Diamin)_3]^{2+}$ und $[Co(Diamin)_3]^{2+}$ Ionen oxidieren sich teilweise in schwach alkalischem Medium. Einige Metal-(II)-amin-Dithionate sind in der Tabelle I charakterisiert.

Die IR-Spektren einiger Dithionate des obenerwähnten Type wurden in $3500-400\text{ cm}^{-1}$ Spektrumbereiche aufgenommen. Die Lage der ν_{N-H} - Valenzschwingungsfrequenzen und δ_{NH_2} - Deformationsfrequenzen NH_2 bestätigt

* VII. Mitt.: Cs. Várhelyi, M. Somay und Gy. Gergely, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 19(1), 75 (1974).

Metall(II)-amin-Dithionate

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	$[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	452,8	Weisse, glänzende Prismen	Cd 25,97 S 14,16	25,78 13,78
2	$[\text{Cd}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	495,1	Weisse, seidige Kristalle	Cd 22,70 S 12,95	22,86 12,40
3	$[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	343,9	Violette Kristalle	Cu 18,48 S 18,65	18,90 18,18
4	$[\text{Cu}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	371,9	Violette Mikrokristalle	Cu 17,08 S 17,24	17,38 17,60
5	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	339,0	Violette Prismen	Ni 14,70 S 16,07	14,95 15,84
6	$[\text{Ni}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$	441,2	Violette Prismen	Ni 13,30 S 14,54	13,73 14,13

einen stark kovalenten Charakter der M—N—Bindungen. Verschiebung gegen die freien nichtkoordinierten Amine: $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. (z.B. im Falle des $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$: N—H: 3375 (s.s.), 3305 (s.s.), 3200 (s), δ_{NH_2} : 1595—1620 (s), δ_{NH_2} : 1330 (s.s) siehe Abb. 1).

Für das $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ — Ion können 11 Schwingungsfrequenzen auf Grund der D_{3d} -Symmetrie nach Herzberg [9] zuschreiben. Von diesen Schwingungsfrequenzen treten in den IR-Spektren nur die ν_3 und ν_7 S—O Valenzschwingungsfrequenzen (990—1030(s.s.) und die 1230—1260 (s.s.) cm^{-1}) die ν_6 und ν_8 S—O₃-Deformationsfrequenzen 630 (s.s.), 575 (s.s.), bzw. 515 (s), und 495 (s.s.) cm^{-1} auf. Diese Erscheinung zeigt dass das Dithionat-Ion im $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ ionogen gebunden ist.

Wie aus unseren derivatographischen Messungen hervorgeht, sind die $[\text{M}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ und $[\text{M}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ — Komplexsalze bis $200\text{--}220^\circ\text{C}$ beständig und entstehen ohne Kristallwasser. Die verhältnis — mässig hohe thermische Beständigkeit dieser Verbindungen ermöglicht die gravimetrische Bestimmung

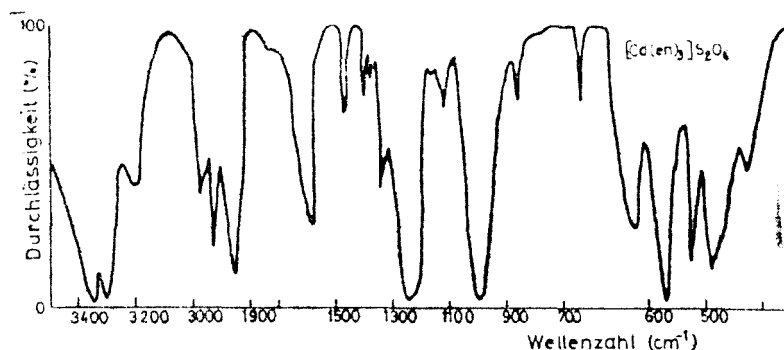


Abb. 1 Ultrarotspektrum des $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$

des Dithionats in dieser Form. Die derivatographischen Kurven des $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$ sind in Abb. 2. wiedergegeben.

Die Verbindung zersetzt sich über 220°C unter Abgabe von Aminen und Schwefeldioxid. Die partielle Deaminierung und die Schwefeldioxidabgabe verlaufen parallel zwischen 230 und 290°C . Ein gut ausgeprägtes Knickpunkt bei $280\text{--}300^\circ\text{C}$ hinweist auf die Bildung von $\text{Cd}(\text{en})\text{SO}_4$ als stöchiometrisches Abbauzwischenprodukt. Ein anderes, wenig gut ausgeprägtes Knickpunkt entspricht dem $\text{Cd}(\text{en})_2\text{SO}_4$. Die DTA-Kurven zeigen dass die partielle Deaminierungsreaktionen und die SO_2 -Abgabe stark endotherme Prozesse sind.

Experimenteller Teil. Gravimetrische Bestimmung des Dithionats. $30\text{--}200\text{ mg S}_2\text{O}_6^{2-}$ als BaS_2O_6 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ in $25\text{--}30\text{ ml}$ neutraler wässriger Lösung werden mit einem Überschuss von $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($5\text{ ml } 0,5\text{ Mol Lösung}$) behandelt ($\text{M}=\text{Zn, Cd, Cu, Ni}$) Dann werden $5\text{ ml } 30\%$ -ige Äthylendiamin, bzw. Propylendiamin (1, 2) hinzugefügt, auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und mit 20 ml Äthanol versetzt. Nach 2 stündigem Stehenlassen werden die charakteristischen kristallinen Fällungen abfiltriert, mit wenig eiskühlem verdünnten Alkohol (1:1) ausgewaschen und dann bei 120°C getrocknet. Die gravimetrischen Analysenergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

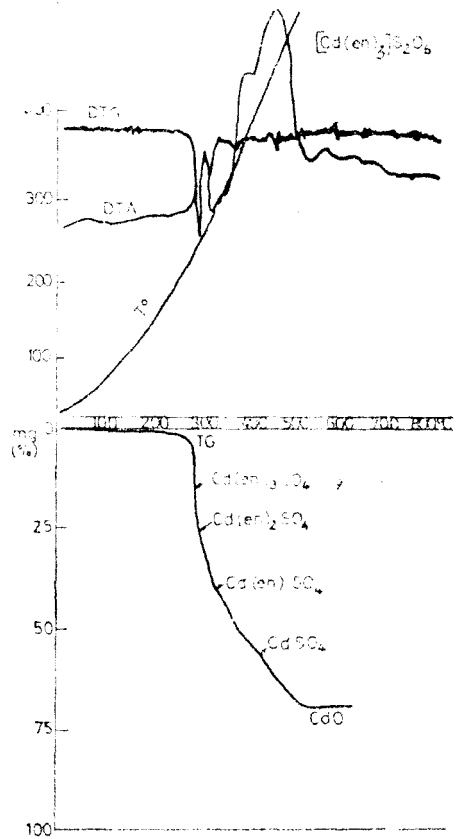


Abb. 2. Derivatogramm des $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$

Tabelle 2

Gravimetrische Bestimmung des Dithionats als $[\text{M}(\text{Diamin})_n]\text{S}_2\text{O}_6$

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg Eingew.	Bestimmungsform								
	I.			II.			III.		
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg Gef.	$\Delta\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg	$\Delta\%$	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg Gef.	$\Delta\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg	$\Delta\%$	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg Gef.	$\Delta\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ mg	$\Delta\%$
30	30,56	+0,56	+1,86	29,69	-0,31	-1,00	—	—	—
50	49,15	-0,85	-1,70	49,50	-0,50	-1,00	49,10	-0,90	-1,80
75	74,40	-0,60	-0,80	74,60	-0,40	-0,53	73,78	-1,22	-1,63
100	101,40	+1,40	+1,40	98,74	-1,26	-1,26	98,28	-1,72	-1,72
150	152,30	+2,30	+1,53	148,63	-1,37	-0,91	146,90	-3,10	-2,06
200	202,5	+2,50	+1,25	198,11	-1,89	-0,94	194,88	-5,12	-2,56

I. $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_6$
Gravim. Faktor: 0,3536
(aus je 6 Bestimmungen von 75,0 mg)

σ 0,4676

II. $[\text{Cd}(\text{pn})_3]\text{S}_2\text{O}_6$
0,3235

σ 0,4137

III. $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{S}_2\text{O}_6$
0,4656

σ 1,017

(Fortsetzung) Tabelle 2

S ₂ O ₄ ²⁻ mg Eingew.	Bestimmungsform								
	IV.			V.			VI.		
	S ₂ O ₄ ²⁻ mg Gef.	ΔS ₂ O ₄ ²⁻ mg	Δ%	S ₂ O ₄ ²⁻ mg Gef.	ΔS ₂ O ₄ ²⁻ mg	Δ%	S ₂ O ₄ ²⁻ mg Gef.	ΔS ₂ O ₄ ²⁻ mg	Δ%
30	30,60	+0,60	+2,00	—	—	—	30,56	+0,56	+1,86
50	49,57	-0,43	-0,86	48,95	-1,05	-2,10	50,99	+0,99	+1,98
75	74,56	-0,44	-0,58	74,18	-0,82	-1,10	76,43	+1,43	+1,90
100	100,40	+0,40	+0,40	98,25	-1,75	-1,75	101,55	+1,55	+1,55
150	152,10	+2,10	+1,40	149,40	-0,60	-0,40	152,55	+2,25	+1,50
200	199,40	-0,60	-0,30	196,40	-3,60	-1,80	203,50	+3,50	+1,75

IV. [Cu(pn) ₂] ₂ S ₂ O ₆	V. [Ni(en) ₃] ₂ S ₂ O ₆	VI. [Ni(pn) ₃] ₂ S ₂ O ₆
Gravim. Faktor: 0,4305	0,4012	0,36292
(aus je 6 Bestimmungen von 75,0 mg S ₂ O ₄ ²⁻)		
σ 1,3783	0,38223	0,42803

Die besten Resultate wurden mittels [Cd(en)₃]₂S₂O₆ und [Cd(pn)₃]₂S₂O₆ erhalten. Diese gravimetrischen Methoden können auch in Anwesenheit von SO₃²⁻ und SO₄²⁻ ausgeführt werden. Höhere Mengen von Polythionaten (S₂O_x²⁻; x = 3-5) stören wegen Mitfällung der entsprechenden [M(Diamin)₃]₂S₂O₆-Salze.

(Eingegangen am 17. Dezember 1976)

LITERATUR

1. S. Glasstone und A. Hickling, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 5.
2. H. Baubigny, *Compt. rend. hebdomad. sciences*, **149**, 1069 (1909).
3. Akira Iguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 597 (1958).
4. S. M. Jørgensen, *J. prakt. Chem.*, (2), **23**, 227 (1880).
5. A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 1 (1912).
6. I. Soos, Cs. Várhelyi und M. Somay, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **8**, (2), 51 (1963).
7. I. Soos, M. Somay und Cs. Várhelyi, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **9**, (2), 45 (1964).
8. I. Soos, M. Somay und Cs. Várhelyi, *Anal. Şti. Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I.*, **10**, (2), 149 (1964).
9. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Comp. New York, 1946, S. 170.
10. Cs. Várhelyi und M. Somay, *Proceedings of the Second National Conference on Analytical Chemistry with International Participation*, Sept. 20-24, 1976, Golden-Sands, Varna, Bulgaria, S. 275 (D-46).

CONTRIBUȚII LA CHIMIA POLITIONAȚILOR (VIII)

Cifiva ditionași metal(II)-aminici și determinarea analitică a ionului S₂O₄²⁻

(Rezumat)

S-au elaborat mai multe metode gravimetrice pentru determinarea ditionatului sub formă de complecși metal(II)-aminici, (Metal(II): Ni, Cu, Cd, amină = diamine alifatic inferioare). Rezultatele cele mai bune se obțin în cazul complecșilor [Cd(en)₃]₂S₂O₆ și [Cd(pn)₃]₂S₂O₆. Ditionații metal(II)-aminici au fost caracterizați prin măsurători spectroscopice în IR precum și prin măsurători derivatografice. S-a studiat și influența unor oxidacizi ai sulfului asupra dozării gravimetrice a ditionatului.

DOVEZI DE STRUCTURĂ ELECTRONICĂ ȘI CONFIGURAȚIE LOCALĂ A U(IV) ÎN BIS-(DIFOSFO-17-WOLFRAMO)URANATUL DE POTASIU

GH. MARCU ȘI MARIANA RUSU

S-au efectuat studii magnetochimice și spectrofotometrice asupra compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, prin care s-au adus dovezi de structură și configurație locală a U(IV) în acest compus.

Partea experimentală. Proprietățile magnetice ale heteropoli compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, obținut conform [1], s-au urmărit la temperatura camerei și în funcție de temperatură în domeniul cuprins între 75 și 232°K.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică la temperatura camerei s-au efectuat cu o balanță de tip Gouy calibrată cu apă bidistilată, iar în funcție de temperatură cu o balanță de tip Weiss-Forrer cu o sensibilitate de 10^{-8} g/cm³ [2], răcirea efectuându-se cu azot lichid.

Înregistrarea spectrelor electronice de absorbție în domeniul vizibil ($25\ 000\text{ cm}^{-1} - 12\ 500\text{ cm}^{-1}$) s-a efectuat pe soluții apoase cu concentrația 10^{-2} M în wolfram, determinările efectuându-se la temperatura camerei. S-a lucrat cu un spectrofotometru Specord UV-VISS cu înregistrare automată.

Spectrele de reflexie difuză ale compusului studiat în domeniul $25\ 000\text{ cm}^{-1} - 8\ 300\text{ cm}^{-1}$ s-au efectuat cu un aparat WSH-1-Zeiss, apelându-se la tehnica pastilării în diluent de MgO în proporție de 1:1.

Rezultate și discuții. Proprietățile magnetice. Problemele legate de magnetochimia U(IV) își găsesc răspuns în câteva lucrări mai importante [3-7].

Din datele literaturii de specialitate reiese că pentru diferiți compuși de U(IV) momentele magnetice efective determinate experimental sînt cuprinse între 2,8 și 3,8 M.B.

După simetria cîmpului cristalin, compușii de U(IV) se împart în două grupe conform cu [8]:

1. Compuși cu simetrie cubică sau ușor perturbată cu momentul magnetic efectiv egal cu 2,8 M.B., unii dintre aceștia prezentînd un paramagnetism slab dependent de temperatură. Din această grupă fac parte compușii: UO_2 , UX_4 , $U(EDTA)_2 \cdot 2 H_2O$, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, $[(CH_3)_4N]UCl_6$ etc.

2. Compuși cu simetrie ortorombică, structură antiprismă cu momentul magnetic efectiv cuprins între valorile 3,3 și 3,8 M.B. Din această grupă fac parte compușii: $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 2 H_2O$, $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, $U(Acac)_4$, $U(TTA)_4$ etc.

Proprietățile magnetice ale compușilor de U(IV) cu simetrie cubică pot fi explicate admițîndu-se că starea fundamentală a celor doi electroni neîmperechiți în U(IV) este f^2 iar termenul fundamental al ionului de U(IV) este 3H_4 . Scindarea acestuia în absența unui cîmp magnetic fiind neglijabilă, susceptibilitatea magnetică este determinată numai de spin. Valoarea momentului magnetic efectiv după Hutchison [3] este 2,83 M.B., ceea ce ar însemna că ionul de U(IV) aparent ar avea o stare fundamentală nemagnetică [9].

Prin plasarea ionului de U(IV) în cîmpul de liganzi de simetrie cubică, acesta va fi perturbat de cele opt sarcini punctiforme negative (în cazul studiat cei opt ioni de O^{2-}) din colțurile cubului, iar termenul fundamental 3H_4 se va scinda în patru nivele energetice de diferite degenerări [10, 11].

În cazul studiat interacțiunea spin-orbită este considerabil mai mare decît perturbarea cîmpului cristalin, valoarea momentului magnetic efectiv va fi dată de momentul magnetic „numai de spin”, iar paramagnetismul rezultat va fi slab dependent de temperatură.

Rezultatele experimentale obținute pentru momentul magnetic efectiv al compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ s-au comparat cu cele calculate din principii teoretice, ținîndu-se seama de faptul că U(IV) este un element $(n-2)f^3$ bine ecranat față de cîmpul de liganzi, prin urmare momentele magnetice orbitale sînt blocate, la momentul magnetic efectiv participînd numai momentul magnetic de spin [12].

Momentul magnetic pentru compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, s-a calculat după relația (1):

$$\mu_{ef} = 2,839(\chi_M \cdot T)^{1/2} \quad (1)$$

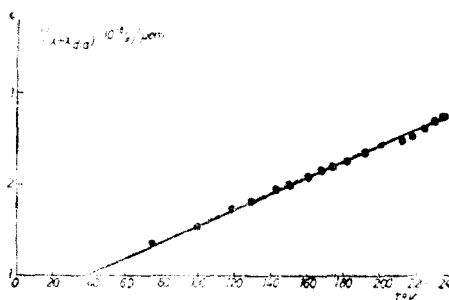


Fig. 1. Variația susceptibilității magnetice cu temperatura înregistrată pe compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$.

unde: χ_M este susceptibilitatea magnetică moleculară
 T este temperatura absolută.

Corecțiile de diamagnetism s-au făcut folosindu-se constantele din literatură [13]. S-au găsit următoarele valori experimentale: $\chi_M = 3720 \cdot 10^6$ iar $\mu_{ef} = 2,98$ M.B.

Valoarea obținută pentru μ_{ef} corespunde unui compus octacoordinat cu simetrie regulată la fel ca UO_2 și $U(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$ [3, 4, 7, 14].

Reprezentarea grafică a valorilor $1/\chi_M$ în funcție de T , redată în figura 1, prezintă o variație foarte mică a susceptibilității magnetice cu temperatura, între acestea existind o dependență lineară în tot domeniul cercetat cu respectarea legii Curie-Weiss.

Momentul magnetic efectiv a fost calculat și din datele experimentale reprezentate în figura 1, utilizându-se relația (2):

$$\mu_{ef} = 2,839 \sqrt{C \cdot M} \quad (2)$$

unde: M este masa moleculară egală cu 9766

C este constanta lui Curie egală cu $112,5 \cdot 10^{-6}$ (ca se calculează din panta dreptei redată în fig. 1).

Valoarea obținută pentru momentul magnetic efectiv din relația (2) este tot 2,98 M.B.

Măsurătorile de susceptibilitate magnetică ne permit să stabilim pe baza valorii momentului magnetic efectiv că acest compus prezintă un paramagnetism apropiat de valoarea „numai de spin” ca urmare a unei foarte bune ecranări a ionului de U(IV) față de câmpul de liganzi și a blocării totale a momentului magnetic orbital unghiular.

Proprietățile magnetice determinate dovedesc că ionul de uraniu (IV) în $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, se află în starea de oxidare +4 cu structura electronică $5f^2$, iar momentul magnetic efectiv situează acest compus în clasa compuşilor de U(IV) octacoordinați cu simetrie cubică regulată.

Spectrele electronice. Spectrele electronice ale diferiților compuși de U(IV) în stare solidă și în soluție constituie obiectul a numeroase cercetări [9-12, 15-21].

Jorgensen pentru prima dată a luat în considerare identificarea tranzițiilor electronice în spectrul U(IV), admitând că starea fundamentală a ionului de U(IV) cu structură electronică $5f^2$ este 3H_4 , iar seturile de nivele precum și pozițiile termenilor au fost calculate folosindu-se integralele de interacțiune electrostatică ale Ln(II) [12, 21]. De asemenea el a introdus cuplajul $j-j$ în cazul electronilor 5f, în locul cuplajului $L-S$, obținând rezultate concordante cu cele experimentale.

U(IV) se caracterizează prin proprietăți tipice de ion cu structură electronică $5f^2$.

Benzile ce apar în spectrul de absorbție al U(IV) se remarcă printr-o intensitate slabă și au origine în tranzițiile interne între orbitalii f, care de obicei sînt interzise de regulile de selecție.

Deși aparent spectrul uraniului este un spectru simplu, datorat celor doi electroni 5f, totuși există controverse în interpretarea spectrelor de absorbție ale U(IV), care se datoresc celor trei interacțiuni ce există în compuşii de U(IV) [14]: interacțiunea electrostatică dintre electronii 5f, interacțiunea spin-orbită și interacțiunea câmpului cristalin; dintre acestea interacțiunea spin-orbită fiind cea mai importantă.

De menționat este faptul că influența câmpului de liganzi apare întotdeauna la U(IV) în intervalul vizibil al spectrelor de absorbție.

Spectrul de absorbție electronică în domeniul vizibil înregistrat pe compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, prezintă benzi de absorbție caracteristice configurației f^2 a U(IV) octacoordinat de cei opt

ioni de oxigen dispuși în colțurile unui cub. În spectrul redat în figura 2 se rezolvă foarte bine banda L și există tendința de a se rezolva și benzile O, R, U și W.

În tabelul 1 sînt redată tranzițiile electronice prezente în spectrul electronic al compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$. Notațiile cu litere mari aparțin lui Jorgensen, iar în paranteze sînt trecute tranzițiile între nivelul fundamental și nivelele superioare pe baza notației folosită de teoria grupului.

Tabel 1

Tranzițiile electronice prezente în spectrul electronic al $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$.

Nr. crt.	Banda	ν în cm^{-1}	Tranziția electronică
1	L	14 814	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$
2	O	16 000	${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2 ({}^1G_4)$
3	R	20 000	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$
4	U	22 498	${}^3H_4 \rightarrow {}^1H_4$
5	W	24 656	${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$

Benzile redată în tabelul 1 se află în compusul studiat la energii mai mari decît în compusul Cs_2UCl_6 [24], ceea ce se poate corela cu un câmp cristalin mai puternic în $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ decît cel creat de cei 6 ioni de clor în compusul Cs_2UCl_6 . De asemenea trebuie menționat și faptul că absorbția puternică începe mai jos de $26\,000\text{ cm}^{-1}$.

Se remarcă faptul că pentru ionii cu structură electronică f spre deosebire de ionii d se rezolvă cu destulă ușurință și tranzițiile interzise de spin în cazul de față benzile O și U.

Benzile de absorbție L, O și R își au originea în tranzițiile interne dintre orbitalii f ai uraniului, iar benzile U și W se datorează transferului de sarcină de la U(IV) la W(VI), suprapunându-se peste picurile f—f specifice ionului central de U(IV).

Spectrele de reflexie difuză. Spectrele de reflexie difuză ale compușilor de U(IV) cu diferite numere de coordinare pot fi împărțite în trei clase luîndu-se în considerare intensitatea benzilor [22] și anume: spectre de intensitate scăzută, spectre de intensitate puternică și spectre de intensitate medie.

Pozițiile maxinelor benzilor din spectrul de reflexie al compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, sînt foarte apropiate de ale compușilor: $U(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$ și $U(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, compuși în care ionul de U(IV) prezintă numărul de coordinare opt și un spectru de difuzie de intensitate puternică.

Originea spectrelor de intensitate puternică este în tranzițiile f—f interzise de regulile de selecție Laporte. Încăjurarea U(IV) este lipsită de simetrie, tranzițiile electronice pure sînt admise numai parțial din cauza dispariției efectelor vibronice pure în urma fenomenului de amestecare a orbitalilor cu aceeași simetrie.

Bagnal [23], studiînd spectrele electronice ale complecșilor de tipul $UX_4 \cdot 4L$, unde $L = CH_3CONHET$, iar U(IV) prezintă numărul de coordinare opt, arată prezența a două benzi caracteristice acestei coordînări a U(IV) și anume benzile de la $\approx 14\,600\text{ cm}^{-1}$ și $\approx 8\,800\text{ cm}^{-1}$.

În spectrul de reflexie difuză înregistrat pe compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ apar aceste benzi la $14\,490\text{ cm}^{-1}$ și la $8\,695\text{ cm}^{-1}$ (v. fig. 3).

Comparînd spectrul redat în figura 3 cu atribuirile ce se fac în literatură [3—4, 22—24] pentru compuși asemănători, putem sugera că ionul U(IV) este octacoordinat în compusul studiat și că benzile din domeniul $8\,300\text{—}25\,000\text{ cm}^{-1}$ se datorează tranzițiilor electronice între U(IV) și W(VI), fie prin utilizarea atomului de oxigen ca punte, fie direct prin orbitalii metal-metal.

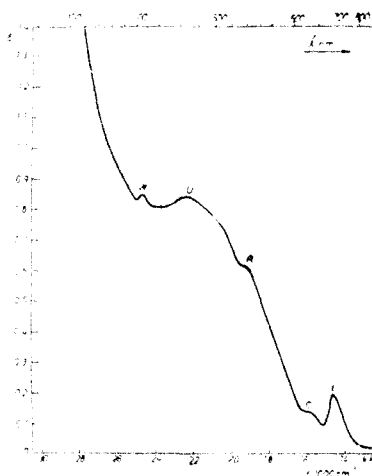


Fig. 2. Spectrul de absorbție electronică în domeniul vizibil înregistrat pe soluții apoase de $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ avînd concentrația de $10^{-3} M_W$ (cuva de 1 cm).

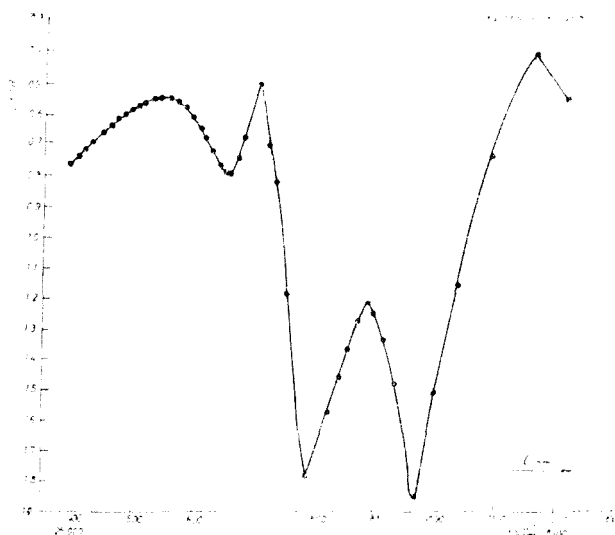


Fig. 3. Spectrul electronic de reflexie difuză înregistrat pe $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ în diluent MgO (1:1).

Concluzii. Pe baza valorii momentului magnetic efectiv s-a stabilit că $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ prezintă un paramagnetism apropiat de valoarea „numai de spin” ca urmare a unei ecranări foarte bune a ionului de $U(IV)$ față de câmpul de liganzi și a blocării totale a momentului magnetic orbital. Magneto-chimic s-a dovedit că uraniul se află în compusul studiat în starea de oxidare $+ 4$, iar valoarea momentului magnetic efectiv de 2,98 MB situează acest compus în clasa compușilor de $U(IV)$ cu simetrie cubică.

Spectrul de absorbție electronică în domeniul vizibil și spectrul de reflexie difuză înregistrate pe heteropoli compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ sugerează octacoordinarea $U(IV)$ în acest compus.

(Înalt în reducere la 11 iulie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu, Mariana Rusu și A. V. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 827(1974).
2. I. Pop și V. I. Cecernikov, *Prib. i Tekh. Eksper.*, **5**, 180(1964).
3. C. Hutchison și G. Candela, *J. Chem. Phys.*, **27**, 707(1957).
4. C. A. Hutchison Jr. și N. Elliott, *J. Chem. Phys.*, **16**, 920(1948).
5. C. A. Candela, C. A. Hutchison, Jr. și W. B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **30**, 246 (1958).
6. C. A. Hutchison Jr. și C. M. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1950 (1955).
7. W. Trzebiatowski și P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4504 (1950).
8. B. J. Trzebiatowska, *J. Chem. Phys.*, **60**, 843 (1963).
9. S. Griffith și J. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **26**, 988 (1959).
10. D. M. Gruen și M. Fred, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2117, 3850 (1954).

11. R. A. Satten, D. Young și D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1140 (1960).
12. C. K. Jørgensen, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, **29**, 7 (1955).
13. P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, ed. a 2-a, Interscience Publ. Inc. New York, Interscience Publ. Ltd. London, 1956.
14. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc. Grow Hill Book Co, New York, 1962, p. 141.
15. R. G. Conway, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1002 (1959).
16. J. L. Ryan și Ch. Klíxbüll, *Mol. Phys.*, **1**, 17 (1963).
17. C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 251 (1963).
18. J. L. Ryan, *Inorg. Chem.*, **3**, 211 (1964).
19. D. G. Karraker, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **26**, 751 (1964).
20. H. A. C. McKay și J. L. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 717.
21. K. Jørgensen, R. Pappalardo și H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1422 (1963).
22. P. Gans, B. J. Hathaway și B. C. Smith, *Spectrochim. Acta.*, **21**, 1589 (1965).
23. K. W. Bagnal, *J. C. S. Dalton*, **1973**, 2682.
24. R. Pappalardo și C. K. Jørgensen, *Helv. Phys. Acta.*, **37**, 79 (1964).

ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND LOCAL CONFIGURATION OF THE U(IV) IN
POTASSIUM BIS-(DIPHOSPHO-17-TUNGSTO) URANATE

(Summary)

The electronic structure and the local configuration of U(IV)-ion were established by using magnetochemical and spectrophotometrical methods.

The experimental data suggest an octacoordinated configuration for U(IV) in $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$. The oxidation state of U in $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ is equal to +4.

STUDII ASUPRA SOLUȚIEI HETEROPOLI COMPUSULUI
 $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ (II)

Studiul spectrelor UV și studii electroforetice

MARIANA RUSU și GH. MARCU

Studiul heteropoli wolframaților cu ajutorul metodelor spectrale a extins sfera posibilităților de cercetare a heteropoli anionilor, reușindu-se în acest fel să se obțină informații noi, prețioase, care nu au putut fi oferite de alte metode.

Gle m s e r [1] a întreprins un studiu mai cuprinzător asupra unor izoși heteropoli wolframați, arătând că aceștia prezintă spectre caracteristice în UV, posedând un maxim de absorbție în jur de $38\,500\text{ cm}^{-1}$. Alura curbelor de absorbție în UV este caracteristică edificiului poliwolframic.

Ulterior V a r g a și colab. [2] arătând că această bandă de absorbție de la $\approx 39\,000\text{ cm}^{-1}$ este situată în coada unei benzi de absorbție mai intensă, care are un maxim la $\approx 50\,000\text{ cm}^{-1}$, sugerează că banda în discuție este cauzată de existența cromoforilor $W = O$, deci că există posibilitatea unui transfer de sarcină în edificiul poliwolframic de la atomii de oxigen externi, atașați unui singur atom de wolfram, la atomii de wolfram implicați în legăturile $W-O-W$.

Astfel de benzi sînt caracteristice heteropoli wolframaților cu structură Keggin la care se înregistrează o singură bandă de absorbție, cit și heteropoli wolframaților cu structură Dawson la care se înregistrează două benzi de absorbție.

P o p e și colab. [3] consideră că benzile de transfer de sarcină din structura poliwolframică apar și datorită transferului electronului de la atomii de oxigen ecuatoriali din structură la atomii de wolfram. Acești autori arată că tocmai apariția a două benzi de transfer de sarcină în heteropoli wolframații de tipul 2:18 sugerează că oxigenii ecuatoriali sînt implicați în transferul de sarcină de energie scăzută.

B a k e r și colab. [4] au obținut rezultate spectrofotometrice deosebite în seria heteropoli wolframaților de tipul 1:2:17, care au confirmat valabilitatea structurii Dawson modificată în acești compuși și au contribuit la înțelegerea aspectelor teoretice generale privind această serie importantă de heteropoli compuși.

În lucrarea de față ne propunem să determinăm stabilitatea în soluție a heteropoli compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ în funcție de pH și timp, folosind metodele: spectrofotometria în UV și electroforeza pe hirtie.

Partea experimentală. S-au înregistrat spectrele UV pe soluții de Na_2WO_4 , $K_{16}P_2W_{17}O_{62}$ și $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ [5], precum și spectrele UV ale unui număr de 28 sisteme de concentrații echimolare în wolfram, conținând heteropoli compusul $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ cu adaos de diferiți echivalenți de bază (0–80 NaOH: 1 mol hpc) sau de acid (0–100 HCl: 1 mol hpc).

Spectrele s-au înregistrat pe soluții avînd concentrația egală cu $2,5 \cdot 10^{-4} M_W$, soluții care s-au obținut prin diluarea cu 30 minute înaintea fiecărei înregistrări, a unor cote părți din soluțiile inițiale de concentrație $2,5 \cdot 10^{-2} M_W$.

pH-urile sistemelor studiate și spectrele UV s-au măsurat în sistemele alcalinizate după: 30 minute, 4 zile, 15 zile și 30 zile de la prepararea lor, iar sistemelor acidulate, imediat și după 0 zile de la preparare.

Spectrele UV au fost înregistrate cu un spectrofotometru UV-VIS cu înregistrare automată, iar pH-urile s-au măsurat cu un pH-metru MV-11 cu electrodă de sticlă.

Electroforetic s-au urmărit deplasările în centimetri pentru producții de descompunere în mediu bazic și acid. În acest scop s-a utilizat o instalație asemănătoare cu aceea descrisă de *Consdén, Gordon și Martin* [6], folosindu-se benzi de hirtie Whatman nr. 4 de dimensiunile 38×2 cm îmbibate în soluție de NaCl 1 M. La centrul benzii de hirtie s-au depus cu ajutorul unor micropipete soluțiile de cercetat, având concentrațiile egale cu $2,5 \cdot 10^{-2} M_W$, cărora li s-au adăugat diferiți echivalenți de bază sau acid paralel cu două repere de glucoză. Experimentele au fost efectuate la o diferență de potențial de 900 V și la 1,5 mA, timp de 30 minute, forța ionică menținându-se constantă prin adăos de perclorat de sodiu.

Deplasarea heteropolicomposului s-a urmărit dezvoltând ionul U^{4+} prin pulverizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$, ionii WO_4^{2-} și $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ prin reducere cu raze UV la albastru de wolfram, iar ionul PO_4^{3-} prin pulverizare cu o soluție de $(NH_4)_2MoO_4$.

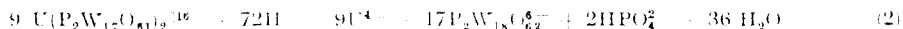
Rezultate și discuții. Heteropoli compusul $K_{16}U(P_2W_{17}O_{61})_2 \cdot 32 H_2O$ este un compus ce aparține seriei bis-difosfo-17-wolframică „nesaturată” și prezintă o bandă de absorbție largă cuprinsă între 34 000 și 40 000 cm^{-1} cu două umere la $\approx 34 000 cm^{-1}$ și $\approx 40 000 cm^{-1}$. Această bandă largă de absorbție este situată în coada unei benzii de absorbție mai intensă ce prezintă un maxim la 49 382 cm^{-1} pentru $K_{16}U(P_2W_{17}O_{61})_2 \cdot 32 H_2O$ și la 48 145 cm^{-1} pentru $K_{16}P_2W_{17}O_{61}$. Aceste benzi pot fi atribuite tranziției $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ din legătura $W=O$.

Spectrul UV al compusului $K_{16}U(P_2W_{17}O_{61})_2 \cdot 32 H_2O$ redat în figura 1, curba 2, este asemănător cu al ligandului redat în figura 1, curba 1, numai că prezintă un maxim mai estompat și deplasat spre energii mai mici datorită tranziției mai puternice în heteropoli compusul cu atom central U^{4+} , decît în ligand. Deplasarea maximului din curba corespunzătoare complexului spre energii mai mari, se datorează implicării oxigenilor din legăturile terminale $W=O$ în legăturile $U=O$, fapt ce atrage după sine o întărire și a celorlalte legături $W=O$ terminale din complex.

Transformările ce au loc în mediu alcalin decurg în sensul degradării compusului $K_{16}U(P_2W_{17}O_{61})_2 \cdot 32 H_2O$ prin faze de specii izopoli, la ionii simpli WO_4^{2-} , HPO_4^{2-} și U^{4+} , conform următoarei ecuații probabile:



În mediu acid degradarea compusului are loc pînă la descompunere totală, conform următoarei ecuații probabile:



Alura specifică curbelor de absorbție în UV permite urmărirea transformărilor pe care le suferă în timp heteropoli compusul studiat sub acțiunea ionilor H^+ și OH^- . În acest scop s-a studiat un număr mare de sisteme dintre care redăm în tabelul 1 și în figura 2 pe cele mai semnificative.

Tabel 1

Cele mai semnificative sisteme
 $K_{16}U(P_2W_{17}O_{61})_2 \cdot 32 H_2O - n HCl$, respectiv $n NaOH$

Nr. curbei	Nr. echiv. adăugați	Nr. sistemului	Timpul	pH
1	0	I	30 zile	4,50
2	40 HCl	II	"	2,90
3	73 HCl	III	"	1,75
4	90 HCl	IV	"	1,60
5	16 NaOH	V	4 zile	6,70
6	60 NaOH	VI	"	11,10
6'	"	VI	15 zile	10,80
7	80 NaOH	VII	4 zile	12,00
7'	"	VII	15 zile	11,75
7''	"	VII	30 zile	11,40

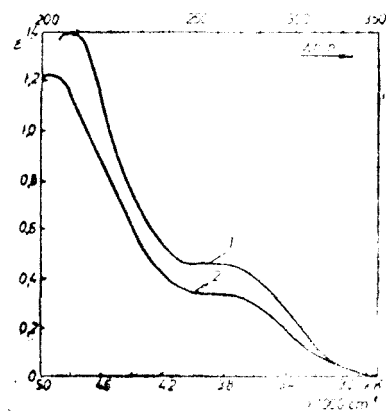


Fig. 1. Spectrele UV înregistrate pe soluții apoase cu concentrația $2,5 \cdot 10^{-4} M_W$:

1- $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$;

2- $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$.

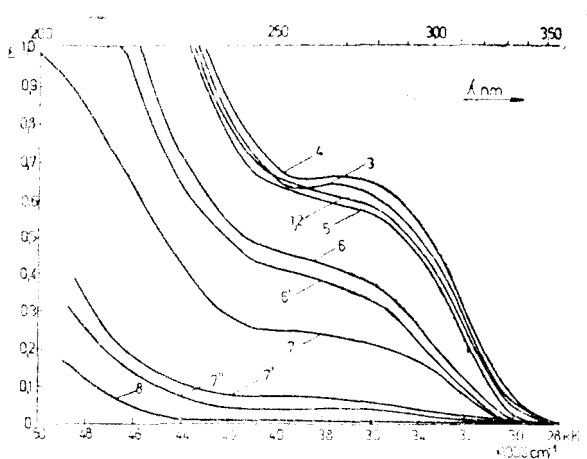


Fig. 2. Spectrele de absorbție în UV ale sistemelor I-VII (curbele 1-7) și spectrul înregistrat pe o soluție apoasă de Na_2WO_4 (curba 8).

30 de zile, cu spectrul sistemului I, se constată că aceste curbe se apropie ca aspect sau chiar se pot identifica cu spectrul compusului $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ de aceeași concentrație, care la fel cu sistemul IV este reprezentat tot prin curba 4.

Faptul că degradarea în mediu acid are loc lent, abia după 30 zile, este în foarte bună concordanță cu datele literaturii [7], conform cărora sistemele „nesaturate” reformează lent în mediu acid, sistemele „saturate”.

Spectrele de absorbție ale sistemelor V-VII, proaspăt preparate, prezintă variații mici ale extincției ($\approx 0,02$) față de sistemul I. Înregistrând spectrele acestorași sisteme, după 4 zile, se constată o aplatizare a curbelor, fenomen cu atât mai accentuat cu cât alcalinizarea este mai avansată.

În cazul sistemului VII se observă o scădere mai accentuată a extincției, constatându-se că aplatizarea curbelor devine tot mai accentuată pe măsura învechirii soluțiilor (curbele 7', 7'', 7'''). Spectrul sistemului VI, înregistrat după 4 zile (curba 6), nu diferă mult de cel al sistemului VII, înregistrat după 4 zile (curba 7), de cînd spectrul sistemului VII, înregistrat după 30 de zile (curba 7'''), este foarte apropiat de cel înregistrat pe o soluție de Na_2WO_4 avînd pH-ul 8,9 (curba 8).

În mediu bazic, reacțiile chimice sînt mult mai complexe decît în mediu acid; ele duc la formarea ionilor componenți. Această degradare este foarte bine caracterizată prin existența unui punct de inflexiune pe curba de titrare potențimetrică a sistemului ce conține $\text{K}_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$: (0-80) echiv. NaOH, măsurată după 4 zile de la prepararea probelor. Acest punct corespunde unui salt la 60 echivalenți de NaOH, datorat procesului de degradare totală a compusului studiat conform ecuației (1). Datele experimentale sînt reprezentate în figura 3.

Electroforetic s-au pus în evidență producții de degradare a heteropoli compusului studiat în mediu bazic și acid, pentru unele sisteme mai semnificative conținînd $\text{K}_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$, cu diferite adaosuri de acid sau bază. Rezultatele experimentale sînt reprezentate în figura 4, iar pH-urile sistemelor respective sînt redată în tabelul 2.

Rezultatele obținute electroforetic confirmă pe deplin rezultatele obținute în studiul UV, în plus

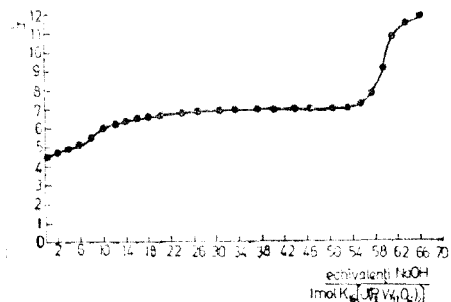


Fig. 3. Curba de titrare potențimetrică a $\text{K}_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ cu NaOH 0,1 M (datele s-au obținut măsurînd pH-urile probelor luate și în studiul spectrofotometric în UV).

Tabel 2

Valorile pH-urilor sistemelor $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ cu diferite adaosuri de bază sau acid

Sistemul	Nr. echiv de NaOH sau HCl: 1 mol hpc.	pH
1	0	4,50
2	8 NaOH	6,30
3	80 NaOH	12,45
4	40 HCl	2,80
5	90 HCl	1,55

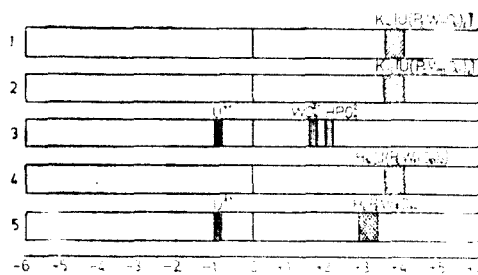


Fig. 4. Electrochromatogrammele sistemelor 1-5 din tabelul 2.

au fost puși în evidență produșii de degradare, care s-a găsit că sînt identici cu cei rezultați din ecuațiile (1) și (2).

De asemenea faptul că au fost identificați indivizi chimici cu mobilități electroforetice diferite, confirmă prezența unor reacții complexe în sistemele studiate.

Concluzii. În studiile efectuate în soluție asupra heteropoli compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$, s-au pus în evidență următoarele:

1. Instabilitatea heteropoli compusului $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ sub acțiunea ionilor H^+ , avînd ca rezultat degradarea lui destul de lentă în compusul seriei 18 „saturată”, care a fost pus în evidență prin metoda electroforetică.

2. Stabilitatea destul de mare a heteropoli compusului studiat la acțiunea ionilor OH^- , acesta degradîndu-se lent prin reacții complexe, la ionii simpli WO_4^{2-} , HPO_4^{2-} și U^{4+} , care de asemenea au fost puși în evidență electroforetic.

3. S-a demonstrat că domeniul de stabilitate al compusului studiat este cuprins în intervalul de pH 2,7 -6,7, iar pH-ul de maximă stabilitate este egal cu 4,5.

(Intrat în redacție la 9 decembrie 1970)

BIBLIOGRAFIE

1. O. Glemser, W. Holznagel, W. Hopte și E. Schwarzmann, *Naturforsch.*, **20b**, 725 (1965).
2. G. M. Varga Jr., E. Papaconstantinou și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **2**, 662 (1970).
3. Hyunsoo So și M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **11**, 1441 (1972).
4. L. C. W. Baker și J. S. Figgis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3794 (1970).
5. Gh. Marcu, M. Rusu și A. V. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 827 (1974).
6. R. Conden, A. H. Gordon și A. P. Martin, *J. Biochem.*, **40**, 33 (1946).
7. J. H. Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2701 (1960).

UV STUDY OF THE $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ HETEROPOLY COMPOUND IN SOLUTION

(Summary)

The pH range of stability of the $K_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32 H_2O$ heteropoly compound and the changes in those systems containing this compound with various amounts of acids or bases were followed using the UV spectrophotometric method.

All decomposition products of the studied heteropoly compound in acid and alkaline medium were evidenced by paper electrophoresis.

STUDIU ASUPRA DETERMINĂRII COMPOZIȚIEI FAZEI DE VAPORI ÎN LUNGUL CAMEREI CROMATOGRAFICE ÎN CONDIȚIILE GRADIENTULUI DE TEMPERATURĂ

T. HODIȘAN, C. MĂRUȚOIU ȘI C. LITEANU

Una dintre cele mai eficiente tehnici cromatografice cu gradienti, aplicată unei coloane deschise, este cromatografia cu gradient de temperatură, introdusă de Liteanu și Gocan pentru separarea unor ioni anorganici și aminoacizi pe coloană deschisă de hîrtie [1,2]. Ulterior această tehnică a fost extinsă și la separări pe strat subțire [3,4].

Factorii care decid creșterea eficacității acestei tehnici față de tehnica cromatografică clasică sau față de alte tehnici citate în literatura de specialitate sînt în legătură cu efectul temperaturii asupra separabilității componentilor și cu atmosfera fazei de vapori din interiorul camerei cromatografice.

Temperatura exercită o puternică influență mai ales asupra coeficientului de repartiție α , care determină valoarea R_f a unui component, conform ecuației:

$$R_f = \frac{V_M}{V_M + \alpha V_S} \quad (1)$$

unde: V_M — volumul fazei mobile

V_S — volumul fazei staționare

În majoritatea cazurilor procesul de sorbție (adsorbție sau repartiție), adică transferul componentului din faza mobilă în faza staționară, este exoterm. Prin urmare, conform principiului lui Le Chatelier creșterea temperaturii va deplasa echilibrul spre o concentrație relativ mai mare în faza mobilă. Aceasta înseamnă o scădere mai pronunțată a retenției unui component odată cu creșterea temperaturii, fapt care poate fi utilizat la separarea unor zone suprapuse, dacă ele au călduri de sorbție diferite.

Efectul temperaturii se manifestă și prin modificarea compoziției fazei staționare, mai ales în cazul cînd procesul elementar care stă la baza separării este adsorbția. Astfel, Geiss și Schlitt [5] arată că odată cu creșterea temperaturii apa reținută de suport scade și deci activitatea lui crește, întrucît activitatea depinde de umiditatea relativă din atmosferă. Mai important este însă aspectul legat de modificarea formei zonei odată cu modificarea temperaturii și anume, cu creșterea temperaturii se constată micșorarea înălțimii zonelor cromatografice (suprafața spotului), fapt ce are drept consecință o micșorare a înălțimii echivalente a talerului teoretic și deci o creștere a rezoluției.

În cromatografia cu gradient de temperatură efectul temperaturii este și mai pregnant, întrucît forma zonei se modifică în acest caz și mai mult. Datorită creșterii temperaturii, pe măsură ce zona înaintează, viteza de deplasare a părții frontale a zonei devine tot mai mică din cauza evaporării mai accentuate care are loc. Forma zonei se modifică, trecînd de la una circulară la una eliptică, micșorîndu-se mult abaterea standard a picului și în consecință rezoluția crește.

Al doilea factor care are drept consecință creșterea eficacității în cromatografia cu gradient de temperatură este în legătură cu compoziția fazei de vapori existentă în interiorul camerei.

Acesta este de altfel scopul prezentei lucrării, de a determina compoziția fazei de vapori în interiorul unei camere care lucrează în regim izoterm și în regim de gradient paralel de temperatură.

În acest scop s-a utilizat o cameră cromatografică din plexiglas cu dimensiunile $21 \times 12,8 \times 30$ cm. La partea de jos a fost plasată o cuvă cu benzen prin care circulă apă de la un termostat pentru reglarea temperaturii în partea inferioară a camerei. Temperatura superioară se realizează cu ajutorul unui sistem termostatat format dintr-un termometru de contact, un releu electromagnetic și un corp de încălzire alimentat de la un autotransformator.

Camera cromatografică, care nu era închisă ermetic la partea superioară, a fost prevăzută la diferite înălțimi cu orificii închise cu garnituri de cauciuc prin care se pot scoate probe de vapori al eluentului la înălțimea dorită. Aceste probe au fost apoi supuse analizei cantitative prin metoda gaz-cromatografică. Ca fază staționară s-a folosit di-2-etilhexil sebacat 15% pe kieselgur silanizat, având o granulație de 0,2–0,3 mm, iar ca gaz purtător, hidrogenul.

După stabilirea regimului termic în interiorul camerei (fig. 1) s-au scos probele de vapori, s-au injectat în gaz-cromatograf și s-a determinat suprafața picurilor obținute pe hirtia înregistratorului.

Reprezentînd grafic suprafața, care este proporțională cu concentrația benzenuului, la diferite înălțimi ale camerei cromatografice, s-au obținut curbele redată în fig. 2.

Din analiza fig. 2 se constată că în toate cazurile suprafața picului, care este proporțională cu concentrația vaporilor de benzen din cameră, scade pe măsură ce distanța de la suprafața eluentului crește. Deci, în partea inferioară a camerei concentrația fazei de vapori va fi cea mai mare, iar în partea superioară concentrația vaporilor de benzen va fi cea mai mică. Asta înseamnă că de-a lungul camerei cromatografice ia naștere în condițiile gradientului de temperatură concomitent cu un gradient de concentrație a vaporilor eluentului și un gradient de tensiune de vapori orientat de sus în jos. De fapt este normal să fie așa, intrucit datorită temperaturii mai ridicate la partea superioară a camerei vaporii din această regiune vor difuza în jos, condensîndu-se pe suprafața eluentului din cuvă unde temperatura este cea mai scăzută.

Alura curbelor din fig. 2 sugerează ideea că între concentrația fazei de vapori din camera cromatografică și distanța de la suprafața eluentului, cu alte cuvinte compoziția fazei de vapori,

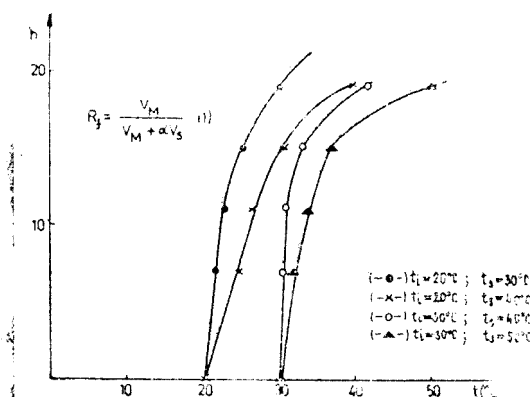


Fig. 1.

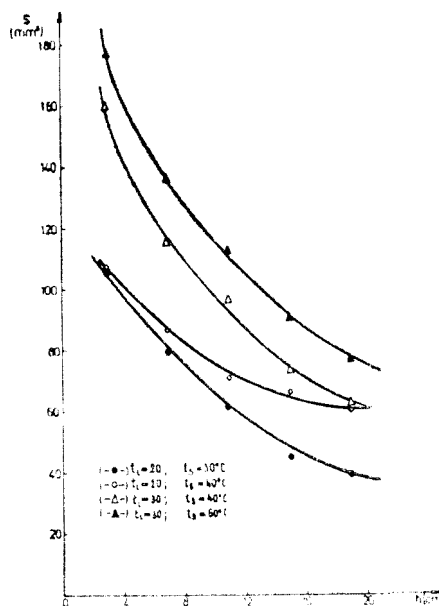


Fig. 2.

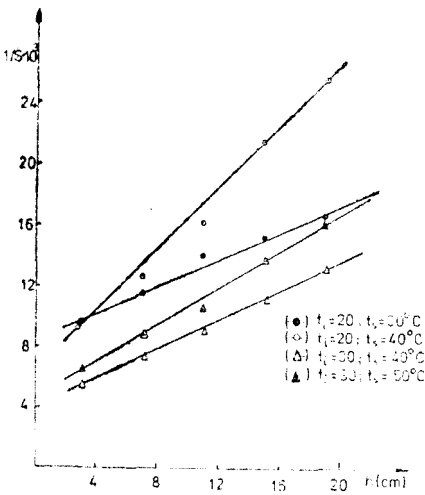


Fig. 3.

variază de-a lungul camerei după o ecuație de forma :

$$y = \frac{1}{a - b \cdot x} \quad (2)$$

sau

$$(C_{vap})_{grad,t} = \frac{1}{(C_{vap})_{izo} + bh} \quad (3)$$

respectiv

$$(1/C_{vap})_{grad,t} = (1/C)_{izo} + bh$$

Într-adevăr, reprezentind grafic $(1/C_{vap})_{grad,t}$ care este proporțională cu $(1/S)_{grad,t}$ în funcție de h , pentru diferiți gradienti, se obțin drepte redată în fig. 3. Ordonata la origine a acestor drepte trebuie să reprezinte valoarea reciprocă a compoziției fazei de vapori din cameră în condiții izoterme, la temperatură inferioară.

În continuarea studiului, camera cromatografică a fost închisă ermetic cu plastilină și s-a urmărit variația concentrației de vapori în timp. Curbele ce redau această variație, în condiții izoterme, sînt redată în figurile 4-7, din care se constată că pe măsură ce crește temperatura echilibrul de vapori,

respectiv compoziția constantă de vapori în cameră, este atinsă după o perioadă de timp tot mai scurtă. Astfel, în timp ce pentru 20°C se poate considera că atmosfera de vapori în cameră este complet saturată, după circa 10 ore, la 30°C același lucru se realizează după circa 1 oră, la 40°C după circa 1/2 oră iar la 50°C în primele 15 minute. Deci, cu cit temperatura de lucru este mai ridicată condițiile de lucru sînt atinse într-un timp mai scurt.

Pentru condițiile gradientului de temperatură s-a lucrat în două variante: fără placă și cu placă cromatografică în interiorul camerei.

Rezultatele obținute fără placă sînt redată în fig. 8-11, din care se constată că pentru valoarea 20-30°C condițiile de lucru sînt atinse după circa 8 ore (fig. 8), în timp ce pentru același gradient dar în intervalul 40-50°C echilibrul este atins după circa 1 oră (fig. 11). Pentru o diferență de 20°C, între temperatura superioară și inferioară diferențele sesizate sînt cam aceleași: pentru gradientul de 20-40°C regimul de lucru se atinge după circa 8 ore (fig. 9), în timp ce pentru o valoare a gradientului de 30-50°C (fig. 10) condițiile de lucru se ating după circa 2 ore.

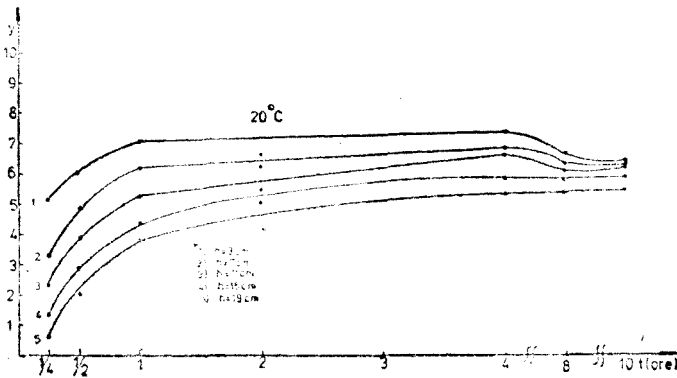


Fig. 4.

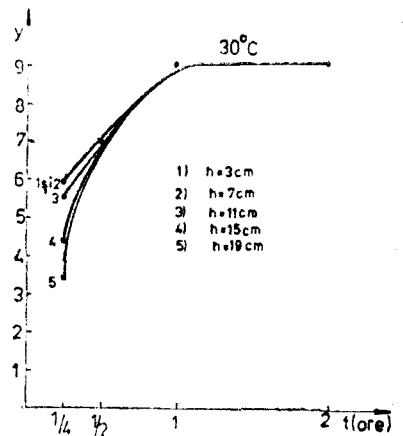


Fig. 5.

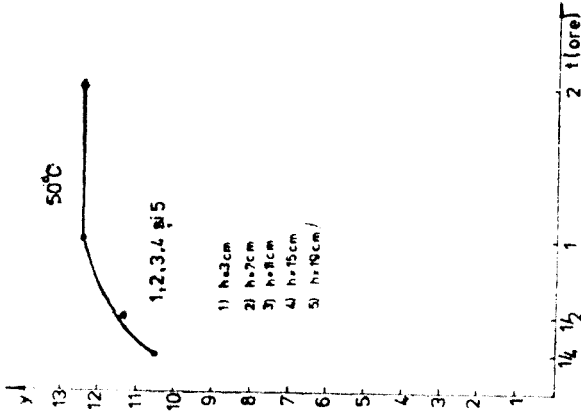


Fig. 7.

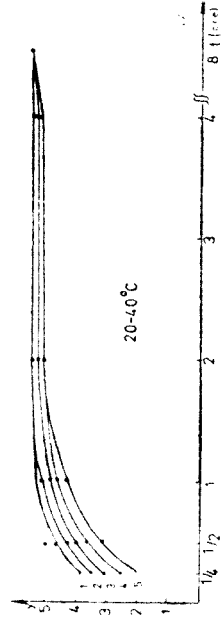


Fig. 9.

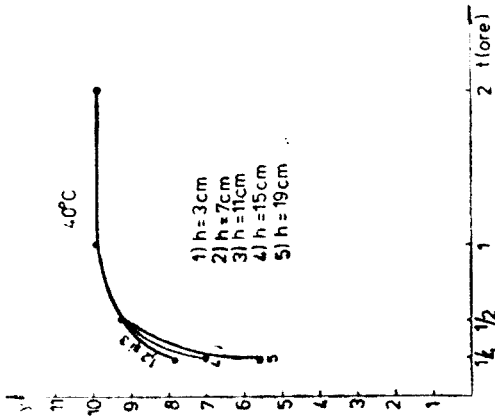


Fig. 6.

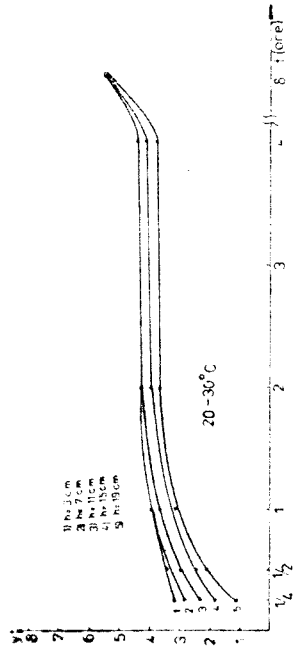


Fig. 8.

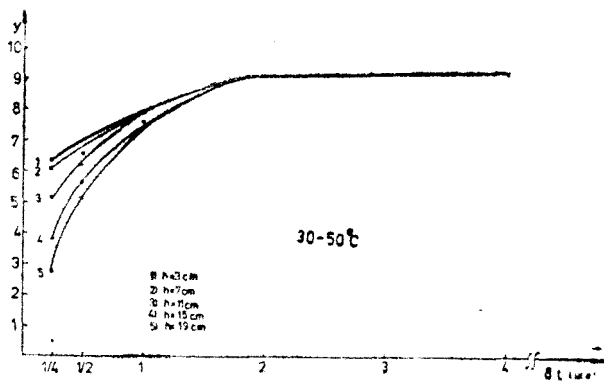


Fig. 10.

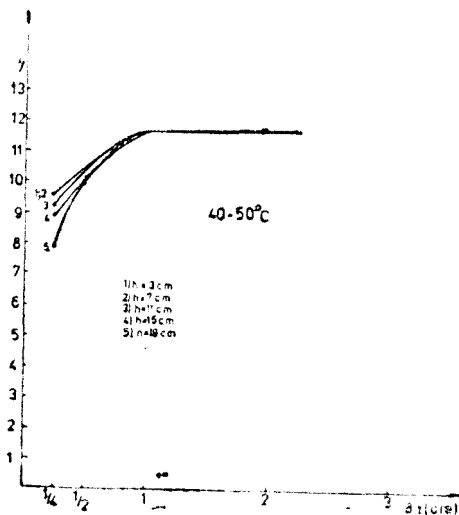


Fig. 11.

În concluzie, se poate afirma că temperatura inferioară, adică aceea din camera cu eluent, are rolul principal în obținerea condițiilor standard de lucru în camera cromatografică.

Întriat în redacție la 9 iulie 1977.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu și S. Gocan, Bull. Soc. Chim. France, **1969**, 1416.
2. C. Liteanu și S. Gocan, Rev. Roumaine Chim., **10**, 1051 (1965).
3. T. Hodişan și C. Liteanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **17**, 73 (1972).
4. T. Hodişan, S. Gocan și C. Liteanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **17**, 63 (1972).
5. F. Geiss și H. Schlitt, J. Chromatog., **33**, 208 (1968).

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE VAPOUR PHASE ALONG THE CHROMATOGRAPHIC CHAMBER IN TEMPERATURE GRADIENT CONDITIONS

(Summary)

The composition of vapour pressure inside of a N-chromatographic chamber which is working in an isothermal domain and in a parrallel temperature gradient domain is presented in this work.

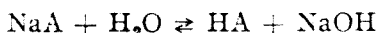
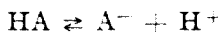
NOI RELAȚII ÎN CALCULAREA pH-ULUI SISTEMELOR TAMPON ȘI LIMITELE DE APLICAȚIE A VECHILOR RELAȚII (II)

Amestecuri tampon formate din acizi slabi cu sărurile acizilor respectivi cu baze tari (HA + NaA)

IOAN PĂRVU

În sistemul tampon format dintr-un acid slab (HA) cu sarea acidului respectiv cu o bază tare (NaA), relația clasică cunoscută de calcularea pH-ului: $[H^+] = K_a \cdot [HA]/[NaA]$, ține cont doar de disociațiile electrolitice ale acidului și sării.

Pentru calculul riguros al pH-ului trebuie să se țină seama atât de disociația acidului cât și de hidroliza sării:



Notînd cu c_a și c_{sa} concentrațiile inițiale în acid și în sare, în soluția amestecului tampon, rezultă că [1]:

$$[HA] = c_a - [H^+] + [OH^-] = c_a - [H^+] + P_{H_2O}/[H^+]$$

$$[NaA] = c_{sa} + [H^+] - [OH^-] = c_{sa} + [H^+] - P_{H_2O}/[H^+]$$

și:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[NaA]} = K_a \cdot \frac{c_a - [H^+] + P_{H_2O}/[H^+]}{c_{sa} + [H^+] - P_{H_2O}/[H^+]}$$

Rezultînd o ecuație de gradul III, în rezolvarea căreia se intîmpină greutăți, și neglijînd termenii cu valori foarte mici, se ajunge la ecuații de gradul II. Astfel, dacă c_a și $c_{sa} \gg [H^+]$, se neglijează valoarea $[H^-]$ față de valorile lui c_a și c_{sa} , rezultînd:

$$[H^+] = K_a \cdot (c_a + P_{H_2O}/[H^+]) / (c_{sa} - P_{H_2O}/[H^+])$$

și deci:

$$c_{sa} \cdot [H^+]^2 - (P_{H_2O} - c_a \cdot K_a) \cdot [H^+] - K_a \cdot P_{H_2O} = 0,$$

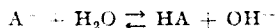
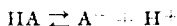
și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O} - c_a \cdot K_a}{2c_{sa}} + \sqrt{\frac{(P_{H_2O} + c_a \cdot K_a)^2}{4c_{sa}^2} + \frac{K_a \cdot P_{H_2O}}{c_{sa}}}$$

Luînd în studiu cele două echilibruri (de disociație a acidului și de hidroliză al sării) și ținînd cont de valorile lui K_a și de cele ale concentrațiilor în acid și în sare, avem următoarele cazuri:

1. $K_a > 10^{-7}$ și $c_a \geq c_{sa}$

Creșterea concentrației acidului față de cel al sării va retrograda practic total echilibrul de hidroliză al sării și așa puternic deplasat spre stînga, în schimb creșterea concentrației în sare față de cea a acidului ($c_{sa} = [A^-]$) nu va retrograda total echilibrul de disociație a acidului, apreciabil disociat:



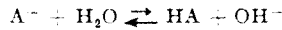
Legea acțiunii maselor se aplică, deci, doar asupra disociației acidului în care concentrația acidului rămas este: $[HA] = c_a - [H^+]$, iar concentrația totală în sare (respectiv în anionul A^-) este: $[A^-] =$

= $c_{sa} + [H^+]$, și neglijind valoarea concentrației ionilor de H^+ față de c_a și c_{sa} , rezultă relația clasică cunoscută :

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_{sa}} \quad (1)$$

2. $K_a > 10^{-7}$ și $c_a \leq c_{sa}$

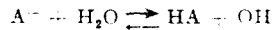
Creșterea concentrației în sare (respectiv a anionului A^-) va retrograda disociația acidului, acidul fiind însă apreciabil disociat, retrogradarea nu va fi practic totală. De asemenea creșterea concentrației acidului HA nefiind prea mare ($c_a \leq c_{sa}$), nici hidroliza sării nu va fi total retrogradată :



În calcularea concentrației ionilor de hidrogen și a pH-ului, în acest caz, trebuie să se țină cont de ambele echilibre.

3. $K_a < 10^{-7}$ și $c_a \geq c_{sa}$ sau $c_a \leq c_{sa}$

În aceste cazuri, oricare ar fi valorile concentrațiilor în acid și în sare ($c_a \geq c_{sa}$ respectiv $c_a \leq c_{sa}$), cele două echilibre se vor menține împreună, deoarece : creșterea concentrației acidului (c_a), mai mare sau mai mică, va retrograda puțin hidroliza sării (a cărei echilibru este puternic deplasat spre dreapta) ; iar creșterea concentrației în sare, respectiv a anionului A^- (c_{sa}), mai mică sau mai mare, va deplasa echilibrul de disociație a acidului spre dreapta, deoarece sarea fiind puternic hidrolizată ea va acționa prin HA :



În concluzie, fiecare echilibru va acționa asupra celuilalt în sensul invers deplasării lui, menținând în echilibru atât disociația acidului cât și hidroliza sării. În calcularea concentrației ionilor de hidrogen și a pH-ului și în aceste cazuri trebuie să se țină cont de ambele echilibre.

Deoarece ambele echilibre există împreună în condițiile în care $K_a > 10^{-7}$ și $c_{sa} \geq c_a$, precum și în cazurile în care $K_a < 10^{-7}$ și $c_{sa} \leq c_a$ respectiv $c_{sa} \geq c_a$, în calcularea concentrației ionilor de hidrogen și a pH-ului amestecului tampon, trebuie să ținem cont atât de disociația acidului slab cât și de hidroliza bazei a sării [2]. Amestecul tampon HA + NaA (respectiv HA + A^-) se comportă deci pe de o parte ca un acid slab (HA), iar pe de altă parte ca o bază slabă (NaA sare cu hidroliză bazică).

În cazul acizilor slabi concentrația ionilor de hidrogen se calculează după relația cunoscută : $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$, iar în cazul sărurilor cu hidroliză bazică concentrația ionilor de OH^- se calculează după relația, de asemenea cunoscută :

$$[OH^-] = \sqrt{P_{H_2O} \cdot c_{sa} / K_a}$$

Amestecul tampon HA + NaA este neutru atunci cind concentrația ionilor de H^+ proveniți din disociația acidului slab HA este egală cu concentrația ionilor de OH^- proveniți din hidroliza bazei a sării NaA.

Condiția de neutralitate a amestecului tampon este deci satisfăcută atunci cind :

$$\sqrt{K_a \cdot c_a} = \sqrt{P_{H_2O} \cdot c_{sa} / K_a}$$

de unde rezultă că raportul concentrațiilor (c_{sa}/c_a) ce satisface neutralitatea soluției este egal cu :

$$c_{sa}/c_a = K_a^2 / P_{H_2O} \quad (2)$$

Dacă raportul concentrațiilor sării și a acidului slab este egal cu K_a^2 / P_{H_2O} , concentrația ionilor de H^+ proveniți din disocierea acidului slab este egală cu concentrația ionilor de OH^- proveniți din hidroliza bazei a sării și, în consecință, în amestecul lor scăderea de pH față de pH-ul neutru (pH_n) datorită acidului slab este compensată de creșterea de pH datorită hidrolizei bazei a sării.

Condiția de electroneutralitate a soluției amestecului tampon HA + NaA care corespunde raportului: $c_{sa}/c_a = K_a^2/P_{H_2O}$, poate fi exprimată prin relația:

$$pH = pH_n + (pH_{hb} - pH_n) - (pH_n - pH_a)$$

creșterea de pH — scăderea de pH

Desfăcînd parantezele și reducînd termenii rezultă:

$$pH = pH_{hb} + pH_a - pH_n \tag{3}$$

Calculînd pH-urile corespunzătoare, după relațiile cunoscute [3]

$$\begin{aligned} pH_n &= -1/2 \log P_{H_2O} \\ pH_{hb} &= -1/2 \log P_{H_2O} - 1/2 \log K_a + 1/2 \log c_{sa} \\ pH_a &= -1/2 \log K_a - 1/2 \log c_a \end{aligned}$$

și înlocuind valorile lor în relația (3) și făcînd simplificările corespunzătoare, rezultă:

$$\begin{aligned} pH &= -\log K_a - 1/2 \log c_a + 1/2 \log c_{sa} \\ \text{și } [H^+] &= K_a \sqrt{\frac{c_a}{c_{sa}}} \end{aligned} \tag{4}$$

Calculînd valorile raportului concentrațiilor c_{sa}/c_a , pentru care amestecul tampon HA + NaA este neutru, din relația: $c_{sa}/c_a = K_a^2/P_{H_2O}$, în funcție de valoarea lui K_a , rezultă:

Tabel 1

pH-ul	7,0		
K_a c_{sa}/c_a	$10^{-2}10^{-4}10^{-6}10^{-8}$ $10^810^610^410^2$	10^{-7} 10^0	$10^{-8}10^{-9}10^{-10}10^{-11}$ $10^{-2}10^{-4}10^{-6}10^{-8}$
Valorile relative ale concentrațiilor	$c_{sa} \geq c_a$	$c_{sa} = c_a$	$c_{sa} < c_a$

Neutralitatea soluției amestecului tampon HA + NaA se stabilește, în funcție de valorile lui K_a , în următoarele domenii de concentrații:

- Dacă: $K_a > 10^{-7}$ în domeniul în care $c_{sa} \geq c_a$
- $K_a = 10^{-7}$ în domeniul în care $c_{sa} = c_a$
- $K_a < 10^{-7}$ în domeniul în care $c_{sa} < c_a$

În jurul valorilor raportului concentrațiilor c_{sa}/c_a ce dictează neutralitatea soluțiilor, pH-ul va fi slab bazic respectiv slab acid dacă c_{sa}/c_a va fi mai mare sau mai mic decît K_a^2/P_{H_2O} , după cum rezultă și din tabelul 2.

În concluzie rezultă că pentru sistemul tampon HA + NaA în care $K_a > 10^{-7}$ și $c_{sa} \geq c_a$ precum și pentru cazurile în care $K_a \leq 10^{-7}$ și $c_{sa} > c_a$ sau $c_{sa} < c_a$, deci pentru toate cazurile în care cele două echilibre există împreună, pH-ul soluțiilor se calculează după relația (4) și va fi neutru, slab acid sau slab bazic dacă raportul concentrațiilor c_{sa}/c_a corespunde valorilor indicate în tabelul 2:

Tabel 2

Valorile pH-urilor soluțiilor tampon HA + NaA în jurul electroneutralității și valorile relative ale concentrațiilor, în funcție de K_a

K_a	c_{sa}/c_a	pH-ul	Valorile relative ale concentrațiilor	Relația de calculul pH-ului
10^{-6}	10^{-2}	4,0	$c_{sa} < c_a$	$[H^+] = K_a \cdot \frac{c_a}{c_{sa}}$
10^{-6}	10^{-1}	5,0		
10^{-6}	10^0	6,0	$c_{sa} = c_a$	↓
10^{-6}	10^1	6,5	$c_{sa} > c_a$	↑ $[H^+] = K_a \sqrt{\frac{c_a}{c_{sa}}}$
10^{-6}	10^2	7,0		
10^{-6}	10^3	7,5		
10^{-6}	10^4	8,0		
10^{-7}	10^{-2}	6,0	$c_{sa} < c_a$	
10^{-7}	10^{-1}	6,5		
10^{-7}	10^0	7,0	$c_{sa} = c_a$	
10^{-7}	10^1	7,5	$c_{sa} > c_a$	
10^{-7}	10^2	8,0		
10^{-8}	10^{-4}	6,0	$c_{sa} < c_a$	
10^{-8}	10^{-3}	6,5		
10^{-8}	10^{-2}	7,0		
10^{-8}	10^{-1}	7,5		
10^{-8}	10^0	8,0		
10^{-8}	10^1	8,5	$c_{sa} > c_a$	
10^{-8}	10^2	9,0		

Dacă: $c_{sa}/c_a > K_a^2/P_{H_2O}$... pH > 7 (slab bazic)

$c_{sa}/c_a = K_a^2/P_{H_2O}$... pH = 7 (neutru)

$c_{sa}/c_a < K_a^2/P_{H_2O}$... pH < 7 (slab acid)

În cazul că valoarea lui $K_a > 10^{-7}$ și $c_{sa} < c_a$, echilibrul de hidroliză al sării fiind complet retrogradat, pH-ul soluțiilor amestecului tampon, HA + NaA se va calcula după relația (1), în deducerea căreia nu se ține cont de hidroliza sării.

Verificarea experimentală a noii relații deduse. În cazul titrării acizilor polibazici, ca de exemplu în cazul titrării H_3PO_4 m/10 cu NaOH și transformarea lui treptată în NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 și Na_3PO_4 , în calcularea pH-ului sistemelor tampon: $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$, $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ și $Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$, ce se formează în decursul titrării, după relația (1), la valori de 0,1% sau mai mici în jurul echivalențelor în NaH_2PO_4 (pH = 4,67) și în Na_2HPO_4 (pH = 9,55), apar inversiuni în valorile crescătoare ale pH-ului. Acest fapt demonstrează inaplicabilitatea relației (1) și aplicabilitatea relației (4) în jurul echivalențelor, în deducerea căreia se ține cont și de hidroliza sărurilor, după cum se observă și din tabelul 3.

Tabel 3

Valorile pH-urilor în titrarea H_3PO_4 0,1 m cu NaOH, calculate după relațiile (1) și (4)

Compoziția	Relațiile de calculul pH-lui		acid sau sare titrată	Valorile pH-lui	
	cunoscute	noi		cunoscute	noi
H_3PO_4	$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot c}$		0	1,56	
$\begin{cases} H_3PO_4 \\ NaH_2PO_4 \end{cases}$	$[H^+] = K_1 \frac{[H_3PO_4]}{[NaH_2PO_4]}$	$[H^+] = K_1 \sqrt{\frac{[H_3PO_4]}{[NaH_2PO_4]}}$	50 90 99 99,9	2,12 3,08 4,12 5,12	2,12 2,60 3,12 3,62
NaH_2PO_4	$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$		100	4,67	
$\begin{cases} NaH_2PO_4 \\ Na_2HPO_4 \end{cases}$	$[H^+] = K_2 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}$	$[H^+] = K_2 \sqrt{\frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}}$	0,1 1 50 90 99 99,9	4,21 5,21 7,21 8,16 9,21 10,21	5,71 6,21 7,21 7,68 8,21 8,71
Na_2HPO_4	$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$		100	9,55	
$\begin{cases} Na_2HPO_4 \\ Na_3PO_4 \end{cases}$	$[H^+] = K_3 \frac{[Na_2HPO_4]}{[Na_3PO_4]}$	$[H^+] = K_3 \sqrt{\frac{[Na_2HPO_4]}{[Na_3PO_4]}}$	0,1 1 50 90 99 99,9	8,87 9,89 11,88 12,89 13,89 14,89	10,39 10,87 11,88 12,37 12,89 13,38
Na_3PO_4	$[H^+] = \sqrt{P_{H_2O} \cdot K_3 \cdot c}$		100	12,44	

Noua relație (4), în calcularea pH-ului amestecului tampon $HA + NaA$ (respectiv $HA + A^-$) se verifică prin valorile pH-urilor amestecurilor tampon $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$, determinate experimental de către Sørensen [4], precum și prin cele ale amestecurilor tampon $CH_3-COOH + CH_3-COONa$, determinate experimental de către Walpole [5].

După cum se observă din tabelul 4, în cazul în care $[NaH_2PO_4] > [Na_2HPO_4]$ respectiv $[CH_3-COOH] > [CH_3-COONa]$, valorile pH-urilor calculate după relația (4), se abat din ce în ce mai mult de la valorile date de Sørensen și Walpole. Se observă deci că, în măsura în care concentrațiile în Na_2HPO_4 respectiv în $CH_3-COONa$ scad față de concentrațiile în NaH_2PO_4 respectiv în CH_3-COOH , hidroliza fosfatului secundar respectiv a acetatului devin neglijabile și rezultatele sînt mai bune după relația (1), stabilită fără a se ține cont de hidroliza sărurilor.

În cazul în care $[Na_2HPO_4] > [NaH_2PO_4]$ respectiv în care $[CH_3-COONa] > [CH_3-COOH]$, valorile pH-urilor calculate după noua relație (4) se apropie din ce în ce mai mult de cele date de

Tabel 4

Soluții tampon după Sörensen cu pH = 5,29 - 8,04 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$)

NaH_2PO_4 m/15 cm^3	Na_2HPO_4 m/15 cm^3	NaH_2PO_4 c_1	Na_2HPO_4 c_2	pH după Sörensen	pH calculat după relația :	
					$K_2 \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} = \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}$	$[H^+] = K_2 \sqrt{\frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}}$
100	0	$6,67 \cdot 10^{-2}$	—	—	(4,67)	(4,67)
97,5	2,5	$6,50 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	5,29	5,62	6,41
95	5	$6,33 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	5,59	5,93	6,57
90	10	$6,00 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	5,91	6,25	6,73
80	20	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	6,24	6,60	6,90
70	30	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	6,47	6,84	7,02
60	40	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	6,64	7,03	7,12
50	50	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	6,81	7,21	7,21
40	60	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	6,98	7,38	7,29
30	70	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$	7,17	7,58	7,39
20	80	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	7,38	7,80	7,50
10	90	$6,67 \cdot 10^{-3}$	$6,00 \cdot 10^{-2}$	7,73	8,16	7,68
5	95	$3,33 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-2}$	8,04	8,49	7,95
0	100	—	$6,67 \cdot 10^{-2}$	—	(9,55)	(9,55)

către Sörensen și Walpole. Se observă deci că în măsura în care concentrația în Na_2HPO_4 crește față de cea în NaH_2PO_4 respectiv în $\text{CH}_3\text{-COONa}$ față de $\text{CH}_3\text{-COOH}$, trebuie să se țină cont de hidroliză, aplicându-se în calcularea pH-ului noua relație dedusă (4).

Considerind sistemul tampon format din carbonat de sodiu și acid clorhidric după Kolthoff [6], în soluția amestecului tampon rezultă Na_2CO_3 și NaHCO_3 , și calculind pH-urile după relațiile (1) și (4) rezultă :

Tabel 5

Soluții tampon cu $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{HCl}$ (pH = 10,1 - 11,2) după Kolthoff(HCl soluție 0,1 n; Na_2CO_3 soluție 0,1 m; $K_2 = 5,73 \cdot 10^{-11}$)

pH măsurat 18°C	Soluție HCl ml	Soluție Na_2CO_3 ml	Concentrații :		pH calculat după relațiile :			
			NaHCO_3	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$	(1)		(4)	
					Valoarea	Eroare	Valoarea	Eroare
10,17	20	50	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$4,30 \cdot 10^{-3}$	10,42	-0,25	10,33	-0,16
10,32	15	50	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	10,61	-0,29	10,42	-0,10
10,51	10	50	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	10,84	-0,33	10,54	-0,03
10,86	5	50	$9,09 \cdot 10^{-3}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$	11,20	-0,34	10,72	-0,14
11,24	0	50	—	10^{-1}	$(11,62) (+0,38) \cdot [H^+] = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_a / c_{\text{sa}}}$			

$$(1) [H^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}; (4) [H^+] = K_2 \sqrt{\frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}}$$

Valorile pH-urilor calculate după noua relație se abat foarte puțin, în plus și în minus, în jurul valorilor pH-urilor corespunzătoare măsurate experimental și confirmă strălucit valabilitatea relației (4) în comparație cu vechea relație (1), în cazul că $K_a < 10^7$.

(Intrat în redacție la 1 noiembrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetrie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1972, p. 116.
2. I. Pârvu, Buletinul științific al Institutului Pedagogic, Constanța, 1972, p. 175.
3. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă. Volumetrie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1969, p. 83.
4. P. Pascal, *Chimie générale*, vol. 4, Editura Masson, Paris, 1952, p. 131.
5. L. Erdey, *Tabele de calcul în chimia analitică*, Editura tehnică, București, 1961, p. 341.
6. F. Albert, A. Ianu și V. Mărculețiu, *Tabele chimice în practica analitică*, Editura tehnică, București, 1965, p. 217.

NOUVELLES RELATIONS EN CALCULATION DU pH DES SYSTÈMES TAMPONS ET LES LIMITES D'APPLICABILITÉ DES RELATIONS CLASSIQUES (II)

Les mélanges tampon comportant des acides faibles et leurs sels avec des bases fortes (HA + NaA)

(Résumé)

On a étudié les équilibres qui ont lieu en solutions des mélanges tampons $HA + A^-$, comme fonction de K_a et du rapport des concentrations en acide faible (c_a) et en sel (c_{sa}).

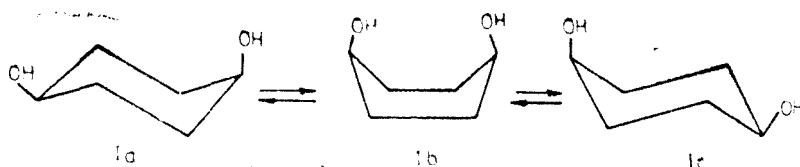
On a déduit une nouvelle relation pour la calculation du pH: $[H^{+}] = K_a \cdot \sqrt{c_a/c_{sa}}$, et on a déterminé la limite d'applicabilité de la relation classique: $[H^{+}] = K_a \cdot c_a/c_{sa}$.

THE STEREOCHEMISTRY OF SOME CYCLIC ACETALS OF 1,4-CYCLOHEXANEDIOL

SORIN MAGER, IONEL HOPĂRTEAN and VIORICA CRISTIAN

As part of the stereochemical studies concerning the hydroxylated derivatives of the cyclohexane ring [1,2], in order to bring some contributions to the knowledge of the non-chair hexaatomic structures, we investigated the acetalisation reaction of the 1,4-cyclohexanediol.

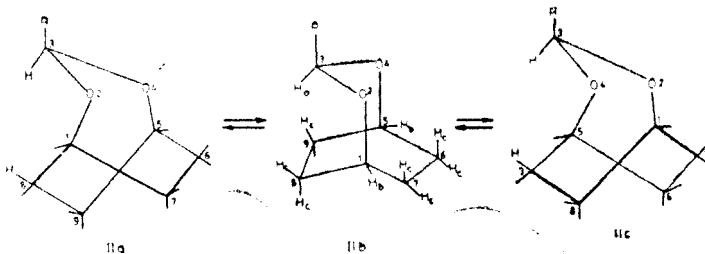
Taking into account the conformational equilibrium $Ia \rightleftharpoons Ib \rightleftharpoons Ic$ of the cis-1,4-cyclohexanediol, the synthesis of a cyclic acetal is possible only from the boat (Ib) conformer in which the two hydroxyl groups are situated in the „flagpole” position.



The acetalisation of the cis-1,4-cyclohexanediol with p-nitrobenzaldehyde (in the presence of the p-toluenesulphonic acid, using as solvent benzene for the azeotropic removal of water) leads to the formation of an amorphous yellowish compound having the structure II.

The presence of the acetalic bridge in the heptaatomic 1,3-dioxepanic system implies the passage of the cyclohexane ring in the more stable „skew boat” conformation, in which the C—O bonds are pseudoaxial. At the same time the 1,3-dioxepanic ring takes a skew chair conformation.

In the classification of the non-chair conformations proposed by Lambert [3] and adopted by Kellie and Riddell [4] in the monograph dedicated to the hexaatomic rings with non-chair conformation, the compound obtained by us takes part in the class of molecules forced to adopt a non-chair conformation by chemical bonding.



The ideal twist conformation in which the vicinal hydrogen atoms of the cyclohexane ring are staggered, brings about a strong steric hindrance between the hydrogen atoms H^3 and H^8 (II a). The flexibility of the cyclohexane ring, kept still in its twist conformation, despite the acetalic bridge, which through its 1-4 linkage makes the molecule partially rigid, renders possible a twist \rightleftharpoons twist (IIa \rightleftharpoons IIc) conformational equilibrium through the IIb boat conformation. In the IIc conformation the H^3 H^8 interaction is completely removed but the same steric hindrance occurs between the hydrogen atoms H^3 and H^9 as the use of Dreiding models confirms.

The conformation taken by the molecule is one between structures IIa and IIc, in which the interactions between H^3 and H^8 or H^9 are minimized and at the same time a minimum interaction occurs between the vicinal hydrogen atoms, more or less eclipsed, in the skew boat conformation of the cyclohexane ring.

The structural proofs of the cyclic acetal obtained by the condensation of the cis-1,4-cyclohexanediol with p-nitrobenzaldehyde are afforded, besides the elemental analysis, by the IR, NMR and mass spectra.

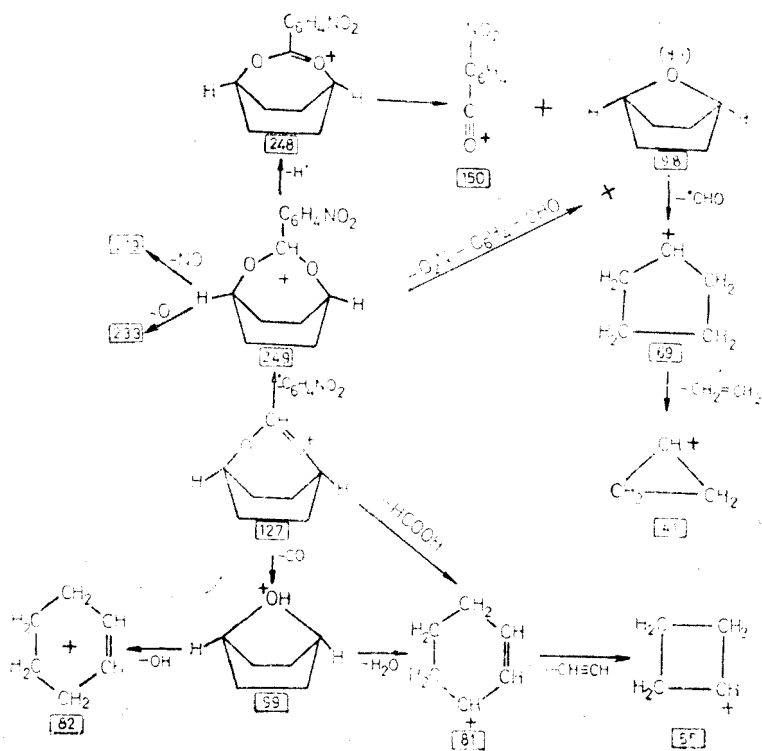
The IR spectrum of the acetal makes obvious the simultaneous presence of the characteristic vibrations of the cyclohexane ring [5] at 522 (deform. C—C), 864 (ν_{C-C}), 905 (γ_{CH_2}), 1290 ($\delta_{CH_2,w}$), 1350 ($\delta_{CH_2,t}$), 1460 (δ_{CH_2}), 2870 ($\nu_{CH_2, symm.}$), 2950 cm^{-1} ($\nu_{CH_2, asymm.}$) beside those of the p-2 disubstituted benzenic ring at 860 cm^{-1} and those of the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the nitro group (1360 and 1565 cm^{-1}).

The 1H -NMR spectrum of the compound points out the low field shift ($\delta = 5.57$ ppm) of the proton H_a (structure IIb) strongly deshielded by the vicinity of the two oxygen atoms as well as by that one of the benzenic ring. The H_b protons show a broader peak ($\delta = 3.60$ ppm) due to the influence of the vicinal protons H_c , whose very broad signal, with multiple splitting, is extended in the $\delta = 1.07-1.95$ ppm range. In the spectrum the two doublets characteristic for the aromatic protons (at $\delta = 8.07$ ppm and 7.54 ppm) also appear, splitted according to a coupling pattern intermediary between AB and AX ($\Delta\delta/J = 6.2$).

The mass spectra of the three isomeric acetals obtained by the condensation of o-, m-, and p-nitrobenzaldehyde with the cis-1,4-cyclohexanediol confirm the value of the molecular mass 249 by means of the M-1 peak. This peak resulted from the expulsion of the hydrogen linked onto the C^2 atom situated between the two heteroatoms of the 1,3-dioxanic cycle, is characteristic for the 2-monosubstituted 1,3-dioxans, too [6,7]. The fragmentation pattern, common for all the three isomers, explaining the presence in the spectrum of the most abundant and characteristic peaks, is represented in scheme I.

Table I presents comparatively for the three isomers, the abundance of the characteristic peaks, showing that in all cases the base peak has the value $m/e = 81$.

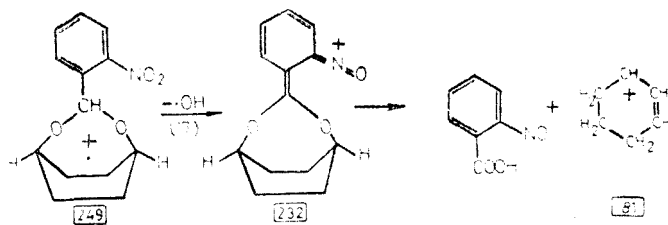
As it is to be expected, a clear-cut difference appears in the case of the o-nitrobenzylidenic isomer which undergoes a characteristic fragmentation for the ortho-substituted nitroderivatives, leading to the abundant (82%) $m/e = 232$ fragment (scheme II). From this, by splitting of a neutral molecule of o-nitrosobenzoic acid, one arrives at the base peak $m/e = 81$. As a result of this main fragmentation, the abundance of the $m/e = 150$ peak is insignificant. It is interesting to note the similitude of the behaviour of the o-nitrobenzylidenic



SCHEME I

Table 1

m/e	248	232	219	150	99	88	82	81	77	69	55	41
o	10	82	6	0.2	1.8	19	18.5	100	18.5	34.5	58.5	87.5
m	3.6	1.3	0.6	30.7	3.4	8	10.9	100	38.2	22.7	29.5	53.4
p	11.9	1.1	1.4	24	12.9	28.6	38.6	100	34.3	43.3	60	68.5



SCHEME II

acetal under the influence of the electronic impact and of the *o*-nitrobenzylidene-myoinositol [8] and of other *o*-nitrobenzylideneacetals under the influence of the ultraviolet radiations which transform them in hydroxy esters of the *o*-nitrosobenzoic acid, transformation based on the well-known photochemical isomerisation of the *o*-nitrobenzaldehyde to *o*-nitrosobenzoic acid [9].

Experimental part. All the three acetals of *o*-, *m*- and *p*-nitrobenzaldehyde with 1,4-cyclohexanediol* were prepared in the same manner. An example is given in the case of ortho-nitrobenzaldehyde.

Acetalisation of o-nitrobenzaldehyde with 1,4-cyclohexanediol. (3-o-Nitrophenylen-2,4-dioxabicyclo [2,2,3] nonan). A ground mixture of 2 g (0.017 mol) 1,4-cyclohexanediol (cis, trans), 3 g (0.02 mol) *o*-nitrobenzaldehyde and 0.1 g (0.006 mol) *p*-toluenesulphonic acid, was refluxed in 130 ml benzene (magnetic stirring) until no more water was collected in the water separator. (Time 12–20 hours). After cooling, the benzenic layer was separated from the small amount of an insoluble residue (a). After neutralisation with 0.1 g ground sodium acetate (by stirring for 30') and filtering of the precipitate, the benzenic solution (b) was extracted with 4×50 ml water. The insoluble residue in benzene (a) was solved in water and put together with the water solutions resulted after the washing of the benzene. After purification with charcoal the aqueous solution was evaporated to dryness and trans-1,4-cyclohexanediol with m.p. = 138–139° was recovered.

The benzenic solution (b) was evaporated to dryness and the residue was boiled with ligroine and after that with ethanol for removing the unreacted nitrobenzaldehyde (1.5 g). The residue was solved in chloroform purified with charcoal and precipitated with ligroine.

The product thus obtained was boiled with 30 ml ethanol, filtered and solved again in chloroform. The precipitation with ligroine gave a sticky yellowish compound which after maceration with ether, and storage for 24 hours gave a glassy product easy to crumble into a pale yellow amorphous powder (0.75 g) with a melting point of 90–92°

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249.58)	Calcd.	C	62.68	H	6.05	N	5.60
		Found	62.35		6.25		5.80

3-m-Nitrophenylen-2,4-dioxabicyclo [2,2,3] nonan

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249.58)	Calcd.	C	62.68	H	6.05	N	5.60
		m.p. = 68–70°	Found	62.32	6.24	5.72	

3-p-Nitrophenylen-2,4-dioxabicyclo [2, 2, 3] nonan

$C_{13}H_{15}NO_4$ (249.58)	Calcd.	C	62.68	H	6.05	N	5.60
		m.p. = 120–122°	Found	62.20	6.15	5.40	

IR spectra were recorded in KBr pellets using a Carl-Zeiss Jena UR spectrophotometer.

NMR spectra were recorded using an 80 MHz TESLA BS 487 C NMR – spectrometer.

Mass spectra were recorded using a Perkin-Elmer RMU 6L mass-spectrometer operating at 70 eV; temperature: 180–200°; pressure: 2×10^{-7} Torr.

(Received July 30, 1977)

REFERENCES

1. M. Ionescu and S. Mager, *Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem*, **9**, (1), 13 (1964).
2. S. Mager and M. Ionescu, *Rev. Roum. Chim.*, **10**, 649 (1965).
3. J. B. Lambert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1836 (1967).
4. G. M. Kelie and F. G. Riddell, *Topics in Stereochemistry*, J. Wiley New York, 1974, vol. 8, p. 225.

*A cyclic acetal of 1,4-cyclohexanediol with formaldehyde was obtained in a different manner by Antennis and Becu [10].

5. S. C. Burckett and P. M. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4397 (1950).
6. M. Vandewalle, N. Schamp and K. Van Cauwenberghe, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **77** (1-2), 33 (1968).
7. S. Mager, I. Hopârtean, M. Horn (unpublished results).
8. S. Mager and M. Ionescu, *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 533 (1966).
9. G. Ciamician and P. Silber, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **34**, 2040 (1901).
10. M. Anteunis and Chr. Becu, *Synthesis*, **1**, 23 (1974).

STEREOCHIMIA UNOR ACETALI CICLICI AI 1,4-CICLOHEXANDIOLULUI

(Rezumat)

Au fost sintetizați acetali ciclici ai *o*-, *m* și *p*-nitrobenzalhidei cu *cis* 1,4-ciclohexandiolul. În compușii biciclici cu punte acetalică, inelul ciclohexanic adoptă o conformație barcă torsionată (*skew boat*) suficient de flexibilă pentru a permite un aranjament steric favorabil al heptaciclului 1,3-dioxepanic format prin acetalizare. Spectrele IR, RMN și de masă confirmă structura compușilor obținuți.

THE OPTIMAL, pH DETERMINATION OF THE STARCH HYDROLYSIS IN THE MANUFACTURING PROCESS OF BEER AND THE CHROMATOGRAPHICAL SEPARATION OF THE RESULTING SUGARS

MARIA VAGAONESCU, MARIA DRONCA, LADISLAU JÁNOSSY* and ANTON GEORGESCU*

As it is known the beer wort resulted from the brewing, contains maltose and dextrans as main products of the enzymatic hydrolysis of starch [1—5].

Since in the manufacturing process of beer the content in fermentable sugars is of great interest, the purpose of this paper is on the one hand the optimal pH determination of the brewing-water, and on the other one, the thin-layer chromatographycal separation of the resulted glucids after starch hydrolysis.

According to the proteic nature of enzymes their activity depends on the temperature and on the hydrogen ion concentration. It is established that the optimal temperature for the β -amylase activity, the main enzyme of the starch hydrolysis, is 60—65°C, and the optimal pH is 4.6—6 [1,6—13]. As the usual water is neutral, there have been elaborated various methods for its acidulating [1,14].

On the basis of the above mentioned data, in the present paper the brewing has been reproduced in laboratory conditions, in the pH range from 4,8 to 6, using water acidulated chemically with hydrochloric acid. The samples taken from time to time, analysed according to the Bertrand method, lead to edifying data, referring to the highest concentration of fermentable sugars, as it is shown in figure 1.

From the diagram (on plotting the sugars concentration against the pH value) it can be seen the rise in maltose concentration until 19.86% together with pH decrease until 5.3, at that value being maximum and then it decreases again

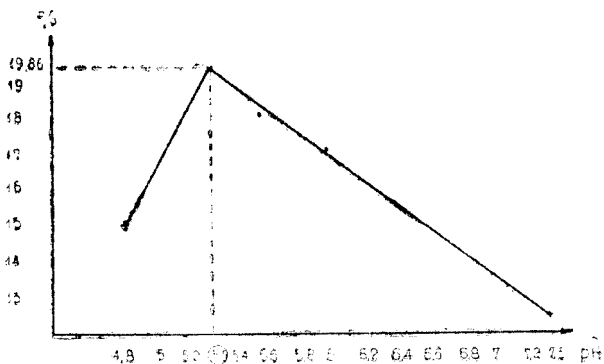


Fig. 1. The maltose concentration versus the pH values.

* „Beer and Alcohol Factory” Cluj-Napoca.

at more acidic pH. It has been obtained small amounts of fermentable sugars (12.39%) with usual water (pH = 7.3), because at this pH the enzymes act under their optimal capacity. In the industrial process the fermentable sugars percent is more reduced (11.11%) as the conditions are not rigorously identical. It is known the optimal activity of the alpha-amylase at pH = 6, with dextrans formation, and that of beta-amylase at pH = 5, with maltose formation [1,14—16]. The decrease of maltose amounts from the beer wort at more acidic pH, can be explained through the enzymes inactivity due to the denaturation of their proteic components [8,17]. At pH = 4.8 only the alpha-glucosydase can act at its normal capacity with glucose formation [1, 6, 7]. The maltose formation in small amounts at this pH is probably due to the acidic hydrolysis.

It is found from the experimental data that it is necessary to acidulate the water until pH = 5.3, for obtaining raised percent of fermentable sugars. This pH probably corresponds to the optimal activity of beta-amylase, for the given conditions, and at the same time it is possible, in a smaller proportion, the action of the other enzymes too.

In order to appreciate the optimal conditions of brewing, the identification of sugars, resulting from starch hydrolysis, has been achieved through the technique of the thin-layer chromatography.^o

For this purpose the technique of the conventional as well as that of the unidimensional multiple developing chromatography has been applied. Since through the technique of the conventional chromatography the R_f values are too near to each other, the technique of the unidimensional multiple chromatography has been tried, in order to place at greater intervals the R_f values. With that end in view it has been chosen eluants for which the components of the mixture had lower R_f values. Using kieselgur as thin-layer, prevailing the repartition process [18] we have found too high R_f values for the components, while in the case of silica gel G, prevailing the adsorption process, the R_f values were too low.

Therefore it has been used as thin-layer a mixture of kieselgur and silica-gel G, in water, which allowed the process of repartition as well as that of the adsorption [18]. Solvents systems I, II and III have been used as eluants (see Experimental section). After applying to the plates the solutions of the pure components, of the mixtures as well as that of the beer wort, the dried plates (at 35—40°C) have been put to the multiple development, every time the migration distance being of 15 cm. After drying, the spots identification has been achieved, by spraying with a reagent system (see Experimental section). After the first elution achieved with the eluant I, for 60 minutes, only one component from the beer wort, the fructose, had been separated (Fig. 2I).

After the second elution, performed with the eluant II for 45 minutes, broadening of the spots mixture is to be seen (glucose-fructose-maltose-saccharose) without recording a separation of all the components (Fig. 2 II). At the third elution, performed with the eluant III for 45 minutes, it has been found greater R_f values, recording a partial separation of the other components (Fig. 2.III). The fourth elution, performed with the eluant II has had as result the broadening of the spots, consequently the impossibility of the components distinction. Thanks to the reciprocal influence of the components, lower R_f values are to

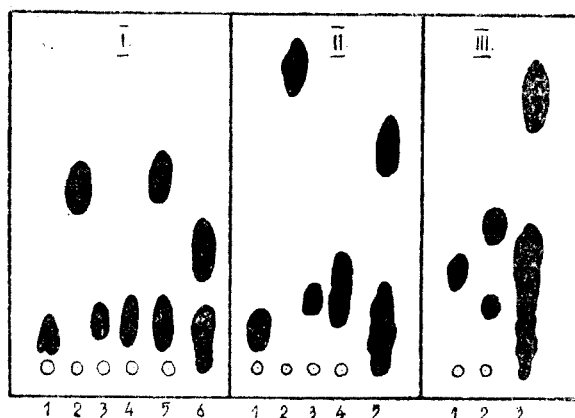


Fig. 2. The chromatograms performed through the technique of unidimensional multiple chromatography.

I		II		III	
	R_f		R_f		R_f
1. glucose	0.05	1. glucose	0.13	1. glucose	0.45
2. fructose	0.31	2. fructose	0.78	2. maltose impurified with glucose	0.6
3. maltose	0.08	3. maltose	0.23		0.3
4. saccharose	0.18	4. saccharose	0.26	3. beer wort	0.12 ;
5. mixture	0.08 ; 0.33	5. beer wort	0.15 ; 0.6		0.22 ; 0.32 ; 0.49 ; 0.87
6. beer wort	0.06 ; 0.8				

be seen, as compared to those of the pure individual components. At the separation of the beer wort components, besides the spots having $R_f \neq 0$, it is to be noticed a spot at the start, which probably corresponds to the dextrans, pentosanes, proteins, salts and to the unhydrolysed starch. Owing to these components, it can be seen the phenomenon of „tail” of the below spots.

As through the above-mentioned technique of chromatography, in the established conditions it is possible only an identification of the components without a clear separation of them, it is resorted to the technique of the conventional chromatography. Thus, using this method, we have succeeded in separating well the components (glucose, fructose, maltose, saccharose) through only one elution, with the eluant III, without noticing the broadening effect of the spots in the migration direction (Fig. 3).

Conclusions. The brewing has been reproduced in laboratory conditions, using water acidified chemically with HCl. 5.3 The value of the optimal pH has been determined in starch hydrolysis.

The sugars identification resulting from starch hydrolysis, has been achieved, through the technique of the unidimensional multiple developing chromatography. The separation of the components from the beer wort (glucose, fructose, maltose, saccharose) has been achieved through the technique of the conventional chromatography.

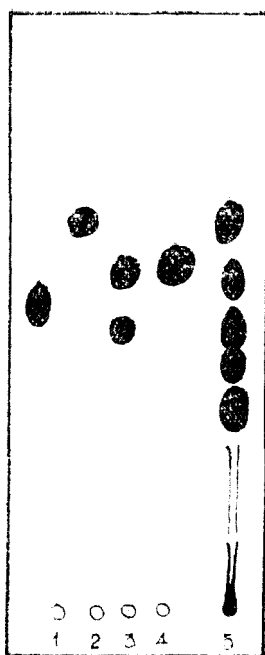


Fig. 3. The chromatogram performed through the technique of conventional chromatography.

	R _f
1. glucose	0.54
2. fructose	0.69
3. maltose	0.6;
impurified with glucose	0.49
4. saccharose	0.61
5. beer wort	0.67; 0.60; 0.50; 0.43; 0.63

Experimental. Section. The brewing has been reproduced in laboratory conditions, according to the technological process used in the „Beer and Alcohol Factory” from Cluj-Napoca. As apparatus has been used two enameled metal containers with lids, provided with electrical stirrer and thermostated. As raw material has been used malt-flour from Turda and maize-flour (both of them industrial milled). The saccharifying end has been checked through the iodine proof, which has been negative. The used water has been acidulated with 0.1 N hydrochloric acid until pH = 4.8 – 6. The pH measurements have been performed at the room temperature with a Radelkis OP 401/1 pH-meter, with calomel and quinhidron electrodes. For the technique of the thin-layer chromatography have been used glass plates of 7/17 and 4/17 cm, on which a homogeneous paste, formed of kieselgur and silica gel (1 : 2) in water (1 : 3), has been stretched. The paste homogeneity has been achieved by magnetical stirring.

The plates have been dried at room temperature (22–24°C) for 12 hours. The following solvent systems have been used as eluants:

I ethylacetat – dimethylformamide – water (30 : 6 : 2)

II butanone – azeotrop (ethanol-water) (23 : 2)

III ethylacetat – (prepared in the laboratory and purified by a distillation) – dimethylformamide – water (30 : 6 : 2).

The elution has been performed in a chromatographical chamber (10 × 20 × 30 cm) at room temperature. The test solutions (conc. 2%) have been applied with a glass capillary, then the plates have been dried in the drying cupboard at 35–40°C. After spraying the plates with the reagents mixture: anyline – dimethylanyline – phosphoric acid – acetone, these have been dried in the drying cupboard at 85°C for 10 minutes.

(Received July 30, 1977)

REFERENCES

1. J. de Clerk, *Course de brasserie*, vol. 2, ed. 2, Editeur Université de Louvain (Belgie), 1963.
2. I. Vasilescu, *Tehnologia și aplicațiile industriale ale enzimelor*, Editura tehnică, București, 1963, p. 243.
3. S. Peat, G. J. Thomas and W. J. Whelan, *J. Chem. Soc.* **1952**, 705; *ibidem*, **1956**, 3025.
4. J. M. G. Cowie, J. D. Fleming, C. T. Greenwood and D. S. Manners, *J. Chem. Soc.* **1958**, 697.
5. J. Halló and E. László, *Periodica Polytech.* **14**, 33 (1969).
6. V. L. Kretovici, *Bazele biochimiei plantelor*, vol. 1, Editura Academiei R.P.R., București, 1960, p. 258, 283.
7. V. L. Kretovici, *Bazele biochimiei plantelor*, vol. 2, Editura Academiei R.P.R., București, 1960, p. 35.
8. B. B. Joergensen and O. B. Joergensen, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1765 (1963).
9. O. B. Joergensen, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1975 (1964).
10. S. Englard and T. P. Singer, *J. Biol. Chem.* **187**, 213 (1950).
11. E. H. Fischer and C. H. Haselbach, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 325 (1951).
12. P. Nordin and J. S. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4604 (1960).
13. J. R. Whitaker, A. L. Tappel and E. Wormser, *Biochim. Biophys. Acta*, **62**, 300 (1962).
14. M. Gruia and S. S. Vasu, *Cataliza și biocataliza în chimia modernă*, Editura științifică, București, 1967, p. 220, 318.
15. Von F. Weinfurther, *Braunwissenschaft*, **3**, 93 (1966).
16. W. J. Whelan, *Die Stärke*, **12**, 358 (1960).
17. A. W. Rowe and E. C. Weill, *Cereal Chem.* **35**, 289 (1958).
18. V. Pelloni Tămaș and F. Johan, *Cromatografia în strat subțire*, Editura tehnică, București, 1971.

DETERMINAREA pH-ULUI OPTIM DE HIDROLIZĂ A AMIDONULUI ÎN PROCESUL DE FABRICARE A BERII ȘI SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ A ZAHARURILOR

(Rezumat)

Pe baza datelor experimentale și ale literaturii, s-a reprodus brasajul în condiții de laborator, utilizând apă acidulată chimic cu acid clorhidric; s-a determinat valoarea de 5,3 pentru pH-ul optim de hidroliză a amidonului. S-au identificat și separat zaharurile rezultate la hidroliza amidonului, prin tehnica cromatografiei în strat subțire.

CAPACITATEA DE SPUMARE A UNOR SPUMANȚI FOLOȘIȚI ÎN FLOTAȚIA MINEREURILOR NEFEROASE

EMIL CHIFU și ZOLTÁN FINTA

Caracterizarea unei soluții sub raportul capacității sale de spumare se poate realiza prin măsurători dinamice sau statice [1—3].

În metodele dinamice insuflarea continuă a gazului în lichid conduce la o stare staționară în care viteza de formare a spumei devine egală cu viteza ei de distrugere; după o perioadă inițială în care volumul spumei formate crește treptat se atinge un volum maxim V . În metodele statice spuma este preparată și apoi se măsoară viteza de colaps (sau rupere) a spumei; timpul necesar distrugerii spontane a spumei reprezintă viața spumei, fiind o măsură a stabilității acesteia.

Problema factorilor care determină stabilitatea spumelor, căreia i s-a dedicat un număr foarte mare de studii [4—8] și care nu este complet elucidată [7], nu va fi reluată aici.

Valoarea staționară a volumului de spumă V obținut în condiții dinamice depinde de valoarea debitului W al gazului. După B i k e r m a n [1—2] această dependență este lineară pentru debite nu prea mari:

$$V = \Sigma W \quad (1)$$

factorul de proporționalitate Σ având dimensiunea de timp; Σ este aproape independent de dimensiunile aparatului folosit sau de cantitatea de lichid introdusă (pentru cantități relativ mari de lichid). Parametrul Σ poate fi utilizat, mai bine decât V , drept criteriu de apreciere a capacității de spumare. Totuși, apar discordanțe mari între valorile Σ determinate de diverși autori pentru o aceeași soluție [2].

Rezultate mai recente ale lui P r i g o r o d o v [9] arată că relația (1) poate caracteriza doar soluțiile cu capacitate de spumare mai redusă. Pentru cazul general este valabilă relația:

$$V = \theta W^2 + KW \quad (2)$$

în care θ și K sînt două constante. La spumele cu stabilitate mare $\theta W^2 \gg KW$ și în acest caz primul termen redă volumul de aer din spumă, iar cel de al doilea reprezintă volumul aerului găsit în soluție sub formă de emulsie, volum care în condiții statice tinde către zero. La spumele cu stabilitate redusă rolul celui de al doilea termen crește și relația devine asemănătoare cu (1), dar analogia dintre cele două relații este strict formală deoarece constanta K nu caracterizează spuma; ea reprezintă viața medie a bulelor de aer găsite sub formă de emulsie, între care, spre deosebire de elementele spumei, interacțiunile au un caracter temporar și întâmplător.

În lucrarea prezentă se studiază, în metodă dinamică, capacitatea de spumare a unor soluții apoase de agenți folosiți curent în procesele industriale de

flotație a minereurilor neferoase: Emkanyl, Flotanol-F, Dowfroth-250 și Dowfroth-200.

Se încearcă totodată o corelare a capacității de spumare cu tensiunea superficială a soluțiilor studiate.

Partea experimentală. Capacitatea de spumare a fost determinată cu ajutorul aparatului prezentat pe fig. 1. Spuma se obține în tubul gradat și termostatat (5) având lungimea de 70 cm și diametrul interior 2,4 cm, fiind prevăzut la capătul inferior cu o frită (6) de tip G-2. Debitul aerului ce trece prin soluția din tubul (5) este măsurat la ieșire cu ajutorul reometrului (7). Restul instalației servește la obținerea și controlul unui curent de aer cu debit constant și reglabil, folosindu-se drept sursă aerul comprimat de la o rețea de 6 atm.

Volumul inițial al soluției a fost totdeauna 25 cm³. Volumul maxim de spumă $V(\text{cm}^3)$ obținut în condiții staționare deasupra soluției a fost determinat prin citire. În majoritatea cazurilor nu se formează însă o limită de separație suficient de netă între soluție și spumă. Pentru acest motiv noi am măsurat volumul de aer reținut în spumă, calculat cu relația:

$$V = (h_e - h_0)\pi r^2$$

unde h_e este înălțimea staționară a limitei superioare a spumei, h_0 — înălțimea inițială a coloanei de soluție și r — raza tubului. Valorile V raportate în lucrare reprezintă medii aritmetice a 3-4 măsurători.

Timpul necesar stabilirii regimului staționar a fost de ordinul a 5-30 minute.

Condițiile de determinare a capacității de spumare, descrise mai sus, sînt superioare celor prevăzute de STAS [10].

Tensiunea superficială a soluțiilor de spumant studiate s-a măsurat cu metoda Du Noüy, cu eroarea $\pm 0,05$ dyn/cm, folosind un inel de platină.

Toate măsurătorile s-au efectuat la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Rezultate și discuții. În fig. 2 este redată capacitatea de spumare, exprimată prin volumul maxim $V(\text{cm}^3)$, pentru soluțiile apoase de Emkanyl, Flotanol-F, Dowfroth-250 și Dowfroth-200, de diferite concentrații $c(\text{g/l})$ la debit de aer constant de 4,86 cm³/s.

În domeniul de concentrații investigat capacitatea de spumare crește odată cu concentrația, iar la valori mai mari tinde către o va-

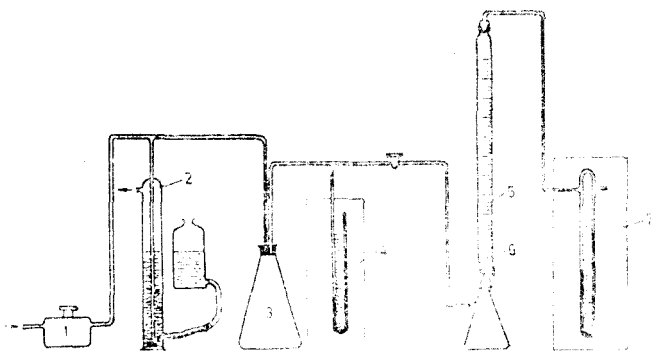


Fig. 1. Aparat pentru determinarea capacității de spumare. 1 — reductor de presiune, 2 — presostat, 3 — rezervor de șoc, 4 — manometru, 5 — tub gradat, 6 — frită G-2, 7 — reometru.

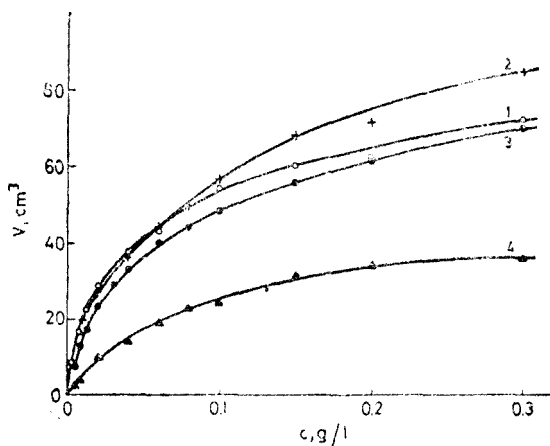


Fig. 2. Variația volumului de aer din spumă cu concentrația spumantului din soluție, la un debit de aer de 4,86 cm³/s. 1 — Emkanyl, 2 — Flotanol-F, 3 — Dowfroth-250, 4 — Dowfroth-200.

loare limită. La concentrații sub 0,05 g/l ordinea crescândă a capacității de spumare a agenților studiați este: Dowfroth-200 < Dowfroth-250 < Flotanol-F < Emkanyl; la soluții mai concentrate ordinea ultimilor doi spumânți se inversează.

Operind la diferite valori ale debitului W (cm³/s) se obțin familii de curbe $V = V(c)$ în care ordinea din fig. 2 este respectată.

Pentru a exprima capacitatea de spumare a soluțiilor studiate cu ajutorul parametrilor Σ , respectiv θ , au fost testate ecuațiile (1) și (2). S-a constatat că numai ecuația (2) descrie în mod corespunzător comportamentul sistemelor date; ecuația (1) care prevede proporționalitatea dintre volumul de spumă și debitul de gaz nu este respectată.

Scriind ecuația (2) sub forma

$$V/W = \theta W + K \quad (2')$$

și reprezentind V/W în funcție de W , s-au obținut drepte la toate sistemele studiate. În fig. 3 se exemplifică acest fapt pe cazul soluțiilor de Emkanyl.

S-au calculat apoi valorile θ cu ajutorul diagramelor de tipul celei din fig. 3, folosind metoda celor mai mici pătrate; ele sînt cuprinse în tabelul 1.

Tabel 1

Valorile parametrului θ din ecuația (2), calculate pentru soluțiile apoase ale spumânților Emkanyl, Flotanol-F, Dowfroth-250 și Dowfroth-200

c, g/l	θ , cm ³ s ²			
	Emkanyl	Flotanol-F	Dowfroth-250	Dowfroth-200
0,002	0,08	—	—	—
0,008	0,17	—	—	—
0,01	—	0,11	—	—
0,012	0,37	—	—	—
0,02	0,54	0,47	0,35	—
0,04	0,81	0,71	0,61	0,23
0,06	1,01	0,90	0,80	0,37
0,08	—	1,05	0,96	0,47
0,10	1,27	1,08	1,09	0,50
0,15	1,40	1,31	1,27	0,78
0,20	1,44	1,54	1,27	0,94
0,30	1,71	1,83	1,47	1,13
0,50	—	—	—	1,55
1,00	—	—	—	2,29
2,00	—	—	—	2,43

Întrucit în conformitate cu ecuația (2) parametrul θ este măsura capacității de spumare, în figura 4 se reprezintă, pentru cele patru sisteme, variația acestei mărimi în funcție de concentrația soluțiilor. Se constată o dependență similară cu cea din fig. 2; rezultatul din fig. 4 are însă un caracter mai general, deoarece capacitatea de spumare s-a caracterizat aici prin parametrul θ care este independent de debit.

În figura 5 se reprezintă parametrul θ din ecuația (2) în funcție de tensiunea superficială σ a soluțiilor. Se constată o dependență lineară în domeniul concen-

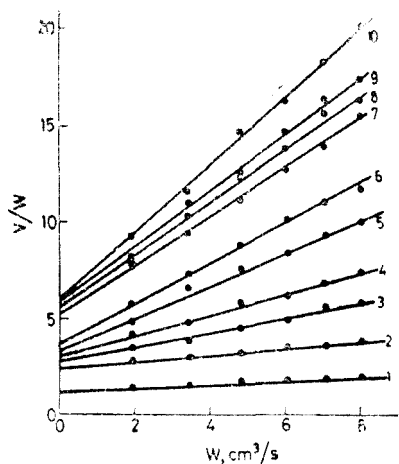


Fig. 3. Determinarea grafică a valorii coeficientului θ din ecuația (2) pentru soluții de Emkanyl de concentrațiile: 1: 0,002 g/l, 2: 0,008 g/l, 3: 0,012 g/l, 4: 0,020 g/l, 5: 0,04 g/l, 6: 0,08 g/l, 7: 0,10 g/l, 8: 0,15 g/l, 9: 0,20 g/l și 10: 0,30 g/l.

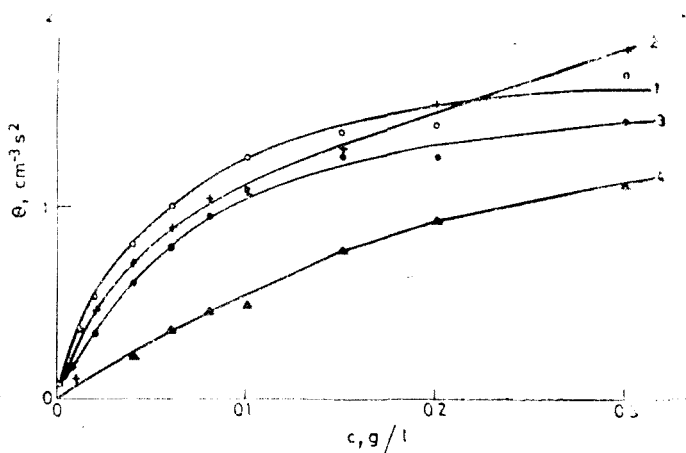


Fig. 4. Dependența parametrului θ de concentrația spumantului din soluție. 1-Emkanyl, 2-Plotanol-F, 3-Dowfroth-250 și 4-Dowfroth-200.

trațiilor relativ mici (pină la 0,3 g/l); la concentrații mai mari dependența devine nelineară, ceea ce rezultă de pe curba 4 (fig. 5) corespunzătoare spumantului Dowfroth-200.

Pentru a interpreta semiempiric această dependență lineară se va admite proporționalitatea dintre capacitatea de spumare θ și adsorbția Γ a spumantului: o proporționalitate similară este menționată în literatură [2,6]. Deoarece în domeniul concentrațiilor mici este valabilă, pentru spumantul adsorbit, ecuația de stare a gazului ideal bidimensional:

$$\sigma_0 - \sigma = \Gamma RT$$

unde σ_0 este tensiunea superficială a solventului pur, rezultă că parametrul θ , măsură a capacității de spumare, trebuie să scadă linear cu tensiunea superficială σ a soluției.

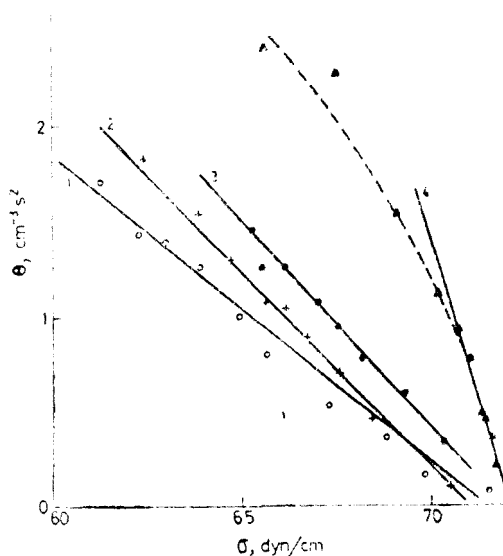


Fig. 5. Variația parametrului θ cu tensiunea superficială a soluției. 1-Emkanyl, 2-Plotanol-F, 3-Dowfroth-250 și 4-Dowfroth-200.

Calitativ, aceste considerații sînt în acord cu datele din figura 5. Totuși, pantele dreptelor corespunzătoare diferiților spumași sînt sensibil inegale, ceea ce denotă că intervin și alți factori care influențează capacitatea de spumare.

(Intrat în redacție la 16 septembrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. J. J. Bickerman, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 634 (1938).
2. J. J. Bickerman, *Surface Chemistry*, Academic Press, New York, 1958, p. 100–107.
3. J. T. Davies și E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York – London, 1963, p. 397.
4. J. T. Davies și E. K. Rideal, ref. 3, p. 398–413.
5. K. Kirschke, *Materialprüf.* **1**, 235 (1959).
6. D. Exerowa și A. Scheludko, *Proc. 4-th Int. Congr. Surface Active Subst.*, **2**, 1097 (1967).
7. S. Ross, *Chem. Eng. Progr.* **63**, 41 (1967).
8. Sh. Noguchi, *Kagaku to Seibutsu*, **10**, 199 (1972).
9. V. N. Prigorodov, *Kolloid. Zhur.* **33**, 459 (1971).
10. STAS 5774/58.

FOAMING CAPABILITY OF SOME FOAMING AGENTS USED IN THE FLOTATION OF NON-FERROUS ORES

(Summary)

Dynamic foaming capability measurements are reported for aqueous solutions of Emkanyl, Flotanol-F, Dowfroth-250 and Dowfroth-200, respectively which are frequently used in the flotation of non-ferrous ores. The variation of the foaming capability with the flow rate of the gas passed through the solution is discussed in terms of the equations given by Bickerman and Prigorodov, respectively. At low concentrations the order of the foaming capability is: Dowfroth-200 < Dowfroth-250 < Flotanol-F < Emkanyl. The correlation of the foaming capability of the solutions with their surface tension shows a linear dependence in the range of lower concentrations.

STUDIUL FIZICO-CHIMIC ASUPRA UNOR ARGILE COLOIDALE MONTMORILLONITICE. BENTONITA DE LA SÂNDULEȘTI-TURDA

L. LITERAT și VIORICA CUCIUREANU

Comportarea favorabilă ca suporturi catalitice în procese cu transfer de protoni [1] și red-ox [2] a unor argile montmorillonitice ne-a condus la cercetarea mai amănunțită a acestora, în special în privința compoziției chimice și mineralogice, a comportării termice și a proprietăților de suprafață.

Studiul s-a efectuat pe bentonita de Sândulești, ca atare, fără a recurge la o separare pe tracțiuni sau activare. Analiza termică (TG, DTG și DTA) s-a făcut cu un derivatograf tip Paulik-Paulik-Erdelyi, la o viteză de ridicare a temperaturii de 10 °C pe minut (fig. 1). Datele analizei chimice (tabel 1) și termice au fost completate cu un studiu rocngenostuctural (tabelul 2) efectuat la un difractometru de fluorescență cu raze X de tip Tur M61 și înregistrator V A - G - 14 [1] dilatometric-termic (fig. 2). În sfârșit, proprietățile sorbante, suprafața specifică și distribuția porilor (fig. 3 și 4) au fost evaluate din determinări de cinetica sorbției vaporilor de benzen [3].

Discuția rezultatelor experimentale. Analiza chimică indică, fără a putea absolutiza, că bentonita conține proporții însemnate de montmorillonit [4].

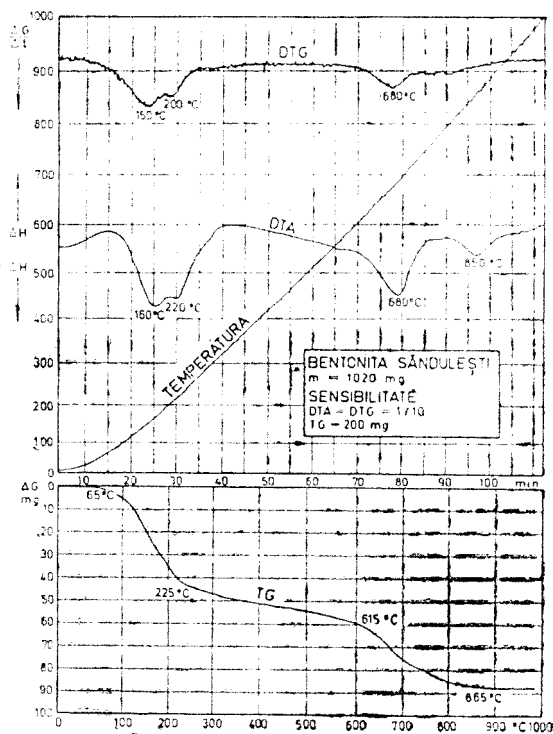
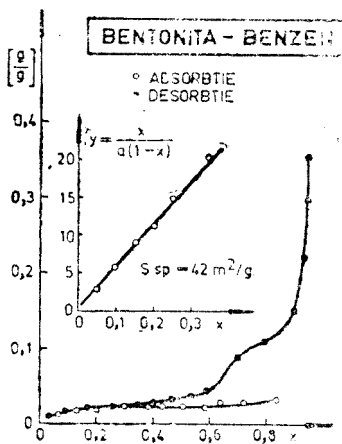


Fig. 1. Curbe TG, DTG și DTA pentru bentonita de Sândulești.

Fig. 2. Izoterme de adsorbție (○) și desorbție (●) ale benzenui (25°C) pe bentonită. În chenar linearaizarea BET a ramurei de adsorbție.



Tabel 1

Compoziția chimică a bentonitei de Sândulești

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Alcaline	P.C.
12,77	67,88	1,18	0,17	2,66	2,25	3,43	8,65

Tabel 2

Reflexe roentgen pe bentonita de Sândulești

Anticatod Cu $\lambda_{Cu\alpha}$ 1,5405Å

Nr. linii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Intensit.	55	34	68	27	100	27	13	27	19	20	20
d, Å	4,419	4,239	4,036	3,46	3,337	3,20	2,882	2,566	2,513	2,481	2,450

Raportul molar $Al_2O_3 : SiO_2$ de 1 : 4,9 este puțin superior compoziției montmorilonitului (1 : 4) și atrage atenția asupra unui ușor excedent de cuarț liber [4]. Ideea e întărită de înregistrările DTA pe care se disting (fig. 1) cu multă pregnanță trei efecte termice caracteristice ca alură și temperatură montmorillonitului de tip Cheto [5].

Efectul îngemănat endoterm la 160 și 220°C indică saturarea plachetelor montmorillonitice cu cationi bivalenți [5]. Faptul este confirmat de analiza chimică, Mg^{2+} și Ca^{2+} fiind în raporturi oxidice aproximativ egale de 2,25 respectiv 2,66% și împreună 4,91%, depășind proporția alcalinelor (3,43%). Aceasta explică în parte capacitatea de gonflare redusă și refractaritatea pronunțată.

Între 65 și 225°C se pierde 4% din masa probelor, pierdere datorată apei absorbite în structura lamelară a bentonitei [6]. Viteza pierderii de greutate atinge

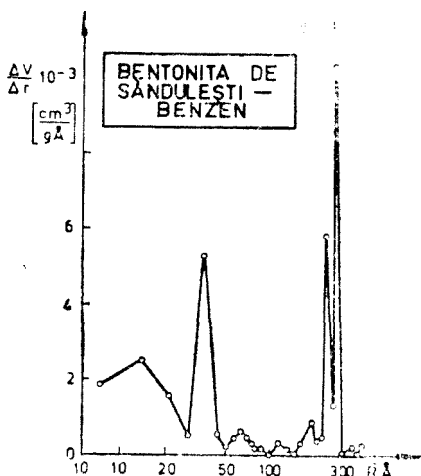


Fig. 3. Distribuția porilor în bentonita de Sândulești evaluată din izoterma de desorbție a benzenului.

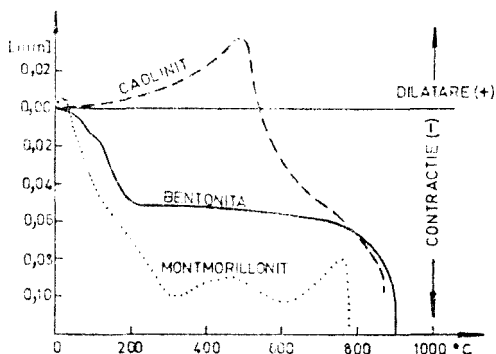


Fig. 4. Curba dilatometrică pentru bentonita de Sândulești.

valori maxime (DTG) la 150 și 200°C și pare a indica diferențieri în privința forțelor de retenție a apei în pori și la suprafața solidului.

Până la 615°C curba TG este mult mai liniștită, după care are loc o pierdere masivă de greutate până la 800°C. Variația de masă se datorește deshidratării grupelor oxidrilice de suprafață. Atribuim acest efect faptului că în intervalul 615–865°C pierderea de masă de 4,64% se apropie de apa teoretic conținută sub formă de oxidrili (5,0%) în compoziția montmorillonitului uscat $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ [7].

Curbele DTA prin minimele 680 și 860°C caracteristice montmorillonitelor [4, 6] confirmă cele de mai sus. Maximul exoterm la 1000°C, caracteristic în exclusivitate montmorillonitului de tip Cheto [4] precizează prezența acestui component în bentonita de Săndulești.

Acest ultim efect termic se poate atribui fie unei reorganizări structurale [5], fie unui început de interacțiune chimică a componentilor [7]. Condiții pentru posibilă reacție chimică arată și evoluția curbelor de dilatometrie (fig. 2) care la 900°C cad vertiginos datorită topirii. În sfârșit, raportul $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 1,9 aliat la limita superioară (2,0) de caracterizare a montmorillonitelor cu conținut de Mg^{2+} și Fe^{3+} substituiți izomorf în structura octaedrică a rețelei [4] pledează de asemenea pentru ultima variantă și confirmă domeniile de temperatură relativ ridicată pentru îndepărtarea apei prin dehidroxilare.

Referitor la constituenții mineralogici, datele roentgenostrucurale (tabel 1) indică alături de montmorillonit ($d = 4,419; 2,882; 2,513 \text{ \AA}$) prezența cuarțului (4,036; 3,337; 2,450 Å) a caolinitului (4,419; 2,566; 2,481 Å), a feldspatului sodic (4,036; 3,20 Å) și haloisitului (3,337; 2,566 Å). În oarecare măsură prezența montmorillonitului și a caolinitului [8] se regăsește în curba dilatometrică în care efectele de dilatare, respectiv de contracție a componentilor, se mediază în curba integrală a bentonitei (fig. 2).

Sub aspectul proprietăților sorbante, bentonita e caracterizată de izotermele din fig. 3 și curbele de distribuție a porilor (fig. 4). Ambele ramuri de sorbție ale benzenului merg suprapus până la $x = 0,4$, după care se deschide un histeresis larg de tip B. Izoterma de adsorbție are alură de tip II iar cea de desorbție de tip IV [9]. Ultima arată la $x = 0,65$ o desorbție capilară intensă, fapt ce subliniază prezența porilor cu raze 45–50 Å.

Linearizarea BET și calculul suprafeței specifice duc la valoarea de 42 m²/g.

Repartiția porilor (fig. 3) arată prezența distinctă a două domenii de porozitate. Micropori sub 20 Å și între 40–50 Å, precum și pori intermediari cu raze 160–200 Å.

Această distribuție explică comportarea favorabilă a bentonitei în privința transportului de masă, fapt care alături de stabilitatea termică o fac aptă ca suport catalitic. Porii mici oferă suprafață activă extinsă proceselor de interfață, iar porii largi facilitează vehicularea reactanților și a produșilor de reacție.

Concluzii. Bentonita de Săndulești este un material cu bune proprietăți de suport catalitic sau pământ decolorant, are structură poroasă polidispersă și o componență mineralogică în care predomină montmorillonitul, cuarțul liber, caolinitul și feldspații. Comportarea termică și proprietățile sorbante sînt calități de interes aplicativ major.

(Intrat în redacție la 26 septembrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Literat, *Bul. Șt. Inst. Politehnic Cluj*, **11**, 117 (1968).
2. L. Literat, *Comunicări Inst. Politehnic Cluj*, 1969, p. 75.
3. G. Niac, H. Gunesch, Gh. Weiss și L. Literat, *Rev. Chim. (București)*, Nr. 4, 198 (1964).
4. D. N. Todor, *Analiza termică a mineralilor*, Ed. tehnică, București, 1972, p. 242.
5. R. E. Grimm, *Applied Clay Mineralogy*, Ed. McGraw-Hill, London, 1962, p. 315.
6. G. Liptay, *Atlas of Thermoanalytical Curves*, vol. 1, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971, p. 38.
7. J. Lucas et N. Trauth, *Bull. Serv. Cart. Géologique l'Alsace-Lorraine*, **18**, 4 (1945).
8. E. Stoicovici, N. Ciontea, M. Cristian, G. Cristian și R. Weingartner, *Studii și Cercetări Chimie, Acad. R.P.R. Filiala Cluj*, **5**, 303 (1969).
9. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London - New-York, 1967, p. 83.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE SUR QUELQUES ARGILES COLLOÏDALES MONTMORILLONITIQUES. LA BENTONITE DE SÂNDULEȘTI-TURDA

(Résumé)

On a étudié la bentonite de Sândulești sous l'aspect de la composition chimique, minéralogique et du comportement thermique. Les déterminations convergent à préciser l'existence du montmorillonite du type Cheto à côté du quartz et du kaolinite. Sous l'aspect de la texture, la bentonite est un solide à structure poreuse polydispersée (40 - 50 Å et 160 - 200 Å) et à surface spécifique appréciable (42 m²/g).

PROCEDEU DE CALCUL ȘI REPREZENTARE PROGRAMATĂ A DISTRIBUȚIEI VOLUMULUI PORILOR ÎN SOLIDELE POROASE ȘI PULVERULENTE

L. LITERAT și O. NEGRU

Programului de calcul al suprafeței specifice și distribuției volumului porilor în solidele poroase și pulverulente [1,2] îi extindem eficiența adăugându-i un subprogram care realizează imprimarea graficului funcției de distribuție.

Elemente de calcul și programare. Funcția de distribuție $\Delta V/\Delta R = f(R)$, particularizată după Barrett, Joiner și Halenda [3]

$$\Delta V = R[\Delta V(r) - S(r) \Delta t + 2\pi l(r) \bar{l} \Delta t], \quad (1)$$

în care

$$R = \left[\frac{\bar{r}}{\bar{r} - (\bar{r} - l^2)} \right]^2, \quad (2)$$

iar \bar{r} , \bar{l} , $\Delta V(r)$, $S(r)$ și $l(r)$ au respectiv semnificația de rază și grosime medie, volum, suprafață și lungime a porilor, permite imprimarea grafică ca o curbă oarecare $Y = f(X)$.

Astfel, subprogramului GRAFIC (fig. 1) i se transmit:

- valorile absciselor în tabloul X, reprezentând raza medie a porilor pentru care se calculează distribuția;
- valorile ordonatei Y cu semnificația $\Delta V/\Delta R$;
- numărul acestor valori N;
- numărul de puncte de pe grafic NRI.

Înainte de imprimare este necesar calculul și imprimarea valorii maxime a ordonatei, stabilirea pasului de imprimare în funcție de valorile extreme ale absciselor și a numărului de puncte solicitate pe grafic. După precizarea caracterelor cu care se vor imprima graficele, a scării ordonatei, ținând seama de valoarea lor maximă, se trece efectiv la procesul de imprimare. Prin epuizarea etapei de imprimare se revine la programul apelant, putând relua astfel procesul de prelucrare dorit. Trasarea graficului se încheie cu unirea (manual) punctelor de pe imprimantă.

În felul acesta curba de distribuție redă direct caracteristica porozității pentru diverse valori ale razei porilor.

După programul alcătuit (fig. 1) sînt prezentate curbele $\Delta V/\Delta R = f(R)$ pentru câteva solide cu structură, compoziție și textură diferită (fig. 2, 3, 4, 5, 6).

Calculul, prin etapele succesive corespunzătoare razelor medii înregistrate pe abscisă, a fost aplicat ramurilor de desorbție (fig. 4 și 5), de adsorbție (fig. 2 și 6) sau concomitent întregii izoterme de adsorbție-desorbție (fig. 5 și 6) ale aceluiași adsorbat (azot la -195°C). Figura 2 redă funcția de distribuție pentru un eșantion de bentonită evaluată din izoterma de desorbție a benzenului [4].

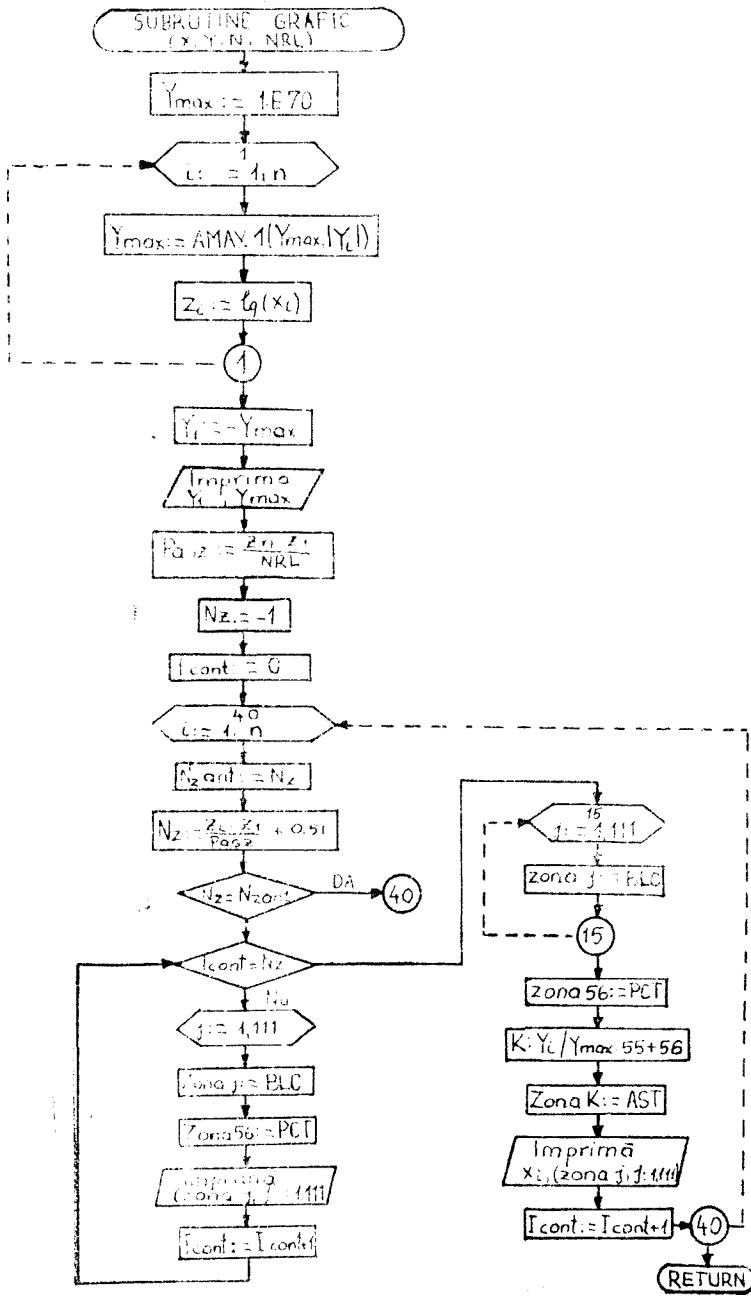


Fig. 1. Schema logică a programului GRAFIC

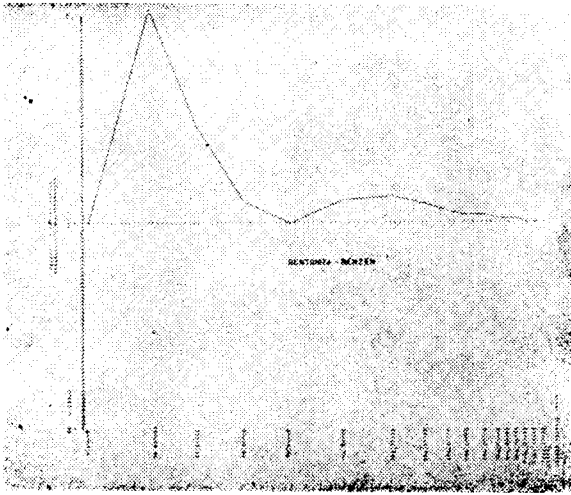


Fig. 3. Funcția de distribuție a porilor pentru bentonită.

În sfârșit, pentru a verifica posibilitățile și acuratețea procedurii, dacă nu există vreo condiție restrictivă anume, în fig. 5 și 6 sînt prezentate rezultatele calculului urmat pentru ambele ramuri ale izotermei azotului pe un cationit forma H^+ [5].

Înregistrările pe imprimantă, după cîte se poate observa, caracterizează și surprind detalii texturale semnificative pentru diverse solide ca bentonită (fig. 3), copolimeri (fig. 4) și diferite forme ionice de cationiți (fig. 2, 5, 6).

Concluzii. Subprogramul alcătuit permite prelucrarea completă a datelor de sorbție pentru caracterizarea solidelor poroase și pulverulente, explicitînd

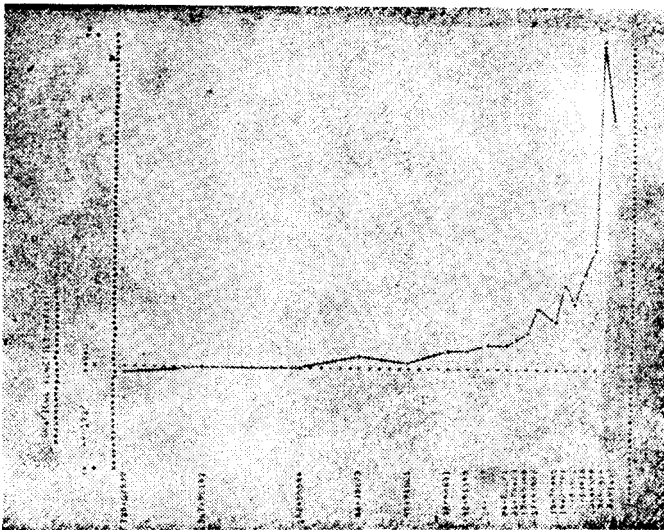


Fig. 4. Distribuția porilor pentru Viopor.

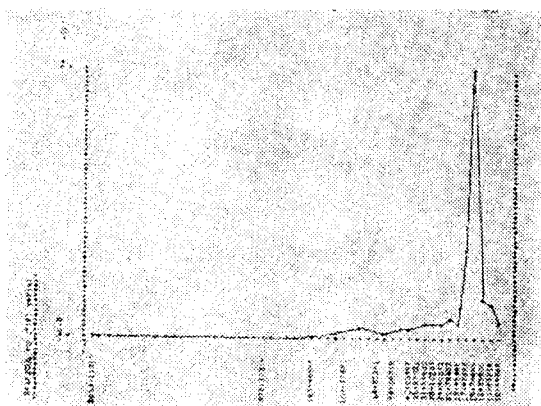


Fig. 5. Funcția de distribuție a porilor pentru cationit H^+ , calculată din izoterma de desorbție.

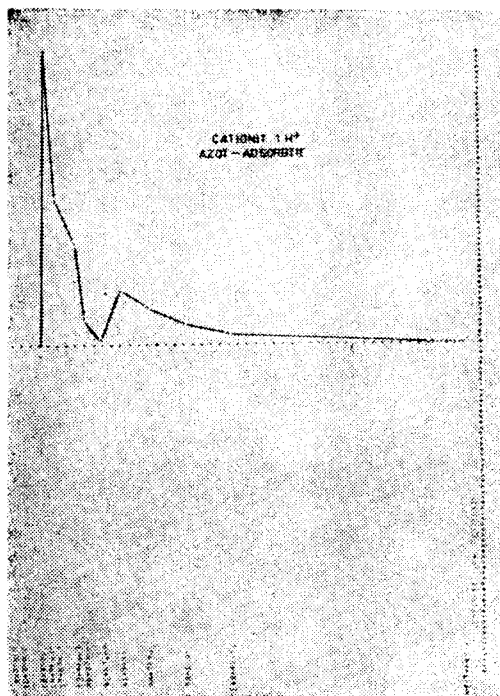


Fig. 6. Funcția de distribuție a porilor pentru cationit H^+ , calculată din ramura de adsorbție.

detaaliile de textură prin reprezentare grafică automată. Programul în ansamblu asigură, fără vreo altă intervenție, calculul și reprezentarea tuturor caracteristicilor texturale ale oricărui solid.

(Intros în redacție la 26 septembrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Literat și O. Negru, *Conferința Națională de Metalurgia Pulberilor*, Comunicări, vol. I, 1975, p. 45.
2. L. Literat și O. Negru, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem.*, **23** (1), 61 (1978).
3. E. P. Barrett, L. G. Joiner, P. H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
4. L. Literat, *Conferința Națională de Metalurgia Pulberilor*, comunicări vol. I, 1975 p. 51.
5. L. Literat și I. Gros, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **22** (1), 3 (1977).

MÉTHODE PROGRAMMÉE DE CALCUL ET REPRÉSENTATION DU VOLUME DES PORES DANS LES SOLIDES POREUX ET PULVÉRULENTS

(R é s u m é)

On présente un programme pour l'enregistrement des fonctions $\Delta V/\Delta r = f(r)$ et on fait des applications pour quelques cas concrets

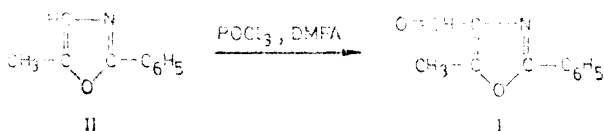
FORMAREA ȘI COMPORTAREA OXAZOLIDONELOR-(4) (XIII)*

Obținerea și studiul unor derivați substituiți ai 2-fenil-5-metil-4-formiloxazolului

CLARA MAKKAY și ILDIKÓ LITERÁTI-KIRÁLY

Oxazol-4-aldehidele 2 și 5 monosubstituie, respectiv 2,5-disubstituie se obțin prin reducerea nitrililor [2] sau clorurilor acide [3] corespunzătoare. Cornforth și colab. [2, 3] au hidrogenat la presiune ridicată în prezența catalizatorului de paladiu fin divizat pe sulfat de bariu clorura acidului 2-fenil-5-metiloxazol-4-carboxilic, obținând astfel 2-fenil-5-metil-4-formiloxazolul (I) sub formă de cristale albe cu p.t. 90–91°.

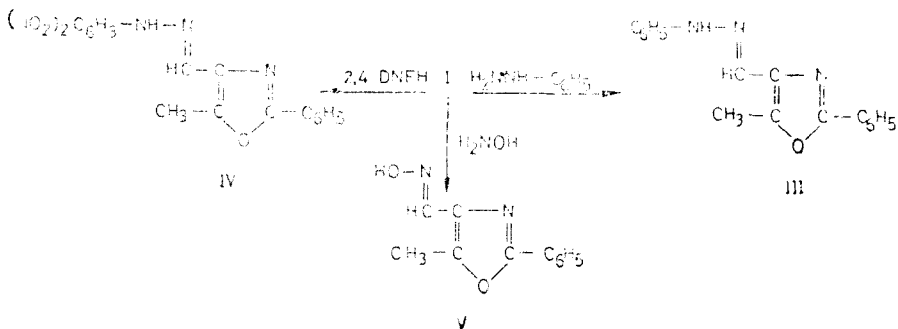
În lucrarea de față noi am reușit să preparăm aldehida (I) pe cale directă, aplicând metoda de formilare după Vilsmeier [4] pe 2-fenil-5-metiloxazol (II) [5]. S-a lucrat cu POCl₃ în DMFA în condițiile redată detaliat în partea experimentală.



Produsul obținut de noi are p.t. 96° și identitatea lui cu substanța descrisă în literatură este confirmată de analiza elementară, proba amestecului și spectrul IR.

Menționăm că sinteza aceasta constituie prima aplicație a reacției Vilsmeier în seria oxazolului. Comportarea oxazolului (II) față de reactivul Vilsmeier, electrophil relativ slab, scoate în evidență densitatea mare de electroni din poziția 4 [6].

Aldehida (I) formează fenilhidrazona (III) cu p.t. 156°, 2,4-dinitro-fenilhidrazona (IV) cu p.t. 245° și oxima (V) cu p.t. 115°.



* Nota XII vezi [1].

$C_{17}H_{15}N_5O$ (277,31) Calculat N 15,15; Găsit N 14,92.

Benzi caracteristice la spectrul IR: $\nu_{C=N} = 1\,548$ și $1\,510\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O-C} = 1\,020\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1\,442$ și $1\,355\text{ cm}^{-1}$.

2-Fenil-5-metil-4-feniloxazol-2,4-dinitro-fenilhidrazona (IV): 0,25 g (I) se refluxează pe baie de apă timp de 20 minute cu 0,3 g 2,4-dinitro-fenilhidrazină dizolvată în 10 ml etanol și 1 ml HCl conc. După răcire se filtrează, obținind 0,3 g cristale roz cu p.t. 245° (dioxan).

$C_{17}H_{13}N_5O_5$ (367,31) Calculat N 19,07; Găsit N 18,98.

Benzi caracteristice la spectrul IR: $\nu_{C=N} = 1\,012$ și $1\,572\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NO_2} = 1\,500$ și $1\,330\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1\,448$ și $1\,350\text{ cm}^{-1}$.

2-Fenil-5-metil-4-feniloxazol-oxima (V): Se fierbe timp de 2 ore o soluție formată din 0,5 g (I), 0,37 g clorhidrat de hidroxilamină dizolvată în 1 ml apă, 6,2 ml soluție de KOH 50% și 25 ml etanol. După răcire se diluează cu 5 ml apă, se filtrează, obținind 0,5 g cristale albe cu p.t. 115° (etanol).

$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202,20) Calculat N 13,87; Găsit N 14,18

Benzi caracteristice la spectrul IR: $\nu_{C=N} = 1\,618$ și $1\,550\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{N-O} = 895\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1\,450$ și $1\,355\text{ cm}^{-1}$.

Esterul etilic al acidului 1-cian-2-(2-fenil-5-metiloxazol-4-il)-propionic (VI): Un amestec de 2 g (I), 5 ml cianacetat de etil, 0,64 ml piperidină și 0,6 ml piridină se încălzește pe baie de apă timp de 10 ore. După răcire se acidulează cu HCl 10%. Uleiul separat se extrage cu eter și se usucă pe sulfat de sodiu, apoi se distilă eterul in vid. Uleiul rămas după îndepărtarea eterului se tratează cu 25 ml NaOH 10% și i se adaugă alcool etilic pînă la dizolvarea completă. Se fierbe timp de o oră cu amalgam de sodiu format din 40 g mercur și 1 g sodiu metallic. Soluția caldă se separă de mercur prin decantare, se neutralizează cu HCl diluat 1:1 și se precipită cu apă. Cristalele albe obținute după filtrare se recristalizează din dioxan. P.t. 164° , randament 1 g.

$C_{16}H_{16}N_2O_3$ (284,32) Calculat N 9,85; Găsit N 9,47;

Benzi caracteristice la spectrul IR: $\nu_{CO} = 1\,731\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 3\,025$ și $2\,870\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CN} = 2\,680\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1\,480, 1\,450$ și $1\,352\text{ cm}^{-1}$.

3-(2-fenil-5-metiloxazol-4-il)-alanina (VIII): Se amestecă prin răcire puternică 1 g oxazol (VI) cu 1,5 ml hidrat de hidrazină 100%. Se lasă timp de o zi într-un vas închis, apoi se evaporă pe baie de apă excesul de hidrat de hidrazină. Reziduuil uleios se dizolvă în apă, se acidulează cu HCl conc. pînă la pH = 2, se diluează cu 50 ml eter și prin răcire se tratează cu 2 g $NaNO_2$ în porțiuni mici, menținind temperatura sub 0° . Soluția eterică intens roșie se separă de stratul apos, se usucă pe Na_2SO_4 anhidru. După evaporarea eterului in vid rămîne un produs uleios care se fierbe imediat cu 10 ml etanol absolut timp de o oră, apoi se evaporă alcoolul, iar reziduuil se tratează cu 25 ml HCl conc. cu care se fierbe 15 ore, pînă ce degajarea de CO_2 încetează. Apoi se răcește, se filtrează și se concentrează pe baie de apă pînă la sec. Reziduuil se usucă în exsicator peste KOH. După uscare se dizolvă în etanol absolut, se filtrează, se evaporă alcoolul, iar reziduuil se tratează cu apă, cînd se depun 0,1 g cristale albe cu p.t. 234° .

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ (246,30) Calculat N 11,38; Găsit N 11,14.

Benzi caracteristice la spectrul IR: $\nu_{C=O} = 1\,740 - 1\,735\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 3\,000$ și $1\,485\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NH_2^+} = 3\,100$ și $2\,700\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{COO^-} = 1\,628$ și $1\,480\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_2} = 1\,430, 1\,340 - 1\,330\text{ cm}^{-1}$.

(Intrat în redacția la 14 octombrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Makkay, L. Hidişan-Tăuţean și M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **20**, 643 (1975).
2. J. W. Cornforth, *The Chemistry of Penicillin*, XXI, 688-730, Edit. Princeton Univ. Press, New Jersey, 1949.
3. J. W. Cornforth și E. Cookson, J. Chem. Soc., **1963**, 1363.
4. R. J. Hosmane, și S. P. Hiremath, Journ. of Heterocycl. Chem., **11**, 29 (1947).
5. M. Levy, Ber. dtsh. chem. Ges., **21**, 2192 (1888).
6. A. E. Lutki i, A. V. Sepeli, O. P. Svoikh, H. P. Demcenko și G. P. Kiliani, Khim. Geterocicl. Soed., **1968**, 364.
7. A. Darapsky, J. prakt. Chem., **146**, 250 (1936).

FORMATION AND BEHAVIOUR OF OXAZOLIDONES-(4) (XIII)

Obtaining and study of some substituted 2-phenyl-oxazole derivatives

(S u m m a r y)

By Vilsmeier's formylation of 2-phenyl-5-methyl-oxazole, 2-phenyl-5-methyl-oxazole-4-aldehyde (I) m.p. 96° was formed, identical with the reduction product of the chloride of 2-phenyl-5-methyl-oxazole-4-carboxylic acid [2,3]. Aldehyde (I) forms phenyl-hydrazone (III), as yellow pale crystals with m.p. 156°; 2,4-dinitro-phenyl-hydrazone (IV) as pink crystals with m.p. 245°, and oxime (V) as white crystals, m.p. 115°.

By condensation of compound (I) with cyano-acetic ester in the presence of a mixture of pyridine-piperidine, followed with by a reduction natrium-amalgam, ethyl ester of 1-cyano-2-(2-phenyl-5-methyl-oxazol-4-il)-propionic acid (VI) was obtained, as white crystals, which melted at 164°. By treating this with hydrazine hydrate and NaNO₂, azide (VII) is obtained, which is transformed in 1-amino-2-(2-phenyl-5-methyl-oxazol-4-il)-propionic acid, namely 3-(2-phenyl-5-methyl-oxazol-4-il)-alanine (VIII), as white crystals with m.p. 234°, by heating (VII) in an alcoholic solution and then in concentrated HCl.

Structure of obtained products was identified by means of elementary analyses and IR spectra.

ELECTROOXIDAREA FORMIATULUI DE SODIU

EUGENIA SCHMIDT și LUCIA GURZĂU

Lucrarea urmărește electrooxidarea formiatului de sodiu pe electrozi poroși de nichel cu adaos de metale platinice, în mediu alcalin.

Comportarea anodică a formiatului de sodiu a fost studiată de diverși autori pe metale diferite [1—6].

Condiții de lucru. S-au folosit electrozi poroși de nichel sinterizați la 780°C, în curent de hidrogen. Activarea electrozilor s-a făcut cu metale platinice după un procedeu descris în literatură [7]. Suprafața activă a electrozilor a fost de aproximativ 50 cm² iar porozitatea de 50%. Ca electrolit s-a folosit o soluție apoasă de KOH 6M care conținea formiatul de sodiu 2M. Măsurătorile s-au efectuat într-o celulă termostată, urmărind modificarea polarizării electrodului într-un circuit de electroliză [8].

Rezultate experimentale. Discuții. S-a urmărit influența compoziției catalizatorului și a temperaturii asupra formei și poziției curbelor de polarizare. În tabelul 1 figurează valorile potențialelor staționare φ_0 la patru tipuri de electrozi, la trei temperaturi (25,35 și 45°C).

Tabel 1

Variația potențialului staționar φ_0 (mV) în funcție de compoziția catalizatorului și temperatură

t°C	Pd (mg/cm ²)		Pd—Pt (mg/cm ²)	
	3	5	3	5
25	-802	-812	-836	876
35	-806	-828	-842	881
45	-828	-842	856	887

Se constată o variație mică a potențialului staționar cu temperatura, dar compoziția și cantitatea de catalizor influențează apreciabil aceste valori. Ele cresc cu cantitatea de catalizor conținută în electrod.

În figurile 1—4 sint redade curbele de polarizare pentru for-

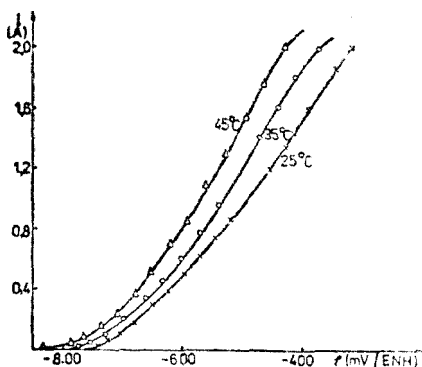


Fig. 1. Curbe de polarizare în soluții de formiat 2 M și KOH 6 M pentru electrodul de Ni activat cu Pd 3 mg/cm².

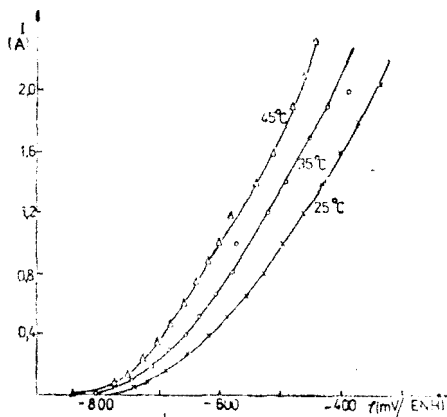


Fig. 2. Curbe de polarizare pentru electrodul de Ni cu Pd 5 mg/cm² în formiat 2 M și KOH 6 M.

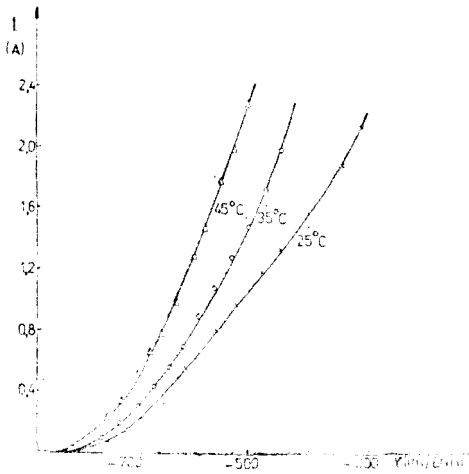


Fig. 3. Curbe de polarizare pentru un electrod de Ni cu Pd-Pt 3 mg/cm², în soluții de formiat 2 M și KOH 6 M.

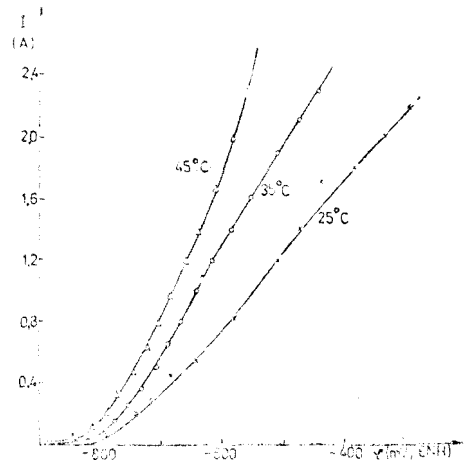


Fig. 4. Curbe de polarizare pentru un electrod de Ni cu Pd-Pt 5 mg/cm² în soluții de formiat 2 M și KOH 6 M.

miat 2M în KOH 6M, pentru electrodul poros de nichel activat cu paladiu 3 mg/cm² și 5 mg/cm², respectiv Pd-Pt 3 mg/cm² și 5 mg/cm² (paladiu 75%, platină 25%).

Se constată performanțe superioare la electrodul activat cu 5 mg Pd-Pt/cm² la temperatura de 45°C.

Variația cu temperatura a curbelor de polarizare a servit la exprimarea entalpiilor de activare aparente ΔH_{ap}^{\ddagger} a procesului global de oxidare.

Tabelul 2 conține valorile ΔH_{ap}^{\ddagger} la patru polarizări ale electrodului de nichel activat cu Pt-Pd (3 și 5 mg/cm²). Activitatea electrodului cu 5 mg/cm² de metal prețios este cea mai bună având cele mai scăzute entalpii de activare.

Concluzii. Din cercetările întreprinse asupra oxidării anodice a formiatului de sodiu pe electrozi poroși de nichel activați cu paladiu și paladiu-platină (75% -25%) în electrolit alcalin rezultă că:

— Paladiul este un catalizor corespunzător, însă activitatea lui scade în timp. Acest neajuns s-a înlăturat prin folosirea unui amestec de paladiu-platină unde platina are rolul de stabilizator.

— S-a constatat de asemenea o creștere a activității catalitice cu cantitatea de catalizor depusă pe electrod. Deși cantitatea de electrocatalizor depusă este mică, performanțele electrodului sînt bune.

Electrozii de combustibil astfel elaborați vor servi la construirea unei pile de combustie formiat-aer.

Tabel 2
Variația entalpiei de activare aparente ΔH_{po}^{\ddagger}
(kcal/mol) la diverse polarizări

	3	5
700	9,14	8,78
650	8,27	7,73
600	7,76	6,70
550	6,85	4,34

(Entrat în redacție la 13 octombrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Binder, A. Köhling și G. Sanstede, *Adv. Energy Conv.*, **6**, 135 (1966).
2. T. Takamura și F. Michimaru, *Electrochim. Acta*, **14**, 111 (1969).
3. R. A. Munson, *J. Electrochim. Soc.*, **111**, 372 (1964).
4. D. I. Sawyer și E. Seo, *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 23 (1963).
5. C. H. Haman și P. Schmöde, *Power Sources Symp. Proc.*, **26**, 175 (1974).
6. R. R. Adzic, D. N. Simic, A. R. Despic și D. M. Drazic, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **65** (2), 587 (1975).
7. L. F. Schulmeister și R. C. Nickols Jr., U.S.A. Pat. 3,787,244, Ian. 22 (1974).
8. L. Oniciu, A. Soó, E. Schmidt și L. Liebermann, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14** (2), 41 (1969).

THE ELECTROOXIDATION OF SODIUM FORMIATE

(Summary)

The electrooxidation of sodium formiate on porous nickel electrodes, catalized by Pd and Pd-Pt has been studied in alkaline media.

The effect of the catalyst concentration and temperature upon the polarisation curves have been observed, and the activation enthalpies of the overall oxidation process were calculated.

The nickel electrodes activated both with Pd and Pt showed the best results.

These electrodes are used as semicell in the formiate-air fuel cells.

NEUE CYANO- UND CYANATO-KOMPLEXE DES KOBALTS(III) MIT DIMETHYLGLYOXIM

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, MARGIT BALÁZS und ILDIKÓ BEDŐ

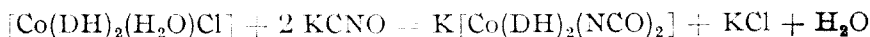
Die Pseudohalogene: CN^- , CNO^- , CNS^- , CNSe^- , NO_2^- und N_3^- bilden leicht gemischte klassische Komplexverbindungen und Chelate mit Co(III) . Als neutrale Liganden sind H_2O , NH_3 , Äthylendiamin, Propylendiamin, makrocyclische Polyamine, Dioxime, usw. in diesen Substanzen vorhanden. Von diesen einwertigen Anionen zeigt das Cyan-Ion den erheblichsten Trans-effekt und ersetzt leicht die Halogene, die anderen Pseudohalogene und die ein- und zwei-zählige neutralen Liganden, wie z.B. H_2O , NH_3 , Amine, Phosphine, Arsine und Stibine. Das Cyanat-Ion ist auch für einige Ligandenaustauschreaktionen geeignet.

Homogene Cyano-komplexe des Kobalts sind die Derivate der Hexacyanocobaltat-säure: $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [1]. Das blaue $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ Ion hat eine analytische Bedeutung. Einkernige Cyano- und Cyanato-komplexe wurden von den Monoacido-pentamin- bzw. in den Diacido-tetramin-Reihen erhalten ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CN})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCO})]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{CN})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCO})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})]^{2+}$, usw.). Es wurden auch mehrkernige Komplexe mit Cyano, bzw. Cyanato-brücken beschrieben ([2–3]. Cyanato-komplexe des Typs $\text{Co}(\text{Amin})_2(\text{NCO})_2$ wurden von Ripan [4] erhalten.

Die beiden obenerwähnten Pseudohalogene treten leicht auch in verschiedene Dimethylglyoximinchelate des Kobalts ein. So wurden $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]^-$ [5], $[\text{Co}(\text{Niox. H})_2(\text{CN})_2]^-$ [6], $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{CN})]^-$ [7], $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})(\text{NCO})]^-$ [8], $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})\text{Cl}]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})\text{J}]^-$ [9] identifiziert und charakterisiert.

In vorliegender Arbeit berichten wir über neue Substitutionsreaktionen der Dimethylglyoximinchelate vom Typ $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XY}]$ mit KCN und KCNO .

Wir haben beobachtet, daß die Substitutionsreaktion zwischen $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ und KCNO zur Bildung eines Cyanato-aquo-nichtelektrolytes: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCO})]$ (Molarverhältnis: 1:1) führt. Mit einem Überschuß von KCNO entsteht immer das Kaliumsalz der Dicyanato-säure:



Die Zusammensetzung dieses Komplexanions wurde mit einer Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen bestätigt.

Die Wechselwirkung von KCNO mit dem $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ Nichtelektrolyt führt zur Bildung von $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$ — Die Nitro-Gruppe kann durch die Cyanato-Gruppe nicht ausgetauscht werden [10]. Die Isolierung von 6 neuen Komplexsalze von Typ Kation. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$ unterstützt die obene Beobachtung.

Einige Anationsreaktionen des Cyanato-aquo-komplexes mit KCl , KBr , KJ , KCN und NaN_3 führen wahrscheinlich zur Bildung von $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})\text{X}]^-$

— Komplexen. Diese leichtlöslichen Derivate konnten aber mit verschiedenen polaren organischen Lösungsmitteln, bzw. mit einwertigen Übergangsmetallionen (Tl^+ , Ag^+ , Cu^+) und Komplexkationen ($[Co(en)_2X_2]^+$, $[Co(DH)_2(Amin)_2]^+$) nicht ausgeschieden werden,

Tabelle 1

Neue Derivate des $Co(DH)_2(NCO)_2^{2-}$ Komplexes

No.	Formel	Mol. Gew. Ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	$trans-[Co(en)_2Cl_2] \cdot R$	623,03	Gelbbraune, unregelmässige Prismen	Co 18,92 Cl 11,38	19,20 11,17
2	$trans-[Co(en)_2Br_2] \cdot R$	711,95	Gelbbraune Prismen	Co 16,56 Br 22,44	16,40 22,60
3	$[Co(DH)_2(m\text{-Xylidin})_2] \cdot R$	904,6	Braune Prismen	Co 13,03 N 18,57	12,90 18,40
4	$[Co(DH)_2(\text{Thioharnstoff})_2] \cdot R \cdot 2 H_2O$	850,6	Braune unregelmäss. Kristallen	Co 13,85 H ₂ O 4,23	13,66 4,70
5	$[Co(DH)_2(p\text{-Äthylanilin})_2] \cdot R$	904,6	Braune Dendryte	Co 13,03 N 18,57	13,30 18,66
6	$[Co(DH)_2(\text{Anilin})_2] \cdot R$	848,5	Gelbbraune Platten	Co 13,89 N 19,81	13,50 19,67
7	$[Cr(en)_2(NCS)_2] \cdot R \cdot H_2O$	679,4	Dunkelgelbe, dünne Platten	Co + Cr 16,33 S 9,43 H ₂ O 2,66	16,10 9,25 2,90

"R" = $Co(DH)_2(NCO)_2^{2-}$; "DH" = $C_4H_8N_2O_2$

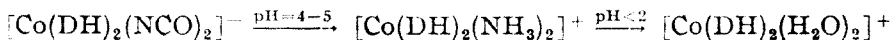
Tabelle 2

Neue Cyanato-nitro-Komplexe des Typs Kation. $Co(DH)_2(NCO)(NO_2)^+$

No.	Formel	Mol. ber.	Gew. Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	$[Co(DH)_2(NH_3)_2] \cdot A$	703,9	Braune Prismen	Co 16,74 NH ₃ 4,84	16,98 4,75
2	$[Co(DH)_2(\text{Anilin})_2] \cdot A$	864,1	Gelbbraune romb. Platten	Co 13,48 N 19,40	13,25 19,52
3	$[Co(DH)_2(\text{Thioharnstoff})_2] \cdot A$	822,1	Gelbbraune Platten	Co 14,33	14,25
4	$[Co(DH)_2(p\text{-Äthylanilin})_2] \cdot A$	912,3	Braune Dendryte	Co 12,92 N 18,42	12,68 18,33
5	$tr-[Co(en)_2Br_2] \cdot A$	717,9	Aggregate aus dünnen, gelben Platten	Co 16,41 Br 22,26	16,06 22,08
6	$tr-[Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot A$	659,1	Unregelmässige dünne hellgelbe Plättchen	Co 17,88 N 25,50	17,59 25,36

"en" = Äthylendiamin: $C_2H_4N_2$; "A" = $[Co(DH)_2(NCO)(NO_2)]^+$

Alle Cyanato-Komplexe zersetzen sich leicht beim Ansäuern der Lösung. In schwach sauren Lösungen entstehen ammoniakalische Derivate. Bei niedrigeren pH-Werten werden die NCO-Gruppen unter Kohlendioxidentwicklung durch Wassermolekülen ersetzt.



Die Reaktion der Dichloro-säure: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ mit einer stöchiometrischen KCN-Menge führt zur Bildung von $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{CN}]\text{Cl}$. Mit überschüssiger KCN-Lösung erhielten wir immer $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$. Wegen des starken Trans-effektes der Cyano-Gruppe wird das Chloratom durch verschiedene neutrale Liganden, wie H_2O , NH_3 und aromatische und heterocyclische Amine ($pK_b = 9-13$) ersetzt.

Infolge dieser Ligandenaustauschreaktion bilden sich Cyanoamino-nichtelektrolyte in Form schöner, charakteristischer kristalliner Substanzen.



(Molare elektrische Leitfähigkeit: $2-8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

11 neue Komplexe von diesem Typ sind in der Tabelle 3 charakterisiert.

Tabelle 3

Cyano-amino-Nichtelektrolyte des Typs: $\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Amin})$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]$	333,1	Gelbbraune Platten	Co 17,69 N 21,02	17,33 20,80
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	350,2	Gelbe Prismen	Co 16,83 NH ₃ 4,86 H ₂ O 5,14	16,45 4,60 5,00
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Anilin})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	444,3	Schimmernde, gelbe Prismen	Co 13,26 H ₂ O 8,10	12,98 8,60
4	$\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})(\text{CN}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	476,4	Aggregaten aus kleinen braunen Kristallen	Co 12,66 H ₂ O 3,77	12,70 4,10
5	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\beta\text{-Naphthylamin})$	458,3	Braune mikrokrist. Masse	Co 12,85 N 18,33	12,94 18,25
6	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(p\text{-Toluidin}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	458,2	Glänzende, schöne gelbe Platten	Co 12,86 H ₂ O 7,84	12,66 7,66
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(p\text{-Anisidin})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	475,3	Braune unregelmässige Kristalle	Co 12,40 H ₂ O 7,57	12,42 7,80
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Allylthioharnstoff})]$	431,35	Gelbbraune Prismen	Co 13,66	13,72
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(p\text{-Cl-Anilin})]$	442,7	Sternförmige Kristallaggregate	Co 13,31	13,26
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Pyridin})]$	394,2	Gelbe Prismen	Co 14,93 N 21,31	14,75 21,45
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\gamma\text{-Picolin})]$	408,3	Gelbbraune Nadeln	Co 14,44 N 20,58	14,60 20,46

Die UR-Spektren einiger Cyanato- und Cyano-Komplexen wurden im Spektrumbereiche $400-3500 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen (Siehe Abb. 1).

Für das koordinierte Dimethylglyoxim charakteristische $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ und $\nu_{\text{N}-\text{O}}$, $\nu_{\text{N}-\text{OH}}$ -Schwingungsfrequenzen liegen bei $1570-1580 \text{ cm}^{-1}$, $1090-1100 \text{ cm}^{-1}$, bzw. bei 1240 cm^{-1} (s.s.), wie im Falle anderer bis-dimethylglyoximino-Chelate des Kobalts (III) [10].

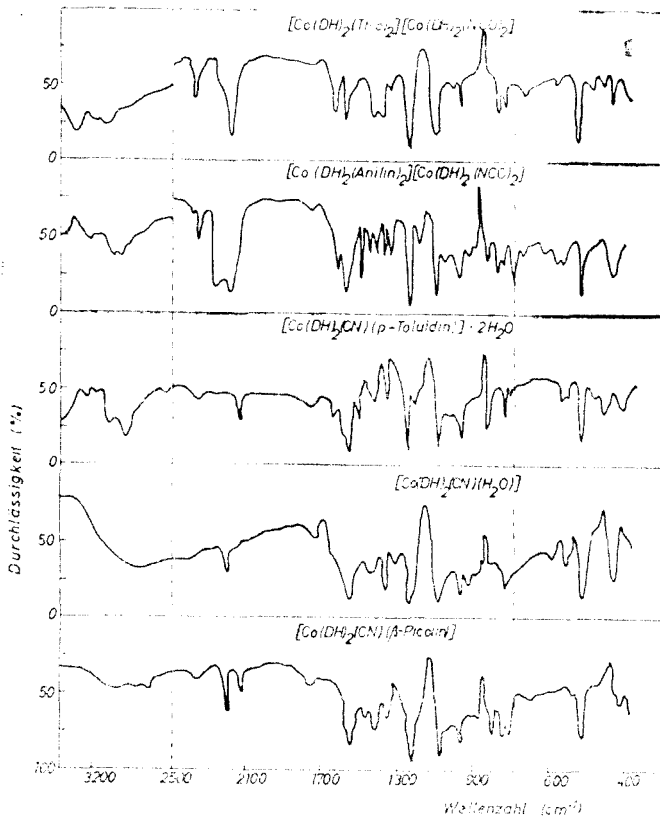
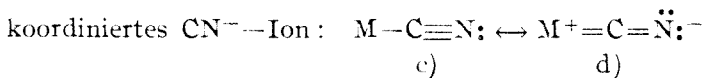
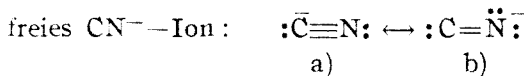


Abb. 1. Ultrarotspektren einiger Cyano- und Cyanato-komplexe des Kobalts (III).

In den Spektren der Cyano-komplexe erscheinen sehr starke, scharfe Banden bei $2120-2130\text{ cm}^{-1}$, die den $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der komplexgebundenen CN-Gruppe zuzuordnen sind. Diese Frequenzen erscheinen bei den freien, nicht koordinierten CN-Derivaten, wie z.B. im Falle des KCN bei 2080 cm^{-1} .

Die Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenzen der CN-Gruppe nach höheren Wellenzahlen bei Komplexbildung ist mit Hilfe der Resonanztheorie erklärbar.

Dem freien und den koordinierten CN-Gruppen wurden folgende Resonanzstrukturen zugeschrieben:



Die b) Struktur ist für das freie CN^- -Ion wahrscheinlich und die d) Struktur für die in Kobalt (III)-Komplexen gebundenen CN^- -Ionen [11–13]. Im Gegensatz zum CN^- -Ion erscheinen die charakteristischen Absorptionsbanden der anderen koordinierten Liganden, z.B. im Falle des NH_3 und der primären Amine die $\nu\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen — wegen der Schwächung der Bindungsstärke in der Nachbarschaft der Koordinationsbindung-im allgemeinen bei niedrigeren Wellenzahlen ($\nu\text{N}-\text{H}$: 3 500 \rightarrow 3 250 — 3 100 cm^{-1}) Die $\nu\text{Co}-\text{C}$ -Schwingungsfrequenzen sind bei 580–590 cm^{-1} erkennbar. Die $\nu\text{Co}-\text{N}$ -Frequenzen treten bei 500–510 cm^{-1} , wie in Falle anderer Kobalt (III)-amin-Derivate.

Tabelle 4

Charakteristische IR-Absorptionsbanden einiger Cyano- und Cyanato-Komplexe des Kobalts (III)

Schwingungsfrequenz (cm^{-1})	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$\nu\text{O}-\text{H}$ (H_2O)	3230 m	3400 — 2950 s		3540 s 3440 s			
$\nu\text{N}-\text{H}$	3190 m 3135 m		3260 m 3115 m 3055 m	3240 m 3200 m 3175 m	3430 — 3380 Schult 3300 m 3200 m 3130 m 2380 m	3240 — 3200 m 3100 m 3070 m	3330 3280 s 3180 m 3130 m
$\nu\text{O}-\text{H}$ (Oxim)	2375 m	?	2360 m	2360 m		2385 m	2380 m
$\nu\text{C}=\text{N}$ (CN , NCO)	2140 s	2220 s	2205 s 2135 s	2142 s	2195 ss 2155 m	2260 ss 2185 ss	2175 ss
$\delta\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$?	1800 — 1750 sch	1780 — 1730 sch	1810 — 1760 sch	1810 — 1740 sch	1780 — 1750 sch	1800 — 1730 sch
$\delta\text{H}_2\text{O}$	—	1660 m	—	1655 m	—	—	—
δNH_2	?	—	—	—	1650 s	1695 m	1620 s
$\nu\text{C}=\text{N}$ (Oxim)	1584 ss	1580 ss	1575 ss	1578 ss 1523 s	1575 ss	1575 ss	1565 s
δCH_2	1455 ss	1450 m	1455 m	1450 s	1450 s	1480 s 1440 s	1425 m
δNH_2	1375 s 1330 s	1385 s 1335 m	1380 s	1375 s	1380 s	1380 ss	1385 s
$\nu\text{N}-\text{OH}$	1250 ss	1245 ss	1255 ss	1255 ss	1250 ss	1250 ss	1240 ss
$\nu\text{N}-\text{O}\cdots$	1095 ss	1102 ss	1102 ss	1102 ss	1102 ss	1100 ss	1095 ss
$\nu\text{C}-\text{O}$	—	—	—	—	—	1350 ss	1335 s
$\nu\text{O}-\text{H}$	985 ss	985 ss	990 s	990 s	990 s 950 m	985 s	985 s
νNH_2	840 s	—	818 s	835 ss	860 Schult	820 m	830 Schult
δNCO	—	—	—	—	—	705 ss 605 sch	710 s 605 sch
$\nu\text{Co}-\text{C}$	595 m	595 m	550 sch	570 m	—	—	—
$\nu\text{Co}-\text{N}$	520 ss	515 ss	518 ss	515 ss	520 ss	515 ss	515 ss

I. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{NH}_3)]$; II. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]$; $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\gamma\text{-Picolin})]$ (III);
IV. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(p\text{-Toluidin})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; V. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Allylthio})]$;
VI. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]$; VII. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]$;
„ss“ sehr stark; „s“ stark, „m“ mittelstark, „sch“ schwach

In den Spektren der Cyanato-Komplexe treten sehr starke scharfe Banden bei 3200 cm^{-1} , die den $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ Valenzschwingungsfrequenzen zuzuordnen sind [14]. Die Lage dieser Bande bestätigt, daß das NCO^- — Ligand mit zwei Donoratomen durch das Stickstoffatom an Kobalt gebunden ist. Die anderen charakteristischen NCO^- Banden sind wegen Überlagerung der Banden des koordinierten Dioxims schwer zu identifizieren.

Experimenteller Teil. *Darstellung der $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]$ — Lösung.* 0,1 Mol $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ werden in 200 ml Wasser auf dem Wasserbade mit 0,25 Mol KCNO behandelt. Das Chloro-aquo-nichteletrolyt löst sich langsam auf wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Nach Filtrierung wird die Mutterlauge zu doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet. *$\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$ -Lösung* wird auf analoger Weise erhalten. *Kation.* $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]$ und *Kation.* $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$ — Salze 10 mMol $[\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2] \cdot \text{X}$, bzw. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ acetat in 60–80 ml Wasser, bzw. verd. Methanol (1:2) werden mit 10–12 mMol $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]$, bzw. $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCO})]$ in 20–25 Lösung behandelt. Nach 20–30 Min. Stehenlassen werden die ausgeschiedenen kristallinen Massen abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

$\text{H} \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{CN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. wurde aus 0,1 Mol $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ und 0,1 Mol KCN in 250 ml verd. Methanol erhalten [7].

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{Amin})]$ 10 mMol $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{CN})]$ in 60–80 ml Wasser werden mit 10–15 mMol Amin in 10–15 ml Methanol auf dem Wasserbade behandelt. Die Cyano-amino-nichteletrolyte kristallisieren aus des Lösung nach 15–20 Minuten Stehenlassen. Die Substanzen werden abfiltriert und wie oben, verarbeitet.

KCNO wurde aus Harnstoff und K_2CO_3 im Schmelzzustand erhalten. Die Reinheit des Produktes wurde nach der Kjeldahl'schen acidimetrischen Methode bestimmt. Die Proben wurden zuerst durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (10–15%) hydrolysiert.

(Eingegangen am 17. Oktober 1977)

L I T E R A T U R

1. W. Biltz, W. Eschweiler und A. Bodensick, *Z. anorg. Chem.*, **170**, 61 (1928).
2. P. Ráy und N. K. Dutt, *Z. anorg. Chem.*, **234**, 65 (1937).
3. P. Ráy und T. Guptachandkuri, *Z. anorg. Chem.*, **220**, 154 (1934).
4. R. Ripan, *Bull. soc. št. Cluj*, **3**, 176 (1927); **4**, 26, 144, 176, 449 (1928).
5. N. Maki, *Nature*, **188**, 224 (1960).
6. Cs. Várhelyi, I. Gánescu und L. Szotyori, *Z. anorg. Chem.*, **386**, 232 (1971).
7. Z. Finta, und Cs. Várhelyi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **83**, 281 (1974).
8. I. A. Čugaev, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **40**, 3503 (1907).
9. A. V. Ablov, A. A. Popova und N. M. Samush, *Zhur. neorgan. Khim.*, **14**, 994 (1969); **15**, 462 (1970); **16**, 411 (1971).
10. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, É. Dakó und L. Raduly, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **21**, (1), 13 (1976).
11. M. F. El-Sayed und R. K. Sheline, *J. inorg. nuclear Chem.*, **6**, 187 (1958).
12. L. H. Jones, *J. inorg. Chem.*, **2**, 777 (1963).
13. H. W. Morgan, *J. inorg. nuclear Chem.*, **16**, 367 (1961).
14. J. L. Burmeister und L. E. Williams, *J. inorg. Chem.*, **5**, 1133 (1966).

CIANO- ŞI CIANATO-COMPLECŞI NOI DE COBALT(III) CU DIMETILGLIOXIMA

(Rezumat)

S-au studiat reacţiile de substituţie la acvoneelectrolizii de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ şi $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ cu KCNO . S-au obţinut o serie de derivaţi noi ai anionilor complecşi $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})_2]^-$ şi $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCO})(\text{NO}_2)]^-$ prin reacţii de dublu schimb. S-au descris şi ciano-amino-neelectrolizi de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})(\text{amină})]$, pe baza reacţiei dintre $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})\text{Cl}]$ şi diferite amine aromatice şi heterociclice.

Unele probleme structurale au fost rezolvate pe baza unor măsurători spectroscopice în infra-roşu.

LE COMPORTEMENT DE L'INTERFACE TRIBUTYL-PHOSPHATE-SOLUTION AQUEUSE, DANS LE TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE

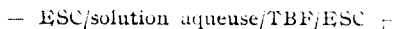
MARIA MIOȘCU et RODICA SCHIAU

Dans une série de travaux antérieurs on a appliqué comme électrodes indicatrices dans les titrages potentiométriques acidobasiques les interfaces suivantes : n-butanol [1], alcool amylique, cyclohexanone [2], n-octanol [3] et cyclohexanol [4]. En ce qui concerne l'interface cyclohexanol — solution aqueuse on a effectué une étude plus détaillée en corrélant les propriétés électriques de l'interface avec la tension superficielle.

Quoique du point de vue théorique toute interface puisse fonctionner comme électrode indicatrice, grâce à la distribution inégale des ions d'un côté et de l'autre de l'interface, parmi le grand nombre de systèmes phase organique — solution aqueuse qu'on a mis à l'épreuve, il paraît que seulement les interfaces phase organique polaire — solution aqueuse manifestent un potentiel électrique

Ressemblant aux autres interfaces étudiées auparavant [1—4], le système TBF — solution aqueuse peut être appliqué ayant de bons résultats, comme électrode indicatrice dans des titrages potentiométriques acido-basiques. En tenant compte de multiples qualités d'extractant du TBF, on a essayé d'appliquer les possibilités de ce système aussi pour d'autres types de titrages.

Les titrages ont été exécutés dans une cellule dont la surface de la base est d'environ 20 cm², en appliquant sur la solution à titrer une couche de TBF d'environ 0,5 cm de haut. Le potentiel de l'interface a été prélevé au moyen de deux électrodes de calomel, mesurant la f.e.m. de la cellule suivante :



avec un pH-mètre de sensibilité ± 1 mV.

Titrages acido-basiques. a) *Le titrage du HCl ~ 1 N avec du NaOH ~ 1 N* est présenté dans la figure 1. On remarque au point d'équivalence un saut brusque de potentiel, comme dans le cas des titrages effectués en présence d'autres types d'interfaces mentionnées auparavant. On fait aisément la localisation du point d'équivalence en projetant sur l'abscisse le point d'où la courbe de titrage change de sens, à cause de la modification survenue dans la charge de l'interface. La valeur de ce point a été comparée à celle obtenue en présence d'un indicateur. On a constaté une très bonne concordance (11,30 ml dans le titrage potentiométrique et 11,25 dans le titrage en présence de rouge-méthyle).

b) *Le titrage du NaOH ~ 1 N avec du HCl ~ 1 N.* Dans le cas de ce titrage on remarque une diminution prononcée du potentiel avant l'équivalence (correspondant au remplacement des ions OH⁻ de l'interface) suivie d'un saut brusque de potentiel après le point d'équivalence situé cette fois aussi à un minimum (Fig. 2). La concordance avec le titrage en présence d'indicateur (rouge méthyle) est cette fois aussi, bonne.

Titrages complexométriques. Le TBF manifeste des propriétés d'extractant vis-à-vis d'une série de cations : Fe³⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ et Ag⁺. L'extraction de ces cations avec le TBF a lieu dans des conditions de pH connues, le plus souvent en milieu acide. La principale difficulté, qui survient dans le cas de l'utilisation de l'interface de TBF — solution aqueuse dans des titrages complexométriques, provient du fait que le titrage de plusieurs cations demande des conditions de pH qui ne favorisent pas l'extraction. D'autre part, les titrages complexométriques demandent l'utilisation des solutions tampon. On introduit ainsi des ions additionnels, dont l'adsorption à l'interface peut modifier sa charge, produisant des variations de potentiel difficiles à expliquer.

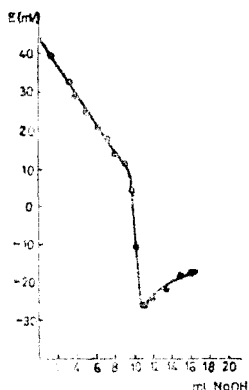


Fig. 1. Titrage du $\text{HCl} \sim 1\text{N}$ avec $\text{NaOH} \sim 1\text{N}$

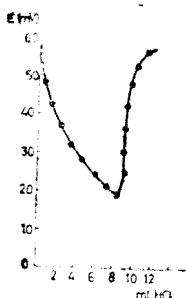


Fig. 2. Titrage du $\text{NaOH} \sim 1\text{N}$ avec $\text{HCl} \sim 1\text{N}$

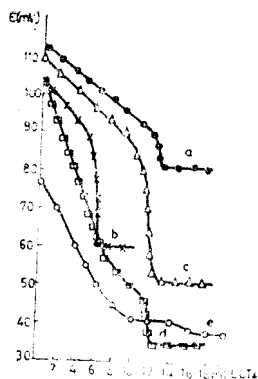


Fig. 3. Titrage du Fe^{3+} avec EDTA

- a) $\text{Fe}^{3+} + 2 \cdot 10^{-2}\text{M} + \text{EDTA} 4 \cdot 10^{-2}\text{M}$; b) $\text{Fe}^{3+} + 10^{-2}\text{M} + \text{EDTA} 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$; c) $\text{Fe}^{3+} + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{EDTA} 10^{-2}\text{M}$; d) $\text{Fe}^{3+} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{EDTA} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; e) $\text{Fe}^{3+} + 10^{-3}\text{M} + \text{EDTA} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

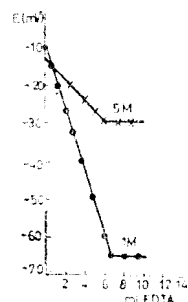


Fig. 4. Titrage du $\text{Fe}^{3+} - 10^{-2}\text{M}$ avec EDTA $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ sur un fond de NaCl

a) *Le titrage direct du Fe^{3+} .* TBF extrait le Fe^{3+} des solutions chlorhydriques 2–6 M HCl . C'est une situation avantageuse parce que le Fe^{3+} peut être titré avec du EDTA même au $\text{pH} = 1$. En explorant le domaine de concentrations adéquates au titrage complexométrique, nous avons titré des solutions de Fe^{3+} au niveau $\sim 2 \cdot 10^{-2}\text{M} - 10^{-3}\text{M}$. Les courbes de titrage sont présentées dans la fig. 3.

En ce qui concerne l'allure des courbes, on constate qu'à mesure que les ions Fe^{3+} sont engagés dans le complexonate ferrique, donc ils sont éloignés de l'interface, le potentiel de celle-ci diminue. Près du point d'équivalence a lieu une variation un peu plus prononcée du potentiel, celui-ci restant pratiquement constant après l'équivalence. On a vérifié la valeur du point d'équivalence, par le titrage effectué en présence d'indicateur (acide sulphosalicylique, tiron). En général, on constate que plus la dilution de la solution titrée augmente, plus les variations du potentiel enregistrées avant l'équivalence augmentent à leur tour (Fig. 3, courbes a, b, c). Après une dilution plus avancée on constate un aplatissement de la courbe de titrage, pourtant l'équivalence restant au même point. Après l'équivalence le potentiel reste presque constant (Fig. 3, courbes d et e).

b) *Le titrage du Fe^{3+} sur un fond de NaCl .* Pour étudier le comportement de l'interface dans un milieu riche en ions qui peuvent s'accumuler sur l'interface, nous avons passé à l'exécution de quelques titrages sur un fond de NaCl . Dans la fig. 4 sont présentées les courbes du titrage complexométrique d'une solution de $\text{Fe}^{3+} \sim 10^{-2}\text{M}$ avec du complexon III $\sim 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ sur un fond de $\text{NaCl} \sim 1\text{M}$ et $\sim 5\text{M}$.

Les valeurs de potentiel, mesurées dans les mêmes conditions, se trouvent dans un autre domaine. On constate en même temps un changement significatif de l'allure de la courbe de titrage, celle-ci étant formée, aussi avant qu'après l'équivalence, par des droites, dont l'intersection projetée sur l'abscisse donne justement le point d'équivalence. Dans ce cas même, on n'enregistre pas après l'équivalence de variations de potentiel. À mesure qu'on augmente la concentration de NaCl à 5 M, on obtient les moindres variations de potentiel avant l'équivalence, ce qu'on explique par le fait que presque toute la surface de l'interface est occupée par des ions Na^+ , qui ne réagissent pas avec le titrant.

c) *Le titrage du mélange Fe^{3+} et Ce^{4+} .* On a essayé aussi le titrage d'un mélange de Fe^{3+} et Ce^{4+} . Au commencement on a titré le Fe^{3+} à $\text{pH} = 1$, en obtenant un premier point d'équivalence. Puis

on y a ajouté un excès de complexon III, on a augmenté le pH à la valeur nécessaire pour la formation du complexonate cérique (pH = 5) par l'adjonction d'une solution tampon acide acétique — acetat. Dans ce moment on enregistre une diminution brusque de potentiel (aprox. 40 mV) due à l'effet dépressif que l'anion CH_3COO^- exerce sur le potentiel de l'interface. Pour retirer l'excès de complexon III, on ajoute après une solution de FeCl_3 . Ainsi on enregistre une augmentation du potentiel de l'interface jusqu'à une valeur constante, celle-ci marquant le deuxième point d'équivalence.

Les points d'équivalence obtenus pendant le titrage potentiométrique sont en bonne concordance avec ceux obtenus en présence d'indicateur (tiron) — dans les mêmes conditions. L'évolution de la courbe de titrage est montrée dans la fig. 6.

La conclusion qu'on peut dégager en étudiant cette figure est que le potentiel de l'interface est étroitement lié à la nature des ions accumulés à l'interface, ceux-ci ayant la propriété de se substituer d'une manière réversible.

Les résultats des titrages exécutés en présence de l'interface TBF — solution aqueuse sont présentés dans le tableau I.

En étudiant les données de ce tableau, on constate que l'interface TBF — solution aqueuse peut être utilisée dans le titrage potentiométrique acido-basique. En ce qui concerne les titrages potentiométriques, on a obtenu les meilleurs résultats pour le titrage de l'ion Fe^{3+} .

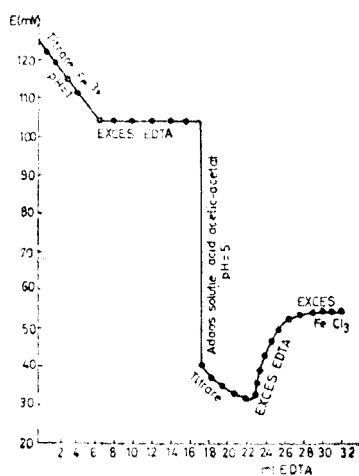


Fig. 5. Titrage du mélange $\text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$ avec EDTA ($\text{Fe}^{3+} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Ce}^{4+} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, EDTA $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)

Tableau 1

Les résultats des titrages potentiométriques exécutés en présence de l'interface TBF — solution aqueuse

Le titrage	V_e interface	V_e indicateur	erreur %
$\text{HCl} \sim 1 \text{ N} + \text{NaOH} \sim 1 \text{ N}$	11,30	11,25	+0,39
$\text{NaOH} \sim 1 \text{ N} - \text{HCl} \sim 1 \text{ N}$	8,95	8,90	+0,56
$\text{Fe}^{3+} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{EDTA} \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	12,60	12,55	+0,39
$\text{Fe}^{3+} \sim 10^{-2} \text{ M} + \text{EDTA} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	6,50	6,53	-0,46
$\text{Fe}^{3+} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{EDTA} \sim 10^{-2} \text{ M}$	13,00	12,95	+0,38
$\text{Fe}^{3+} \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{EDTA} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	12,70	12,65	+0,39
$\text{Fe}^{3+} \sim 10^{-3} \text{ M} + \text{EDTA} \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	16,00	16,10	-0,62
$\text{Ce}^{4+} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} - \text{Fe}^{3+} \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	6,50	6,45	+0,78
+ EDTA $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (excès) + $\text{FeCl}_3 \sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	10,00	10,00	0

En conclusion, on peut affirmer que l'interface TBF — solution aqueuse peut être utilisée comme système indicateur dans les titrages acido-basiques de quelques titrages complexométriques. Dans ce dernier cas, le domaine de concentration où on peut exécuter le titrage est restreint, à l'exception du titrage du Fe^{3+} . Le potentiel de l'interface est indépendant de la concentration initiale de la solution aqueuse du cation, donc il n'y a pas de fonction électrode. L'indication du point final du titrage est basée dans tous les cas sur la modification de la charge électrique de l'interface, pendant l'accumulation des ions différents.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et M. Mioșcu, *Talanta*, **19**, 889 (1972).
2. M. Mioșcu, M. Mureșan et E. Stejerean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **18**, (2) 5 (1973).
3. M. Mioșcu et M. Greblă, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).
4. M. Mioșcu, I. Albu, E. Chifu et M. Mureșan, *Chem. Analit.*, **21**, 255 (1976).

COMPORTAREA INTERFEȚEI TRIBUTIL-FOSFAT - SOLUȚIE APOASĂ ÎN TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ

(R e z u m a t)

În continuarea studiului asupra comportării interfețelor lichid-lichid în titrări potențimetrice acido-lazice, în lucrare s-a studiat interfața tributil-fosfat-soluție apoasă. Ținând cont de proprietățile de contractant ale TBF, s-a căutat să se extindă aplicabilitatea acestei interfețe și în titrări compleximetrice. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru titrarea Fe^{3+} cu EDTA. S-a încercat și o titrare redox și anume aceea a Fe^{2+} cu Ce^{4+} . Exactitatea titrărilor a fost caracterizată calculându-se eroarea în raport cu volumul de echivalență obținut la titrarea în prezență de indicator.

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR PROMOTATE CU DIONIZI METALICI (III)

Studiul proprietăților de suprafață prin rezonanță electronică de spin

NICU DULĂMIȚĂ și AUGUSTIN POP

Alumina și dioxidul de ceriu sînt combinații stabile ale aluminiului și ceriului. Se știe că CeO_2 este un oxid nestoechiometric cu formula CeO_{2-x} . Sistemele $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ sînt semiconductori care au electroni evasiliberi pe suprafață. Aceste sisteme pot să formeze temporar legături chimice cu molecule reactante.

Prin metode spectroscopice pot fi evidențiați protonii [1], electronii neîmperecheați și speciile paramagnetice [2—13] pe suprafața solidului. Aplicînd metoda rezonanței electronice de spin (RES) obținem informații asupra naturii centrilor activi care intervin în formarea legăturilor chimice pe suprafața aluminei, a dioxidului de ceriu și a sistemelor $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ obținute prin coprecipitare eterogenă. Oxizii puri și sistemele $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ cu concentrație variabilă în CeO_2 s-au preparat prin calcinarea hidroxizilor în aer și în vacuum.

Tehnica experimentală. Hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de ceriu și sistemele formate din hidroxid de aluminiu și hidroxid de ceriu s-au obținut prin metoda coprecipitării eterogene din azotații respectivi cu amoniac. Acestea s-au uscat 28 ore la 100°C și apoi s-au calcinat în aer la 600°C timp de 24 ore. Eșantioane din aceste probe s-au introdus într-un microreactor și s-au calcinat în vacuum la 10^{-5} torr, timp de 20 ore la diferite temperaturi în intervalul $200-600^\circ\text{C}$. Cu ajutorul unui robinet cu trei căi, microreactorul poate fi legat cu linia de vacuum sau cu alte linii prin care circulă gaze. Probele care conțin CeO_2 sînt galbene în atmosferă oxidantă. Culoarea se intensifică odată cu mărirea concentrației în CeO_2 . Cu excepția CeO_2 , la temperatură mai mare de 350°C , în vacuum culoarea probelor se modifică de la galben la gri murdar.

Ca acceptor de electroni s-a folosit oxigenul, aerul și tetracianoetilena (TCNE). Am utilizat o soluție de TCNE 0,01 M în benzen. După tratamentul termic corespunzător, eșantioanele sînt contactate cu o cantitate determinată din soluția benzenică de TCNE.

Prin adsorbția acestor acceptori pe suprafața solidului se formează un complex cu transfer de sarcină paramagnetic care poate fi decelat prin RES.

Spetrele RES s-au obținut la temperatura camerei cu un spectrometru JES-3B în bandă X la frecvența de rezonanță a cavității de 9 200 MHz. Cimpul director s-a baleat în jurul a 3 500 gauss. Înregistratorul dă curba de absorbție derivată. Ca etalon pentru măsurarea factorului g s-a folosit DPPH (α , α' -difenil- β -picril-hidrazil) $g = 2,003$.

Rezultate obținute. Dioxidul de ceriu și sistemele $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ (concentrația în CeO_2 cuprinsă între 1—30%) preparate prin descompunerea termică a hidroxizilor respectivi în aer la 600°C , prezintă un semnal la $g = 1,962$. Dacă se supun tratamentului termic la $350 \pm 3^\circ\text{C}$ în vacuum la 10^{-6} torr se constată formarea de apă și oxigen, care se elimină prin pompare. La temperatura camerei în spectrul RES al acestor probe apar două linii la $g_1 = 1,962$ și $g_2 = 1,941$ (aceste linii le denumim ca semnalul A) prezentate în fig. 1, curba 1. Reîncălzind probele și trecînd un curent de oxigen cu debit constant la presiunea de 5 torr, culoarea lor se modifică de la gri la galben pal. De această dată, în vecinătatea semnalului A, apare un semnal mai larg la $g = 2,018$ (semnal B) prezentat în fig. 1, curba 2. Semnalul A de pe curba 2 este mai mare decît cel de pe curba 1.

Semnalul B dispăre, dacă peste probe trecem aer la 100 torr, timp de 10 minute. Repetînd prelucrarea termică în vacuum și înregistrînd spectrul RES se regăsește semnalul A redat în fig. 1, curba 1.

Supunîndu-se probele tratamentului termic în curent de hidrogen cu debit constant la 100 torr, timp de 6 ore, se constată că semnalul A devine foarte mic, dar nu dispăre complet. Prin tratare cu oxigen regăsim semnalele A și B redat în fig. 1, curba 2.

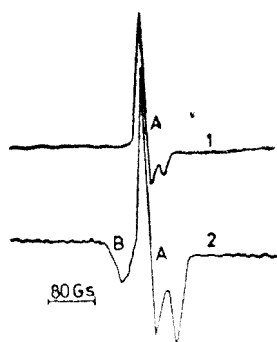


Fig. 1. Spectrul RES al sistemului $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ (6% CeO_2) la 350°C . 1. Proba prelucrată în vacuum. 2. Proba tratată cu oxigen.

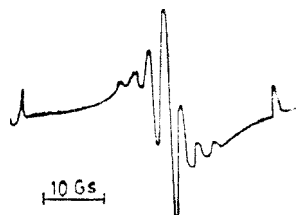


Fig. 2. Spectrul RES al TCNE pe alumina, la 550°C .

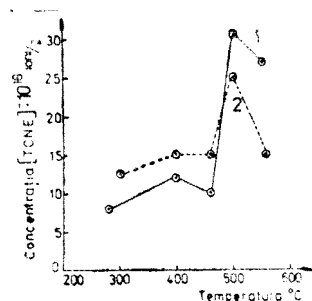


Fig. 3. Variația concentrației în ioni $[\text{TCNE}]^-$ în funcție de temperatura de calcinare în vacuum. 1. Curba pentru alumina. 2. Curba pentru $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ (6% CeO_2).

Prin încălzire în vacuum la $550 \pm 5^\circ\text{C}$ se constată că și CeO_2 își modifică culoarea de la galben la gri murdar ca și sistemele $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$. Aceleași fenomene sînt puse în evidență cu deosebirea că semnalele A și B la 550°C sînt mai mari ca la 350°C .

În continuare, pe alumina și pe sisteme $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ încălzite în vacuum la 550°C s-a adsorbit TCNE din soluția benzenică. În fig. 2 este redat spectrul RES înregistrat după adsorbția TCNE pe alumina. Acesta are o structură hiperfină cu nouă componente separate pe distanța a 2 gauss. Componentele se formează ca urmare a interacțiunii electronilor liberi cu spinii nucleari ai atomilor de azot. Alumina cedează un electron TCNE pentru a forma un complex cu transfer de sarcină de forma $[\text{TCNE}]^-$.

În fig. 3 se arată variația concentrației în ioni $[\text{TCNE}]^-$ pe alumina și pe $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ (6% CeO_2) în funcție de temperatura de calcinare în vacuum.

Odată cu mărirea temperaturii de calcinare crește și concentrația în ioni $[\text{TCNE}]^-$, ca urmare a eliminării progresive a apei chemosorbite sau formată prin condensarea grupelor hidroxilice de pe suprafața solidului [9].

Variația concentrației în ioni $[\text{TCNE}]^-$ în funcție de conținutul în CeO_2 la 350 și 550°C este redată în fig. 4. Numărul ionilor $[\text{TCNE}]^-$ scade cu mărirea concentrației în CeO_2 pînă la 4%. Numărul centrilor donori de electroni este maxim pentru concentrația de 6% CeO_2 . La concentrații mai mari de 10% CeO_2 concentrația în ioni $[\text{TCNE}]^-$ este practic constantă.

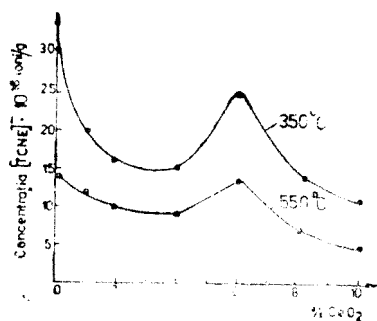
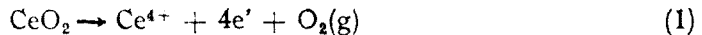


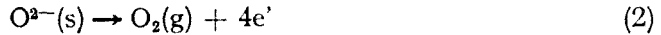
Fig. 4. Variația concentrației în ioni $[\text{TCNE}]^-$ în funcție de conținutul în CeO_2 .

Discutarea rezultatelor. Dioxidul de ceriu și sistemele $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ prezintă un semnal RES datorită electronilor cvasilibri în banda de conducție a solidului. Prin tratare termică apar forme nestoechiometrice de CeO_{2-x} . Cu cît temperatura de tratament termic este mai mare, x are valori mai mari. Intensitatea semnalului este proporțională cu valorile lui x . La valori mari ale lui x semnalul A se lărgește considerabil. Numărul electronilor cvasilibri crește cu temperatura de tratament termic a probelor. Semnalul A este atribuit electronilor cvasilibri din banda de conducție a solidului. Nestoechiometria

dioxidului de ceriu poate fi explicată dacă se admite existența ionilor interstițiali de Ce^{4+} [13]:

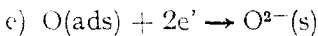
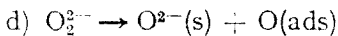
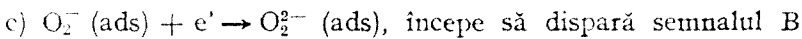
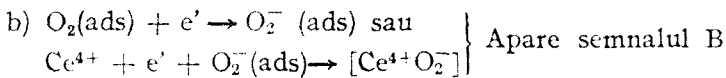


Prin reacția (1), în condițiile tratamentului termic, se formează CeO_{2-x} , electroni cvasiliberi și oxigen. Electronii cvasiliberi se formează din:



iar concentrația lor este dependentă de presiunea parțială a oxigenului la temperatură constantă. Crescând concentrația electronilor semnalul RES se lărgeste.

Prin contactarea cu oxigen a oxizilor sau a sistemelor oxidice tratate termic se produc reacții consecutive, în care se formează un complex cu transfer de sarcină, ca intermediar [11, 12]:



Se observă că oxigenul adsorbit prin reacție cu electronii cvasiliberi formează doi anioni $O^{2-}(s)$ conform reacției globale:

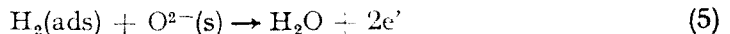


Reacțiile (1) și (4) sînt reversibile. Electronii cvasiliberi se consumă în reacția (4), paralel cu apariția semnalului A. În atmosferă de oxigen semnalul A se mărește din cauza creșterii concentrației de oxigen. Semnalul B îl atribuim speciilor paramagnetice O_2^- care au o viață destul de lungă. Acest semnal apare simultan cu semnalul A (fig. 1, curba 2).

Niculescu și col. [3] au pus în evidență speciile O_2^- pe alumină.

Se vede că speciile O_2^- se formează prin reacția (3b) odată cu apariția semnalului B. Aceste specii O_2^- se consumă în timp prin reacția (3c) determinînd micșorarea semnalului B. Datorită formării anionilor $O^{2-}(s)$ semnalul B dispare complet.

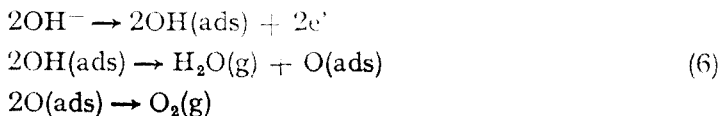
La încălzirea probelor în atmosferă de hidrogen se produce o reacție între hidrogenul adsorbit și anionii $O^{2-}(s)$ de pe suprafața solidului cu formare de apă:



Concentrația în electroni cvasiliberi crește pe măsură ce progresaază reacția și semnalul A se lărgeste treptat.

Prin contactare cu oxigen se micșorează concentrația speciilor paramagnetice ca și interacțiunea dipolară a acestora, odată cu restabilirea intensității inițiale a semnalului A în baza reacției (4).

Grupele Al—OH și Ce—OH existente pe suprafața solidului prin încălzire în vacuum cedează de asemenea electroni după reacțiile :



Electronii cvasiliberi formează cu oxigenul sau TCNE complecși cu transfer de sarcină pe suprafața solidului ca O_2^- și $[\text{TCNE}]^-$.

Oxigenul are afinitate pentru electroni mai mare ca TCNE. Aceste solide oxidice putând să cedeze electroni cvasiliberi din banda de conducție au și un caracter parțial reducător. Oxigenul adsorbit pe suprafață formează diferite specii paramagnetice care pot fi decelate prin RES. Asemenea specii cit și oxigenul chemosorbit disociativ participă ca centri activi în procese catalitice oxidative.

(Intrat în redacție la 1 noiembrie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. N. Dulămiță, M. Coldea, A. Pop, I. Pop și V. Crișan, Rev. Chim. (București), sub tipar.
2. R. B. Anderson. *Experimental Methods in Catalytic Research*, Ed. Academic Press, New York and London, 1968, p. 433.
3. I. V. Nicolescu, A. Nicolescu, M. Gruia, A. Terleki-Baricevic, M. Dardan, E. M. Angelescu și A. Ionescu, *Proceedings of the Fourth International Congress on Catalysis*, Moscow, 1968, vol. II, Akad. Kiadó Budapest, 1971, p. 388.
4. M. Delfin, M. Baverez și J. Bastick, *Compt. rend.*, **275**, 757 (1972).
5. P. A. Berger și J. P. Roth, *J. Catalysis*, **4**, 717 (1965).
6. C. Naccache, Y. Kondratoff, R. C. Pink și B. Imelik, *J. chim. phys. physicochim.*, **63**, 341 (1966).
7. B. Claudel, „*La catalyse au laboratoire et a l'industrie*”, Ed. INSA, Lyon, 1966, p. 13-1.
8. I. Ursu, *Rezonanța electronică de spin*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1965, p. 58.
9. J. B. Peri și R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960).
10. M. Dufaux, M. Che și C. Naccache, *Compt. rend.* **268**, 2255 (1969).
11. M. Steinberg, *Israel J. Chem.*, **8**, 877 (1970).
12. M. Gideoni și M. Steinberg, *Israel J. Chem.*, **11**, 543 (1973).
13. P. Kofstad și A. Z. Hed, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 681 (1967).

STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINA ACTIVATED WITH METALLIC DIOXIDES (III)

Study of the surface properties through electron spin resonance

(Summary)

The surface properties of the system $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ obtained through heterogenous coprecipitation have been studied by electron spin resonance at room temperature. The dependence of the number anions $[\text{TCNE}]^-$, of temperature and the concentration in CeO_2 have also been examined. The samples calcined in air or vacuum give a signal at $g = 1,961$ corresponding to quasi-free electrons on the surface of the solid. Thermically treated in the presence of hydrogen this signal disappears completely. In an atmosphere of oxygen or air there appears another signal at $g = 2,018$ corresponding to the anions O_2^- (ads). The mechanism of the adsorption of oxygen on solid oxides is also discussed.

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DE SUBSTITUȚIE DINTRE IONUL HEXAAQUACROM (III) ȘI ANIONUL TETRAMETAFOSFAT

COSTA STANISAV, ADRIAN PĂTRUȚ, VALERIA-VERONICA PĂTRUȚ

În continuarea lucrărilor care urmăresc substituția apei din aqua-complecși inerti cu anioni ai fosfaților condensați [1, 2, 3], a fost studiată reacția dintre ionul hexaaquacrom (III) și anionul tetrametafosfat:



Pe măsură ce vechiul ligand este substituit, culoarea soluției se modifică din violet în verde. Acest fapt permite, în principiu, ca reacția să fie urmărită spectrofotometric dar, fiind posibilă, din punct de vedere teoretic, o succesiune de reacții, a fost preferată dozarea chimică a cromului (III) din complexul nou format.

Partea experimentală. Reactivi. S-a folosit azotat de crom (III) cristalizat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca „Soluziimport” din care s-au preparat soluții cu apă distilată.

S-a folosit tetrametafosfat de sodiu cristalizat, $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, preparat după metoda descrisă în [4].

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

Pentru analiză chimică s-au folosit următorii reactivi: NaOH 10%, H_2O_2 3%, NiSO_4 5%, KI, HCl conc., soluție amidon, EDTA.

Pentru reținerea complexului inițial nereacționat s-a folosit cationitul Amberlite IR 120 (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”.

Modul de lucru. Mersul reacției s-a urmărit printr-o metodă chimică, analizând concentrația produsului de reacție. La momentul $t = 0$ s-au amestecat soluțiile termostatate ale celor doi reactanți, turnând tetrametafosfatul peste complex. La intervale de timp determinate s-au luat probe de 10 ml, care s-au trecut peste cationitul puternic acid. Cationitul reține ioni complecși nereacționați, în timp ce complexul nou format trece în eluat datorită sarcinii negative, vezi reacția (1).

Concentrația de crom (III) în eluat s-a determinat iodometric. Eluatul a fost tratat cu NaOH 10% și H_2O_2 3% și a fost adus la fierbere, după care s-a adăugat 5 ml soluție NiSO_4 5% și s-a fiert din nou. Apoi s-a adăugat KI, 10 ml HCl conc. și s-a titrat iodul format cu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ în prezență de amidon.

Pentru calculul concentrației de crom (III) s-a folosit formula:

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{n \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{3 \cdot 158 \cdot 100} \quad (2)$$

unde:

n = ml soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = titrul soluției de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

158 = masa moleculară a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

S-a putut stabili pe această a relație simplă între concentrația de complex și timpul de reacție, care a permis determinarea constantelor de viteză.

Determinarea constantelor de viteză. În condițiile noastre de lucru, reacția dintre ionul hexaaquacrom (III) și anionul tetrametafosfat decurge după o cinetică de ordin I. Viteza de reacție s-a expri-

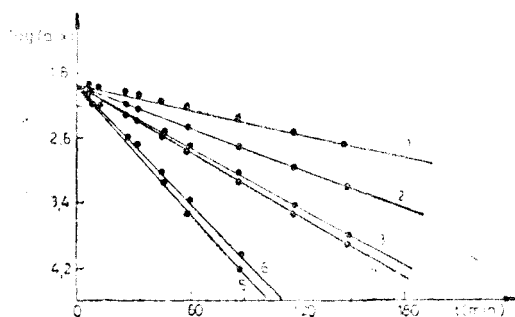


Fig. 1 Drepte cinetice pentru diferite condiții de concentrație și temperatură (Notațiile dreptelor sînt cele din tabelul 1).

Tabel 1

Dependența constantei de viteză de concentrația reactanților și temperatura de reacție

Nr.	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ (M)	$[\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}]$ (M)	T (°C)	$10^4 k$ (s ⁻¹)
1	10 ⁻²	10 ⁻²	45	2,03
2		10 ⁻²	50	3,02
3		10 ⁻²	55	5,88
4		2 · 10 ⁻²	55	5,98
5		10 ⁻²	60	7,85
6		2 · 10 ⁻²	60	7,55

metafosfat nu influențează semnificativ cinetica reacției. Se deduce un ordin parțial de reacție zero în raport cu anionul tetrametafosfat, ordinul global de reacție fiind astfel 1.

Determinarea energiei și a entropiei de activare. Deducînd dependența constantei de viteză de temperatură și relația Arrhenius sub formă logaritmată:

$$\log k = \log A - \frac{1}{2,303 RT} E^* \quad (5)$$

unde:

- A = factor de frecvență
- R = constanta gazelor
- T = temperatura absolută
- E* = energia de activare,

s-a trasat dreapta Arrhenius în coordonate $\log k = f(1/T)$, (fig. 2), din panta căreia s-a calculat valoarea energiei de activare:

$$E^* = 18,80 \text{ kcal/mol.}$$

Asupra acestei valori relativ scăzute se va reveni la discuția mecanismului reacției. Cu ajutorul formulei Eyring s-a calculat entropia de activare:

$$\Delta S^* = -17,90 \text{ u.e.,}$$

a cărei valoare negativă relativ mare indică faptul că reacția se desfășoară după un mecanism simplu între parteneri cu sarcini opuse. Obișnuit, în reacțiile S_N1, entropia de activare este aproape

mat prin variația în timp a concentrației produsului. Legea experimentală a vitezei procesului global este de forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (3)$$

Prin integrare se obține:

$$\log(a-x) = \log a - \frac{1}{2,303} kt \quad (4)$$

unde:

- a = concentrația inițială de complex
- x = concentrația de complex reacționat la momentul t
- k = constanta de viteză
- t = timpul de reacție

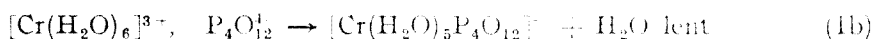
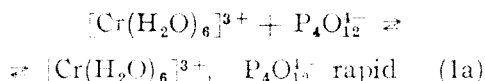
Se observă că o reprezentare grafică în coordonate $\log(a-x) = f(t)$, permite calcularea constantei de viteză din panta dreptei.

Așezarea foarte bună a punctelor experimentale, pe dreptele trasate pentru diferite concentrații ale reactanților și temperaturi de lucru diferite (fig. 1), atestă un ordin parțial de reacție 1 în raportul cu complexul inițial. Valorile constantei de viteză, deduse din panta dreptelor, sînt prezentate în tabelul 1.

Lucrînd la concentrații diferite de tetrametafosfat, dar păstrînd constante concentrația de complex și temperatura, ca în determinările 3 și 5, respectiv 4 și 6 din tabelul 1, se observă că variația concentrației de tetra-

zero, sau slab pozitivă. Valoarea mare și negativă, în reacția studiată ar putea fi interpretată ca o creștere a gradului de ordonare în starea de tranziție, compatibilă cu formarea perechii-ionice reactante.

Mecanismul reacției Ținând cont de rezultatele experimentale obținute și de faptul că reacția se desfășoară între parteneri cu sarcini opuse relativ mari presupunem un mecanism de reacție S_N1 IP (perechi ionice) :



În etapa (1a), cea de asociere ionică, are loc formarea perechilor ionice (complexul cu sferă exterioră). O creștere a concentrației de tetrametafosfat nu poate mări adiacența sa la sfera exterioră a aquacomplexului inițial. Astfel se explică ordinul parțial de reacție zero în raport cu concentrația de tetrametafosfat. În cea de-a doua etapă (1b), interschimbul disociativ, determinantă de viteză, are loc o rearanjare între sfera exterioră și sfera interioară de coordinare. Importantă din punct de vedere cinetic este ruperea legăturii Cr—OH₂, care se produce lent și nu formarea noii legături, care e aproape instantanee.

Este posibil ca, în realitate, procesele care au loc să fie mai complexe. E interesant în acest sens un studiu comparativ al valorilor constantelor de viteză și al energiilor de activare ale reacțiilor de deacvație dintre ionul hexaaquacrom (III) și anionii unor fosfați condensați (tabelul 2).

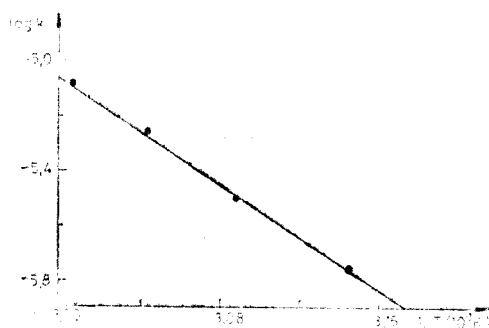


Fig. 2. Dreapta Arrhenius.

Tabel 2

Valorile constantelor de viteză și ale energiilor de activare în reacții ale ionului complex $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ cu anioni ai fosfaților condensați

Substituentul	$10^4 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$			E^* (kcal/mol)	Referenți
	50°	55°	60°C		
trimetafosfat ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)	0,34	0,58	1,11	28,40	[5]
tetrametafosfat ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$)	3,02	5,88	7,85	18,80	această lucrare
polifosfat ($\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$, unde $n > 100$)	1,28	2,53	4,45	25,70	[1]

Se observă că dintre toți substituenții studiați, anionul tetrametafosfat reacționează cel mai rapid cu ionul hexaaquacrom (III), după un mecanism avantajat energetic. Surprinde mai ales diferența de viteză și de energie de activare dintre reacția complexului cu tetrametafosfat și cea cu trimetafosfat. Sarcina negativă suplimentară a tetrametafosfatului favorizează asocierea ionică, dar era de așteptat ca efectul steric să fie predominant, avantajând astfel reacția cu trimetafosfat.

În cazul reacțiilor cu metafosfați, $P_nO_{3n}^{n-}$, există teoretic posibilitatea desfacerii ciclului în timpul reacției și trecerea în polifosfați, $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$. S-ar putea ca rezultatele experimentale mai puțin așteptate, obținute în reacția cu tetrametafosfat, să aibă drept cauză tocmai desfacerea ciclului. În acest caz, produsul final ar fi $[Cr(H_2O)_5P_4O_{13}]^{3-}$ în loc de $[Cr(H_2O)_5P_4P_{12}]^-$. Pe această cale ar putea fi explicată și avantajarea reacției cu tetrametafosfat față de cea cu polifosfat.

Dar, o concluzie definitivă în această privință este prematură. Ne propunem să clarificăm aspectele amintite într-o lucrare viitoare.

Trasat în relație la 2 noiembrie 1977

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. C. Stanisav, A. Pătruț și V. V. Pop, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **22**, (2), 55 (1977).
4. G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960, p. 495.
5. C. Stanisav și A. Weisz, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23** (1), 71 (1978).

KINETICS AND MECHANISM OF THE SUBSTITUTION REACTION BETWEEN HEXAAQUACHROMIUM (III) ION AND TETRAMETAPHOSPHATE ANION

(Summary)

The overall reaction between hexaaquachromium (III) ion and the tetrametaphosphate anion is of first order; first order in respect with the complex ion and zero order in respect with the tetrametaphosphate anion.

Rate constants were determined in various concentration and temperature conditions, activation energies and entropies were also calculated. Kinetic data suggest an S_N1 IP mechanism.

Participări la manifestări științifice în țară

● În zilele de 13–21 mai 1977 s-au desfășurat lucrările Sesiunii științifice a cadrelor didactice și studenților din Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj-Napoca. Sesiunea de comunicări a fost dedicată aniversării Centenarului independenței de stat a României.

În cadrul Facultății de tehnologie chimică lucrările s-au desfășurat în cinci secții și au fost prezentate 62 lucrări din partea cadrelor didactice și 73 lucrări din partea studenților. Chimistii de la diferite instituții de cercetări au participat cu 7 lucrări științifice.

● Facultatea de tehnologie chimică a organizat în septembrie 1977 două simpozioane naționale dedicate aniversării Centenarului independenței de stat a României. La simpozionul cu tema „Cromatografia de lichide” (7–8 sept.) s-au prezentat 27 comunicări, dintre care 9 lucrări au fost elaborate de cadrele didactice și de cercetare ale facultății noastre. Simpozionul cu tema „Senzori electrochimici” s-a desfășurat între 9–10 septembrie, cu 22 lucrări susținute (10 de la Fac. de tehnologie chimică).

● La simpozionul național „Cincinalul revoluției tehnico-științifice — Priorități ale științei și tehnicii românești” organizat de Societatea de științe fizice și chimice, 16–17 aprilie 1977, la Tulcea, au participat: prof. dr. G. h. M a r c u cu lucrarea *Revoluția tehnico-științifică și creativitatea* și prof. dr. doc. L. O n i c i u, prezentind conferința *Aspecte ale producției de energie*.

● Prof. dr. L. L i t e r a t a participat la cursurile internaționale „Cercetarea științifică și nevoile societății”, București, 22–30 dec. 1977, organizat de UNESCO — Uniunea Balcanică a matematicienilor și a prezentat lucrarea *Aplicații ale calculului programat în cercetarea și controlul fabricației materialelor absorbante*.

● La colocviul „Astronomia și astrofizica în serviciul societății”, dedicat celei de a 20-a aniversări a lansării primului satelit artificial al Pământului, Cluj-Napoca, 26–27 nov. 1977, a fost prezentată lucrarea *Gradienți de tensiune superficială pe o picătură lichidă la gravitație zero* (autori: E. C h i f u, I. S t a n, Z. F i n t a, E. G a v r i l ă și H. D r o t l o f f)

● La Simpozionul național „Creativitate tehnologică”, Cluj-Napoca, 28–29 oct. 1977,

prof. dr. doc. L. O n i c i u a ținut o conferință plenară *Despre conversia electronică a energiei*.

● Conf. dr. I. M u r e ș a n și asist. dr. I. Z a d o r au participat la cel de al 2-lea Microsimpozion de macromoleculă din 13–15 oct. 1977, la Iași, cu lucrarea *Influența concentrației asupra structurii poliacidului acrilic în amestecuri apă-etanol*.

● La Casa corpului didactic din orașele Odorheiu-Secuiesc, Sfintu-Gheorghe și Tirgu-Secuiesc (12–14 oct. 1977) prof. dr. I. K é k e d y a ținut conferințe cu titlul *Direcții noi de dezvoltare ale chimiei analitice*.

● În cadrul Festivalului „Cântarea României”, organizat în cadrul Facultății de tehnologie chimică, prof. dr. doc. C. L i t e a n u a ținut două conferințe, *Chimia analitică la Universitatea din Cluj în perioada 1920–1945* (15 ian. 1977) și *Metodologia cercetării științifice la studenți* (18 febr., respectiv 18 mart. 1977).

Participări la manifestări științifice în străinătate

● Prof. dr. I. H a i d u c a participat la cea de a 2-a Conferință Internațională de Chimie organometalică și coordinativă a Ge, Sn și Pb, din 11–15 iul. 1977, Nottingham (Anglia), la care a prezentat lucrarea *Organotin-and lead derivatives of thiophosphorus acids* (autori: I. H a i d u c, C. G u ț ă, D. R u s e și M. C u r t u i).

● La a V-a Conferință Internațională de termodinamică chimică, organizată între 23–26 aug. 1977 la Ronneby (Suedia), au participat: prof. dr. G. h. M a r c u prezentind lucrarea *Phase transformation on silicon carbide* (în colaborare cu A. K a i m) și prof. dr. I. A. I. C r i ș a n cu lucrarea *The chemical equilibria displacements law*.

● Lect. dr. I. C. P o p e s c u a participat la Conferința Internațională de electrozi ion-selectivi organizată la Budapesta la 5–9 sept. 1977, prezentind lucrarea *Continuous potentiometric determinations of some chemical species using solid-state ion-selective membranes* (autori: I. C. P o p e s c u, D. F l o r i a n și O. L u j e r d e a n).

● Asist. I. P a n e a și-a încheiat studiul de doctorat în Elveția la Institutul pentru chimia coloranților al Universității din Basel, sub îndrumarea prof. Meinz Balli. La 24 febr. 1977 și-a susținut disertația

1-H-Indazolodimethin Cyanine. *Synthese und chromotrope Eigenschaften*, obținind calificativul "magna cum laude".

Vizite din străinătate

● Între 18--28 sept. 1977 Facultatea de tehnologie chimică a primit vizita profesorului D. B. S o w e r b y de la Universitatea din Nottingham (Anglia) care a prezentat conferința: *Chimia derivaților fluorofosfazenici*.

● În cadrul acordului de colaborare dintre Universitatea „Babeș-Bolyai” și Universitatea din Leningrad au vizitat facultatea noastră:

— prof. E. R i u m ț e v (între 28 ian.-7 febr. 1977) ținind două conferințe din domeniul chimiei fizice a substanțelor macromoleculare;

— prof. V. I. K r a v ț o v (în decembrie 1977), prezentând conferința: *Studiul pelarografic al unor echilibre de complecși*.

Publicări de tratate și cărți

● În volumul *Annual Reports in Inorganic and General Synthesis -- 1976*, editat de H. Zimmer, Academic Press, New York, 1977, prof. dr. I. H a i d u c a redactat capitolul *Recent Advances in Sulfur-Nitrogen Inorganic Heterocycles* (p. 350--372).

În același volum, capitolul *The Platinum Metals. Part I. Ruthenium, Osmium, Rhodium and Iridium* a fost elaborat de L. Marta și prof. dr. I. H a i d u c (p. 241--263).

● În volumul *Advances in Organometallic Chemistry*, editat de F.G.A. Stone and R. West, Academic Press, New-York, 1977, vol. 15, p. 113--146, capitolul *Metal Complexes of π -- Ligands Containing Organosilicon Groups* este semnat de prof. dr. I. H a i d u c și V. P o p a.

● Un colectiv format din prof. dr. doc. L. O n i c i u (coordonator), Ș. A g a c h i, L. B o b o ș, I. M i t r a c h e, E. S c h m i d t, A. S o ó, E. S u c i u și V. T o p a n a publicat tratatul *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977, 456 p.

● A apărut ediția a 2-a, revăzută a manualului prof. L. O n i c i u, *Chimie fizică -- Electrochimia*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1977, 472 p.

Publicări de cursuri universitare

În cursul anului 1977 la Universitatea „Babeș-Bolyai” au fost xerografiate următoarele cursuri de chimie:

J. M á t h é, *Calculul și probleme de chimie fizică. Spectroscopie moleculară și chimie analitică*, 214 p.

S. G o c a n, T. H o d i ș a n și H. N a ș c u *Metode analitice de separare, Manual de lucrări practice*, 204 p.

L. C o r m o ș, *Petrochimie*, vol. 1., 196 p.

L. C o r m o ș și A l. P o p, *Tehnologia compușilor cu sulf*, 123 + 5 p.

I o v a n c a H a i d u c și M a r i a M i o ș c u *Probleme de chimie analitică*, 155 p.

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

C. L i t e a n u și I. P a n o v i c i, Despre coborîrea limitei de detecție a acetonitrilului în soluții apoase prin spectrometrie în IR. *Rev. Chim. (București)*, 28, 62 (1977).

C. L i t e a n u, G h. R ă d u l e s c u, G y. S t e i n b r e c h e r, A. M a s c a ș și M. P r e d a, Study of the rectification properties of heterogeneous membranes. V. Behaviour of the celluloid membrane systems: cationite-Ag- anionite -S; cationite-Ag -- anionite Cl; cationite-Hg + anionite -Br. *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 293 (1977).

E. H o p ă r t e a n, C. L i t e a n u și F. K o r m o s, Electrozi membrană-lichizi. Electroful membrană lichid cromat sensibil, *Rev. Chim. (București)*, 28, 378 (1977).

L. L i t e a n u și I. P a n o v i c i, Frequentometric determination under the detection limit of N-methyl-2-pyrrolidine in styrene by IR spectroscopy, *Rev. Roumaine Chim.*, 27, 931 (1977).

C. L i t e a n u și I. P a n o v i c i, A statistical approach by serial correlation to assessment of stability of analytical systems, *Talanta*, 24, 196 (1977).

C. L i t e a n u, E. H o p ă r t e a n și I. S i l b e r g, Redox-sensitive membrane electrode based on the organic free radical octachlorophenothiazinyl, *Talanta*, 24, 589 (1977).

T. H o d i ș a n și C. L i t e a n u, Optimization of the separation process in temperature gradient chromatography I. Determination of the optimum temperature gradient necessary for the separation of some component mixtures, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 1433 (1977).

E. H o p ă r t e a n, M. P r e d a și C. L i t e a n u, Liquid membrane electrodes, XIV. Study on the tetrachloro-ferrate selective liquid membrane-electrode, *Z. analyt. Chem.*, 286, 65 (1977).

I o v a n c a H a i d u c, S. B e i c u și C. L i t e a n u, Determination of xanthates from flotation pulps with an Ag₂S membrane-electrode, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 427 (1977).

C. L i t e a n u, E. H o p ă r t e a n și E. Ș t e f ă n i g ă, Liquid membrane-electrodes, XI. Tetrafluoroborate-selective liquid membrane-electrode, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 653 (1977).

C. L i t e a n u și E. H o p ă r t e a n, Statistical approach of the stability of an analytical

system, based on ion-selective membrane-electrode using serial correlation, *Z. analyt. Chem.*, **288**, 59 (1977).

C. Lăteanu, I. Rîcă și E. Hopârțean, On the possibility of extending the detection function of an analytical system to ever lower concentrations, *Croat. Chim. Acta*, **49**, 4 (1977).

E. Hopârțean, E. Veress, V. Mureșan. Liquid membrane electrodes, VII. Perchlorate selective membrane electrodes. Elaboration and characterization, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 1243 (1977).

E. Hopârțean, Liquid membrane-electrodes, X. Liquid membrane electrode for iron (III) determination, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 1385 (1977).

E. Hopârțean și E. Ștefăniță, Liquid-membrane electrodes, XV. Potassium selective liquid membrane electrode, *Chem. Analyt. (Warsaw)*, **22**, 845 (1977).

Gh. Marcu și M. Rusu, Heteropolytungstates with U(IV) as Central Atom. Synthesis and Physico-chemical Study of the $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 22H_2O$ Complex, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 227 (1977).

Gh. Marcu, M. Rusu și L. Ocheșel, Heteropolytungstates with U(IV) as central ion. Synthesis and physico-chemical studies, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 849 (1977).

I. Haiduc, Gh. Marcu și M. Curtui, Solvent extraction of uranium(IV) with dialkylphosphorodithioic acids. V. Synergetic effect of tributylphosphate, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 625 (1977).

Gh. Marcu, M. Curtui și I. Haiduc, Solvent extraction of dioxouranium(VI) with dialkylphosphorodithioic acids. I. The mechanism of extraction in n-butanol, *I. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1415 (1977).

I. Baldeș, V. Fărcășan și I. Haiduc, The synthesis of di- and triphenyllead polychloroacetates, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 379 (1977).

I. Gergen, R. Micu-Semeniuc și I. Haiduc, Mixed ligand nickel(II) complexes containing tetrathiomolybdate- and tetrathioarsenate-groups and diamines, *Syn. React. Inorg. Metalorg. Chemistry*, **7**, 183 (1977).

K. A. Andrianov, M. Curtui, P. L. Prokholdko, I. Haiduc, V. M. Kopylov, Zh. Syrtsova și M. I. Shkolnik, Reaktsii organosilazanov so spirtami, *Zhur. Obshch. Khim.*, **47**, 600 (1977).

C. Gh. Macarovică și E. Chiș, — Ein neues Reagenz von EDTA-Typus II. Komplexsalze der 4,4'-Diamino-diphenylmethan-N,N'-diessigsäure mit verschiedenen Metallionen, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 657 (1977)

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, L. Boboc și G. Brînzan, Thiocyanato-chrom(III)-komplexe in der chemischen Analyse, 24. Oxydimetrische Bestimmung des Wismuts mit Tetrathio-cyanato-diaminchromiaten, *Chem. Analit. (Warsaw)*, **22**, 413 (1977).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi și G. Brînzan, Thiocyanato-chrom(III)-komplexe in der chemischen Analyse, 35. Mitt. Bestimmung des Wismuts mit Thiocyanato-chrom(III)-Komplexen, *Mikrochim. Acta*, **1977**, 139.

I. Gănescu, Cs. Várhelyi și G. Brînzan, Thiocyanato-chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse, 36. Mitt. Bestimmung des Silbers und des Thalliums mit reineckat-analogen Verbindungen, *Mikrochim. Acta*, **1977**, 297.

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, G. Brînzan și L. Boboc, Thiocyanato-chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse, 26. Mitt. Oxydimetrische und spektrophotometrische Bestimmung des Chlordiazepoxids mit Tetrathio-cyanato-diamin-chromiaten, *Die Pharmazie (Berlin)*, **32**, 60 (1977).

I. Gănescu, D. Oprescu și Cs. Várhelyi, Thiocyanato-chrom(III)-komplexe in der chemischen Analyse, 20. Mitt. Indirekte jodometrische Methode zur Bestimmung von Strychnin, *Die Pharmazie (Berlin)*, **32**, 535 (1977).

E. Crănuțală și Cs. Várhelyi, Dekorative Messingüberzüge auf Glanznickel, *Galvanotechnik*, **68**, 399 (1977).

K. Burger, B. Lévy, A. Vértes și Cs. Várhelyi, Positron annihilation studies on coordination compounds I. Investigation of positron life-time and angular correlation of annihilation photons on the mixed complexes of bis-dimethylglyoximate-cobalt(III) with unidentate ligands, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1427 (1977).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi și G. Brînzan, Thiocyanato-Chrom(III)-Komplexe mit Pilocarpin und die analytische Bestimmung dieses Alkaloids, *Archiv der Pharmazie*, **309**, 887 (1977).

E. Chifu și Z. Andrei, Interfacial tension and interfacial polycondensation of polyethylene terephthalate, *Gazz. Chim. Ital.*, **1977**, 107.

L. Oniciu, E. Babeș-Dornea și I. Mitrache, Determination of electric characteristics of fuel cell porous electrodes, *28-th Meeting of International Society of Electrochemistry*, Varna, 18–23 sept. 1977, volumul de rezumate, p. 308.

L. Oniciu, V. Topan și S. Agachi, Transducer for measuring hydrazine concentration in hydrazine fuel cells, *28-th Meeting of International Society of Electrochemistry*, Varna, 18–23 sept. 1977, volumul de rezumate, p. 309.

L. Oniciu, J. Máthé și E. Suciu, Catalytic properties of phthalocyanines in an oxygen electrode in acid solution, *28-th Meeting of International Society of Electrochemistry*, Varna 18-23 sept. 1977, volumul de rezumat, p. 310.

L. Oniciu și A. Bandi, Metode de cercetare a electrozilor poroși, *Electrotehnica*, 25, 176 (1977).

J. Zsakó, E. Brandt-Petrik, G. Liptay și Cs. Várhelyi, Kinetic analysis of thermogravimetric data, XI. Thermal decomposition of some metal dithionates, *J. Therm. Anal.* 12, 421 (1977).

S. Florea, W. Kimpfenhaus și V. Fărășan, Benzofurobenzothiazole, VI. ^1H und ^{13}C NMR -Spektren von 2-Amino-benzofuro [2,3-f]-benzthiazol und 2-Amino-[2,3-e]-benzthiazol im Vergleich mit Dibenzofuran und 2-Amino-benzthiazol, *Organic Magnetic Resonance*, 9, (3), 133 (1977).

S. Mager și I. Hopârtean, Infrared ^1H -NMR and mass spectra of some triphenylmethane derivatives, *Rev. Roumaine Chim.*, 22, 1075 (1977).

A. Pop și P. Dumitrescu, Purificarea aluminei industriale în vederea obținerii unor suportți de catalizatori. *Rev. Chim. (București)*, 28, 853 (1977).

Al. Pop, A. Pop și L. Cormoș, Determinarea coeficientului de difuziune a gazelor inerte în sisteme catalitice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, *Rev. Chim. (București)*, 28, 1152 (1977).

A. Pop și P. Dumitrescu, Metodă rapidă de determinare a sodiului în alumina, *Rev. Chim. (București)*, 28 1201 (1977).

Susțineri de teze de doctorat

În anul 1977 la Facultatea de tehnologie chimică au fost susținute 11 teze în vederea obținerii titlului de doctor în chimie.

Carol Ciunderlich, *Substituiii nucleofile în clasa halogenurilor acidului carbonic și derivaților lor*, conducător științific prof. dr. doc. George Ostrogovich, membru corespondent al Academiei R.S.R. (7 ianuarie 1977).

Maria Ilieș *Contribuții la studiul coroziunii unor sorturi de oțeluri în soluții apoase de hidrogen sulfurat*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (15 ianuarie 1977).

Gheorghe Balica *Contribuții la chimia oxinei*, conducător științific prof. dr. doc. Maria Ionescu (30 ianuarie 1977).

Ileana Ioana Panovici, *Studiu privind complicațiile stabilității sistemului analitic la estimarea limitei de detecție și a posibilităților de extindere a capacității de detecție în spectrometrie IR*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (25 februarie 1977).

Le Duc Ngog (R.S. Vietnam), *Studii cinetice privind acțiunea analogilor structurali de nucleotide asupra enzimelor celulare*, conducător științific prof. dr. doc. Ion Manta (28 iunie 1977).

Alexandru Popescu, *Bifenonometria în curent zero cu electrozi de aur pretratați*, conducător științific prof. dr. Ladislav Kekely (1 iulie 1977).

Gheorghe Pop, *Acidul ascorbic ca agent reducător. Reducerea metalelor prețioase, selectivității și telurului cu acid ascorbic. Aplicații la separări*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (18 noiembrie 1977).

Pavel Tomi, *Influența adsorbției componentelor la suprafața lichidă asupra selectivității separării unor hidrocarburi în gaz-lichid cromatografie*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (25 noiembrie 1977).

Mircea Preda, *Contribuții la studiul electrozilor membrană lichizi ion-selectivi. Electrodul membrană pentru Fe(III)*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (14 noiembrie 1977).

Lucia Zador, *Studiul fizico-chimic al poliacidului acrilic în apă și în amestecuri apă-etanol*, conducător științific prof. dr. doc. Ion Cădariu (5 decembrie 1977).

Eugen Ionel Chiș, *Studiul complexării unor ioni metalici cu derivați polidentati acicici provenind de la 4,4'-diaminodifenilmetan*, conducător științific prof. dr. doc. Constantin Gh. Macarovici, membru corespondent al Academiei R.S.R. (10 decembrie 1977).



În cel de al XXIII-lea an (1978) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

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

На XXIII году издания (1978) *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 XXIII-e année (1978) *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