

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1979

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCTI: Prof. I. HAIUC, 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 1 34 50

SUMAR – CONTENTS – SOMMAIRE – INHALT

- L. ZADOR, I. MUREȘAN, Entalpia liberă de transformare conformațională a poliacidului acrilic ● The Conformational Transition Free Enthalpy of Polyacrylic Acid 3
- M. GIURGIU, Cinetica și mecanismul reducerii permanganatului cu tiosulfat în soluție apoasă ● Kinetics and Mechanism of the Permanganate Reduction by Thiosulphate in Aqueous Solution 8
- G.H. MARCU, CS. VÁRHELYI, M. SIMON, Î. DAKÓ, Neue Selenocyanato-dioximino-Chelate des Kobalts(III) ● Noi selenocianato-dioximino-chelați de cobalt(III) 14
- L. ONICIU, F. M. RUS, E. SCHMIDT, Pilă de combustie formiat-aer (oxigen) ● Pile à combustible formiate-air (oxygène) 19
- L. ONICIU, E. CSEGEZI, A. HORVÁTH, C. CSEGEZI, Inhibarea coroziunii oțelului în soluții de acid clorhidric (III). Influența temperaturii asupra eficienței de inhibare ● Inhibitors for Steels in HCl Solutions (III). Effect of Temperature on Inhibiting Efficiency 22
- I. SIMINICEANU, AL. POP, Model termodinamic complex pentru sinteza metanolului (I). Stoechiometria și echilibrul procesului de sinteză a metanolului ● Komplexes Thermodynamisches Modell zur Synthese von Methanol (I). Stöchiometrie und Gleichgewicht im Process der Methanolsynthese 28
- I. SIMINICEANU, AL. POP, C. PETRILĂ, Model termodinamic complex pentru sinteza metanolului (II). Analiza pe calculator pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru ● Complex Thermodynamic Model for Methanol Synthesis (II). The Analysis of the Methanol Synthesis on the Equilibrium Mathematical Model 36
- CS. MUZSNAY, Determinarea densității curentului de schimb din datele de micropolarizare ale celulelor cu electrozi identici (I). Sistemul redox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ ● Determination of the Exchange Current from the Fine Polarization of the Cells with Identical Electrodes (I). The $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ Redox Systems 44
- G.H. MARCU, M. RUSU, M. ONEAGA, Sinteza și studiul fizico-chimic al bis-(diarseno-17-wolfram) uranatului ● Synthesis and Physico-Chemical Studies of the Bis-(Diarseno-17-Tungsto) Uranate Heteropoly Anion 51
- S. GOCAN, E. URSU, Separarea unor componente din produse tipizate prin cromatografia pe strat subțire de alumina-R ● Separation of some Standardized Components by Alumina-R Thin Layer Chromatography 55
- I. HAIDUC, M. MIOȘCU, D. CÖRMÖS, Determinarea acidului glutamic, aspartic și aminoacetic prin titrare potențiometrică utilizând un electrod ion sensibil Cu^{2+} ● La détec-

mination de l'acide glutamique, aspartique et aminoacétique par titrage potentiométrique en utilisant une électrode ion sensible à Cu^{2+}	59
E. CHIFU, M. TOMOAI-A-COTIȘEL, Z. ANDREI, Mixed Monolayers of Canthaxanthin with Lipids ● Monostraturi mixte de cantaxantină cu lipide	63
M. TOMOAI-A-COTIȘEL, I. ALBU, E. CHIFU, Adsorption of Carotene and Albumin at the Oil/Water Interface ● Absorbția carotinei și a albuminei la interfața ulei/apă	68

Note — Notes — Notizen

S. GOCAN, E. KONDOR, E. URȘU, Separarea unor derivați barbiturici din produse tipizate prin cromatografia pe strat subțire de silicagel-R ● Separation of some Barbiturates Derivates of Standardized Components by Silicagel-R Thin Layer Chromatography	74
---	----

Recenzii — Books — Livres parus — Buchbesprechung

E. Cordoș, I. Mariau, Electronică pentru chimiști (L. KÉKÉDY)	76
K. Burger, Coordination Chemistry. Experimental Methods (CS. VÁRHELYI, F. MÁNOK)	76

Cronică — Chronicle — Chronique — Chronik

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

ENTALPIA LIBERĂ DE TRANSFORMARE CONFORMAȚIONALĂ A POLIACIDULUI ACRILIC

LUCIA ZADOR și IUDITA MUREȘAN

În lucrări anterioare a fost pusă în evidență transformarea conformațională a poliacidului acrilic (PAA) de la ghem umflat sau parțial îndreptat (*a*) la globulă compactă (*c*) [1,2,5]. Ea are loc prin neutralizare în solvent mixt apă-etanol care conține peste 52% EtOH. Caracterizarea transformării conformaționale prin entalpia liberă de tranziție a unui mol de mer $\Delta G^\circ/Z$ ($Z =$ gradul mediu de polimerizare) nu este convenabilă întrucât această mărime variază cu gradul de neutralizare α . De aceea noi am recurs la aflarea entalpiei libere care însoțește trecerea unui mol de mer neîncărcat din starea *a* în starea *c* ($\Delta G^\circ/Z$).

Scopul lucrării de față este determinarea valorii lui $\Delta G^\circ/Z$ pentru diferite compoziții ale solventului, precum și a fracțiunii celor două conformații în zona de tranziție. S-a folosit metoda potențimetrică propusă de Leyte și Mandel [3], bazată pe relația

$$\Delta G^\circ/Z = 2,3 RT \int_0^{\alpha_x} (pH - pH^c) d\alpha = 2,3 RT \int_0^{\alpha_x} (pK - pK^c) d\alpha \quad (1)$$

α_x reprezintă gradul de neutralizare la care poliacidul a trecut total în conformația *c*; pH și pK sînt mărimi experimentale, iar pH^c și pK^c sînt mărimi extrapolate reprezentînd valorile virtuale care ar caracteriza soluția, dacă poliacidul ar exista în starea *c* la $\alpha < \alpha_x$. $\Delta G^\circ/Z$ se poate obține din diagramele $pK = f(\alpha)$ prin integrare grafică. Notînd cu *A* aria cuprinsă între curbele pK și pK^c în intervalul $\alpha = 0$ și $\alpha = \alpha_x$, rezultă

$$\Delta G^\circ/Z = 2,3 RTA \quad (2)$$

Tehnica experimentală. S-a titrat potențimetric PAA de concentrație $1,11 \cdot 10^{-2}$ moli de monomer/l în amestecuri de solvent apă-alcool etilic. Modul de lucru a fost descris anterior [2].

Rezultate. Presupunînd că și în soluții alcoolice reacția de disociere este



constanta de disociere aparentă K_a va fi dată de raportul

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AH} \cdot c_{H_2O}} \quad (4)$$

În consecință

$$pK_a = pH + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha} + \log c_{H_2O} \quad (5)$$

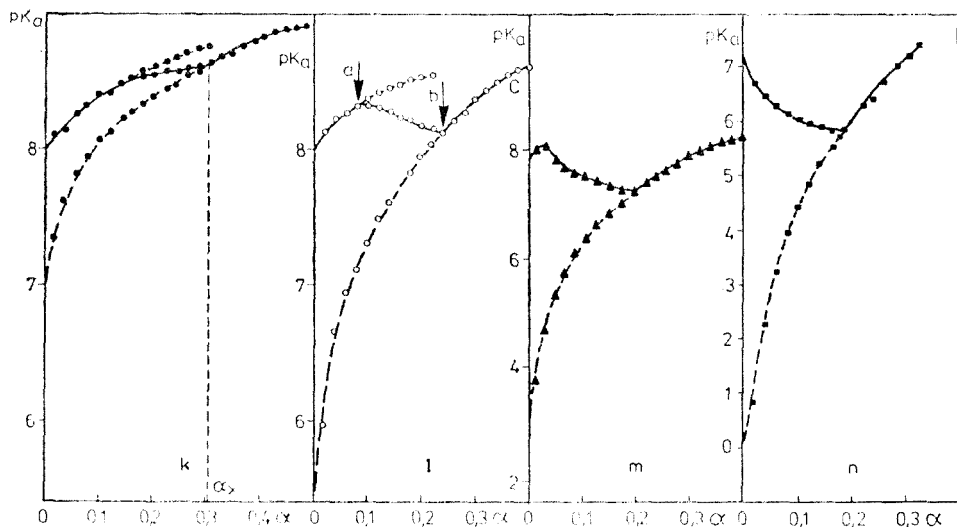


Fig. 1. Diagrame $pK_a = f(\alpha)$ în amestecuri $H_2O-EtOH$ cu k) 52,2 l) 62,2 m) 72,7 n) 96% EtOH.

Fig. 1 redă curbele pK_a în funcție de gradul de neutralizare în mediu preponderent alcoolic, adică în domeniul unde a fost sesizată transformarea de conformație.

Linia continuă leagă valorile pK_a obținute experimental. Porțiunile ascendente *a* și *c* corespund ionizării poliacidului acrilic în cele două conformații, din care una ($PAA^a =$ ghem unflat) predomină la grade mici de neutralizare, iar alta ($PAA^c =$ globulă compactă) la grade mari de neutralizare. Tranziția între ele se realizează în zona *b*.

Pentru a calcula $\Delta G^\circ/Z$, conform relației (1), trebuie să aflăm pH -ul, respectiv pK_a -ul pe care l-ar avea soluția de PAA dacă ar exista de la început în conformația *c*. În acest scop am folosit ecuația empirică liniară a lui K a t c h a l s k y-S p i t n i k [4].

$$pH = pK_b + n \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (6)$$

pK_b și *n* sînt constante care depind de concentrația și natura poliacidului. Fig. 2 ilustrează această dependență la PAA.

Dacă fiecare conformație se menține într-un interval destul de larg al lui α , reprezentarea are trei porțiuni liniare distincte. Două cu pantă abruptă revin conformațiilor *a* și *c*, iar zona cu pantă scăzută este cea de tranziție. La amestecurile cu 72,7% EtOH domeniul stării *a* este restrîns, iar la cele cu 96% lipsește (vezi fig. 1 m și n). De aceea diagrama din fig. 2 are doar două zone liniare, corespunzătoare celei de tranziție și celei de existență a conformației PAA^c . S-au prelungit cu linie întreruptă dreptele atribuite domeniilor *a* și *c* și s-au citit din grafic valorile pH -ului pe care le-ar avea soluțiile de PAA^a

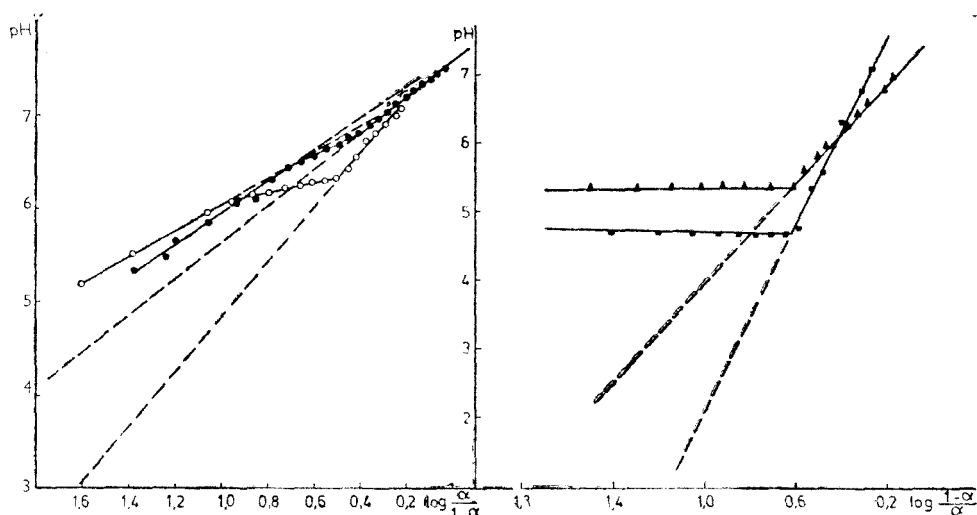


Fig. 2. Variația pH-ului cu $\log (1 - \alpha)/\alpha$ la soluții ce conțin 52,2 (·), 62,2 (◊), 72,7 (▲) și 96% EtOH (■).

și PAA^c la grade de neutralizare la care aceste conformații nu sînt stabile. Cu ajutorul lor s-a calculat apoi pK_a -ul pentru aceleași condiții. Valorile virtuale obținute apar pe fig. 1 și sînt unite prin linie întreruptă. Se vede că $pK_a^c < pK_a^a$. Diferența dintre ele crește odată cu conținutul de alcool și scade cînd α crește. Folosind un planimetru integrator s-au măsurat ariile cuprinse între axa ordonatelor, curbele pK_a și pK_a^c pînă la $\alpha = \alpha_x$. Cu aceste valori s-a calculat $\Delta G^{\circ}/Z$. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

$\Delta G^{\circ}/Z$ la diferite compoziții ale solventului

% EtOH	52,2	62,2	72,6	96
$\Delta G^{\circ}/Z$ cal/mol	-122	-298	-438	-552

Se constată că entalpia liberă a transformării conformaționale ghem umflat-globulă compactă crește cu proporția de alcool din amestec.

După cum s-a arătat, în zona *b* din fig. 1 cele două conformații coexistă. Dacă presupunem că fragmentele de moleculă în forma *a* și *c* urmează în zona de tranziție aceeași curbă de titrare ca și cînd moleculele ar fi exclusiv în conformația *a* sau *c*, la gradul de neutralizare α_y (fig. 3 k) lanțurile în conformația *a* vor avea gradul de neutralizare α_a , iar cele în conformația *c*, α_c . Aplicînd regula pîrghiei, fracțiunea conformației *a* (r_a) va fi dată de relația (7).

$$r_a = \frac{\alpha_c - \alpha_y}{\alpha_c - \alpha_a} \quad (7)$$

Pentru a o calcula s-au folosit reprezentările din fig. 3 k și 1.

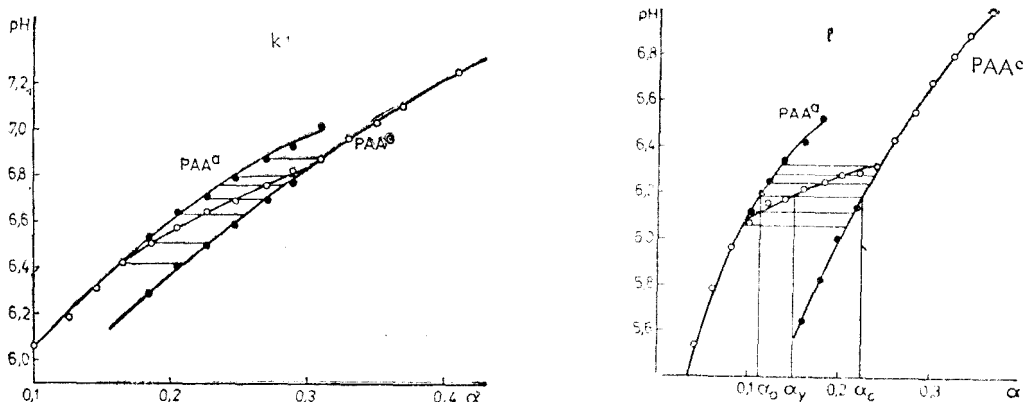
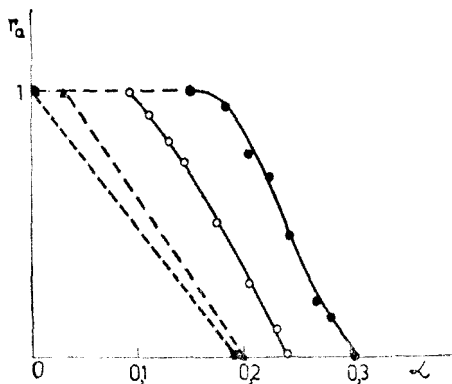


Fig. 3. Determinarea lui r_a în solvent cu k) 52,2% EtOH și l) 62,2% EtOH.

Fig. 4. Reprezentări $r_a = f(\alpha)$ la soluții care au 52,2 (·), 62,2 (○), 72,7 (▲), 96% EtOH (■).



Variația mărimii r_a cu gradul de neutralizare este redată în fig. 4.

La soluțiile cu 72,7 și 96% EtOH putem marca numai momentul începerii și încheierii tranziției, adică valorile lui α la care $r_a = 1$ și $r_a = 0$, întrucît nu se pot afla pH -urile virtuale pH^a în zona de trecere. De aceea aceste puncte extreme s-au unit prin linie întreruptă.

Din fig. 4 reiese că, pe măsură ce crește procentul de alcool, transformarea conformațională începe la grade de neutralizare mai mici.

(Intrat în redacție la 9 februarie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Zador, I. Mureșan, Rev. Roumaine Chim., **19**, 353 (1974).
2. I. Mureșan și L. Zador, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18**(1) 89 (1973).
3. J. C. Leyte și M. Mandel, J. Polymer Sci. Part A--2, 1879 (1964).
4. A. Katchalsky și P. Spitnik, J. Polymer Sci., **2**, 432 (1947).
5. L. Zador, I. Mureșan, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23**(1), 47 (1979).

THE CONFORMATIONAL TRANSITION FREE ENTHALPY OF POLYACRYLIC ACID

(S u m m a r y)

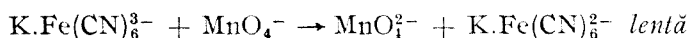
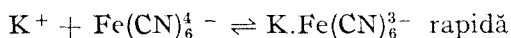
The charge independent free enthalpy of the transition ($\Delta G^0/Z$) from expanded coil to compact globule for polyacrylic acid (PAA) was calculated. Such conformational transition was put in evidence during the neutralization of PAA in water-ethanol mixtures rich in alcohol. It was found that $\Delta G^0/Z$ increases with the EtOH%. The ratio of the two conformations in the transition zone was also determined for different degrees of neutralization and solvent compositions.

CINETICA ȘI MECANISMUL REDUCERII PERMANGANATULUI CU
TIOSULFAT ÎN SOLUȚIE APOASĂ

MARILENA GIURGIU

Introducere. Reducerea MnO_4^- la stări inferioare de oxidare a Mn-ului, în prezența diferiților reducători, poate decurge cu participarea unor complecși activați de sferă interioară sau exterioară. Mecanismul real e determinat de natura agentului reducător, de concentrația protonilor, de tipul de legătură al atomului donor capabil de oxidare.

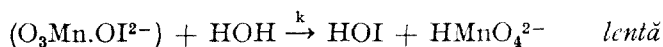
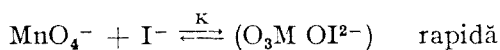
Transferul direct de electron prin complecși activați de sferă exterioară e favorizat în mediu alcalin, cu substraturi oxidabile inerte la schimbul ligandului. El poate fi însă eficient chiar în mediu acid, cu reducători adecvați, de tipul $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sau $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, cu formarea MnO_4^{2-} ca produs imediat al etapei determinate de viteză [1,2]. Pentru oxidarea ferocianurii cu MnO_4^- , la pH cca 6 [1] s-a propus un mecanism avînd ca etapă lentă interacțiunea dintre perechea-ionică $\text{K.Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ și ionul MnO_4^- :

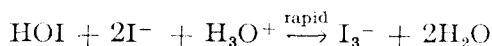
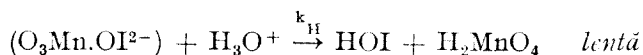


Dacă pH-ul scade la valoarea 2, specia răspunzătoare de reactivitate în etapa lentă este $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ (formată în echilibre rapide de protonare a reducătorului).

Mecanismele de sferă interioară implică transfer de atom și ele au loc cu precădere în soluție acidă, unde adiția protonului la oxianion cauzează o creștere considerabilă a vitezei de schimb a atomului de oxigen din MnO_4^- cu cel al apei-solvent, procese cercetate de H e c k n e r și L a n d s b e r g [3]. Specia protonată, HO.MnO_3 , considerată drept derivat substituit în oxianion, e capabilă să promoveze mecanisme de substituție în reacțiile redox complexe.

Mecanismele de sferă interioară ale ionului MnO_4^- , cu reducători anorganici, sînt puțin cercetate. Reacțiile au loc foarte rapid. Oxidarea sulfurii de sodiu la sulfat în mediu alcalin 0,5—2,0 M/l în OH^- a fost cercetată doar din punctul de vedere al transferului de oxigen [4]. Oxidarea CN^- la NCO^- în mediu puternic alcalin implică reacția lentă dintre ionii CN^- și MnO_4^- cu formarea intermediarului ($\text{O}_3\text{Mn.OCN}^{2-}$), ce se descompune rapid la NCO^- și MnO_3^- [5]. Reducerea MnO_4^- în prezența ionilor I^- și Cl^- în mediu acid, oferă alte exemple de mecanisme redox bielelectronice [6,7]. Astfel, oxidarea ionilor I^- are loc după următorul mecanism [6]:





În lucrarea de față se cercetează reducerea MnO_4^- la MnO_4^{2-} în prezența tiosulfatului de sodiu, cu formarea SO_4^{2-} ca produs principal de oxidare. Reacția implică mecanisme distincte în funcție de pH-ul mediului. În mediu acid viteza procesului crește considerabil, probabil pe seama echilibrelor rapide de protonare și substituție. Reacția globală e complicată și de prezența celor două mecanisme paralele, cu formarea SO_4^{2-} și a $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

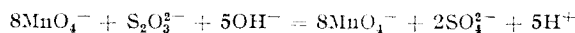
Într-o lucrare anterioară [8] am cercetat unele aspecte ale reducerii ionului permanganic cu cel tiosulfuric în mediu slab alcalin, dar oxidarea nu conduce la un singur produs. Formarea SO_4^{2-} devine predominantă pe măsură ce concentrația OH^- crește.

Scopul lucrării de față este ca din analiza datelor cinetice experimentale să desprindem unele concluzii privind mecanismul reducerii MnO_4^- în soluție apoasă, în următoarele condiții: $(\text{MnO}_4^-)_0 = 0,25 \cdot 10^{-3} - 1,00 \cdot 10^{-3}$ M/l, $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-4}$ M/l, $(\text{OH}^-) = 0,05 - 0,35$ M/l. Pentru urmărirea cinetică a reacției am utilizat varianta spectrofotometrică a metodei ogreii oprite.

Partea experimentală. 1. Reactivii. Toate soluțiile au fost preparate din reactivi p.a. și apă dublu distilată, și au fost analizate prin metodele analitice obișnuite. Pentru a preveni descompunerea alcalină a MnO_4^- am efectuat amestecarea soluției oxidante cu cea de NaOH chiar înaintea înregistrărilor cinetice. Stabilitatea soluției de KMnO_4 -NaOH a fost verificată la 530 nm cu un spectrofotometru Zeiss VSU ($\epsilon = 2185 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pentru MnO_4^-).

Concentrația ionilor OH^- (cu NaOH) a fost astfel aleasă încît reacțiile posibile ale MnO_4^{2-} - produs, cu excesul de ioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sau cea de disproporționare la Mn(VII) și Mn(IV), să fie neglijabile.

Speciile chimice reactante la pH-ul de lucru sînt ionii MnO_4^- și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Rezultatele experimentale stoichiometrice [8] atestă un raport de combinare egal cu 8:



Majoritatea măsurătorilor cinetice au fost efectuate la (OH^-) între 0,100 - 0,200 M/l.

2. *Măsurarea vitezelor de reacție* [9]. S-a înregistrat experimental viteza de dispariție a ionului MnO_4^- la 530 nm, ionul MnO_4^{2-} produs de reacție este aproape transparent.

În toate cazurile concentrația tiosulfatului a fost menținută constantă și în exces față de cea a permanganatului. Valorile extincțiilor inițiale, extrapolate din liniarizările cinetice la $t = 0$, corespund concentrației inițiale a MnO_4^- . Nu apar complecși intermediari în preechilibre rapide. Constantele de viteză observate de ordinul 1 în raport cu concentrația MnO_4^- , sînt dependente de concentrația ionilor $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

3. *Analiza cinetică a datelor. Ordinul de reacție în raport cu (MnO_4^-) .* Am exprimat viteza reacției globale prin variația în timp a concentrației MnO_4^- , proporțională cu extincția la 530 nm. Legea experimentală a vitezei e de forma:

$$v_{ob} = - \frac{d(\text{MnO}_4^-)}{dt} = k_{ob}(\text{MnO}_4^-)$$

În fig. 1 se prezintă liniarizări cinetice de ordinul 1, $\log E = f(t)$, la temperatura de 25°C. *Ordinul de reacție în raport cu $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.* Constanta observată de viteză, k_{ob} , e funcție de concentrația ionilor de tiosulfat. Astfel, la 25°C, constanta vitezei de ordinul 1 este $k_{ob} = 2,20 \pm 0,20 \text{ s}^{-1}$ pentru $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 5,10^{-4}$ M/l, $k_{ob} = 4,10 \pm 0,60 \text{ s}^{-1}$ pentru $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,10^{-3}$ M/l, și $k_{ob} = 7,60 \pm 1,00 \text{ s}^{-1}$ la $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot 10^{-3}$ M/l. Numărul curbelor osciloscopice prelucrate, pen-

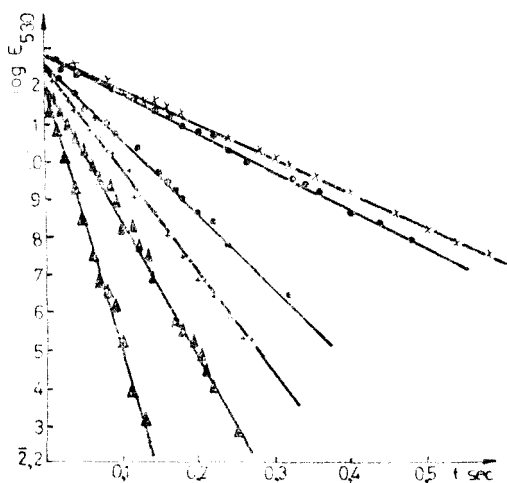
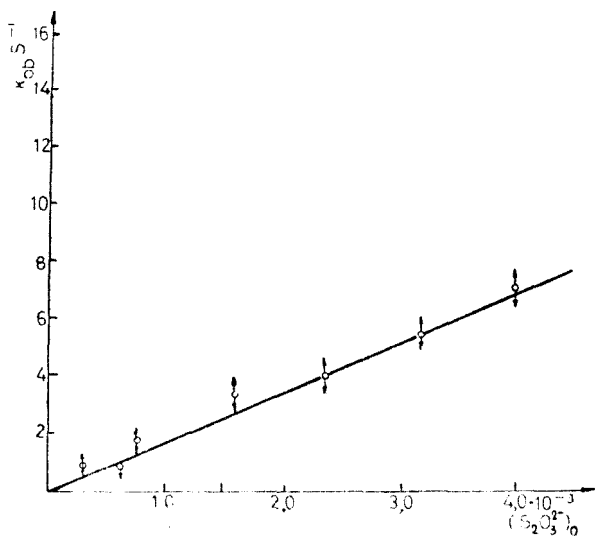


Fig. 1. Linearizări cinetice de ordinul 1 la diferite concentrații de tiosulfat, $t = 25 \pm 0,1$ C.

Fig. 2. Dependența constantei observate de viteză, k_{ob} , de concentrația ionilor ($S_2O_3^{2-}$), $25 \pm 0,1$ C. $k_2 = (3,85 \pm 0,30) \cdot 10^3 M^{-1} s^{-1}$.

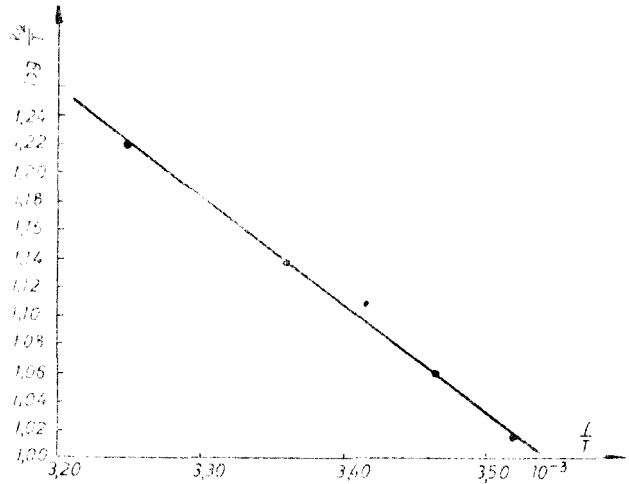


tru fiecare concentrație în parte, este de 14, 11 și respectiv 57. În fig. 2 am prezentat variația lineară a constantei observate, cu concentrația $S_2O_3^{2-}$ la 25 C. Ea atestă un ordin de reacție 1 în raport cu concentrația ionilor tiosulfurici, pentru reacția determinantă de viteză.

Constanta de viteză observată este independentă de concentrația ionilor OH^- în domeniul cercetat ($0,05 - 0,35$ M/l). S-a verificat acest lucru la o concentrație de tiosulfat egală cu $2 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Influența forței ionice. Măsurătorile preliminare au arătat că viteza specifică de reacție nu depinde de forța ionică a soluției J , în condițiile noastre de lucru. Ne situăm în domeniul de invariabilitate a coeficienților medii de activitate ai ionilor cu tărâia ionică J . Deci rezultatele nu pot fi concludente pentru analiza mecanismului de reacție. Pentru ilustrare prezentăm constantele de viteză la două valori ale lui J : $k_{ob} = 11,10 \pm 0,90$ s $^{-1}$ la $J = 0,053$ și $k_{ob} = 11,10 \pm \pm 1,00$ s $^{-1}$ la $J = 0,122$ (25 C) și tiosulfat $3,5 \cdot 10^{-3}$ M/l.

Fig. 3. Liniarizare: $\log(k_2/T) = -f(1/T)$. Determinarea parametrilor de activare ai reacției globale.



4. *Influența temperaturii.* Am cercetat influența temperaturii asupra vitezei de reducere a permanganatului cu tiosulfat, în domeniul cuprins între 285 și 320 K. În fig. 3 este redată o liniarizare de tip Eyring, reprezentând grafic $\log(k_2/T)$ în funcție de $1/T$. Constantele de viteză k_2 reprezintă valorile medii determinate pe baza liniarizărilor de tipul prezentate în fig. 2, la fiecare temperatură de lucru.

Valorile parametrilor de activare ai reacției globale sînt: $\Delta H^\ddagger = 3,50 \pm 0,50$ Kcal mol $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -30,5 \pm 1,70$ u.e.

Discuția mecanismului de reacție. Mecanismul de reacție trebuie să fie compatibil cu rezultatele experimentale:

1. *Stoichiometria reacției*, conform căreia, și în exces de ioni tiosulfurici, produșii stabili ai reacției sînt ionii MnO_4^{2-} și SO_4^{2-} . Oxidarea speciilor intermediare cu sulf, cu MnO_4^- are loc cu viteze foarte mari iar reducerea ulterioară a MnO_4^{2-} e neglijabilă în condițiile de lucru.

2. *Legea experimentală a vitezei*, de ordinul al doilea, 1 în raport cu fiecare din speciile reactante: $r = k_2(\text{MnO}_4^-)(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, cu k_2 independentă de concentrația OH^- , atestă faptul că în structura complexului critic participă un ion MnO_4^- și unul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, fără a putea specifica numărul moleculelor de H_2O . Modificarea stării de coordinare a atomului de sulf are loc în decursul unor etape rapide, ulterioare etapei determinate de viteză.

3. *Entropia de activare.* Contribuția electrostatică se poate evalua la cca -9 u.e. [10] compatibilă cu valoarea obținută în reacția de schimb a electronului prin mecanismul sferei exterioare în sistemul $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-} (\text{OH}^-)$. Diferența de cca -20 u.e. s-ar putea datora unei ordonări mai pronunțate în complexul activat, față de ionii reactanți.

Entropia de activare, prin ea însăși, nu ne permite să facem o distincție între mecanismele de sferă exterioară și interioară, valori negative apreciabile, întîlnindu-se în ambele tipuri de procese ale MnO_4^- . Astfel, schimbul ligandului oxidic cu cel al apei-solvent [3] în mediu acid decurge printr-un proces de sferă interioară cu o entropie de activare de $-33,6$ u.e. În mediu alcalin și neutru ea are valoarea $-48,3$ u.e.

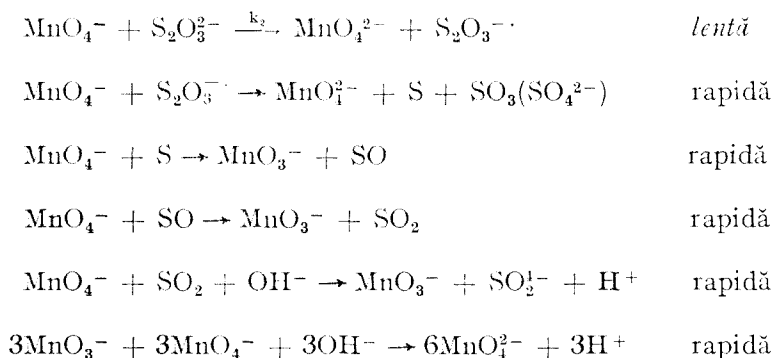
4. *Absența unor dovezi privind existența complexilor intermediari*, de tipul celor întilniți în procesele redox ale Cr(VI)-ului sau Fe(III)-ului, compuși de tip esterici răspunzători de reactivitatea față de substraturile reducătoare cu sulf [11].

5. Valoarea constantei de viteză de ordinul al doilea, k_2 , pentru reacția dintre MnO_4^- , și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de cca $3 \cdot 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ la 25°C , e compatibilă cu valorile constantelor de viteză ale altor reacții de sferă exterioară ale ionului MnO_4^- , amintite la început [1,2].

Aceste observații, corelate cu absența preechilibrelor, fac improbabile mecanismele de sferă interioară în reducerea MnO_4^- cu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ în condițiile experimentale.

Analizînd un mare număr de reacții redox din punctul de vedere al mecanismului, G o r d o n ajunge la concluzia că *toate transferurile bielectronice sînt, cu necesitate, de sferă interioară* [12]. Cum cele de sferă interioară sînt excluse în sistemul nostru reactant, este atunci exclusă și posibilitatea transferului bielectronic.

Mecanismul cel mai probabil în sistemul cercetat este cel de *transfer mono-electronic prin complex activat de sferă exterioară*, între specii relativ inerte la substituția ligandului. Viteza de oxidare de ordinul al doilea e o măsură a vitezei de transfer a electronului. Procesul global poate avea loc în etapele (prima fiind determinată de viteză):



În studiul de față ne-am referit la mecanismul primei reacții, restul fiind foarte rapide.

Dacă pH-ul crește, ar putea interveni și o cale de reacție cu formarea tetratonatului, dacă dimerizarea radicalilor tiosulfat devine mai rapidă decît oxidarea lor cu MnO_4^- (o reacție paralelă, corespunzătoare altei stoechiometriei). În ceea ce privește desfișurarea procesului urmînd etapei lente, cercetate, e posibilă formarea SO_4^{2-} stabil, prin intermediul ionului $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ oxidat în continuare de MnO_4^- . Am încercat practic oxidarea tetratonatului cu MnO_4^- în soluție alcalină, dar reacția decurge prea rapid pentru posibilitățile de înregistrare ale aparaturii noastre cinetice. O aprofundare a mecanismului reacției globale ar implica, evident, și studiul cineticii acestei reacții.

(Intrat în redacție la 15 mai 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. M. A. Rawoof, J. R. Sutter, J. Phys. Chem. **71**, 2767 (1967).
2. K. W. Hicks, J. R. Sutter, J. Phys. Chem. **75**, 1107 (1971).
3. K. H. Heckner, R. Landsberg, J. Inorg. Nuclear Chem. **29**, 413, 423 (1967); K. H. Heckner, R. Landsberg, *Proceedings of the Conference on Some Aspects of Physical Chemistry*, Budapest, 1966.
4. R. Landsberg, K. H. Heckner, Wiss. Z. tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseb. **6**, 290 (1964).
5. R. Stewart, van der Linden, Canad. J. Chem. **38**, 2237 (1960); T. Freund, J. Inorg. Nuclear Chem. **15**, 371 (1960).
6. L. J. Kirschenbaum, J. R. Sutter, J. Phys. Chem. **70**, 3863 (1966).
7. K. J. Liu, H. Lester, N. C. Peterson, Inorg. Chem. **5**, 2128 (1966).
8. G. Niac, M. Giurgiu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **16**(1), 43 (1971).
9. M. Giurgiu, *Cinetica și mecanismul reducerii permanganatului cu tiosulfat în soluție apoasă*, Teză de doctorat, Cluj, 1973.
10. J. C. Steppard, A. C. Wahl, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1020 (1957).
11. F. M. Page, Trans. Faraday Soc. No. 447, **56**, 398 (1960); I. Cădăriu, G. Niac, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **7**(1), 27 (1962); I. Baldea, G. Niac, Inorg. Chem. **7**, 1232 (1968).
12. G. Gordon, *Proceedings of the XIII International Conference on Coordination Chemistry*, Cracow-Zakopane, 1970.

KINETICS AND MECHANISM OF THE PERMANGANATE REDUCTION BY THIOSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTION

(Summary)

The kinetics and mechanism of the permanganate one-electron reduction by thiosulphate ion has been investigated spectrophotometrically, using a stopped-flow apparatus.

Measurements of the rate of permanganate ion disappearance in the course of the reaction has been made and the decrease in the absorbance due to MnO_4^- ion at 530 nm has been used to measure the electron transfer reaction.

The process proceeds via the formation of thiosulphate radicals which are rapidly oxidized by MnO_4^- ions to the stable SO_4^{2-} ions.

The second order-rate constant for the rate-determining step has the value $k_2 = (3,85 \pm 0,30) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 25 C.

The different reaction mechanisms are discussed in terms of our experimental kinetic results and some theoretical assumptions concerning our reactant system. A probable mechanism for the process involving an outer-sphere activated complex is proposed.

NEUE SELENOCYANATO-DIOXIMINO-CHELATE DES KOBALTS(III)

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, MARGIT SIMON und ÉVA DAKÓ

Das Selenocyanation (NCSe^-) bildet mit Übergangsmetallen Metall(II), (III)-aminen eine Reihe gut kristallisierender Salze. Die Zahl der beschriebenen Koordinationsverbindungen mit Selenocyanationen ist viel geringer gegenüber der Thiocyanato-Komplexen. Spacu und Ripan [1] haben einige Verbindungen des Typs $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Urt})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NCSe})_2$ und $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{Py})_4](\text{NCSe})_2$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co, Ni, Cu, Mn, Zn}$), Spacu und Macarovic [2] viele Metall(II, III)-amminsalze, wie $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{NCSe}$, usw. dargestellt und charakterisiert. Rosenheim und Pritze [3] berichteten über $\text{H}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$ - und $\text{H}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]$ -Komplexsäuren. Einige Selenocyanato-Derivate der α -Dioximino-Chelate des Kobalts, wie $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCSe})]$ wurden von Ablov [4], bzw. in unseren vorhergehenden Arbeiten ($\text{H}[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NCSe})_2]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{NCSe})_2]$) beschrieben und ihre Aquotisationskinetik untersucht [5, 6].

In Fortsetzung unserer präparativen Arbeiten über die Substitutionsreaktionen der Dioximino-Chelate des Typs $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{XY}]^-$, bzw. $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{X}(\text{Amin})]$ mit nukleophilen Reagenzien berichten wir in vorliegender Arbeit über die Darstellung und Charakterisierung von neuen gemischten Selenocyanato-komplexen.

Wir haben gefunden, dass die Wechselwirkung von KCNSe mit $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]^-$, bzw. mit $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]^-$ zur Bildung von $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NCSe})(\text{NO}_2)]^-$ führt. Die Nitrogruppe wird nicht mit überschüssigem KCNSe ausgetauscht. Die umgekehrte Reaktion, d.h. die Einführung von NO_2^- in die innere Koordinationssphäre der Selenocyanato-Komplexe (z.B. $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{NCSe})]^-$), kann auch glatt durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur freien KCNSe -Lösung, scheiden nicht rotes Selen die $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]^-$ -Lösungen beim Ansäuern mit Mineralsäuren.

Wir haben festgestellt, dass die $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]^-$ -Ione für doppelte Umsetzungsreaktionen sehr geeignet sind. Die Reaktionen mit Kobalt(III)- und Chrom(III)-Komplexen vom Hexammin- und Monoacidopentammin-Typ geben keine festen kristallinen Produkte. Es wurden aber neue Salze mit Diacidotetrammin-Typ - Kationen, wie $[\text{Me}(\text{Amin})_4\text{X}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ ($\text{Me} = \text{Co, Cr}$) erhalten.

Die entsprechenden Silber- und Thalliumsalze sind auch sehr schwer löslich.

Es wurden auch neue Derivate der Diselenocyanato-säure: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$ durch doppelte Umsetzungsreaktionen erhalten.

Die $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]^-$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$ -Komplexe aquotisieren sich in wässrigen sauren Lösungen nach einem komplizierten Mechanismus.

Die IR-Spektren einiger Selenocyanato-Komplexe sind in Abb. 1. wiedergegeben.

Tabelle 1

Selenocyanato-nitro-Komplexe vom Typ Kation. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})(\text{NO}_2)]^+$

No.	F o r m e l	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1.	o-Phenanthrolin. H.A. $5\text{H}_2\text{O}$	711,4	kleine, braune unregelmäss. Krist.	Co 8,28 H ₂ O 12,65	8,10 12,90
2.	o-Oxi-Chinolein. H.A. $5\text{H}_2\text{O}$	676,3	rhomb. Prismen	Co 8,71 H ₂ O 13,30	8,86 13,87
3.	Ag.A	548,03	mikrokrist. Masse	Co 10,75 Ag 19,68	10,10 19,45
4.	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2].\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	708	gelbrüne, dünne Platten	Co 16,65 H ₂ O 2,54 N 19,78	16,31 2,10 19,90
5.	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2].\text{A}$	788,9	gelbgrüne Nadeln	Co 15,14	14,86
6.	trans- $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2].\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	736,2	gelbgrüne Dendryte	Co 16,01 H ₂ O 2,44	15,85 2,05
7.	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2.\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	905,5	gelbe Prismen	Co 13,02 H ₂ O 1,98 N 18,56	12,75 1,69 18,33
8.	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Äthylennilin})_2.\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	989,6	kurze gelbbraune Prismen	Co 11,91 H ₂ O 1,82 N 17,00	12,06 2,05 17,25
9.	$\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Naphthylamin})_2.\text{A}$	1015,6	gelbbraune Nadeln	Co 11,60	11,79
10.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2].\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	933,5	kleine unregelmäss. Krist.	Co 12,63 H ₂ O 1,93	12,34 2,20
11.	trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2].\text{A}.\text{H}_2\text{O}$	746,3	grosse, glänzende gelbe Dendryte	Co + Cr 14,87 H ₂ O 2,41	14,10 2,10

„en“ - Äthylendiamin: $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$, „pn“ - Propylendiamin $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$, „A“ = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})(\text{NO}_2)]^+$

Tabelle 2

Selenocyanato-nitro-Komplexe vom Typ Kation. $[\text{Co}(\text{Niiox.H})_2(\text{NCSe})(\text{NO}_2)]^+$

No.	F o r m e l	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1.	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2].\text{B}$	742,1	lange, gelbe Prismen	Co 15,89 N 18,87 Co + Cr	15,77 18,60
2.	trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2].\text{B}$	780,4	gelbbraune Platten	14,22 N 21,54	13,90 21,30
3.	trans- $[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2].\text{B}$	938,5	kleine, gelbe Nadelchen	Co 12,56 N 14,92	12,40 14,66
4.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2].\text{B}$	939,6	gelbe Dendryte	Co 12,56	12,50
5.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2].\text{B}$	967,6	unregelmäss. gelbe Krist.	Co 12,17	12,09
6.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Phenetidin})_2].\text{B}$	1055,7	braune Prismen	Co 11,17 N 15,92	10,90 16,18

Niiox. H_2 = 1,2-Cyclohexandiondioxim: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$;
„B“ = $[\text{Co}(\text{Niiox.H})_2(\text{NCSe})(\text{NO}_2)]^+$

Neue Komplexsalze vom Typ Kation $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Chloranilin})_2] \cdot \text{C}$	1043,4	Schimmernde, braune Dendryte	Co 11,30 N 16,10	11,15 15,77
2.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thioharnstoff})_2] \cdot \text{C}$	940,4	Braune Prismen	Co 12,53	12,40
3.	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{p-Chloranilin})_2] \cdot \text{C}$	1095,5	Schimmernde, gelbbraune Dendryte	Co 10,76 N 15,33	10,84 15,28
4.	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot \text{C}$	998,5	Sehr kleine, gelbbraune Prismen	Co 11,81	11,75
5.	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{p-Bromanilin})_2] \cdot \text{C}$	1184,4	Unregelmässige gelbbraune Platten	Co 9,95 N 14,19	9,88 14,40
6.	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{C}$	718,2	Goldgelbe, glänzende rhomb. Platten	Co 16,41 NH_3 9,48	16,33 9,33
7.	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{C}$	777,2	Grüngelbe, schimmernde unregelmäss. Platten	Co 15,16 N 18,03	14,96 18,36

„C“ = $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^{+}$; „pn“ = 1,2-Propylendiamin

Nach Sabatini und Bertini [7], Cotton [8], Burmeister und Mitarb. [9] liegen die $\nu\text{C} = \text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen des CNSe-

Restes bei den Selenocyanato-Komplexen des Platins und Palladiums bei $2140\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$, die $\nu\text{C}-\text{Se}$ -Frequenzen bei $510\text{--}520\text{ cm}^{-1}$.

Bei den Isoselenocyanato-Komplexen, wie $[\text{Co}(\text{Py})_4(\text{NCSe})_2]$, $\text{K}_3(\text{Cr}(\text{NCSe})_6)$ erscheinen diese Frequenzen bei $2110\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$, bzw. $580\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Die IR-Absorptionsbanden der untersuchten Verbindungen in den obenerwähnten Spektrumbereichen sprechen wahrscheinlich für eine Co-Selenocyanat-Bindung durch das Stickstoffatom ($\nu\text{C} = \text{N}$ $2115\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{C}-\text{Se}$ $740\text{--}750$, $580\text{--}590\text{ cm}^{-1}$). Diese Verbindungen sind dann Isoselenocyanato-Komplexe. Die $\nu\text{N}-\text{O}$ -Frequenzen der koordinierten Nitro-Gruppe treten bei $1415\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ (s.s.), $1315\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ auf. Die Lage dieser Banden und das Fehlen einer starken Absorptionsbande bei $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ $\nu\text{N}-\text{O}$ der Nitrito-komplexe ($\text{Co}-\text{ONO}$) bestätigen dass

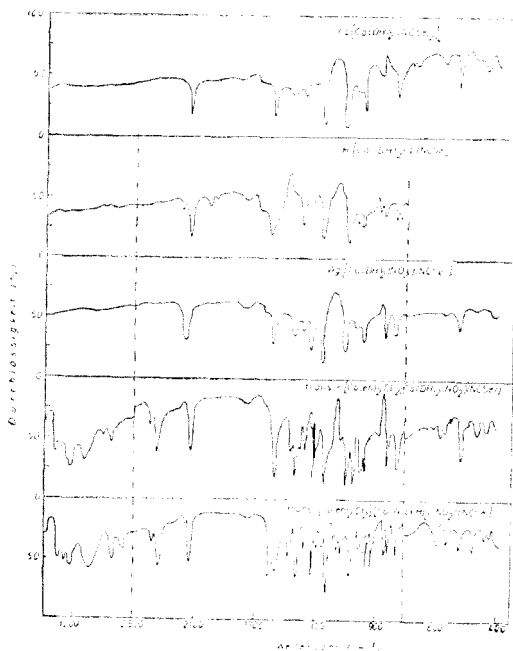


Abb. 1.

Tabelle 4

Ultrarotspektroskopische Daten über einige Selenocyanato-Komplexe

Schwingungsfrequenz (cm^{-1})	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\nu\text{N}-\text{H}$	—	3320m 3285m 3230s 3130s	3295m 3265m 3225s 3095s	—	—	—
$\nu\text{C}=\text{N}(\text{NCSe})$	2128ss	2120ss 2180sch	2125ss 2155m	2155ss	2150ss	2120ss
$\delta\text{O}-\text{H}\cdot\text{O}$	1770— 1720m	1780— 1720m	1800— 1720sch	1820— 1730sch	1820— 1740sch	1800— 1750sch
δNH_2	—	1660m	1660sch 1600s	—	—	—
$\nu\text{C}=\text{N}(\text{Oxim})$	1560ss 1540ss	1585ss	1575— 1564ss	1575ss	1575ss	1575ss
δCH_3	1435m	1455sch	1460s	—	1445m	1440m
$\nu\text{N}-\text{O}(\text{Nitro})$	—	1415ss	1420ss	1435ss	—	—
$\nu\text{N}-\text{O}(\text{Nitro})$	—	1315ss	1330ss	1315ss	—	—
δNH_2	—	1378s	1375s	—	—	—
$\nu\text{N}-\text{OH}(\text{Oxim})$	1240ss	1240ss	1235ss	1245ss	1245ss	1235ss
$\nu\text{N}-\text{O}\cdot\cdot(\text{Oxim})$	1085ss	1095ss	1120m 1077ss	1100ss	1102ss	1095ss
$\gamma\text{O}-\text{H}$	975m	985s	975s	985m	990s	985ss
δNO_2	—	820ss	830ss	825s	—	—
γNH_2	—	895m	910s	—	—	—
$\nu\text{C}-\text{Se}$	745s	750s 590m	760s 590s	750s 575sch	750s 575sch	750ss 575s
$\nu\text{Co}-\text{N}$	—	520ss 470s 440s	525s 480s 440m	520s 465m 405s	520ss 440sch	520ss 440m

I. $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}(\text{NCSe})]$, II. $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$, III. $1,6\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$, IV. $\text{Ag}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$, V. $\text{Ag}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$; VI. $\text{Pb}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$
 ss — sehr stark, s — stark, m — mittelstark, sch — schwach

die Co—Nitro-Bindung durch das Stickstoffatom verwirklicht ist (Co—NO₂).

Die für die koplanare $[\text{Co}(\text{DH})_2]$ und $[\text{Co}]\text{Niox.H}_2]$ charakteristischen Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Alle obenerwähnten Komplexsalze haben eine molare elektrische Leitfähigkeit von annähernd 90—110 Ohm⁻¹ cm⁻¹, bei einer Verdünnung von 1 000 1/Mol. Nach den Werner-Miolati'schen Tabellen sind diese Werte für die Komplexsalze des Typs AB charakteristisch.

Experimenteller Teil. Darstellung der $\text{K}[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$ -Lösungen. 0,1 Mol, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$, bzw. $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ in 250 ml Wasser gelöst, werden auf dem Wasserbade mit 0,1 Mol KCNSe behandelt. Die Nitro-aquo-nichtelektrolyte lösen sich langsam auf wobei dunkelbraune Lösungen entstehen. Die nicht umgewandelte Ausgangssubstanzen und etwas ausgeschiedenes rotes Selen werden abfiltriert und die Lösungen zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Luftoxydation der Komponenten (Co(Acetate)₂, KCNSe und Dimethylglyoxim (1 : 2 : 2) in verdünnter Äthanollösung erhalten. Das Ammoniumsalz

wurde mit festem $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ ausgeschieden. Für die doppelten Umsetzungsreaktionen wurde eine 2%-ige wässrige Lösung verwendet.

Kation. $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$ und *Kation.* $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$ -Salze: 20 mMol $[\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2] \cdot \text{X}$, $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2] \cdot \text{X}$, bzw. Aminchlorhydraten in 60–100 ml Wasser (verd. Äthanol (1:1)) werden mit 10 mMol $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$, bzw. $\text{K}[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]$ in 25–30 ml Wasser behandelt. Nach 20–30 Min. stehenlassen werden die charakteristischen, kristallinen Massen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. KCNSe wurde durch Zusammenschmelzen von KCN und Selen erhalten. Das Rohprodukt wird in überschüssigem Aceton gelöst, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. [11].

(Eingegangen am 29 Juni 1978)

L I T E R A T U R

1. G. Spacu, R. Ripan, Bul. Soc. Șt. Cluj, **4**, 3 (1928).
2. G. Spacu, C. Gh. Macarovici, Bul. Soc. Șt. Cluj, **5**, 169 (1930); **6**, 95, 401(1931/32).
3. A. Rosenheim, M. Pritze, Z. anorg. allg. Chem., **63**, 275 (1909).
4. A. V. Ablov, N. M. Samus, Doklady Akad. Nauk SSSR, **133**, 1327 (1960).
5. Cs. Várhelyi, J. Zsakó, Z. Finta, Monatshefte, **101**, 1013 (1970).
6. Cs. Várhelyi, Z. Finta, J. Zsakó, Z. anorg. allg. Chem., **374**, 326 (1970).
7. A. Sabatini, J. Bertini, J. Inorg. Chem., **4**, 956, 1665 (1965); **5**, 1025 (1966).
8. F. A. Cotton, J. Inorg. Chem., **1**, 565 (1962).
9. J. L. Burmeister, H. Gysling, Chem. Commun., **11**, 543 (1967).
10. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, É. Dakó, L. Ráduly, Stud. Univ. Babeș-Bolyai., **21**, 13 (1976).
11. W. C. Fernelius, *Inorganic Syntheses*, McGraw-Hill, New-York, 1946, II. Band, S. 186.

NOI SELENOCIANATO-DIOXIMINO-CHELAȚI DE COBALT(III)

(R e z u m a t)

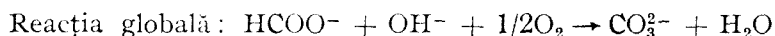
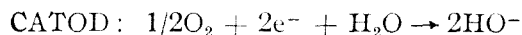
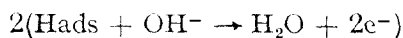
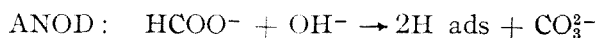
Noi selenocianato-complecși micști de cobalt(III) au fost obținuți prin reacții de anatație din $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$, respectiv din $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)]$ (DH și Niox.H dimetilgloxima, și 1,2-ciclohexandiondioxima deprotonată) cu KCNSe . Compoziția anionilor complecși noi: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO})_2(\text{NCSe})]^-$ și $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{NO}_2)(\text{NCSe})]^-$ a fost determinată cu ajutorul unei serii de reacții de dublu schimb cu cationi complecși din seria diacidotetraminelor. S-au descris și câțiva derivați noi ai diselenocianato-complexului $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]^-$.

Din datele spectroscopice în IR s-au tras concluzii referitoare la structura complecșilor respectivi.

PILĂ DE COMBUSTIE FORMIAT-AER (OXIGEN)

L. ONICIU, ELEONORA MARIA RUS și EUGENIA SCHMIDT

Pila formiat-aer (oxigen) face parte din clasa pililor de combustie cu combustibilul dizolvat în electrolit, care poate fi alcalin sau acid. Procesul electromotric activ constă în electrooxidarea formiatului, cu concomitenta consumare a hidroxidului, agentul oxidant fiind oxigenul (pur sau diluat, din aer). Reacțiile globale ce au loc la cei doi electrozi pot fi redată după cum urmează [1]:



Avantajele utilizării formiatului față de alți combustibili, cum sînt metanolul sau hidrazina, constau în:

- posibilitatea utilizării de soluții foarte concentrate, stabile timp îndelungat, grație volatilității scăzute a formiatului;
- absența reacției parazite de autodescompunere, responsabilă de scăderea randamentului de utilizare în cazul hidrazinei;
- sensibilitatea termică a f.e.m. și tensiunii la borne mult mai mică decît la pila alimentată cu metanol;
- specificitatea efectelor electrocatalitice la reacția de electrooxidare a combustibilului, ceea ce permite funcționarea pilei fără membrane separatoare.

Dezavantajul principal constă în carbonatarea electrolitului, ceea ce impune schimbarea lui după anumite intervale de timp sau regenerarea continuă [2].

Rezultatele din lucrarea prezentă au fost obținute cu o baterie formiat-aer (oxigen), alcătuită din două celule, alimentată continuu cu oxidant și discontinuu cu combustibil.

Electrozii, de formă dreptunghiulară, avînd o suprafață activă de aproximativ 30 cm², au fost montați pe rame speciale din P.C.V. și asamblați ca în fig. 1, obținîndu-se o baterie cu un volum total de 0,4 dm³ și o greutate de 0,63 kg. Ca anodi s-au folosit electrozi poroși de nichel, obținuți din pulbere de Ni sinterizată, pe un suport colector de Ni, activați cu un amestec Pd-Pt (3:1), [3-4]. Cele mai bune rezultate s-au înregistrat la un conținut de 3 mg Pd-Pt/cm². Catozii, de tip gaz-difuzivi [5], au fost preparați din cărbune, teflon și Ag (4,5 mg/cm²), suprapresiunea de alimentare a oxidantului fiind de 8 cm coloană de H₂O.

Ca electrolit s-a utilizat o soluție 6N KOH conținînd combustibilul (formiat de sodiu) în concentrație de 5M. La această concentrație s-au înregistrat cele mai bune performanțe (fig. 2).

Curbele de descărcare, trasate la temperatura camerei, sînt redată în fig. 3, atît în varianta alimentării cu oxigen cît și cu aer. Fig. 3 conține, de asemenea, curbele ce redau variația puterii debitată de baterie. Se poate observa domeniul larg, al densității de curent, în care bateria poate debita o putere nu mult depărtată de valoarea maximă.

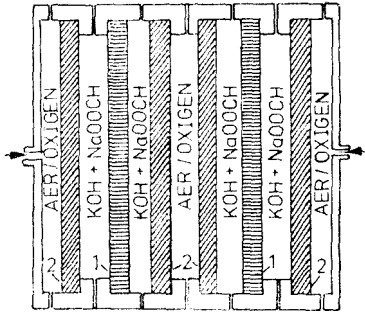


Fig. 1. Aranjarea electrozilor în baterie.

1 - electrozi de combustibil; 2 - electrozi de O_2 /AER

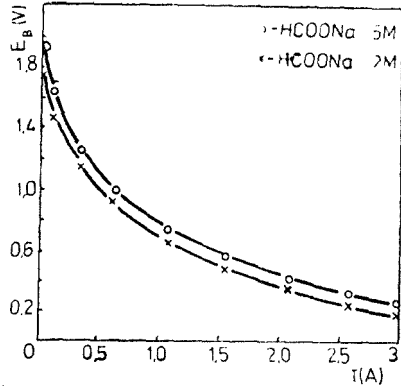


Fig. 2. Variația tensiunii la borne cu concentrația combustibilului.

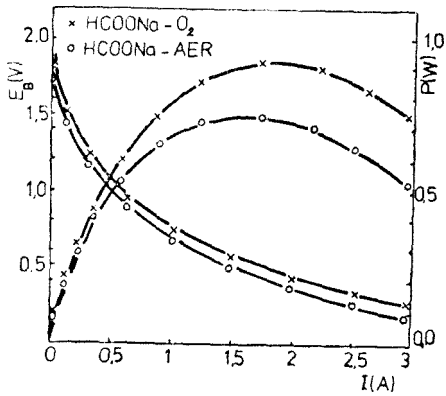


Fig. 3. Variația tensiunii la borne și a puterii cu intensitatea de curent.

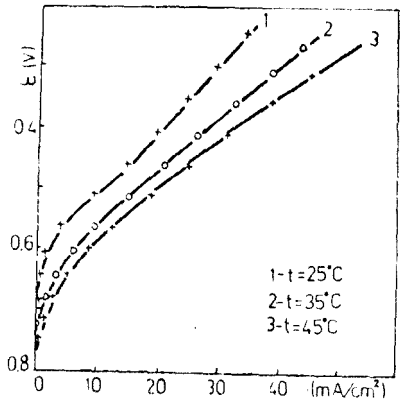


Fig. 4. Variația potențialului cu temperatura electrolitului.

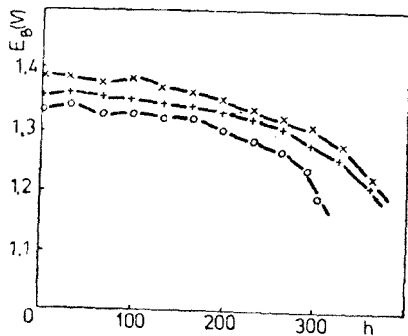


Fig. 5. Variația tensiunii la borne cu numărul descărcărilor:

x - prima descărcare, + - a 2-a descărcare, o - a 6-a descărcare.

Tabel 1

	E (V)	I(A)	i(mA/cm ²)	P(W)	Ps		
					W/cm ²	W/Kg	W/dm ³
O ₂	0,55	1,75	58,33	0,963	0,0321	1,529	2,40
AER	0,50	1,50	50,00	0,750	0,0250	1,190	1,87

Tabelul 1 conține caracteristicile corespunzătoare maximului de pe curba putere-densitate de curent din fig. 3.

Bateria, ce funcționează la un randament de 69,25%, are o capacitate de 64,64 Ah ceea ce corespunde la 788 Ah/kg HCOONa sau 53,62 Ah/mol HCOONa. Valorile puterii specifice, Ps, sînt exprimate la unitatea de suprafață a electrozilor, la unitatea de masă și respectiv la unitatea de volum a bateriei.

Această baterie funcționează la o capacitate mult mai mare dacă temperatura electrolitului este mai ridicată (fig. 4).

Bateria a fost supusă la mai multe descărcări, pînă la completa epuizare a celor 82 g HCOONa conținute în electrolit. Descărcarea s-a efectuat cu ajutorul unui bec de 0,4 W, durata unei descărcări fiind de aproximativ 350 ore. În fig. 5 este redată variația tensiunii la borne în cursul primelor două descărcări și respectiv a ultimei descărcări. Căderea de tensiune pentru primele descărcări este de $1,5 \cdot 10^{-6}$ V/h și de $2,5 \cdot 10^{-6}$ V/h pentru ultima. Viteza de scădere a tensiunii, mai pronunțată pentru ultimul ciclu s-ar putea explica prin deteriorarea reversibilă a a proprietăților electrozilor din cauza blocării porilor cu carbonat sau inundarea parțială a electrozilor de gaz.

Concluzii: S-a realizat o pilă formiat-aer, în două variante (alimentată cu O₂ sau aer), ale căror densități de putere sînt cuprinse între 0,02 și 0,03 W/cm² sau 1 și 1,5 W/kg HCOONa, la o diferență de potențial de 0,4–0,64 V.

Sînt necesare cercetări suplimentare de duranță, pentru a face pila utilizabilă timp îndelungat.

(Intrat în redacție la 14 iulie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. C. H. Haman, P. Schöde, Power Sources Symp. Proc., **26**, 175 (1974).
2. J. Jandera, K. Smrcek, C. Marholova, Les Sources electrochimiques de courant, Symp., Praha, 186 (1975).
2. L. Oniciu, E. Rus, E. Schmidt, V. Topan, Rev. Chim. (București) **29** (8), 739 (1978).
4. E. Schmidt, L. Gurzău, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23** (2), 56 (1978).
5. L. Oniciu, E. M. Suciu, T. Dogaru, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **21**, 39 (1976).

PILE A COMBUSTIBLE FORMIATE-AIR (OXYGÈNE)

(Résumé)

On a réalisé une pile à combustible formiate-air (oxygène) dont la densité de pouvoir est comprise entre 0,02 et 0,03 W/cm² ou 1–1,5 W/Kg, fonctionnant à des différences de potentiel comprises entre 0,4 et 0,64 V.

L'exploitation de la pile pendant une longue période nécessite des recherches supplémentaires.

INHIBAREA COROZIUNII OȚELULUI ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC (III)

Influența temperaturii asupra eficienței de inhibare

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

Introducere. S-a studiat efectul protector al substanțelor B și BHCl obținute de noi [1] în soluții de acid clorhidric, în intervalul de temperatură cuprins între 20 și 80°C, des înlăturat la procesele de decapare, respectiv de curățire chimică cu ajutorul acizilor minerali. Având în vedere că la oțelurile austenitice întrebunințarea acidului clorhidric determină apariția coroziunii inter-cristaline, experiențele s-au efectuat și în soluție de acid sulfuric, în același interval de temperatură.

Partea experimentală. S-au înregistrat curbele de polarizare galvanostatice pentru probe de oțel OLT 35 în soluții de HCl și H₂SO₄ 10%, în prezența și în absența substanțelor inhibitoare B și BHCl, după modul descris într-o notă anterioară [1]. Cu ajutorul curbelor de polarizare s-au calculat densitățile de curent de coroziune și eficiența de inhibare pentru diferite temperaturi. Efectul protector s-a comparat cu acțiunea urotropinei (U) și Armohibului 28 (A 28), inhibitor important. Pe baza variației vitezei de coroziune în funcție de valoarea reciprocă a temperaturii absolute s-au calculat energii de activare efective. S-a interpretat mecanismul de acțiune al substanțelor B și BHCl în soluțiile folosite.

Rezultate și discuții. Valorile densităților de curent de coroziune și a eficienței de inhibare sînt trecute în tabelele 1, 2, 3 și 4.

Datele prezentate în tabelele 1 și 3 arată că eficiența de inhibare a substanțelor B, BHCl și A 28 crește cu temperatura, prezentîndu-se active chiar și la 80°C. Aceste date experimentale ne-au condus la presupunerea că acțiunea

Tabel 1

Densități de curent de coroziune pentru oțelul OLT 35 în HCl 10% la diferite temperaturi, după 10 minute de la introducerea piesei în soluție

Temperatura °C	Densități de curent de coroziune, A/cm ² · 10 ⁵				
	HCl 10%	+A 28 0,15%	+U 1%	+B 0,15%	+BHCl 0,5%
20	22,90	3,09	3,98	3,02	3,02
30	37,10	3,80	4,79	3,71	3,80
40	48,00	4,57	10,40	4,37	4,57
50	89,13	7,58	18,60	7,24	8,32
60	144,60	12,10	30,80	12,10	13,30
70	229,00	19,00	52,49	19,50	21,40
80	346,80	29,52	79,43	28,84	31,63

* Combinatul de îngrășăminte azotoase, Tg. Mureș.

** Inst. de inv. sup. din Tg. Mureș.

*** Fabrica de zahăr, Tg. Mureș.

Tabel 2

Eficiența de inhibare, calculată cu datele din tabelul 1

Temperatura °C	Eficiența de inhibare, %			
	HCl 10% + A 28 0,15%	+U 1%	+B 0,15%	+BHCl 0,5%
20	86,51	82,60	86,80	86,80
30	89,75	87,08	90,00	89,75
40	90,49	79,03	90,89	90,47
50	91,41	89,93	91,18	90,50
60	91,37	78,50	91,37	90,50
70	91,48	77,07	91,70	90,62
80	91,48	76,79	92,26	90,88

Tabel 3

Densități de curent de coroziune pentru oțelul OLT 35 în H₂SO₄ 10% la diferite temperaturi, după 10 minute de la introducerea piesei în soluție

Temperatura °C	Densități de curent de coroziune, A/cm ² · 10 ⁵				
	HCl 10%	+A 28 0,15%	+U 1%	+B 0,15%	+BHCl 0,5%
20	19,00	4,07	4,78	2,63	2,23
30	27,54	6,31	7,08	3,72	3,07
40	63,10	15,10	16,22	7,94	6,76
50	142,00	16,60	28,80	14,80	11,50
60	251,00	63,10	78,56	47,89	19,98
70	355,00	95,00	239,90	140,00	27,55
80	575,50	158,50	398,00	288,00	41,20

Tabel 4

Eficiența de inhibare, calculată cu ajutorul datelor din tabelul 3

Temperatura °C	Eficiența de inhibare, %			
	H ₂ SO ₄ 10% + A 28 0,15%	+U 1%	+B 0,15%	+BHCl 0,5%
20	78,42	74,48	86,15	88,26
30	77,16	74,28	86,40	88,76
40	76,05	74,29	87,40	89,28
50	75,54	74,07	89,90	91,90
60	74,86	70,03	80,90	92,03
70	73,24	31,27	52,11	92,23
80	72,45	30,78	49,90	92,65

inhibitoare a compușilor B, BHCl și A 28 se explică printr-un mecanism de „adsorbție stabilă” conform clasificării lui A k s t i n a t [2] realizată prin mai multe centre de adsorbție. Astfel amestecul bazelor heterociclice cu azot, din care este alcătuit inhibitorul B, acumulează mai multe centre de inhibare.

În soluții de H_2SO_4 efectul protector scade cu ridicarea temperaturii, cu excepția substanței BHCl (tab. 2 și 4). Micșorarea efectului de inhibare a bazelor piridinice și chinolinice în soluție de H_2SO_4 , cu ridicarea temperaturii, a fost observată și de alți autori [14, 15]. După părerea lor acest efect s-ar datora, probabil, vitezei mai mari a reacțiilor de polimerizare a bazelor cu azot, polimerii formați exercitând efect protector inferior celui exercitat inițial de compușii monomeri.

Comportamentul contrar, observat la BHCl, chiar pînă la $80^\circ C$, i se poate atribui o altă explicație. Se cunoaște [3–13] că anionii prezenți în soluții sînt electrosorbiți pe suprafața fierului, formînd un ansamblu dipolar, avînd capătul negativ orientat spre soluție. Inhibitorii de tip cationic se fixează pe suprafața fierului nu direct, ci prin intermediul unor legături stabilite cu acești dipoli. Polarizabilitatea anionilor crește în ordinea $Cl^- < Br^- < I^-$, anionii ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} neexercitînd efect apreciabil. Efectul sinergetic observat în cazul substanței BHCl se datorește tăriei legăturii mai stabile între Fe și Cl^- , decît în dipolul Fe– SO_4^{2-} ; cea dintîi este mai rezistentă și la creșterea temperaturii, ceea ce se întîlnește și în soluția de HCl (tab. 3).

Relația dintre $\lg i$ și T^{-1} în soluțiile studiate, în prezența și în absența substanțelor inhibitoare, este prezentată în fig. 1 și 2.

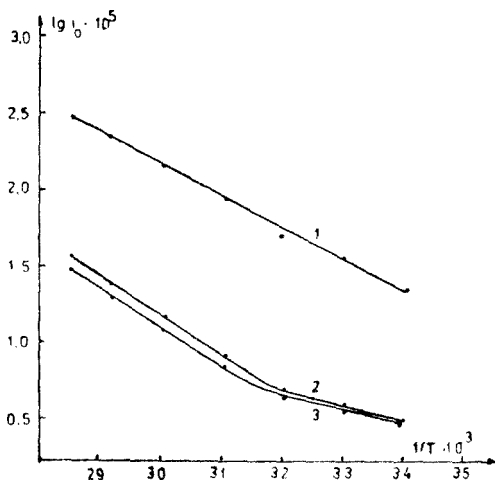


Fig. 1. Variația logaritmului vitezei de coroziune a oțelului OLT 35 în HCl 10% la diferite temperaturi, în funcție de $1/T$

- 1—HCl 10%
- 2—HCl 10% + B 0,15%
- 3—HCl 10% BHCl 0,5%

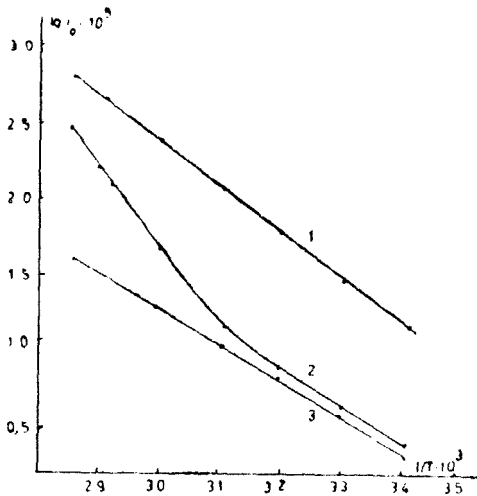


Fig. 2. Variația logaritmului vitezei de coroziune a oțelului OLT 35 în H_2SO_4 10% la diferite temperaturi, în funcție de inversul temperaturii absolute

- 1— H_2SO_4 10%
- 2— H_2SO_4 10% + B 0,15%
- 3— H_2SO_4 10% + BHCl 0,5%

În soluții neinhibate logaritmul vitezei de coroziune depinde liniar de T^{-1} , ceea ce constituie un comportament caracteristic pentru coroziunea metalelor în acizi, depolarizată prin descărcarea hidrogenului.

Energia de activare s-a determinat din panta curbelor $\lg i - T^{-1}$, după formula

$$E^* = 2,303 R[(d \lg i / T) / d(1/T)]$$

Tabel 5

Energii de activare efective kcal/mol și coeficienții de temperatură γ ai coroziunii oțelului OLT 35 în HCl 10%, în prezența inhibitorilor

Temperatură, °C	HCl 10%		+ B 0,15%		+ BHCl 0,5%	
	E*	γ	E*	γ	E*	γ
20-30	19,09	1,29	8,18	0,063	9,09	0,071
30-40	18,40	0,958	7,02	0,0579	7,89	0,0675
40-50	20,70	4,069	19,80	0,284	23,8	0,371
50-60	22,00	5,967	25,80	0,523	26,8	0,535
60-70	21,08	9,591	22,60	0,841	25,0	0,920
70-80	13,00	13,85	22,30	1,099	20,0	1,203
	$E_{\text{medie}}^* : 19,2$		$E_{m,20-40}^* : 7,6$		$E_{m,20-40}^* : 8,5$	
			$E_{m,40-80}^* : 23,6$		$E_{m,40-80}^* : 23,9$	

Tabel 6

Energii de activare efective kcal/mol, și coeficienții de temperatură γ ai coroziunii oțelului OLT 35 în H_2SO_4 10% în prezența inhibitorilor

Temperatură, °C	H_2SO_4 10%		+ B 0,15%		+ BHCl 0,5%	
	E*	γ	E*	γ	E*	γ
20-30	28,2	0,776	21,8	0,099	23,6	0,076
30-40	28,0	3,119	20,2	0,370	20,2	0,324
40-50	27,7	6,029	27,7	0,679	22,8	0,469
50-60	33,3	11,72	54,8	3,558	23,6	0,912
60-70	29,5	11,82	52,3	10,467	22,7	0,862
70-80	29,4	25,94	40,00	17,41	15,3	1,605
	$E_m^* : 29,4$		$E_{m,20-40}^* : 23,2$		$E_m^* : 21,4$	
			$E_{m,40-80}^* : 49,0$			

Valorile obținute sînt trecute în tabelele 5 și 6.

În soluții de HCl inhibate se pot distinge două porțiuni, clar separate între ele. Între temperaturi de 20 și 40°C energiile efective de activare au valori medii de 7,6 kcal/mol pentru B și 8,5 kcal/mol pentru BHCl, valori mai scăzute decît cele calculate pentru soluția neinhibată (19.2). Începînd cu

temperatura de 50°C energia de activare a coroziunii în soluții inhibitate crește la 23,6 kcal/mol, respectiv 23,9 kcal/mol.

În soluție de H₂SO₄ substanțele B și BHCl se comportă identic pînă la 40°C, valorile energiilor de activare fiind egale cu 23,2 kcal/mol și 21,4 kcal/mol, inferioare energiei de activare a soluției neinhibitate (29,4 kcal/mol). Peste 45–50°C și în prezența substanței BHCl, se obțin valori asemănătoare cu cele obținute la temperaturi mai scăzute, iar în prezența substanței B, a cărei eficiență de inhibare se micșorează brusc cu ridicarea temperaturii peste 60°C, panta curbei înregistrează o modificare (crește), rezultînd o energie de activare de 49,0 kcal/mol.

În ambii acizi, în domeniul de temperaturi mai scăzute (20–45°C), atît substanța B cît și BHCl micșorează valoarea vitezei de reacție precum și valoarea energiei de activare, fapt paradoxal la prima vedere. Comportamentul acesta se datorește chemosorbției moleculelor de inhibitor cu o viteză relativ mare, pe centrele mai active de pe metal. Or, eliberarea centrelor mai puțin active necesită energie de activare mai mică și astfel o dată cu creșterea gradului de acoperire al suprafeței, chemosorbția este îngreunată.

Concluzii. Din datele obținute se poate conchide că în soluție de acid clorhidric efectul protector al substanței BHCl se apropie de efectul protector al inhibitorului Armohib 28, iar substanța B o depășește; ambele sînt active chiar și la 80°C. Pe de altă parte, substanța BHCl s-ar prezenta drept inhibitor eficace și ieftin și în cazul decapării cu ajutorul H₂SO₄ la temperaturi ridicate, acolo unde substanța B nu este corespunzătoare.

(Intrat în redacție la 5 septembrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, E. Csegezi, A. Horvath, C. Csegezi, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **22**(2), 9 și 14 (1977).
2. M. H. Akstinat, *Wirkstoffe u. Korrosion*, **21**, 273 (1970).
3. Z. A. Iofa, V. V. Batrakov, Cho-Ngok-Ba, *Elektrochim. Acta*, **9**, 145 (1964).
4. Z. A. Iofa, *Zaščita Metallov*, **6**, 491 (1970).
5. L. Cavallero, L. Felloni, G. TrabANELLI, F. Pulidori, *Elektrochim. Acta*, **9**, 485 (1964).
6. Z. A. Iofa, E. Liachioretschaia, K. Schorlfor, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **84**, 673 (1952).
7. N. Hackerman, E. S. Snavela, J. S. Payne, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 677 (1966).
8. A. Hegyi, A. Rauscher, *Korroziós Figyelő*, **3**, 121 (1975).
9. A. Hegyi, J. Horváth, A. Rauscher, *Magyar Kém. Polyóirat*, **79**, 193 (1973).
10. E. J. Pogorelschi, *Zurn. Prikland. Khim.*, **9**, 2062 (1961).
11. D. M. Brasher, *Nature*, **185**, 838 (1960).
12. N. G. Cien, V. A. Bociarov, P. Furšov, *Zaščita Metallov*, **6**, 726 (1965).
13. N. G. Cien, *Zurn. Prikland. Khim.*, **1**, 110 (1965).
14. I. Nemcova, R. Bartonicek, *Chemicky Prumysl*, **1**, 9 (1965).
15. I. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Baranniac, *Inhibitori pentru combaterea coroziunii metalelor* I.D.T. București, 1959, cap. 2.

INHIBITORS FOR STEELS IN HCl SOLUTIONS (III)

Effect of temperature on inhibiting efficiency

(S u m m a r y)

It was studied the effect of the temperature on the inhibiting efficiency of two substances (B and HCl.B).

The inhibiting efficiency increases with the temperature for B and HCl B, in HCl solutions, and for B in H_2SO_4 solutions, while it decreases for BHCl in H_2SO_4 solutions.

In solutions without inhibitor, there is a linear dependence between $\lg i - T^{-1}$, which is a characteristic behaviour for the corrosion depolarized by H_3O^+ reduction.

MODEL, TERMODINAMIC COMPLEX PENTRU SINTEZA METANOLULUI(I)

Stoichiometria și echilibrul procesului de sinteză a metanolului

ILIE SIMINICEANU și ALEXANDRU POP

Producția mondială de metanol cunoaște o creștere spectaculoasă în acest deceniu (de la $8 \cdot 10^6$ tone în anul 1970, la $11,3 \cdot 10^6$ tone în 1980). În viitor această creștere va fi și mai rapidă datorită faptului că pe lângă utilizările sale chimice convenționale, metanolul se va folosi pe scară largă ca vehicul de energie și carburant [1—2]. În aceste condiții trebuie intensificate și cercetările de inginerie chimică pentru proiectarea optimă a reactoarelor de sinteză a metanolului.

Studiul influenței parametrilor asupra gradelor de transformare la echilibru oferă informații importante privind posibilitățile procesului. Datele din literatură referitoare la echilibrul reacției de sinteză a metanolului [3—6] nu pot fi folosite pentru elaborarea bilanțurilor teoretice în procesul din reactorul industrial, deoarece sînt contradictorii și iau în considerație numai reacția principală de sinteză.

În această lucrare se consideră, pentru prima dată, că procesul industrial este descris de două ecuații stoichiometrice independente. Pe baza acestora se stabilesc ecuații algebrice de bilanț ale componentelor precum și modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru.

Datele obținute prin simularea pe calculator al procesului industrial, pe baza acestui model, arată că în anumite intervale ale parametrilor neglijarea reacției dintre dioxidul de carbon și hidrogen ar duce la erori mari.

1. Stabilirea ecuațiilor stoichiometrice independente. Pentru elaborarea bilanțurilor teoretice și reale în cazul unui proces chimic industrial este necesară cunoașterea ecuațiilor stoichiometrice ale reacțiilor. Numărul minim de ecuații care descriu stoichiometric masa de reacție constituie ecuațiile stoichiometrice independente. Deși pentru determinarea acestora trebuie luați în considerație un număr mare de factori specifici se poate totuși, de cele mai multe ori, aplica următoarea strategie:

a) Pe baza speciilor moleculare și atomice care alcătuiesc masa de reacție se determină ecuațiile stoichiometrice liniar independente.

b) Pe baza calculelor termodinamice de entalpie liberă se elimină reacțiile care, pentru anumite domenii de temperatură, nu au loc spontan în sensul dorit.

c) Se fac cercetări cinetice pentru stabilirea condițiilor în care se neglijează reacțiile secundare sau cele dintre impurități.

d) Final se aplică catalizatori selectivi pentru accelerarea reacției (reacțiilor) principale.

În prima etapă se procedează astfel:

— Se întocmește un tabel ale cărui rînduri sînt formate din speciile moleculare prezente în masa de reacție iar coloanele din elementele care formează substanțele respective. Matricea corespunzătoare se numește matricea elementelor (A_e).

— Se caută rangul matricii elementelor. Dacă notăm cu C rangul matricii atunci C este numărul minim de specii din care se poate sintetiza orice amestec final. Rangul C se poate stabili prin procedeul de ortogonalizare Gram-Schmidt [7].

— Dacă N este numărul de specii moleculare active din masa de reacție la un moment dat, atunci numărul de ecuații stoichiometrice liniar independente L se determină cu relația:

$$L = N - C \quad (1)$$

— Se scriu cele L reacții probabile și se alcătuește matricea reacțiilor pe baza unui tabel care are pe linie speciile moleculare iar pe coloane coeficienții stoichiometrici ale acestora, în reacțiile respective.

Condiția ca o reacție să fie liniar independentă decurge din legea conservării atomilor și este:

$$A_{K}^T \cdot Ae = 0 \quad (2)$$

Pentru concretizarea acestei metode în cazul procesului de sinteză a metanolului s-a pornit de la determinarea cantitativă și calitativă a compoziției masei de reacție din reactorul industrial. În tabelul 1 se indică o compoziție medie tipică care se apropie de valorile indicate în literatură [8].

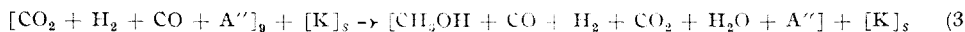
Tabel 1

Compoziția medie la intrarea într-un reactor de sinteză a metanolului

Component	CO	H ₂	CH ₃ OH	CO ₂	H ₂ O	A''(CH ₄ + N ₂)
100 · x ⁰	10,13	71,63	0,10	3,73	0,05	14,36

Considerând reprezentative aceste date se remarcă faptul că se poate neglija prezența metanolului și a vaporilor de apă din masa de reacție inițială, acestea fiind în concentrații foarte mici.

Compoziția la un moment dat indică, în schimb, cantități apreciabile de metanol și vapori de apă, deoarece ecuația caracteristică a procesului este:



Matricea elementelor care alcătuesc cele 5 elemente active ale masei de reacție ($N = 5$) este în acest caz:

$$Ae = \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

Aplicând procedeul de ortogonalizare se găsește rangul matricii Ae : $C = 3$. Prin urmare, pe baza relației 1 sînt posibile două reacții stoichiometrice $L = 2$.

Se propun ecuațiile:



Concretizînd ecuația (2) pentru reacțiile (4) și (5) se obține :

$$A_{R_1}^T \cdot Ae = (1 \ -1 \ -2 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} = (0 \ 0 \ 0)$$

$$A_{R_2}^T \cdot Ae = (0 \ 1 \ -1 \ -1 \ 1) \begin{pmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} = (0 \ 0 \ 0)$$

Prin urmare ecuațiile (4) și (5) sînt liniar independente. Aplicarea etapelor (b, c, d) nu duce la înlăturarea unei reacții în condițiile industriale de desfășurare a procesului.

2. Determinarea constantelor de echilibru ale reacțiilor independente.

Deoarece procesul industrial de sinteză a metanolului are loc la presiuni ridicate, constantele de echilibru ale celor două reacții se definesc astfel :

$$K_{p_1} = \frac{K_{f_1}}{K_{\gamma_1}} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}} \quad (6)$$

$$K_{p_2} = \frac{K_{f_2}}{K_{\gamma_2}} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7)$$

Constantele K_{p_1} și K_{p_2} depind de temperatură și presiune și se determină, fie experimental fie prin calcul, ca raportul dintre constantele de echilibru corespunzătoare $K_{f_1}(T)$ și $K_{f_2}(T)$ și constantele coeficienților de fugacitate K_{γ_1} și K_{γ_2} . Datele experimentale referitoare la constanta K_{p_1} sînt foarte diferite de la un autor la altul [5], de aceea nu pot fi folosite în calcule iar pentru constanta K_{p_2} sînt puține date experimentale la presiuni ridicate.

În această lucrare constantele K_{f_1} și K_{f_2} s-au determinat cu ajutorul relației generale :

$$K_{f_i} = \exp \left(\frac{-\Delta RG_T^*}{RT} \right) \quad (8)$$

utilizînd datele termodinamice din tabelul 2.

Pentru determinarea constantelor K_{γ_1} și K_{γ_2} la diferite presiuni și temperaturi sînt necesari coeficienții de fugacitate ai componentelor.

Coeficienții de fugacitate ai componentelor în faza gazoasă [4] se determină cu ecuația :

$$RT \ln \gamma_i = \int_0^p (V^* - RT/P) dP \quad (9)$$

Tabel 2

Date termodinamice

Component	H _f ⁰ [cal/mol]	S _r ⁰ [cal/mol grad]	c _p (T) [cal/mol grad]
CH ₃ OH	-48.500	56,66	2,0 + 30 · 10 ⁻³ T
CO	-26.840	47,32	6,6 + 1,2 · 10 ⁻³ T
H ₂	0,0	31,23	6,62 + 0,81 · 10 ⁻³ T
CO ₂	-94.052	51,06	10,34 + 2,74 · 10 ⁻³ T - 1,955 · · 10 ⁻⁷ T ²
H ₂ O	-57.798	45,106	8,22 + 0,15 · 10 ⁻³ T - 0,134 · · 10 ⁻⁷ T ²

Evaluarea coeficienților γ_i cu ajutorul ecuației (9) se poate face fie prin integrarea grafică din datele experimentale $P-V-T$, fie prin integrarea analitică înlocuind $V^*(PT)$ dintr-o ecuație de stare sau $dP(V, T)$.

Aplicînd metoda integrării grafice Newton [4] a evaluat coeficienții γ_i pentru un număr mare de gaze, din datele experimentale $P-V-T$, și a reprezentat curbe universale $\gamma = f(T/T_c, P/P_c)$. Rezultate mai precise se obțin pe cale analitică cu condiția ca ecuația de stare utilizată să fie valabilă în domeniul de presiune cercetat. Principalele ecuații de stare existente în literatură sînt prezentate în tabelul 3.

Pe lângă ecuațiile indicate în tabelul 3 există un număr mare de ecuații de stare mai complicate, avînd un număr mai mare de constante însă cu domenii limitate de aplicare și cu dificultăți matematice ce nu justifică sporul de precizie [9].

Explicitînd V^* din ecuația Berthelot din tabelul 3 și înlocuind în ecuația (9) se obține:

$$\ln \gamma_i = \frac{9}{128} \cdot \frac{PT_c}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \quad (10)$$

iar prin substituirea lui P din ecuația Van der Waals se obține:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{RT}{P(V^* - b)} - \frac{2a}{RTV} \quad (11)$$

Ecuația (10) este simplă, necesită numai parametrii critici ai componentelor și a fost aplicată cu rezultate bune la calculul echilibrului în procesul de sinteză a amoniacului [10].

În această lucrare se utilizează ecuația Redlich — Kwong care include tot doi parametri ca și ecuația (11) dar este mult mai precisă [9].

Explicitarea lui P din această ecuație, diferențierea și substituirea în ecuația (9), duce la o ecuație complicată. Rezultatele calculului efectuate cu un calculator numeric Felix C-256 sînt prezentate în tabelele 4, 5 și 6.

Nr. crt.	Autor	Ecuatia	Constante
1.	Van der Waals	$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$	$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 P_c}$; $b = \frac{RT_c}{8P_c}$
2.	Clausius	$\left[P + \frac{a}{T(V+C)^2}\right](V - b) = RT$	$a = V_c - \frac{RT_c}{4P_c}$; $b = \frac{3RT_c}{8P_c} - V_c$; $c = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$
3.	Dietrici	$P = \frac{RT}{V - b} \exp. \left(-\frac{a}{RTV}\right)$	$a = \frac{4R^2 T_c^2}{P_c e^2}$; $b = \frac{RT_c}{P_c e^2}$
4.	Berthelot	$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$	$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$; $b = \frac{RT_c}{8P_c}$
5.	Wohl	$\left[P + \frac{a}{TV(V - b)} - \frac{C}{T^2 V^3}\right](V - b) = RT$	$a = 6P_c T_c V_c^2$; $b = \frac{V_c}{4}$; $C = 4P_c T_c^2 V_c^3$
6.	Beattie-Bridgeman	$P = \frac{RT}{V} \left(1 - \frac{C}{VT^3}\right) \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right)\right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V}\right)$	A_0, B_0, a, b, c - constante empirice evaluate din date experimentale.
7.	Benedict-Webb - Rubin	$P = RTd + \left\{B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right\} d^2 + (bRT - a)d^3 + \alpha d + cd^3 \frac{1 + \beta d^2}{T^2} e^{-\beta d^2}$	$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \beta$ - constante empirice.
8.	Redlich-Kwong	$\left[P + \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}}\right](V - b) = RT$	$a = 0,4278 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}$; $b = 0,0867 \frac{RT_c}{P_c}$

Ecuatii de stare derivate din ecuatia Wan der Waals

9.	$\left(P + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT.$	
10.	$\left(P + \frac{C}{V} + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$	
11.	$\left[P + \frac{a}{T^n(V + b)^2}\right](V - b) = RT$	$n = 0, 1, 2, 3 \dots\dots$
12.	$\left[P + \frac{a}{T^n(V + c)^2}\right](V - b) = RT$	alte valori pentru $a, b, c.$
13.	$\left(P + \frac{a}{V^2} + \frac{C}{eV}\right)(V - b) = RT$	
14.	$\left[P + \frac{a}{T^n(V - b)^2} - \frac{C}{T^{2n}(V - b)^3}\right](V - b) = RT$	

Tabel 4

K_γ și K_f pentru reacția: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$

$T^\circ\text{K}$ \ P at	1	10	100	200	300	400	K_f
373	0,9863	0,8708	0,2506	0,06281	0,01574	0,00394	10,84
473	0,9931	0,9331	0,5002	0,2501	0,1251	0,06258	$1,695 \cdot 10^{-2}$
573	0,9960	0,9608	0,6707	0,4498	0,3017	0,2547	$2,316 \cdot 10^{-3}$
673	0,9975	0,9749	0,7761	0,6023	0,4674	0,3628	$1,091 \cdot 10^{-4}$
773	0,9983	0,9828	0,841	0,7073	0,5948	0,5030	$1,134 \cdot 10^{-6}$

K_p și K_f pentru reacția: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

T °K \ P at	1	10	100	200	300	400	K_f
373	0,9925	0,9279	0,4730	0,2324	0,1058	0,05	$4,39 \cdot 10^{-4}$
473	0,9963	0,9640	0,6929	0,4801	0,3317	0,2305	$5,32 \cdot 10^{-3}$
573	0,9968	0,9690	0,7296	0,4322	0,3884	0,2833	$2,699 \cdot 10^{-2}$
673	0,9987	0,9874	0,8806	0,7754	0,6828	0,6013	$8,433 \cdot 10^{-2}$
773	0,9989	0,9893	0,8976	0,8056	0,7231	0,6490	$1,964 \cdot 10^{-1}$

Tabel 6

 Valorile constantelor Kp_1 și Kp_2

T °K \ P at.	1,0		10		100	
	Kp_1	Kp_2	Kp_1	Kp_2	Kp_1	Kp_2
373	$4,43224 \cdot 10^{-4}$	10,99057	$4,74081 \cdot 10^{-4}$	12,44832	$9,3002 \cdot 10^{-4}$	43,25618
473	$5,33975 \cdot 10^{-3}$	$1,70677 \cdot 10^{-2}$	$5,51867 \cdot 10^{-3}$	$1,81652 \cdot 10^{-2}$	$7,67787 \cdot 10^{-3}$	$3,38864 \cdot 10^{-3}$
573	$2,70766 \cdot 10^{-2}$	$2,3253 \cdot 10^{-4}$	$2,78534 \cdot 10^{-2}$	$1,4105 \cdot 10^{-4}$	$3,69928 \cdot 10^{-2}$	$3,4531 \cdot 10^{-4}$
673	$8,44397 \cdot 10^{-2}$	$1,0937 \cdot 10^{-5}$	$8,54061 \cdot 10^{-2}$	$1,11909 \cdot 10^{-5}$	$1,40575 \cdot 10^{-2}$	$10,87567 \cdot 10^{-5}$
773	$1,96616 \cdot 10^{-1}$	$1,13593 \cdot 10^{-6}$	$1,98524 \cdot 10^{-1}$	$1,15385 \cdot 10^{-6}$	$2,18805 \cdot 10^{-1}$	$1,3484 \cdot 10^{-6}$
	200		300		400	
	Kp_1	Kp_2	Kp_1	Kp_2	Kp_1	Kp_2
373	$19,69113 \cdot 10^{-4}$	172,58398	$41,5784 \cdot 10^{-4}$	688,69123	$87,1624 \cdot 10^{-4}$	2747,782
473	$11,08102 \cdot 10^{-3}$	$6,77729 \cdot 10^{-2}$	$15,99038 \cdot 10^{-3}$	$13,58916 \cdot 10^{-2}$	$23,08026 \cdot 10^{-3}$	$27,08533 \cdot 10^{-2}$
573	$5,07140 \cdot 10^{-2}$	$5,14895 \cdot 10^{-4}$	$6,94902 \cdot 10^{-2}$	$7,6765 \cdot 10^{-4}$	$9,527 \cdot 10^{-2}$	$9,093 \cdot 10^{-4}$
673	$10,87567 \cdot 10^{-2}$	$1,81139 \cdot 10^{-5}$	$12,3506 \cdot 10^{-2}$	$2,33419 \cdot 10^{-5}$	$14,0246 \cdot 10^{-2}$	$3,0072 \cdot 10^{-5}$
773	$2,43793 \cdot 10^{-1}$	$1,6033 \cdot 10^{-6}$	$2,71608 \cdot 10^{-1}$	$1,9065 \cdot 10^{-6}$	$3,02619 \cdot 10^{-1}$	$2,2545 \cdot 10^{-6}$

Concluzii. 1. Utilizând metoda ortogonalizării s-au stabilit numărul de ecuații stoichiometrice independente care au loc în masa de reacție a reactorului industrial. Cele două ecuații sînt: ecuația de sinteză a metanolului și ecuația inversă a gazului de apă.

2. S-au analizat datele din literatură privind calculul echilibrului la presiuni ridicate în procesul de sinteză a metanolului. Deoarece datele raportate de diferiți autori asupra celor două constante de echilibru sînt insuficiente și neconcordante, s-au făcut noi determinări stabilindu-se valori exacte ale constantelor în domeniul de temperatură $T = 373-773^\circ\text{K}$ și presiune $P = 1-400$ at, interval care include parametrii de funcționare ai reactorului industrial din diferite procedee.

3. Valorile obținute pentru constantele de echilibru a celor două reacții independente se pot folosi pentru concretizarea modelului matematic în vederea analizei procesului la echilibru.

Notații și indici

A_e — matricea elementelor; A_{R1} — matricea reacției (4); A_{R2} — matricea reacției (5); A_R^T — matricea transpusă a reacției $cp(T)$ — căldura specifică molară; C — rangul matricei; $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \beta$ — constante din ecuațiile de stare; H_f^0 — entalpia de formare a componentelor; $[K]_s$ — masa de contact catalizator; K_{f1}, K_{f2} — constantele de echilibru ale ecuațiilor (4) și (5); L — numărul de reacții chimice independente; N — numărul de specii moleculare din masa de reacție; ΔRG_T^0 — incrementalul entalpiei de reacție standard; p — presiunea parțială; P — presiunea totală; R — constanta universală a gazelor; S_m^0 — entropia molară standard a componentelor; T — temperatura; P_c, V_c, T_c — parametrii critici; V^* — volumul real; v_i — coeficient de fugacitate a componentului i ; $[]_g$ — faza gazoasă; $[]_s$ — faza solidă.

(Intrat în redacție la 24 iulie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. S. Ozmen, P. Leprince, Revue de l'institut françois du petrole, **31** (5), 877 (1976).
2. V. I. Nișu, *Bazele teoretice ale energeticii*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1977, p. 198.
3. E. F. Wettberg, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., **22**(10), 1040 (1930).
4. R. H. Ewell, Ind. Eng. Chem., **32**(2), 147 (1940).
5. *Spravocnik azotika*, tom I, Izd. Himia, Moskva, 1967, p. 403.
6. S. Peter, H. Wenzel, Chemie Ing. Tech., **45** (9-10), 573 (1973).
7. E. I. Henley, E. M. Rosen, *Material and Energy Balance Computations*, John Wiley, New-York, 1968, p. 34.
8. A. Cappelli, A. Collina, M. Dente, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**(2), 184 (1972).
9. K. K. Shah, G. Thodes, Ind. Eng. Chem., **57**(3), 30 (1965).
10. C. Calistru, I. Siminiceanu, Rev. Chim. (București), **28**, (5), 447 (1977).

KOMPLEXES TERMODYNAMISCHES MODELL, ZUR SYNTHESE VON METHANOL (I)

Stöchiometrie und Gleichgewicht im Process der Methanolsynthese

(Zusammenfassung)

Durch Anwendung der Gram-Schmidt'schen Orthogonalisierungsmethode, wurde bestimmt, da in der mathematischen Beschreibung des industriellen Processes der Methanolsynthese zwei unabhängige stöchiometrische Reaktionen, die eigentliche Synthesereaktion und die umgekehrte Wassergasreaktion, berücksichtigt werden müsse.

Mit Hilfe neuester thermodynamischen Daten, wurde mit einem Computer die Konstanten K_f, K_p, K_v für einen weiten Druck- und Temperatur-bereich, Bereich der auch Industrieparameter enthält, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabellenform wiedergegeben.

MODEL, TERMODINAMIC COMPLEX PENTRU SINTEZA METANOLULUI (II)

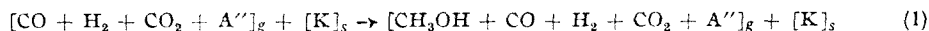
Analiza pe calculator pe baza modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru

ILIE SIMINICEANU, ALEXANDRU POP și CORNELIU PETRILĂ

În lucrări anterioare [1—2] s-a studiat procesul de sinteză a metanolului la echilibru și utilizând metoda ortogonalizării s-a stabilit că în descrierea procesului e necesar să se țină seama de două ecuații stoichiometrice independente. Pentru ecuațiile stoichiometrice stabilite s-au determinat ecuații și valori precise ale constantelor ce intervin în calculul echilibrului.

În această lucrare se stabilesc ecuațiile algebrice de bilanț ale componentelor pentru reactorul industrial, precum și modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru.

1. Elaborarea ecuațiilor algebrice de bilanț. Plecând de la ecuația caracteristică a procesului de sinteză a metanolului (1)



care include următoarele ecuații stoichiometrice independente:



și considerînd oxidul de carbon reactantul valoros al reacției (2) iar dioxidul de carbon pentru reacția (3), se definesc următoarele grade de transformare (3):

$$\eta_{\text{CO}} = \eta_1 = \frac{n_{\text{CO}}^{01} - n_{\text{CO}}^1}{n_{\text{CO}}^{01}} = \frac{n_{\text{H}_2}^{01} - n_{\text{H}_2}^1}{2n_{\text{CO}}^{01}} = \frac{n_m^1}{n_{\text{CO}}^{01}} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{CO}_2} = \eta_2 = \frac{n_{\text{CO}_2}^{02} - n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{CO}_2}^{02}} = \frac{n_{\text{H}_2}^2 - n_{\text{H}_2}^{02}}{n_{\text{CO}_2}^{02}} = \frac{n_{\text{CO}}^2 - n_{\text{CO}}^{02}}{n_{\text{CO}_2}^{02}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{02}}{n_{\text{CO}_2}^{02}} \quad (5)$$

Termenii intermediari din ecuațiile (4) și (5) se elimină prin intermediul următoarelor ecuații de concretizare:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}}^{01} &= n_{\text{CO}}^0 & n_{\text{CO}_2}^{02} &= n_{\text{CO}_2}^0 & n_{\text{CO}} &= n_{\text{CO}_2}^2 & n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^2 \\ n_{\text{H}_2}^{01} &= n_{\text{H}_2}^0 & n_{\text{H}_2}^{02} &= n_{\text{H}_2}^1 & n_{\text{CO}_2} &= n_{\text{CO}_2}^2 & n_m &= n_m^1 \\ n_m^{01} &= n_m^0 & n_{\text{CO}}^{02} &= n_{\text{CO}}^1 & n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Pe baza relațiilor (4) și (5), a ecuațiilor caracteristice (1) și a relațiilor de concretizare (6), se obțin ecuațiile algebrice primare de bilanț din tabelele 1 și 2.

Tabel 1

Ecuatiile algebrice primare de bilanț ale componentelor

Nr. crt.	Component	Forma a	Forma b
1	CH ₃ -OH	$n_m = n_{CO}^0 \cdot \eta_1$	$n_m = n_{CO}^0 \cdot n_1$
2	CO	$n_{CO} = n_{CO}^0 (1 - \eta_1) + n_{CO_2}^0 \cdot \eta_2$	$n_{CO} = n_{CO}^0 (1 - \eta_1) + x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2$
3	H ₂	$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - 2n_{CO}^0 \cdot \eta_1 - n_{CO_2}^0 \cdot \eta_2$	$n_{H_2} = n_{CO}^0 (x_{H_2}^0 - 2\eta_1 - x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2)$
4	CO ₂	$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 - n_{CO_2}^0 \cdot \eta_2$	$n_{CO_2} = n_{CO}^0 x_{CO_2}^0 (1 - \eta_2)$
5	H ₂ O	$n_{H_2O} = n_{CO}^0 \cdot \eta_2$	$n_{H_2O} = n_{CO}^0 x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2$
6	A''	$n_{A''} = n_{A''}^0$	$n_{A''} = n_{CO}^0 x_{A''}^0$
7	Total	$n_T = n_T^0 (1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1)$	$n_T = n_{CO}^0 (A - 2\eta_1)$

$$A = 1 + x_{H_2}^0 + x_{CO_2}^0 + x_{A''}^0$$

Tabel 2

Ecuatiile algebrice primare de bilanț în fracții molare

Nr. crt.	Component	Forma a	Forma b
1	CH ₃ -OH	$x_m = \frac{x_{CO}^0 \cdot \eta_1}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_m = \frac{\eta_1}{A - 2 \cdot \eta_1}$
2	CO	$x_{CO} = \frac{x_{CO}^0 (1 - \eta_1) + x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_{CO} = \frac{1 - \eta_1 + x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2}{A - 2 \cdot \eta_1}$
3	H ₂	$x_{H_2} = \frac{x_{H_2}^0 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1 - x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_{H_2} = \frac{x_{H_2}^0 - 2\eta_1 - x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2}{A - 2\eta_1}$
4	CO ₂	$x_{CO_2} = \frac{x_{CO_2}^0 (1 - \eta_1)}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_{CO_2} = \frac{x_{CO_2}^0 (1 - \eta_2)}{A - 2 \cdot \eta_1}$
5	H ₂ O	$x_{H_2O} = \frac{x_{CO_2}^0 \cdot \eta_1}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_{H_2O} = \frac{x_{CO_2}^0 \cdot \eta_2}{A - 2 \cdot \eta_1}$
6	A''	$x_{A''} = \frac{x_{A''}^0}{1 - 2x_{CO}^0 \cdot \eta_1}$	$x_{A''} = \frac{x_{A''}^0}{A - 2 \cdot \eta_1}$
7	Total	$\Sigma x_i = 1$	$\Sigma x_i = 1$

Dacă se înlocuiesc gradele de transformare prin concentrațiile la un moment dat ale metanolului (x_m) și a apei (x_{H_2O}), pe baza ecuațiilor:

$$\text{forma a} \quad \eta_1 = \frac{x_m}{x_{CO}^0 (1 + 2x_m)}, \quad \eta_2 = \frac{x_{H_2O}}{x_{CO_2}^0 (1 + 2x_m)} \quad (7)$$

$$\text{forma b} \quad \eta_1 = \frac{A \cdot x_m}{1 + 2x_m}, \quad \eta_2 = \frac{A \cdot x_{H_2O}}{x_{CO_2}^0 (1 + 2x_m)} \quad (8)$$

se obțin ecuațiile algebrice secundare de bilanț din tabelele 3 și 4.

Tabel 3

Ecuațiile algebrice secundare de bilanț ale componentelor

Nr. crt.	Component	Forma a	Forma b
1	CH ₃ OH	$n_m = n_T^0 \left[\frac{x_m}{1 + 2x_m} \right]$	$n_m = n_{CO}^0 \cdot \left[\frac{A \cdot x_m}{1 + 2x_m} \right]$
2	CO	$n_{CO} = n_T^0 \left[x_{CO}^0 - \frac{1 + 2x_m}{x_m - x_{H_2O}} \right]$	$n_{CO} = n_{CO}^0 \left[1 - \frac{A(x_m - x_{H_2O})}{1 + x_m} \right]$
3	H ₂	$n_{H_2} = n_T^0 \left[x_{H_2}^0 - \frac{2x_m + x_{H_2O}}{1 + 2x_m} \right]$	$n_{H_2} = n_{CO}^0 \left[x_{H_2}^0 - \frac{A(2x_m + x_{H_2O})}{1 + x_m} \right]$
4	CO ₂	$n_{CO_2} = n_T^0 \left[x_{CO_2}^0 - \left[\frac{x_{H_2O}}{1 + 2x_m} \right] \right]$	$n_{CO_2} = n_{CO}^0 \left[x_{CO}^0 - \frac{A \cdot x_{H_2O}}{1 + 2x_m} \right]$
5	H ₂ O	$n_{H_2O} = n_T^0 \left[\frac{x_{H_2O}}{1 + 2x_m} \right]$	$n_{H_2O} = n_{CO}^0 \left[\frac{A \cdot x_{H_2O}}{1 + 2x_m} \right]$
6	A''	$n_{A''} = n_T^0 x_{A''}$	$n_{A''} = n_{CO}^0 \cdot x_{A''}^0$
7	Total	$n_T = n_T^0 \left[\frac{1}{1 + 2x_m} \right]$	$n_T = n_{CO}^0 \cdot \left[\frac{A}{1 + 2x_m} \right]$

Tabel 4

Ecuațiile algebrice secundare de bilanț în fracții molare

Nr. crt.	Component	Forma a	Forma b
1	CH ₃ OH	$x_m = x_m$	$x_m = x_m$
2	CO	$x_{CO} = x_{CO}^0 + x_{H_2O} - x_m (1 - 2x_{CO}^0)$	$x_{CO} = \frac{1 + 2x_m - A(x_m - x_{H_2O})}{A}$
3	H ₂	$x_{H_2} = x_{H_2}^0 - x_{H_2O} - 2x_m(1 - x_{H_2}^0)$	$x_{H_2} = \frac{\dot{x}_{H_2}^0 + 2x_m(\dot{x}_{H_2}^0 - A) - A \cdot x_{H_2O}}{A}$
4	CO ₂	$x_{CO_2} = x_{CO_2}^0(1 + 2x_m) - x_{H_2O}$	$x_{CO} = \frac{\dot{x}_{CO_2}^0(1 + 2x_m) - A \cdot x_{H_2O}}{A}$
5	H ₂ O	$x_{H_2O} = x_{H_2O}$	$x_{H_2O} = x_{H_2O}$
6	A''	$x_{A''} = x_{A''}^0(1 + 2x_m)$	$x_{A''} = \frac{\dot{x}_{A''}^0(1 + 2x_m)}{A}$
7	Total	$\sum x_i = 1$	$\sum x_i = 1$

Ecuațiile algebrice primare și secundare ale componentelor se utilizează la elaborarea bilanțurilor reale și teoretice de materiale pe întreg reactorul.

2. **Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru.** Constantele de echilibru ale reacțiilor independente (2) și (3) se definesc astfel:

$$K_{f1} = \frac{f_m}{f_{CO} \cdot f_{H_2}^2} \quad (9)$$

$$K_{f1} = \frac{f_{CO} \cdot f_{H_2O}}{f_{CO_2} \cdot f_{H_2}} \quad (10)$$

Luînd în considerație ecuațiile Lewis-Randal și ecuațiile algebrice primare forma b, reacțiile (9) și (10) devin:

$$K_{p1} = \frac{K_{f1}}{K_{\gamma 1}} = \frac{\gamma_1(A - 2\gamma_1)^2}{(1 - \gamma_1 + \dot{x}_{CO_2}^0 \cdot \gamma_2)(\dot{x}_{H_2}^0 - 2\gamma_1 - \dot{x}_{CO_2}^0 \cdot \gamma_2)^2} \frac{1}{P^2} \quad (11)$$

$$K_{p2} = \frac{K_{f2}}{K_{\gamma 2}} = \frac{\gamma_2(1 - \gamma_1 + \dot{x}_{CO_2}^0 \cdot \gamma_2)}{(1 - \gamma_2)(\dot{x}_{H_2}^0 - 2\gamma_1 - \dot{x}_{CO_2}^0 \cdot \gamma_2)} \quad (12)$$

unde:

$$A = 1 + \dot{x}_{H_2}^0 + \dot{x}_{CO_2}^0 + \dot{x}_{A''}^0 \quad (13)$$

Ecuațiile (11) și (12) exprimă dependența gradelor de transformare la echilibru γ_1 și γ_2 de presiune P , temperatură T și compoziția inițială a masei de reacție $\dot{x}_{CO_2}^0$, $\dot{x}_{H_2}^0$, $\dot{x}_{A''}^0$. Acest sistem de ecuații, completat cu ecuațiile de calcul ale constantelor K_{p1} și K_{p2} , constituie modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru.

În prima parte a lucrării [2], s-a stabilit metoda precisă de determinare a constantelor K_{p1} și K_{p2} și s-au tabelat valorile obținute pe calculator.

Influența compoziției asupra gradelor de

$x_{H_2}^0$	$x_{A''}^0$	0,0		0,5		1,0	
		η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2
1,0	0,1	0,383417	0,018620	0,346183	0,023056	0,314605	0,026418
	0,2	0,374717	0,019494	0,338722	0,023629	0,308093	0,026788
	0,3	0,366291	0,020294	0,331476	0,024152	0,301758	0,027125
	0,4	0,358129	0,021022	0,324438	0,024631	0,295592	0,027434
	0,5	0,350221	0,021683	0,317599	0,025063	0,289589	0,027706
	0,6	0,342553	0,022287	0,310952	0,025459	0,283745	0,027969
	0,7	0,335117	0,022837	0,304490	0,025820	0,278053	0,028186
2,0	0,1	0,710210	0,088361	0,653140	0,088941	0,605565	0,089302
	0,2	0,697628	0,085337	0,642836	0,086271	0,596765	0,086877
	0,3	0,685511	0,082812	0,632813	0,083967	0,588279	0,084737
	0,4	0,673837	0,080657	0,623051	0,081943	0,579726	0,082830
	0,5	0,662572	0,078785	0,613551	0,080149	0,57148	0,081113
	0,6	0,651686	0,077136	0,604303	0,07854	0,563413	0,079556
	0,7	0,641156	0,07566	0,595292	0,07708	0,555527	0,078135
4,0	0,1	0,630953	0,07434	0,586509	0,07576	0,547798	0,076839
	0,2	0,621056	0,073139	0,577952	0,074552	0,540236	0,075623
	0,1	0,938776	0,488570	0,906639	0,441414	0,875589	0,404523
	0,2	0,961721	0,442838	0,925107	0,402953	0,890723	0,371893
	0,3	0,977768	0,404499	0,938114	0,370859	0,901456	0,344618
	0,4	0,988734	0,372315	0,947081	0,343868	0,908908	0,321568
	0,5	0,995936	0,345133	0,953019	0,320953	0,913865	0,301872
6,0	0,6	—	—	0,956649	0,301307	0,916898	0,284869
	0,7	—	—	0,958495	0,284306	0,918428	0,270051
	0,8	—	—	0,958943	0,269465	0,918750	0,257026
	0,9	—	—	0,958282	0,256404	0,918116	0,245490
	0,1	0,990385	0,712356	0,972967	0,680185	0,955319	0,650372
	0,2	—	—	—	—	0,998769	0,613538
	0,3	—	—	—	—	—	—
0,4	—	—	—	—	—	—	
0,5	—	—	—	—	—	—	
0,6	—	—	—	—	—	—	

3. Analiza procesului pe baza modelului termodinamic. Sistemul de ecuații algebrice neliniare (11) și (12) s-a rezolvat numeric prin programare pe calculatorul Felix C—256 prin metoda Newton-Raphson ([4—5]).

Variabilele independente au luat valori în intervale largi care includ parametrii tehnologici din diferite procedee de sinteză a metanolului.

O parte din valorile obținute sînt prezentate în tabelul 5.

Aceste rezultate ilustrează influența substanțială a compoziției inițiale asupra gradelor de transformare la echilibru η_1 și η_2 . Se remarcă influența puternică a raportului molar $x_{H_2}^0$. La valori ale lui $x_{H_2}^0$ mai mari decît raportul stoechiometric, gradul de transformare a dioxidului de carbon η_2 , este de același ordin de mărime cu η_1 și deci în aceste condiții ecuația (3) nu poate fi neglijată la elaborarea bilanțului.

La rapoarte $x_{H_2}^0$ mai mari decît 2, creșterea raportului $x_{CO_2}^0$ influențează pozitiv gradul de transformare al reacției principale și are o influență opusă asupra lui η_2 . În aceleași condiții creșterea concentrației inertelor de la $x_{A''}^0 = 0$ la $x_{A''}^0 = 3$, duce la scăderea lui η_1 cu aproape 20%.

Tabel 5

transformare η_1 și η_2 la $P = 200$ at; $T = 573$ K

1,5		2,0		2,5		3,0	
η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2
0,287333	0,029067	0,263484	0,031214	0,242430	0,03299	0,223711	0,034483
0,281582	0,029293	0,258358	0,031332	0,237831	0,033025	0,219562	0,034454
0,275978	0,029496	0,253358	0,031435	0,233341	0,033052	0,215507	0,034421
0,270516	0,029683	0,248480	0,031532	0,228956	0,033067	0,211549	0,034377
0,265192	0,029839	0,24372	0,031598	0,224673	0,033075	0,207673	0,034332
0,26000	0,029986	0,239074	0,031666	0,220492	0,033083	0,203888	0,034281
0,254941	0,030115	0,234537	0,0317255	0,216402	0,033069	0,200187	0,034226
0,564528	0,089553	0,52841	0,0897397	0,496168	0,089884	0,467099	0,090000
0,556838	0,087308	0,52158	0,087633	0,490028	0,087889	0,461534	0,088096
0,549840	0,085299	0,51484	0,085729	0,483962	0,086071	0,456029	0,086350
0,541852	0,083486	0,508213	0,083996	0,477977	0,084404	0,450587	0,084741
0,534561	0,081838	0,501676	0,082407	0,472074	0,082868	0,445215	0,0822497
0,527404	0,080330	0,495254	0,080944	0,466255	0,081445	0,439906	0,081862
0,520381	0,078943	0,488933	0,0795903	0,460523	0,080121	0,434676	0,080567
0,513488	0,077660	0,482718	0,0783313	0,454875	0,078886	0,429509	0,0793533
0,506725	0,076468	0,476613	0,0771562	0,449312	0,077728	0,424414	0,0782129
0,845701	0,375174	0,817000	0,351438	0,789485	0,331944	0,763112	0,315703
0,858296	0,347166	0,827628	0,327101	0,798552	0,310544	0,77095	0,296682
0,867287	0,323643	0,835257	0,306537	0,805100	0,292344	0,776628	0,280400
0,873565	0,303642	0,840595	0,288934	0,809698	0,276667	0,780624	0,266288
0,877750	0,286436	0,844162	0,273696	0,812768	0,263012	0,783289	0,253926
0,880305	0,271484	0,846327	0,260371	0,814618	0,251001	0,784882	0,242996
0,881554	0,258367	0,847369	0,248613	0,815482	0,240348	0,785601	0,233253
0,881782	0,246769	0,847504	0,238159	0,815540	0,230827	0,785600	0,224507
0,881160	0,236436	0,846884	0,228796	0,814931	0,222261	0,785001	0,216606
0,937557	0,622898	0,919771	0,597669	0,902037	0,574546	0,884415	0,553374
0,977483	0,587291	0,956554	0,563475	0,936012	0,541856	0,915877	0,522207
—	—	0,987513	0,532359	0,964603	0,512325	0,942366	0,494210
—	—	—	—	0,988690	0,485694	0,964715	0,469051
—	—	—	—	—	—	0,983610	0,446403
—	—	—	—	—	—	0,999612	0,425959

Influența presiunii și temperaturii asupra lui η_1 și η_2 la $x_{H_2}^0 = 6$; $x_{CO_2}^0 = 0,4$; $x_{A'}^0 = 1,5$ este reprezentată în fig. 1.

Concluzii. 1. Pe baza ecuațiilor stoichiometrice independente s-au stabilit prin metoda definirii gradelor de transformare ecuațiile de bilanț ale componentelor în forma primară. Pe baza acestora s-au stabilit ecuațiile secundare care permit întocmirea bilanțului pe baza a două mărimi măsurate direct în instalație (x_m) și (x_{H_2O}).

2. S-a elaborat modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru care exprimă dependența celor două grade de transformare de presiune, temperatură, și rapoartele molare: $x_{CO_2}^0$; $x_{H_2}^0$ și $x_{A'}^0$. Modelul constă din două ecuații algebrice neliniare completat cu ecuațiile de calcul ale constantelor de echilibru.

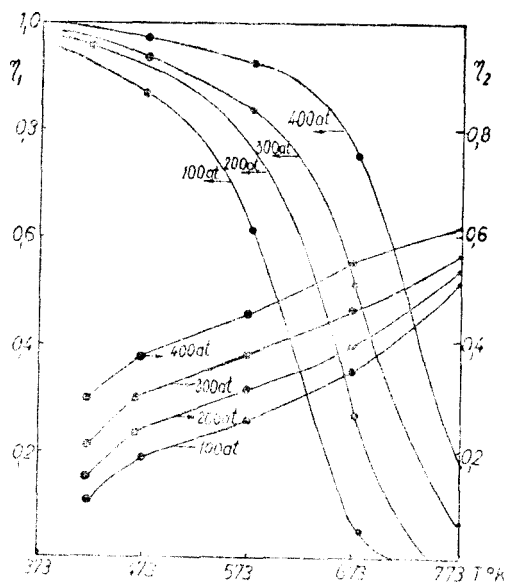


Fig. 1. Influența temperaturii și presiunii asupra η_1 și η_2 la $x_{H_2}^0 = 6$; $x_{CO_2}^0 = 0,4$; $x_{A''}^0 = 1,5$

3. Prin rezolvarea sistemului pe calculator, utilizând metoda Newton-Raphson, s-au obținut valori numerice pentru gradele de transformare η_1 și η_2 cu ajutorul cărora se pot elabora bilanțuri teoretice ale procesului industrial.

Notății

A'' — inerte; f — fugacitate, indice subscris la constanta K ; $[K]_s$ — catalizator în fază solidă; K_{f1} , K_{f2} — constante de echilibru definite de relațiile (9) respectiv (10); K_{p1} , K_{p2} — constante de echilibru definite de relațiile (11) respectiv (12); K_{γ_1} , K_{γ_2} — constante definite prin relațiile:

$$K_{\gamma_1} = \frac{\gamma_m}{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2}^2}, \quad K_{\gamma_2} = \frac{\gamma_{CO} \cdot \gamma_{H_2}}{\gamma_{CO_2} \cdot \gamma_{H_2^2}}; \quad P$$
 — presiunea totală; x_{H_2} , x_m , x_{CO} , x_{CO_2} , x_{CH_4} , $x_{A''}$ —

fracțiile molare ale componentelor; \dot{x}_{H_2} — raportul molar x_{H_2}/x_{CO} ; \dot{x}_{CO_2} — raportul molar x_{CO_2}/x_{CO} ; $\dot{x}_{A''}$ — raportul molar $x_{A''}/x_{CO}$; f_i — coeficientul de fugacitate a componentului i ; $^{\circ}$ suprascris — mărimi inițiale; T subscris — total; 1 suprascris — mărimi corespunzătoare reacției (2); 2 suprascris — mărimi corespunzătoare reacției (3); γ — coeficient de activitate a componentelor; η_1 , η_2 — gradul de transformare a CO respectiv a CO_2 .

(Intrat în redacție la 21 iulie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Siminiceanu, A. Pop, C. Petriță, *A 5-a Conferință republicană de chimie fizică, generală și aplicată*, București, 1976, p. 233.
2. I. Siminiceanu, A. Pop, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (2), 28 (1979).
3. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972, p. 58.

4. B. Demidovici, I. Maron, *Elements de calcul numerique*, Ed. Mir, Moskou, 1973, p. 112.
5. T. M. Ter-Mikadian, B. M. Kogan, *Rezolvarea problemelor ingineresti cu calculatoare numerice*, Ed. tehnica, Bucuresti, 1965, p. 210.

COMPLEX THERMODYNAMIC MODEL FOR METHANOL SYNTHESIS(II)

The analysis of the methanol synthesis on the equilibrium mathematical model

(S u m m a r y)

Taking into account two independent reactions the algebraic mass balance equations of the components in the industrial process of the methanol synthesis have been established. On the basis of these equations the mathematical model of the process in the state of equilibrium was marked out.

Simulating the process by a FELIX C-256 computer the values of the theoretical transformation degrees of the CO and CO₂, at different pressures, temperatures and input concentrations have been obtained.

DETERMINAREA DENSITĂȚII CURENTULUI DE SCHIMB DIN DATELE DE MICROPOLARIZARE ALE CELULELOR CU ELECTROZI IDENTICI(I)

Sistemul redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

CSABA MUZSNAY

În vederea determinării experimentale a densității curentului de schimb se utilizează numeroase metode clasice, moderne, directe și indirecte [1, 2]. Electrocul de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ este unul dintre electrozii redocși cei mai studiați din punct de vedere cinetic. Petrochelli și Paolucci [3] au studiat comportarea acestui electrod utilizând metoda bazată pe ecuația lui Tafel. Numeroși cercetători, printre ei Randles și Somerton, respectiv Delahay și Matta [4, 5] și alții au utilizat metode în curent alternativ. Metodele bazate pe voltametria hidrodinamică [8], respectiv cele care utilizează electrozi disc-rotativi, au găsit la fel aplicații [6, 9, 10].

Valoarea lui i_0 pe electrodul de Pt s-a aproximat la 10^{-2} A.cm⁻², făcînd — oarecum nejustificat — abstracție de variația lui i_0 cu concentrație. Polarizarea electrodului de Pt/ferocianură-fericianură de potasiu se compune din supratensiunile de difuzie și de trecere, cea de difuzie avînd o pondere determinantă.

În ultima vreme, datorită importanței problemelor legate de coroziune și de pile de combustie, se manifestă un interes mărit față de studiul reacțiilor electrochimice, care au loc la supratensiuni (η) mici, cu scopul de a determina parametrii cinetici corespunzători [11—16]. În asemenea cazuri, i_0 este determinabil și din rezistența de polarizare de traversare [1, 17]. Această mărime de bază a cineticii electrodice are o semnificație deosebită în caracterizarea electrozilor nepolarizabili. Evaluarea datelor corespunzătoare supratensiunilor mici prezintă avantajul, față de cele corespunzătoare supratensiunilor mari, că se pot efectua măsurători în soluția concentrată a speciilor electroactive și în lipsa electrolitului suport (indiferent) nefiind necesară aplicarea unei corecții destul de nesigure referitoare la potențialul stratului difuz.

În continuare, va fi prezentată o metodă de determinare a lui i_0 prin intermediul rezistenței de polarizare de trecere a celulei.

Principiul metodei. Datele de micropolarizare obținute în punte după metoda lui Muzsnay și Kékedy [18] referitoare la celulele de $\text{Pt}/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ și de grafit/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ /grafit au stat la baza evaluării rezistențelor de polarizare de traversare ale celulelor. Tensiunea de polarizare (E) a unei celule formată din doi electrozi staționari identici, în contact cu un sistem redox reversibil de concentrație avansată (0,05—1 M) este compusă numai din suma supratensiunilor catodice și anodice de trecere și de difuzie ($\eta_{tr}^c + \eta_{tr}^a + \eta_d^c + \eta_d^a = E_d + E_{tr}$). În mod analog, rezistența de polarizare a celulei (R_p) determinată experimental în punte Wheatstone, în condițiile specificate anterior, se compune din rezistența de polarizare de trecere și de difuzie ($R_p = R_{tr} + R_d$). La valori foarte mici ale supratensiunii ($|\eta| \ll RT/zF$) și ale timpului de electroliză ($t \ll \tau_j$, unde τ_j reprezintă timpul de tranziție al substanței electroactive), respectiv în lipsa

convecției, ecuația de bază a cineticii electrodoice formulată pentru prima dată de E r d e y-G r u z și V o l m e r [19] poate fi exprimată în următoarea formă explicită [20, 21]:

$$\eta(i, t) = \eta_{tr} + \eta_d = \frac{RT}{zF} \left[\frac{I}{i_0} + \sum_j 2I v_j^2 t^{1/2} / zF c_j^0 (\pi D_j)^{1/2} \right] \quad (1)$$

unde I , respectiv i_0 reprezintă densitățile curentului de electroliză, respectiv de schimb, iar c_j^0 și D_j reprezintă concentrația de echilibru, respectiv coeficientul de difuzie al speciilor electroactive. Prin intermediul lui v s-a notat factorul stoechiometric al reacției globale de electrod.

Dacă catodul și anodul au suprafețe egale (s), densitățile de curent pe ambii electrozi vor fi egale cu I . Relația $E_p = f(t)$ va avea următoarea formă:

$$E_p = \eta_a - \eta_c = \frac{2RT}{zF} \left[\frac{I}{i_0} + \frac{2I}{zF} \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{c_{feroc}} \cdot D_{feroc}^{-1/2} + \frac{1}{c_{feric}^0} \cdot D_{feric}^{-1/2} \right) \right] \quad (2)$$

unde indicile feroce, respectiv feric, se referă la ferocianură, respectiv fericianură de potasiu.

Ecuația obținută prin împărțirea relației (2) cu i are următoarea formă explicită:

$$R_p = \frac{2RT}{zFs} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{2}{zF} \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{c_{feroc}^0} \cdot D_{feroc}^{-1/2} + \frac{1}{c_{feric}^0} \cdot D_{feric}^{-1/2} \right) \right] \quad (3)$$

Apariția factorului 2 din relațiile (2) și (3) — în comparație cu relația dată de Berzins și Delahay — se datorește faptului că mărimea respectivă nu se referă la un singur electrod ci la o celulă.

Se constată următoarele: a) expresia lui E_p , respectiv R_p , are doi termeni, primul se referă la supratensiunile de traversare, al doilea la cele de difuzie; b) E_p , respectiv R_p , variază liniar cu $t^{1/2}$. Ordonata la origine a dreptei (2) reprezintă suma supratensiunilor catodice și anodice de trecere — $E_{p(tr)}$ —, iar mărimea pantei este în legătură cu supratensiunile de difuzie, respectiv cu capacitatea aparentă a celulei C_c (v. fig. 4/d.); c) E_p variază liniar cu densitatea curentului, fapt constatat de altfel experimental (v. fig. 1), în schimb R_p nu depinde de I .

S-au utilizat două căi de evaluare ale rezistenței de polarizare de traversare (R_{tr}): 1) Din ordonata la origine a dreptei $E_p = f(t^{1/2})$ se obține $E_{p(tr)}$. Prin împărțirea acestei valori cu i rezultă: R_{tr} . Această cale se preconizează în cazul în care rezistența de polarizare s-a obținut în punte cu metoda II [18]. 2) Prin reprezentarea grafică a funcției $R_p = f(t^{1/2})$. Ordonata la origine reprezintă valoarea lui R_{tr} . Această variantă se preconizează mai ales în cazul în care rezistența de polarizare s-a obținut în punte cu metoda I [18].

Rezultate experimentale. Valabilitatea formulelor (2) și (3) au fost verificate prin reprezentarea grafică a datelor de micropolarizare referitoare la celulele cu electrozi de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [18, 22]. Atît datele E_p , cît și cele R_p indică o liniaritate perfectă în funcție de $t^{1/2}$, în prima perioadă a electrolizei și la diferite valori ale lui i (fig. 2). Datorită faptului că nu au fost luate măsuri speciale în vederea eliminării convecției, la $t/60$ s apar deja abateri de la liniaritate. Atît valoarea ordonatei la origine, cît și panta dreptelor $E_p = f(t^{1/2})$ variază proporțional cu i , în concordanță cu relația (2). În soluții solidificate cu agar-agar (1,5%), influența negativă a convecției este atît de mult micșorată (fig. 3) încît liniaritatea funcțiilor respective se menține la $t \leq 180$ s ($i = 100 \mu\text{A}$), sau chiar la $t/360$ s ($i = 50 \mu\text{A}$).

Studiile s-au extins la diferite concentrații ale speciilor electroactive. În soluții mai diluate decît 0,4 M — menținînd raportul 1:1 al speciilor electroactive — R_{tr} și R_d cresc, iar în soluții mai concentrate scad, în concordanță cu considerațiunile teoretice. La raporturi diferite de 1 devine determinantă specia, care se află în concentrație mai mică, valorile lui R_{tr} și R_d sînt mai mari decît cele obținute la concentrații mici dar la raport 1:1.

Interpretarea rezultatelor. Efectul trecerii curentului prin celulă se manifestă ori prin apariția unei tensiuni de polarizare (E_p), ori prin modificarea rezistenței straturilor de difuzie (Δr_d), sau prin suprapunerea concomitentă a celor două variații. Atît E_p , cît și rezistența ohmică a straturilor de difuzie variază în funcție de timp. În montajul utilizat ambele forme de apariție ale

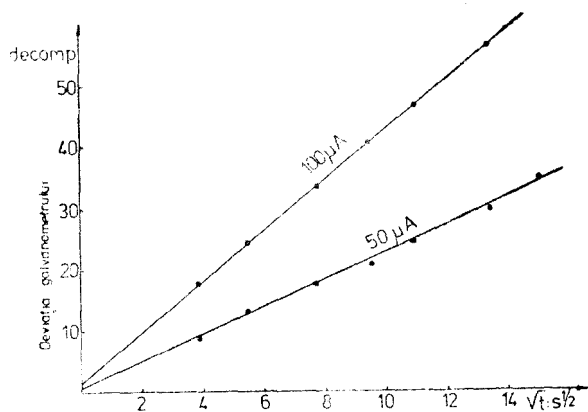


Fig. 1. Tensiunea de polarizare determinată în punte la diferite intensități de curent.

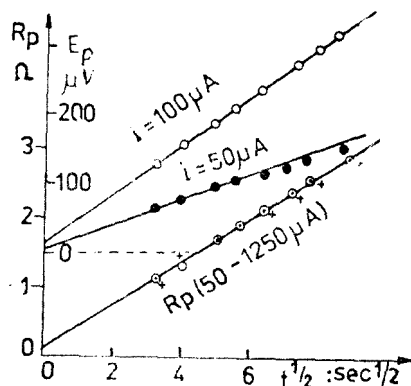


Fig. 2. Variația lui R_p , respectiv E_p în funcție de $t^{1/2}$ a unei celule cu electrozi de Pt imerși în soluția fero-fericianurii de potasiu (1:1).

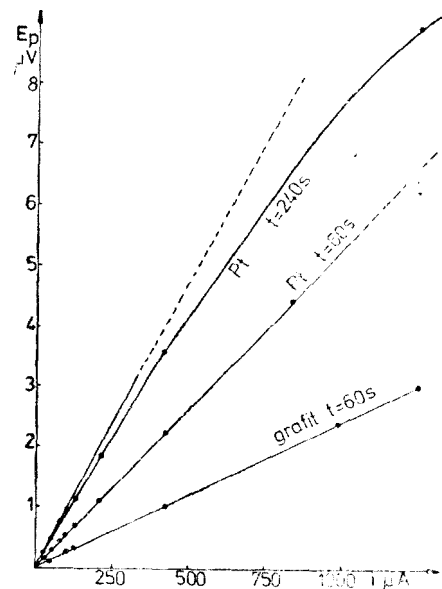


Fig. 3. Funcția $E_d = f(i)$ în soluții solidificate cu agar-agar pentru electrozi de Pt respectiv grafit în contact cu soluția de fero-fericianură de potasiu (1:1).

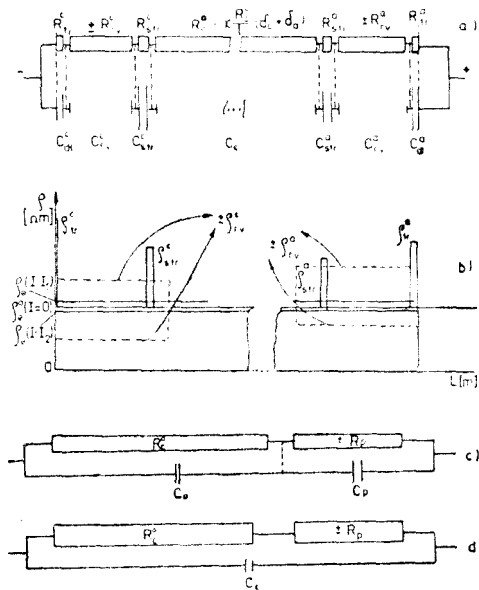


Fig. 4. Circuitul echivalent al celulei de conductivitate. a) schema completă; b) schema salturilor de rezistivitate la diferite tipuri de polarizare și a modificării de rezistivitate datorită unei polarizări obișnuite, respectiv negative; c) și d) scheme din ce în ce mai mult simplificate.

polarizării se determină experimental pe baza modificării rezistenței (R_p), nefiind posibilă evidențierea lor prin această metodă.

Rezistența de polarizare ($R_p = R_c - R_d^0$) este egală cu suma:

$$R_p = |E_p|/i \pm \Delta r_d = |E_{pr}|/i \quad (4)$$

unde E_{pr} este o tensiune de polarizare fictivă, în care este inclusă și o valoare corespunzătoare a termenului rezistiv. La rîndul lui și R_p diferă de R_p definit prin relația $R_p = (d\gamma_i/dI)_{I \rightarrow 0}$ [1, 17], datorită includerii în valoarea lui a termenului rezistiv Δr_d . La fel, există diferențe și din punct de vedere dimensional, R_p , R_{tr} și R_d avînd dimensiuni de rezistență (Ω), față de dimensiunea $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a lui R_{tr} dată în literatura de specialitate [1, 17]. Interpretarea corectă a variației lui R_p în funcție de timp și densitate de curent prezintă complicații, determinarea tipului de polarizare și a mărimilor caracteristice fiind posibilă doar în unele cazuri speciale.

Pornind de la numeroase date experimentale [23] și de la circuite echivalente de diferite complexități (fig. 4) este valabilă următoarea relație:

$$R_p = R_{tr} + R_{dr} + R_{str} - \frac{R_c^0}{l} \left[\frac{\delta_c}{\sigma_c} (\sigma_c - \sigma) + (\sigma_a - \sigma) \frac{\delta_a}{\sigma_a} \right] \quad (5)$$

unde l reprezintă distanța dintre electrozi, δ_a și δ_c grosimea straturilor de difuzie (anodice și catodice), iar σ_a și σ_c reprezintă conductivitățile specifice ale electrolitului în straturile anodice și catodice, în oricare moment al electrolizei, conductivitatea specifică inițială a electrolitului fiind egală cu σ . Polarizarea ohmică se caracterizează prin rezistența straturilor de acoperire (R_{str}), iar suma corespunzătoare supratensiunilor de difuzie și de reacție se notează prin R_{dr} . Suma supratensiunilor catodice și anodice de trecere este redată prin R_{tr} . Efectele polarizării au fost considerate și prin variația rezistivității specifice — ρ (fig. 4/b). Primii doi termeni ai relației (5) au origine supratensivă, reprezentînd partea supratensivă a lui R_p (R_p^0), iar ultimii doi termeni ai relației au caracter pur rezistiv alcătuiind partea ohmică a lui R_p : R_p^{Ω} . Vom avea următoarele relații:

$$R_p = |E_p|/i \pm \Delta r_d = R_p^0 + R_p^{\Omega} \quad (6)$$

În lipsa completă a rezistenței de polarizare ohmică și a supratensiunii de reacție vom avea o relație mai simplă, care stă la baza determinării lui R_{tr} și R_d :

$$R_p = R_{tr} + R_d \quad (7)$$

Celula formată din electrozi staționari de Pt/ferocianură-fericianură de potasiu s-a dovedit a fi adecvată în vederea aplicării relației (7), respectiv a relațiilor (2) sau (3), mai ales datorită următoarelor considerente:

— nu se pune problema evaluării supratensiunii de cristalizare;

— se satisfac condițiile de bază referitoare la mărimile absolute ale tensiunilor de polarizare și ale timpurilor de tranziție (concentrația formelor oxidate și reduse fiind mare);

— lipsa completă din rezistența de polarizare a componentului rezistiv;

— electrodul de ferocianură-fericianură de potasiu, fiind un electrod reversibil foarte mult studiat, va putea servi și ca bază de comparare în evaluarea posibilităților metodei propuse.

Celulele formate cu electrozi de grafit/ferocianură-fericianură de potasiu nu s-au dovedit adecvate în vederea evaluării lui R_p . Datorită porozității electrozilor, a diferențelor de concentrații existente în interiorul diferiților pori determină inaplicabilitatea relațiilor (2), (3) și (7).

Densitatea curentului de schimb se exprimă prin intermediul R_p și se calculează pe baza relației: $i_0 = 2RT/zFsR_p$. S-a constatat dependența lui i_0 de concentrația speciilor electroactive (tabelul 1). Pe baza confruntării datelor prezentate în tabelul 1 cu cele obținute de alți autori, se pot conchide următoarele: a) diferențele între unele date publicate (chiar și cele referitoare la concentrații identice) ating aproape două ordine de mărime, d.e. la $c = 1$ M, i_0 are valori între 60–1 200 mA/cm². Datele prezentate în tabel se încadrează mulțumitor în acest interval nu prea restrîns; b) în vederea unei comparații mai eficace este indicată extrapolarea valorii lui i_0 la $c = 1$ M [2]. Această valoare standard a curentului de schimb — i_{00} — referitoare la electrodul de Pt/ferocianură-fericianură de potasiu a fost evaluată grafic. La raportul $c_{\text{feric}}/c_{\text{feroc}} = 1$ s-a reprezentat funcția $\lg i_0 = f(c_{\text{feric}})$ sau $\lg i_0 = f(c_{\text{feroc}})$, extrapolarea liniară efectuîndu-se pînă la $\lg c_{\text{feric}} = \lg c_{\text{feroc}} = 0$; $\lg i_{00}$ corespunde lui $c_{\text{feroc}} = c_{\text{feric}} = 1$.

Valoarea lui i_{00} obținută pe baza acestor determinări grafice ($i_{00} = 1\,000 \pm \pm 200$ mA/cm²) coincide cu rezultatele metodelor celor mai moderne [2]. Avînd în vedere faptul că mărimea curentului de schimb depinde într-o măsură în-

Tabel 1

Unele date referitoare la componenții rezistenței de polarizare în celula formată din doi electrozi de Pt/Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻

Nr. crt.	Concentrații Fe(CN) ₆ ³⁻ Fe(CN) ₆ ⁴⁻ în mol/l		R_{tr} R_d în ohmi		i_0 în mA/cm ²	Observații*
1	0,40	0,40	0,10	2,50	202	$i = 50 \mu\text{A}$, $100 \mu\text{A}$
2	0,40	0,40	0,14	2,50	170	$i = 25$; 50 ; 417 ; 833 ; $1250 \mu\text{A}$
3	0,40	0,40	0,14	7,60	170	$i = 50 \mu\text{A}$; agar-agar: 1,5%
4	0,40	0,40	0,14	7,60	170	$i = 100 \mu\text{A}$; agar-agar: 1,5%
5	0,50	0,50	0,08	2,93	252	$i = 100 \mu\text{A}$
6	0,20	0,20	0,15	5,05	135	$i = 50 \mu\text{A}$
7	0,08	0,08	0,32	11,48	63	$i = 50 \mu\text{A}$
8	0,50	0,25	0,05	3,55	404	$i = 50 \mu\text{A}$
9	0,20	0,40	0,15	4,00	135	$i = 50 \mu\text{A}$
10	0,50	0,125	0,60	4,80	34	$i = 50 \mu\text{A}$
11	0,10	0,40	1,60	5,00	13	$i = 50 \mu\text{A}$

* Datele care au stat la baza prelucrării au fost obținute în punte Wheatstone prin intermediul metodei II [1] cu excepția celor de la poziția 2. În acest caz s-a utilizat metoda I.

semnată de starea suprafeței, de viața anterioară a electrodului, de metoda de excitare utilizată, împrăștierea valorilor din literatură, respectiv abaterile datelor prezentate în această lucrare de datele corespunzătoare din literatură, sînt acceptabile. În același timp trebuie să fie considerat faptul că măsurătorile de micropolarizare nefiind concepute inițial în sensul obținerii datelor intime ale cineticii de electrod — scopul principal a constat în caracterizarea celulelor din punctul de vedere al posibilităților de utilizare în conductometrie [18, 24] —, rezultatele sînt mulțumitoare și convingătoare.

Se poate conchide faptul că metoda în punte, propusă pentru determinarea micropolarizării celulelor — chiar și în domeniul de concentrații, supratensiuni și densități de curent de schimb în care metodele clasice nu mai furnizează rezultate mulțumitoare —, prezintă posibilități de evaluare remarcabile. Studiarea variației lui i_0 în funcție de concentrație și potențial de echilibru face posibilă evaluarea parametrilor cinetici ca α (coeficientul de trecere), k (constanta de viteză), respectiv energiile de activare. Devine posibilă calcularea rezistenței de polarizare de difuzie (R_d), a capacității C_c (fig. 4/d), respectiv a coeficienților de difuzie ai speciilor electroactive.

(Intrat în redacție la 27 septembrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961.
2. M. Spiro, *Electrochim. Acta*, **9**, 1531 (1964).
3. J. V. Petrochelli, A. A. Paolucci, *J. Electrochem. Soc.* **98**, 291 (1951).
4. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 937 (1952).
5. P. Delahay, C. C. Mattax, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 874 (1954).
6. M. D. Wijnen, W. M. Smit, *Rec. Trav. chim.*, **79**, 203, 289 (1960).
7. H. P. Agarwal, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 237 (1963).
8. J. Jordan, *Analyt. Chem.*, **27**, 1708 (1955).
9. D. Jahn, W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 849 (1962).
10. S. Azim, A. C. Riddiford, *J. Polarog. Soc.*, **12**(1), 20 (1966).
11. P. I. Holmes, *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic Press, New York, 1962, Chapt. 12.
12. M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
13. M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 559, 600 (1957).
14. A. L. Bacurella, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 331 (1961).
15. S. E. Evans, E. L. Koehler, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 509 (1961).
16. R. van Rysselberghe, *Electrochim. Acta*, **8**, 543, 583, 709 (1963).
17. T. Erdey-Gruz, *Kinetics of Electrode Processes*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.
18. Cs. Muzsnay, I. Kékedy, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1285 (1965).
19. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. phys. Chem., A*, **150**, 230 (1930); **A**, **157**, 165 (1931).
20. T. Berzins, P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6448 (1955).
21. T. Berzins, P. Delahay, *Z. Electrochem.*, **59**, 792 (1955).
22. Cs. Muzsnay, Date nepublicate.
23. Cs. Muzsnay, I. Kékedy, Lucrare nepublicată.
24. Cs. Muzsnay, I. Kékedy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 21 (1961).

DETERMINATION OF THE EXCHANGE CURRENT FROM THE FINE POLARIZATION
OF THE CELLS WITH IDENTICAL ELECTRODES (I)*The $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ redox systems*

(S u m m a r y)

The e.m.f. of polarization of the cell, obtained by the previously proposed fine polarization method — using cells with two identical, stationary electrodes, which are submerged in concentrated (0,05–1 M) redox systems — is compounded from the sum of transfer (cell)overvoltages and diffusion (cell)overvoltages ($E_{tr} + E_d$), respectively. Similarly, the polarization resistance of the cell has two components too. The evaluation of the transfer type resistance polarization of the Pt/ $K_4Fe(CN)_6$ – $K_3Fe(CN)_6$ /Pt cell have done graphically, on the different concentrations of electroactive species, using the functions deduced from Berzins-Delahay's relation (1955) referring to the time dependence of the sum: $E_{tr} + E_d$. The calculated exchange currents are in good agreement with the corresponding published values.

SINTEZA ȘI STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL BIS-(DIARSENO-17-WOLFRAMO) URANATULUI

GH. MARCU, MARIANA RUSU și MARIANA ONEAGA

1. Considerații generale. Heteropoli anionii nesaturați $X_2MW_{17}O_{61}^{x-}$ se obțin din heteropoli anionii saturați $X_2W_{18}O_{62}^{p-}$ prin substituirea unui ion de wolfram cu un ion metalic, după o degradare parțială a anionilor saturați sub influența bicarbonatului de potasiu pînă la pH-ul 6–7, în prezența ionului metalic aflat în diferite stări de oxidare [1].

În fiecare heteropoli anion 18-wolframic ionul metalic substituie un singur ion de wolfram coordinat octaedric.

Este bine cunoscut faptul că heteropoli anionii nesaturați reacționează cu o întreagă serie de ioni metalici în stările de oxidare +2, +3 și +4, formînd serii noi de heteropoli anioni [2–7].

Ionul de U^{4+} formează complecși de tipul UL_2 unde $L = P_2W_{17}O_{61}^{10-}$, [8] $PW_{11}O_{39}^{7-}$, [9] și $SiW_{11}O_{39}^{8-}$, [10].

În articolul de față se studiază bis-(diarseno-17-wolframo) uranatul sub forma sărurilor de K^+ , NH_4^+ , Cs^+ și Tl^+ .

2. Partea experimentală. Sarea de potasiu a bis-(diarseno-17-wolframo) uranatului s-a obținut printr-o metodă similară cu a altor compuși din această clasă [8, 9, 10]. Sărurile de amoniu, cesiu și talii ale anionului bis-(diarseno-17-wolframo) uranatului s-au obținut prin reacții de dublu schimb între sarea de potasiu a anionului respectiv și NH_4Cl , Cs_2SO_4 respectiv $TlCH_3COO$. Determinările experimentale privind analiza elementară sînt trecute în tabelul 1.

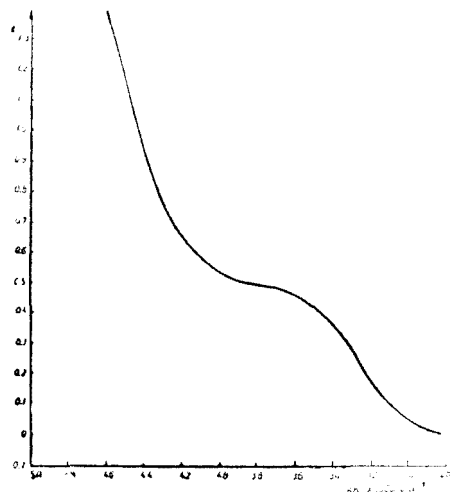


Fig. 1. Spectrul UV înregistrat pe soluții apoase de $K_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2]$ avînd concentrația $2,5 \cdot 10^{-4} M_W$.

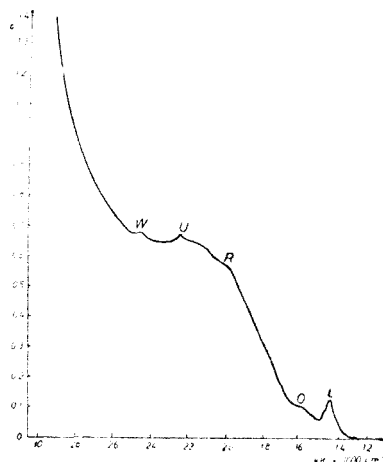


Fig. 2. Spectrul de absorbție în vizibil înregistrat pe soluții apoase de $K_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2]$ avînd concentrația $2,5 \cdot 10^{-4} M_W$.

Tabel 1

Rezultatele analizei chimice pentru sărurile de K^+ , NH_4^+ , Cs^+ și Tl ale heteropoli anionului $U(As_2W_{17}O_{61})_2^{16-}$

Compusul	%													
	K		N		Cs		Tl		As		W		H ₂ O	
	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
$K_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 36H_2O$	6,11	6,20	—	—	—	—	—	—	2,62	2,58	61,26	60,95	6,35	6,30
$(NH_4)_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 32H_2O$	—	—	2,28	2,23	—	—	—	—	2,73	2,65	63,81	63,60	5,88	5,95
$Cs_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 23H_2O$	—	—	—	—	18,53	18,15	—	—	2,33	2,38	54,49	54,08	3,60	3,42
$Tl_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 27H_2O$	—	—	—	—	—	—	25,73	25,38	2,11	2,02	49,29	49,40	3,38	3,68

Bazicitatea s-a determinat prin titrare potențio-metrică a 50 ml soluție apoasă de acid cu $T_W = 0,0275$ cu o soluție de NaOH 0,1 N. Acidul liber s-a obținut dintr-o soluție a sării de potasiu a bis-(diarseno-17-wolframo) uranatului prin trecere peste rășină Zerolit 225 în forma H^+ . Măsurătorile s-au efectuat cu un pH-metru MV-11 prevăzut cu electrodă de sticlă.

Spectrele electronice s-au înregistrat pe soluție bis-(diarseno-17-wolframo) uranatului de potasiu avind concentrațiile $10^{-4}M$ și $10^{-2}M$. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru Specord UV-VIS cu înregistrare automată. Spectrele electronice sint prezentate în fig. 1 și 2.

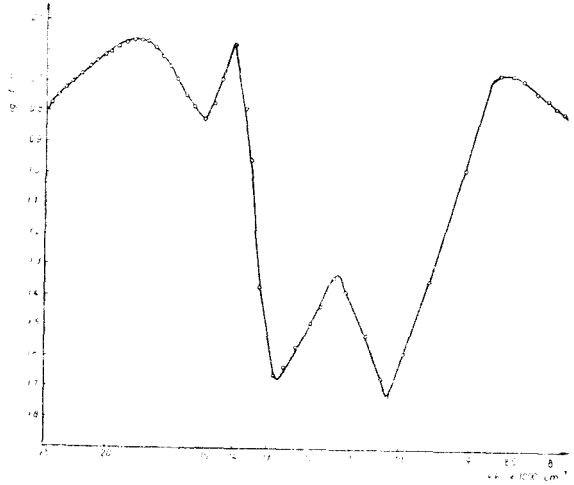


Fig. 3. Spectrul electronic de reflexie difuză înregistrat pe pastile de $K_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2]$ diluate 1:1 cu MgO.

Tabel 2

Spectrele IR ale compuşilor sintetizați (cm^{-1})

$\nu(cm^{-1})$	Atribuirea
730	W—O—W (ν_{sim}) W = 0 (ν)
800	W—O—W (ν_{sim}) W = 0 (ν)
955	W—O—W (ν_{sim}) W = 0 (ν)
1055	As—O (ν)
1090	As—O (ν)
1120	U(IV)—O (ν)
1630	H—O—H (δ)

Spectrul electronic de reflexie difuză a fost înregistrat pe pastile formate din bis-(diarseno-17-wolframo) uranat de potasiu diluat 1:1 cu MgO. Măsurătorile s-au efectuat la un spectrofotometru Zeiss-1-WSH. Rezultatele măsurătorilor sînt redată în fig. 3.

Spectrele i.r. au fost înregistrate pe pastile de bis-(diarseno-17-wolframo) uranat de potasiu în KBr, la un spectrofotometru UR-10-Zeiss Jena. Măsurătorile s-au efectuat la temperatura camerei. Valorile frecvențelor atribuite sînt trecute în tabelul 2.

3. Rezultate și discuții. Heteropoli compușilor sintetizați li s-au atribuit următoarea formulă generală: $M^I_{16}[U(As_2W_{17}O_{61})_2] \cdot xH_2O$, unde $M^I = K^+$, NH_4^+ , Cs^+ și Tl^+ .

Prin titrarea potențiomtrică a 50 ml soluție apoasă din acidul liber avînd $T_W = 0,0275$ s-au consumat 34,72 ml soluție de NaOH 0,1 N. Teoretic un consum de 34,75 ml soluție de NaOH 0,1 N corespunde la 16 echivalenți de K, ceea ce însemnează că bazicitatea determinată experimental prin titrare potențiomtrică este în bună concordanță cu bazicitatea teoretică.

Spectrul UV înregistrat pe o soluție de bis-(diarseno-17-wolframo) uranat de potasiu prezintă o bandă largă de absorbție între $34\,000\text{ cm}^{-1}$ și $39\,000\text{ cm}^{-1}$ specifică compușilor seriei 2:18, și poate fi atribuită tranziției $p_{\pi} - d_{\pi}$ din legătura $W = O$ [11].

Benzile ce apar în spectrul electronic în domeniul vizibil sînt cauzate de tranzițiile interne dintre orbitalii f care sînt interzise de regulile de selecție. Comparativ cu spectrul Cs_2UCl_6 [12], în spectrul înregistrat pe bis-(diarseno-17-wolframo) uranatul de potasiu se rezolvă bine banda de la $14\,490\text{ cm}^{-1}$ la o concentrație de $10^{-2}M_W$ și se observă tendința de rezolvare a benzilor O, R, U și W. Aceste benzi apar în compusul studiat la valori mai mari ale energiilor, ceea ce indică un câmp cristalin mai puternic în acest compus decît cel determinat de cei șase ioni de clor în Cs_2UCl_6 . Absorbția puternică între $20\,000$ și $25\,000\text{ cm}^{-1}$ cu suprapunere peste picurile f—f, rezultă dintr-un transfer de sarcină de la U(IV) la W(VI). În alte cuvinte menționăm că pentru ionii f în contrast cu ionii d, tranzițiile interzise de spin sînt de asemenea relativ bine rezolvate (vezi benzile O și U).

Spectrul de reflexie difuză pînă la $8\,000\text{ cm}^{-1}$ prezintă trei benzi de absorbție la $13\,986$, $11\,336$ și $8\,695\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi de absorbție sugerează o configurație octacoordinată pentru ionul de U(IV) în foarte bună concordanță cu cele arătate de Bagnall [13], ele datorîndu-se tranziției electronice între U(IV) și W(VI), tranziție care poate avea loc fie prin intermediul atomului de oxigen cu rol de punte, fie direct prin orbitalii metal-metal.

Aceste rezultate au fost completate cu cele obținute din măsurători i.r. Spectrele de absorbție în i.r. înregistrate în domeniul spectral cuprins între $1\,700$ și 700 cm^{-1} prezintă trei benzi de absorbție specifice vibrațiilor de valență ale legăturilor $W = O$ și $W-O-W$, la 730 , 800 și 955 cm^{-1} , două benzi de absorbție specifice vibrațiilor de valență ale legăturii As—O, la 1055 și 1090 cm^{-1} , o bandă de absorbție specifică frecvenței vibrației de valență a legăturii $U^{4+}-O$, la $1\,130\text{ cm}^{-1}$, și o bandă ce poate fi atribuită frecvenței vibrației de deformare din legătura H—O—H la $1\,630\text{ cm}^{-1}$.

4. Concluzii. S-au sintetizat sărurile de potasiu, amoniu, cesiu și talii ale bis-(diarseno-17-wolframo) uranatului și s-a stabilit individualitatea lor chimică prin determinări spectrale în UV și i.r., precum și starea de oxidare

a uraniului în acești compuși din spectrele de absorbție electronică în vizibil și din spectrele de reflexie electronică.

Datele experimentale sugerează o configurație octacoordinată a ionului U^{4+} și starea de oxidare $+4$ în compușii studiați.

(Intrat în redacție la 2 octombrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. P. Souchay, *Ann. Chim. (France)*, **20**, 73 (1967).
2. S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *Chem. Comm.*, **1094** (1967).
3. S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2647.
4. C. M. Tourné, *Compt. rend.*, **266**, 702 (1968).
5. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **32**, 3875 (1970).
6. T. J. R. Weakley, S. A. Malik, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 2935 (1967).
7. R. D. Peacock, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. (A)*, **92**, 3794 (1970).
8. Gh. Marcu, M. Rusu, A. V. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 827 (1974).
9. Gh. Marcu, M. Rusu, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 227 (1977).
10. Gh. Marcu, M. Rusu, L. Ocheșel, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 849 (1977).
11. Hynsoo, So. M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **11**, 1441 (1972).
12. R. Pappalardo, C. K. Jørgensen, *Helv. Phys. Acta.*, **37**, 79 (1964).
13. K. W. Bagnal, *J.C.S. Dalton*, **1973**, 2682.

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF THE BIS-(DIARSENO-17-TUNGSTO) URANATE HETEROPOLY ANION

(Summary)

The last member of the unsaturated series of the heteropoly compounds with $U(IV)$ as central ion is bis-(diarseno-17-tungsto) uranate anion.

In the present paper the K^+ , NH_4^+ , Cs^+ and Tl^+ salts of the bis-(diarseno-17-tungsto) uranate heteropoly anion have been described.

The chemical composition, basicity and chemical individuality of the heteropoly compound were determined and the coordination number of uranium in these compounds was stabilised.

SEPARAREA UNOR COMPONENTE DIN PRODUSE TIPIZATE PRIN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE DE ALUMINĂ—R

SIMION GOCAN și ELENA URSU

Utilizarea cromatografiei pe strat subțire ca metodă de separare permite o analiză rapidă a constituenților celor mai complicate medicamente. Pentru determinări cantitative pot fi utilizate cele mai rafinate tehnici de analiză fizico-chimice. Aceste tehnici pot fi aplicate pentru analiza componentelor direct pe placă sau după eluarea acestora de pe placă cromatografică.

Literatura de specialitate prezintă un număr redus de lucrări care tratează separarea acestor clase de substanțe prin cromatografia pe strat subțire de alumina [1—4].

În prezenta lucrare ne-am propus să arătăm posibilitatea utilizării aluminei—R neutre la separarea unor medicamente cu efecte antipiretice, analgesice, hipnotice și excitante ale sistemului nervos.

Optimizarea eluentului în funcție de activitatea aluminei-R neutre s-a realizat plecând de la următorul principiu: eluentul trebuie să conțină un solvent pentru care componentele să prezinte selectivitate maximă iar cu ajutorul celui de al doilea solvent se va regla țaria eluentului pentru ca așezarea componentelor pe placă să se facă pe cât posibil în zona centrală.

Partea experimentală. Prepararea și testarea plăcilor. Pentru prepararea pastei se iau 50 g alumina-R neutră (preparată în laboratorul nostru), se agită cu 125 ml apă distilată 2—3 minute. Pasta se întinde cu un aparat manual (de construcție proprie) obținându-se straturi cu grosimea de 0,23 mm pe plăci de sticlă. Plăcile se lasă să se usuce la temperatura camerei iar înainte de utilizare se activează în etuvă la 130° timp de 30 minute.

Gradul de activare al aluminei-R a fost determinat cu ajutorul unor coloranți standard [5, 6]. Cu ajutorul acestei metode s-a determinat gradul de activare II în cazul straturilor subțiri utilizate.

Conținutul unui comprimat s-a dizolvat în 10 ml alcool etilic și apoi s-a filtrat. Au fost aplicate probe de 5 microlitri/spot.

Rezultate și discuții. În continuare se prezintă rezultatele experimentale privind condițiile optime pentru separarea componentelor unor medicamente prin cromatografia pe strat subțire de alumina-R neutră.

1. *Separarea componentelor din antimigrin.* Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu un eluent format din acetat de etil — benzen (1 : 2, v/v).

Detecția componentelor separate s-a realizat în modul următor: barbitalul s-a detectat [7] cu o soluție de difenilcarbazonă 0,01% în cloroform, urmată de o pulverizare cu o soluție de HgSO₄ (care se prepară din 2g HgO + 8 ml H₂SO₄ 97% + 40 ml apă; după dizolvare și răcire se completează cu apă până la 100 ml). După pulverizarea plăcii cromatografice cu această soluție spotul barbitalului apare colorat în violet. Pentru detecția aminofenazonei [8] s-a folosit o soluție acidă de KMnO₄ (o soluție de 0,03—0,15 N de KMnO₄ se diluează cu H₂SO₄ până la o concentrație finală de H₂SO₄ de cel mult 0,06—0,3 N). După pulverizarea plăcii cromatografice spotul aminofenazonei apare

colorat în maro pe un fond violet deschis. De remarcat faptul că după detecția barbitalului locul respectiv se acoperă cu o placă de sticlă și numai după aceea se trece la detecția aminofenazonei.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1. Din examinarea valorilor R_f se constată o separare foarte bună a celor două componente ce alcătuiesc partea activă a antimigrinului.

Tabel 1

Valorile R_f pentru componentele antimigrinului

Placă cu strat subțire de alumină-R neutră. Eluent: acetat de etil - benzen (1 : 2, v/v). Developare ascendentă în cameră-S

Nr.	Component	R_f	
		Standard	Amestec
1	Barbital (acid dietilbarbituric)	0,09	0,09
2	Aminofenazonă	0,56	0,52

2. *Separarea componentelor din antinevralgic.* După o serie de verificări s-a ajuns la concluzia că cel mai potrivit eluent pentru separarea componentelor antinevralgicului este format din: cloroform-acetonă (10 : 8, v/v).

Detecția componentelor: aspirina [4] cu o soluție de FeCl_3 25% în apă dă o culoare maro pe un fond gălbui; fenacetina [4] cu o soluție de iod-iodură și pulverizare cu HCl 6 N cînd dispare fondul, rămînînd numai spoturile colorate maro. Pentru detecția cofeinei s-a folosit o soluție de iod-iodură de potasiu, urmată de o pulverizare cu apă oxigenată 3% și o soluție de HCl 6 N, cînd se obține o culoare gri închis, ce dispare în timp de 2-3 minute. Trebuie menționat faptul că după detecția cofeinei locul respectiv se acoperă cu o placă de sticlă și apoi se trece la detecția aspirinei și fenacetinei.

Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 2. Se observă că aspirina rămîne la start iar cofeina și fenacetina migrează destul de mult, obținîndu-se în final separarea acestora.

3. *Separarea componentelor din codenal.* În acest caz eluentul utilizat a fost format din cloroform-acetonă (1 : 1, v/v).

Pentru detecția fenobarbitalului și a codeinei fosforice s-a procedat astfel: fenobarbitalul se detectează [7] la fel ca barbitalul, obținîndu-se spoturi colorate violet. Se acoperă placa cromatografică în porțiunea respectivă și apoi se trece la detecția codeinei fosforice. Aceasta formează, cu o soluție de KMnO_4 , o colorație galbenă pe un fond violet.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 3.

4. *Separarea componentelor din codamin.* Eluentul cu care s-au obținut cele mai bune rezultate este format din: cloroform-eter de petrol-acetonă (5 : 10 : 2, v/v).

Detecția aminofenazonei, fenacetinei, cofeinei citrice și codeinei fosforice se face ca în cazurile anterioare.

Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 4.

Tabel 2

Valorile R_f pentru componentele antinevralgicului

Placă cu strat subțire de alumină-R neutră.
Eluent: cloroform-acetonă (10:8, v/v). Developare ascendentă în cameră-S

Nr.	Component	R_f	
		Standard	Amestec
1	Aspirină	0,00	0,00
2	Cofeină	0,72	0,71
3	Fenacetină	0,86	0,84

Tabel 3

Valorile R_f pentru componentele codenalului

Placă cu strat subțire de alumină-R neutră.
Eluent: cloroform-acetonă (1:1, v/v). Developare ascendentă în cameră-S

Nr.	Component	R_f	
		Standard	Amestec
1	Fenobarbital	0,67	0,68
2	Codeină fosforică	0,80	0,89

Tabel 4

Valorile R_f pentru componentele codaminei

Placă cu strat subțire de alumină-R neutră. Eluent: cloroform-eter de petrol — acetonă (5:10:2, v/v). Developare ascendentă în cameră-S

Nr.	Component	R_f	
		Standard	Amestec
1	Codeină fosforică	0,38	0,39
2	Cofeină citrică	0,53	0,51
3	Fenacetină	0,62	0,62
4	Aminofenazonă	0,85	0,73

În **concluzie** putem afirma că alumina-R neutră cu grad de activare II se pretează bine la analiza cromatografică a medicamentelor, cu condiția ca la alegerea sistemelor de developare să se țină seama de natura componentelor și de gradul de activare al aluminei.

(Intrat în redacție la 8 decembrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Šaršúnova, V. Schwarz, Pharmazie, **18**, 207 (1963).
2. H. Piasecka, Acta Pol. Pharm., **32**, 207 (1975).
3. J. Cochín, J. W. Daly, Experientia, **18**, 294 (1962).
4. M. Šaršúnova, V. Schwarz, Pharmazie, **18**, 34 (1963).
5. E. Stahl, Chem. Ztg., **85**, 371 (1961).
6. S. Hermanec, V. Schwarz, Z. Čekan, Pharmazie, **16**, 566 (1961).
7. J. Sunshine, E. Rose, J. Le Beau, Clin. Chem., **9**, 312 (1963).
8. K. Macek, J. Hácoperková, B. Kakac, Pharmazie, **11**, 533 (1956).

SEPARATION OF SOME STANDARDIZED COMPONENTS BY ALUMINA-R THIN LAYER
CHROMATOGRAPHY

(S u m m a r y)

In this paper the possibility of using neutral Alumina-R in the thin layer chromatographic separation of some standardized components with antipiretic, analgesic, hypnotic and excitant effects on nervous system has been shown. The eluent strength and selectivity were optimized vs the activation of thin layer and vs the nature of component.

DETERMINAREA ACIDULUI GLUTAMIC, ASPARTIC ȘI AMINOACETIC PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ UTILIZÎND UN ELECTROD ION SENSIBIL Cu^{2+}

IOVANCA HAIDUC, MARIA MIȘCU, D. CÔRĂȘ

Introducere. Determinarea aminoacizilor reprezintă una dintre cele mai frecvente analize efectuate în laboratoarele clinice, în industria de medicamente și cercetarea biochimică. Pentru a îndeplini cerințele unei metode curente de analiză, această determinare trebuie să fie caracterizată pe lângă precizie și exactitate de o execuție rapidă, eventual posibilă de automatizat.

În literatura de specialitate există numeroase metode de determinare a aminoacizilor care îndeplinesc parțial condițiile unei metode curente.

Dintre metodele chimice există o serie de metode volumetrice aplicate curent în analiza de laborator. Titrările acido-bazice [1—4] ocupă un loc însemnat. O astfel de metodă este indicată în *Farmacopeea Română* (ediția a IX-a, 1976). Metode mai recente utilizează ca soluții titrante soluțiile unor cationi (titrări complexometrice) ca: Cu^{2+} [5, 6], Cd^{2+} [7] Zn^{2+} [8], Be^{2+} [9], Hg^{2+} [10], Nd^{3+} [11], în prezența de indicatori metalocromici.

Metode volumetrice care utilizează indicarea instrumentală a sfârșitului titrării: potențiometric [4, 12, 13], amperometric [14], colorimetric [15], fluorimetric [16], se caracterizează în mod firesc printr-un plus de obiectivitate. Utilizarea în ultima vreme a electrozilor membrane a dus la extinderea și în acest domeniu a metodelor potențiometrice, un rol deosebit fiind deținut de electrozii cu enzime imobilizate [17, 18].

Determinarea unor aminoacizi prin titrare cu o soluție de Cu^{2+} se bazează pe formarea unor complecși de tipul CuL_2 (L = aminoacid), stabili în mediul bazic $\text{pH} \approx 9$ [5, 6].

Titrarea unor aminoacizi cu soluția de Cu^{2+} în prezență de indicatori metalocromici prin metoda directă [5] sau indirectă [6] permite determinarea acestora la scara micro (1,25—7,25 mg aminoacid în probă). În vederea sesizării mai bune a sfârșitului titrării susceptibile de automatizare s-a utilizat electrodul monocristal de PbS sensibil la ionii de Cu^{2+} [19].

Lucrarea de față reprezintă o determinare volumetrică cu soluție titrantă CuSO_4 utilizând pentru indicarea sfârșitului titrării electrodul monocristal de PbS , sensibil la ionul Cu^{2+} .

Partea experimentală. Reactivi și aparatură: Soluție titrantă de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ M/50 (se obține prin cântărirea directă a substanței p.a. și apă bidistilată); soluție tampon de $\text{pH} 9$ (se obține prin dizolvarea a 19,02 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ într-un litru de apă distilată); soluția de aminoacid se obține prin dizolvarea aminoacidului în volum corespunzător de soluție de $\text{pH} \approx 9$; electrodul monocristal de PbS ; ESC (electrod saturat de calomel); pH -metru MV 85 cu o sensibilitate de ± 1 mV; agitator magnetic; microbiuretă de 3—5 cm^3 .

Modul de lucru. O cotă de 10 cm^3 din soluția aminoacidului se transferă într-un pahar de 100 cm^3 , se adaugă 5—15 cm^3 soluție tampon borat pînă la atingerea pH -ului de aproximativ 9. Se efectuează titrarea sub continuă agitare. Volumul de soluție de Cu^{2+} corespunzător sfârșitului titrării s-a calculat prin metoda Hostetter și Roberts [20].

În cursul titrării s-a măsurat FEM a următorului lanț electrochimic:

ESC	KCl sol. sat.	Soluție test aminoacid	Electrod monocristal de PbS
-----	---------------------	---------------------------	-----------------------------

Rezultate și discuții. Determinarea următorilor aminoacizi: aminoacetic, glutamic și aspartic, s-a făcut prin titrare potențimetrică cu o soluție de Cu^{2+} M/50, în prezența electrodului Cu^{2+} sensibil. S-au obținut curbele de titrare din fig. 1.

S-a constatat experimental că variația de potențial în jurul punctului de echivalență este influențată de cantitatea de soluție tampon adăugată. Fig. 2 reprezintă titrarea a 9 mg de acid aspartic în prezența unor cantități diferite de soluție tampon.

Pentru un adaos de soluție de Cu^{2+} M/50 $\pm 5\%$ în prezența a 10, 15, 20 cm^3 soluție tampon se înregistrează următoarele variații de potențial în jurul punctului de echivalență: $\Delta E_{10} = 70$, $\Delta E_{15} = 50$, $\Delta E_{20} = 30$ mV, ceea ce denotă că precizia determinărilor este influențată de cantitatea de tampon adăugată. Factorii (forța ionică, constanta condițională a complexului format, încărcarea de suprafață a electrodului) prin care cantitatea de tampon influențează asupra mărimii saltului de potențial al electrodului, în jurul punctului de echivalență, constituie obiectul unor preocupări în curs.

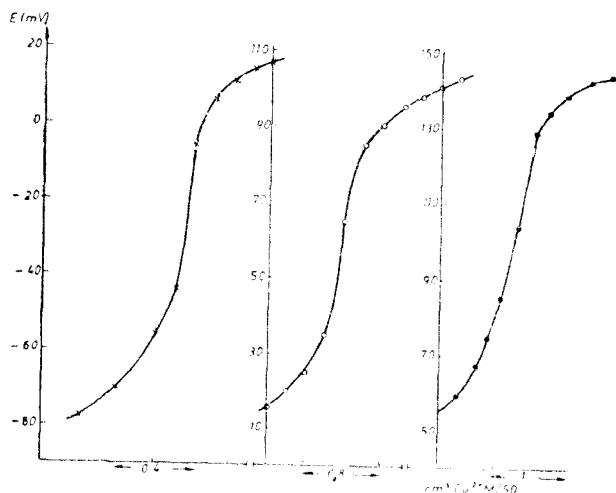


Fig. 1. Titrarea potențimetrică a aminoacizilor cu $\text{Cu}(\text{II})$

M/50.

- x 5,44 mg acid glutamic
- . 9,07 mg acid aspartic
- o 7,50 mg acid aminoacetic

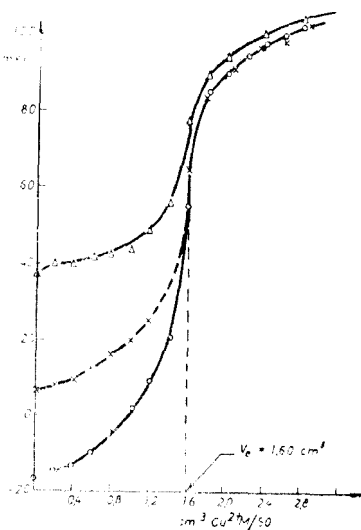


Fig. 2. Titrarea potențimetrică a acidului aspartic.

- o 9,07 mg acid + 10 cm^3 soluție tampon
- x „ „ + 15 cm^3 soluție tampon
- o „ „ + 20 cm^3 soluție tampon

Tabel 1

Determinarea aminoacizilor prin titrare potențimetrică cu o soluție de Cu(II) M/50.

Aminoacid	Cant. luată mg	Exprimat NH ₂ mg	Găsit prin titrare mg NH ₂	%
aminoacetic	7,50	1,630	1,571	-3
	9,00	1,828	1,821	-0,5
	18,00	3,656	3,528	-3,5
	45,00	9,140	9,092	-0,6
acid aspartic	3,47	0,417	0,396	-5,2
	6,94	0,835	0,845	+1,2
	13,88	1,666	1,669	+0,2
	20,82	2,504	2,486	-0,7
acid glutamic	5,44	0,593	0,609	+2,5
	7,88	0,858	0,835	-3,0
	23,64	2,574	2,545	-1,2

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor efectuate pe aminoacizii menționați pe probe cu un conținut de 3,5–45 mg aminoacid, exprimate în mg NH₂. Erorile procentuale au fost calculate față de cantitatea de aminoacid de puritate p.a. luată în lucru.

Datele experimentale arată că această metodă se poate aplica la cantități de ordinul miligramelor cu o eroare de 0,2–5%.

Aminoacizii studiați fiind conținuți în produse farmaceutice cu un conținut dat de clorură de sodiu, s-au efectuat cîteva determinări pe un fond de NaCl (fig. 3).

Nu se constată o influență semnificativă asupra mersului titrării cît și asupra valorii punctului de echivalență la următoarele rapoarte aminoacid : NaCl : 1 : 2 ; 1 : 10 ; 1 : 55.

Metoda propusă permite determinarea unor aminoacizi aflați în cantități mici (de ordinul mg) cu rezultate satisfăcătoare.

(Intrat în redacție la 1 decembrie 1978)

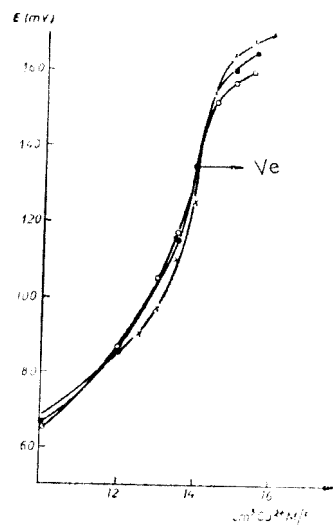


Fig. 3. Titrarea potențimetrică a acidului aminoacetic pe fond de clorură.

- x 45 mg acid aminoacetic + 87 mg NaCl
- . 45 mg acid aminoacetic + 500 mg NaCl
- o 9 mg acid aminoacetic + 500 mg NaCl

BIBLIOGRAPHIE

1. A. K. Saxena, Mau H. N. Srivastava, B. L. Saxena, *Microchem. J.* **14**, 361 (1969).
2. A. K. Saxena, *Chim. analyt.* **53**, 757 (1971).
3. A. K. Saxena, *Microchem. J.* **17**, 61 (1972).
4. D. Kalinovski, *Roczn. panstv. Zakl. Hig.* **26**, 165 (1975); *Anal. Abstract* **29**, 1D 82 (1975).
5. Y. A. Gawargious, A. Besada, M. E. M. Hassouna, *Mikrochim. Acta*, **1974**, 1003.
6. Y. A. Gawargious, A. Besada, M. E. M. Hassouna, *Mikrochim. Acta*, **1974**, 45.
7. K. Bahadur, I. Saxena, *Mikrochem. J.*, **18**, 358 (1973).
8. O. C. Saxena, *Microchem. J.*, **18**, 652 (1973).
9. O. C. Saxena, *Microchem. J.*, **17**, 512 (1972).
10. K. Bahadur, P. Sen, *Microchem. J.*, **18**, 694 (1973).
11. O. C. Saxena, *Microchem. J.*, **17**, 462 (1972).
12. P. Norkus, G. Simkeviciute, *Zhur. analit. Khim.*, **26**, 2002 (1971).
13. M. Matsui, H. Freiser, *Analyt. Lett.* **3**, 161 (1970).
14. G. G. Guibault, G. J. Subrano, *Analyt. Chim. Acta*, **69**, 183 (1974).
15. L. D. Hausen, E. A. Lewis, *Analyt. Chem.*, **43**, 1393 (1971).
16. P. D. M. Frazier, G. K. Sumner, *Analyt. Biochem.* **44**, 66 (1971).
17. Ngo That Tjien, *Can. J. Biochem.* **54**, 62 (1976); *Anal. Abst.* **31**, 3D 109 (1976).
18. Canh Tran-Minh, G. Broun, *Analyt. Chem.*, **47**, 1359 (1975).
19. D. C. Cörmöş, Ioanica Haiduc, P. Stețiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 1949 (1974).
20. I. C. Hostetter, H. S. Roberts, *J. Amer. Soc.*, **41**, 1337 (1919).

LA DÉTERMINATION DE L'ACIDE GLUTAMIQUE, ASPARTIQUE ET AMINOACÉTIQUE
PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE EN UTILISANT UNE ÉLECTRODE ION SENSIBLE
À Cu^{2+}

(Résumé)

On a élaboré une méthode pour les aminoacides par le titrage potentiométrique direct avec une solution de CuSO_4 , en utilisant, comme électrode indicatrice, l'électrode monocristal de PbS. On a titré les acides: aminoacétique, glutamique et asparagique dans de différentes conditions (quantité de solution tampon, fond de NaCl), en obtenant des courbes classiques de titrage potentiométrique. Le point d'équivalence a été calculé par la méthode d'interpolation Hostetter et Roberts. Les erreurs procentuelles, calculées par rapport à la quantité de substance de pureté p.a. engagée en travail, sont comprises entre 0,5–5% (pour épreuves de 3,5–9,0 mg aminoacide).

MIXED MONOLAYERS OF CANTHAXANTHIN WITH LIPIDS

EMIL CHIFU, MARIA TOMOAI-COTIȘEL and ZENO ANDREI

The carotenoid pigments are universally distributed in the living world. Their investigation on the model of monomolecular films is of considerable importance, since the insoluble monolayers bear close resemblances in structure to natural membranes. The studies regarding the behaviour of the carotenoid pigments in pure state [1--7] as well as in mixed systems [8--12] with other compounds of biological interest in monomolecular films at the air/water interface are of recent date.

Among the studies performed on the model of mixed monomolecular films, the two-dimensional mixtures of all-*trans*-canthaxanthin (as the carotenoid pigment) with lipids will be considered in this paper. As simplified model of lipid, the stearic acid and cholesterol have been chosen. The results have been compared to those previously published [11], regarding the mixed films in which both components are of a carotenoid type.

Experimental. The monolayers of the pure components and those of the mixtures were studied by means of the compression isotherms — surface pressure (π , dyn/cm) as function of the molecular area (A , Å²/molecule) at the air/water interface. The surface pressure was measured by the Wilhelmy method, the details being given by us previously for the single component films of carotenoid pigments [4].

For obtaining the mixed films, the individual components were dissolved in benzene, mixed volumetrically in the wished quantities and then spread at the interface. In order to ensure reproducibility of the measurements, the compression of the film was begun 10 min. after the spreading. A complete isotherm was obtained in approximately 15 min. since the beginning of compression. Measurements were performed at ambient temperature (22 ± 2°C). Accuracy of the surface pressure measurements was of ±0.5 dyn/cm and the curves were reproducible within ± 2 Å²/molecule; composition of the mixtures was known at an error of 1%. Each isotherm shown in the paper was selected out of 10 experiments at least.

Canthaxanthin used was a synthetic product („Hoffmann — La Roche” — Basel); the stearic acid and cholesterol were also synthetic products p.a. „Schuchardt” — München, respectively „Carlo Erba” — Milano. These substances were used without previous purification. Taking into account the lability, especially to light, of the carotenoid pigments, their purity in the course of the experiments was checked by thin layer chromatography. As liquid subphase of the films, freshly twice-distilled water was used and when necessary, in order to avoid the dissociation of the stearic acid, the water was adjusted at pH = 2 (with a hydrochloric acid volumetric solution p.a., provided by „Reactivul” — București). As spreading liquid, benzene „Reactivul” — București (proanalysis) was used.

Results and discussion. The curves of surface pressure vs. molecular area of mixed monolayers of canthaxanthin with stearic acid on acidic solution (10⁻²M HCl) for different mole fractions (x_c) of canthaxanthin are shown in Fig. 1. Similarly Fig. 2 shows the data concerning the two-dimensional mixtures of canthaxanthin with cholesterol on double-distilled water.

The isotherm obtained by us for pure stearic acid (Fig. 1) coincides with the one published in literature [13] with limiting molecular area* $A_0 = 20$ Å²/molecule and collapse pressure $\pi_c > 40$ dyn/cm.

* The limiting molecular area is obtained by extrapolating to $\pi = 0$ of the high pressure linear portion of the compression isotherm.

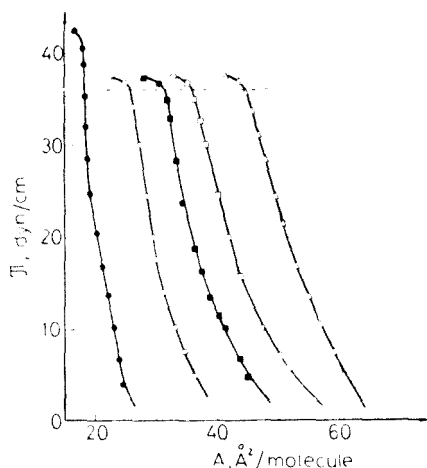


Fig. 1. The surface pressure vs. mean area curves of mixed monolayers of canthaxanthin and stearic acid, on acidic solution (pH = 2), at various mole fractions of canthaxanthin. x_c : ●: 0.0; ○: 0.3; ■: 0.5; □: 0.7; △: 1.0 (The dashed line indicates the collapse pressures of the mixed monolayers).

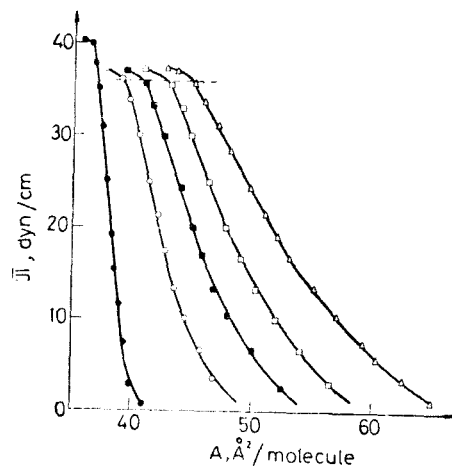


Fig. 2. The surface pressure vs. mean area curves of mixed monolayers of canthaxanthin and cholesterol, at the air/water interface, against the mole fraction of canthaxanthin. (Symbols as in Fig. 1).

In the case of cholesterol (Fig. 2), our data are in accord with the ones obtained by other authors [14, 15], the limiting molecular area was $A_0 = 40$ Å²/molecule, while collapse pressure $\pi_c = 40$ dyn/cm.

As for the isotherm of pure canthaxanthin, it was previously published by us [4]. Here, the limiting molecular area is $A_0 = 60$ Å²/molecule and the

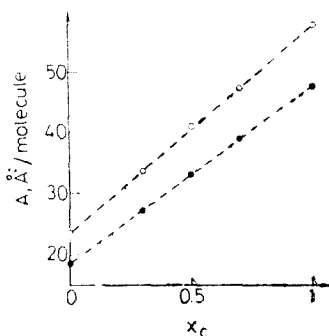


Fig. 3. The mean molecular area of mixed monolayers of canthaxanthin and stearic acid as a function of the mole fraction of canthaxanthin, at two values of the surface pressures. (○) $\pi = 10$ dyn/cm, (●) $\pi = 30$ dyn/cm. (The dashed lines represent the additivity rule).

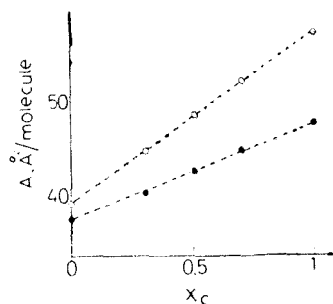


Fig. 4. The mean area per molecule versus mole fraction of canthaxanthin for mixed monolayers of canthaxanthin and cholesterol at different surface pressures. (Symbols as in Fig. 3).

collapse pressure is $\pi_c > 35$ dyn/cm. We mention that, under the above experimental conditions, the compression isotherm is the same both on acidic solution and on twice-distilled water.

Further studying Fig. 1 and Fig. 2 the sequence of compression isotherms that correspond to different compositions of the two-component monolayers, it is noted that the collapse pressures are constant and equal the one of canthaxanthin monolayer, the component having the lowest collapse pressure in the single component film. Therefore, the collapse pressures are independent of the composition of the mixed monolayer.

A first criterion of defining the miscibility of the components in the two-dimensional state is based on the application of the additivity rule of molecular areas.

Fig. 3 and Fig. 4 show the mean molecular areas as a function of the mole fraction of canthaxanthin for the systems: canthaxanthin with stearic acid, respectively, canthaxanthin with cholesterol at surface pressures $\pi = 10$ dyn/cm and $\pi = 30$ dyn/cm. Values of the mean molecular areas were interpolated at the given surface pressures from the experimental diagrams (Figs. 1 and 2). It is observed that in all cases straight lines are obtained in conformity with the additivity rule given by the relationship:

$$A = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (1)$$

where A is mean molecular area in the two-component film; A_1 and A_2 are the molecular areas in each of the two single component films at the same surface pressure, while x_1 and x_2 are mole fractions of the components in the mixed monolayer. It is to be mentioned, however, that the additivity rule of areas is found both in the case of ideal mixing and of complete immiscibility of the components in the monolayer [16].

A complementary criterion in order to decide between the two situations is the application of the two-dimensional phase rule. In the case of plane interfaces at constant temperature and external pressure and in the absence of chemical reactions, this rule [17, 18] is formulated as:

$$w = (c - \varphi) - (\psi - s) \quad (2)$$

w being the variance of the system, c — number of components, φ — number of bulk phases, ψ — number of surface phases in equilibrium with one another, s — number of types of surface. Generally, the two components in the monolayer may form either two surface phases if they are immiscible or a single surface phase when their miscibility is complete.

In the following we shall apply the two-dimensional phase rule to our experimental systems, considering the two mentioned cases, at the collapse point of the monolayers:

- (a) two surface phases in equilibrium with a collapsed bulk phase;
- (b) one surface phase in equilibrium with a collapsed bulk phase.

In both cases: $c = 4$ (water, components 1 and 2 in the monolayer, inert gas — air); $\varphi = 3$ (water, collapsed phase, inert gas); $s = 3$ (collapsed phase/water, collapsed phase/inert gas, inert gas/water). It is to be mentioned that in such discussions air is considered monocomponent [18–20].

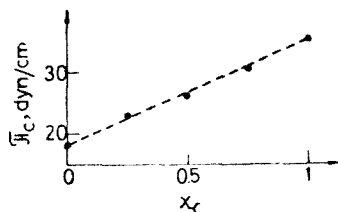


Fig. 5. The collapse pressure vs. mole fraction of canthaxanthin for mixed monolayers of canthaxanthin and β -apo-8'-carotenoic acid ethyl ester.

In case (a) when the components are immiscible in the monolayer we have

$$\psi = 4$$

because one of the types of surface, respectively, the air/water surface bears two surface phases (corresponding to each component). From the Eq. (2) it results:

$$w = 0$$

The system is invariant and the collapse pressure should be constant for the whole range of compositions of the monolayer:

$$\pi_c = \text{const.} \quad (3)$$

This case is to be found in our experimental systems: canthaxanthin with stearic acid and canthaxanthin with cholesterol (see the dashed lines from Figs. 1 and 2). Thus, in these systems the components are immiscible in the monolayer.

In case (b), the components being miscible, the air/water interface bears a single surface phase. Hence it results:

$$\psi = 3$$

and, respectively,

$$w = 1.$$

Therefore the collapse pressure should vary with the composition of the monolayer:

$$\pi_c = \pi_c(x) \quad (4)$$

For the sake of comparison of the case (a) with (b), in Fig. 5 is plotted the collapse pressure of the mixed monolayer of canthaxanthin with all-*trans* β -apo-8'-carotenoic acid ethyl ester as a function of composition. These data were previously published by us [11]. A variation is found in accordance with Eq. (4), which is characteristic for miscibility; moreover this variation is linear, that indicates the ideal behaviour of the mixed monolayers.

It is concluded that by applying the additivity rule of molecular areas and the two-dimensional phase rule we find that in the systems studied in this paper, the canthaxanthin is immiscible with both stearic acid and cholesterol in insoluble monolayers at the air/water interface.

(Received December 11, 1978)

REFERENCES

1. V. Lejeune, C. Tric, *J. Chim. Phys.*, **68**, 105 (1971).
2. R. E. Brockman, S. S. Brody, *Z. Naturforsch.*, **26 b**, 119 (1971).
3. S. Hotchandani, R. M. Leblanc, F. Boucher, *Vision Res.*, **15**, 605 (1975).

4. E. Chifu, M. Tomoaia, A. Ioanette, *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 1225 (1975).
5. M. Tomoaia, A. Ioanette, E. Chifu, *Proceedings International Conference Colloid and Surface Science*, vol. 1, Akad. Kiadó, Budapest, 1975, p. 559.
6. E. Chifu, M. Tomoaia, E. Nicoară, A. Olteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **23**, 1163 (1978).
7. E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Z. Andrei, E. Bonciu, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 145 (1979).
8. J. Aghion, S. B. Brody, S. S. Brody, *Biochem.*, **8**, 3120 (1969).
9. O. A. Roels, D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 279 (1969).
10. N. Yckowski, S. S. Brody, *Z. Naturforsch.*, **29 c**, 327 (1974).
11. M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 221 (1979).
12. E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, A. Ioanette, *Gazz. Chim. Ital.*, in press.
13. G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid - Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966, pp. 187, 220.
14. D. Chapman, N. F. Owens, M. C. Phillips, D. A. Walker, *Biochim. Biophys. Acta*, **183**, 458 (1969).
15. P. Joos, R. A. Demel, *Biochim. Biophys. Acta*, **183**, 447 (1969).
16. G. L. Gaines, Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid - Gas Interfaces*, Interscience, New York, 1966, chapter 6.
17. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green, London, 1966, chapter 6.
18. M. C. Phillips, P. Joos, *Kolloid - Z.Z. Polym.*, **238**, 499 (1970).
19. M. Nakagaki, N. Funasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **47**, 2094 (1974).
20. M. Nakagaki, N. Funasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **47**, 2482 (1974).

MONOSTRATURILE MIXTE DE CANTAXANTINĂ CU LIPIDE

(Rezumat)

Se studiază monostraturile bicomponente de cantaxantină *trans* - total și acid stearic sau colesterol la interfața aer/apă cu ajutorul măsurătorilor de presiune superficială. Datele experimentale se analizează din punctul de vedere al regulii de aditivitate a ariilor moleculare și al regulii fazelor superficiale. Se ajunge la concluzia că în monostraturi la interfața aer/apă cantaxantina este nemiscibilă atât cu acidul stearic cât și cu colesterolul.

ADSORPTION OF CAROTENE AND ALBUMIN AT THE OIL/WATER INTERFACE

MARIA TOMOAI-A-COTIȘEL, IOSIF ALBU and EMIL CIIFU

The adsorption of the substances making up the natural membranes onto the fluid interface is important for the biological processes [1]. In some of the previously published papers [2–5], we studied the adsorbed films of carotenoid pigments at the oil/water interface. The carotenoid pigments are compounds with an important biochemical role, such as that of biological membrane stabilizer [6].

The object of the present work is to study the adsorption of all — *trans* — β -carotene at the oil/water interface in the absence and presence of the bovine blood albumin (BBA). The mixed interface of β -carotene: BBA has been subjected to examination in order to find out the effect of the protein, when it is introduced in the aqueous phase, upon the adsorption process of β -carotene from the oil phase. The studies on the model of mixed carotenoid pigment: protein interface may have a physiological and chemical importance, because the carotenoprotein associations are widely distributed in both the animal and plant kingdoms [7–12].

Experimental. The β -carotene used in this experiment was a synthetic product („Hoffmann — La Roche”). A high purity bovine blood albumin („Merck”) was used. All protein solutions had been prepared in phosphate — buffer at pH = 7, stored in a cold place and used after 24 hs., in order to ensure identical work conditions. In each of the experiments the water phase contained a phosphate — buffer at pH = 7, prepared from double-distilled water and phosphate salts of 6.6×10^{-2} M. As oil phase, benzene („Reactivul” proanalysisi) was used. All the substances were employed without previous purification. The measurements were performed on freshly-prepared benzene solutions of β -carotene, kept in the dark in order to prevent possible degradation of the carotenoid pigment.

Interfacial tension measurements at the benzene solution of β -carotene/phosphate buffer interface in the absence and in the presence of the protein in the water phase at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ were made. The interfacial tensions, σ (dyn/cm), were measured by the du Noüy method with an accuracy of ± 0.1 dyn/cm, using a double-wired tensiometer [13] equipped with a platinum ring. In order to avoid the disturbance of the liquid/liquid interface, while performing the measurements, the interfacial tension determinations were carried out without breaking the interface.

Results and discussion. *The adsorbed film of β -carotene at the benzene/water interface.* The variation in time of the interfacial tension at the benzene solution of β -carotene/phosphate buffer interface, for several systems of different concentrations of β -carotene is shown in Fig. 1. The time dependence of the interfacial tension is a phenomenon we also found in the previous papers on films of carotenoid pigments [2–5]. It will be noted that the interfacial tensions reach their equilibrium values within 200 min.

By using these static values of the interfacial tension, the isotherm of $\sigma = \sigma(\log c)$ has been constructed, as shown in Fig. 2. By means of the Gibbs equation:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} = -RT\Gamma \quad (1)$$

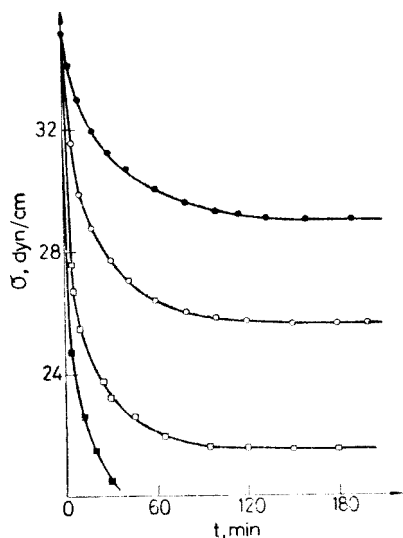


Fig. 1. Interfacial tension σ , as a function of time, t , isotherms for benzene solutions of β -carotene/buffer (pH = 7). The concentrations of β -carotene (M) are: 2.0×10^{-4} ●; 3.1×10^{-4} (○); 7.6×10^{-4} □; 1.2×10^{-3} ■.

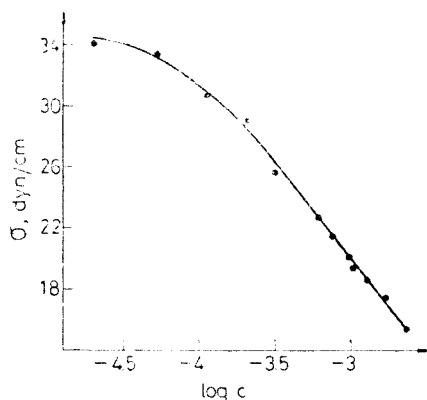


Fig. 2. Static interfacial tension vs. logarithm of the concentration of β -carotene solution at the benzene/buffer interface.

where Γ , mole/cm², is the adsorption, R and T having their usual meanings, from the linear region slope of the curve, employing the least-squares method, the maximum adsorption and hence the limiting area of β -carotene at the benzene/water interface has been determined:

$$A_0 = 77 \pm 3 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$$

The relatively high value of the limiting molecular area determined by us for β -carotene was also found for other carotenoid pigments [2–5]. For the sake of comparison, in Table 1, we, too, have inserted the previously published data [4] for the adsorbed films of canthaxanthin and isozeaxanthin at the benzene/water interface.

Table 1

Limiting molecular areas, A_0 , and standard free energies of adsorption, ΔG^0 , for carotenoid pigment films at the benzene/water interface

Film	A_0 ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$)	$-\Delta G^0$ (kJ/mole)
β -Carotene	77 ± 3	31.5 ± 0.2
Canthaxanthin	74 ± 2	33.0 ± 0.2
Isozeaxanthin	74 ± 2	33.3 ± 0.1

β -Carotene is a compound having a similar structure to that of canthaxanthin and isozeaxanthin, the only difference being the lack of polar groups. The limiting molecular areas at the benzene/water interface, it will be observed, have close values for β -carotene, canthaxanthin and isozeaxanthin, what is in favour of a similar orientation in the interfacial film.

The experimental data concerning the change of the static interfacial tension as a function of concentration, respectively, the mole fraction of β -carotene were processed by a computer. It has been found that the static interfacial tension dependence on mole fraction is given by the cubic equation:

$$\sigma = - 6.1285 \cdot 10^{12} x^3 + 2.417 \cdot 10^9 x^2 - 3.335 \cdot 10^5 x + 34.39 \quad (2)$$

Furthermore, the standard free energy of adsorption [14, 15] has been estimated by the relationship:

$$\Delta G^0 = - RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_0 \left(\frac{x_s}{\pi_s} \right) \quad (3)$$

where π_s is the standard interfacial pressure, independent of the temperature, and x_s represents the standard mole fraction for the bulk phase. The standard states $\pi_s = 1$ dyn/cm (or 1 mN/m) for the interfacial layer and $x_s = 1$ for the bulk phase, in which the solute would behave as in an ideal dilute solution, have been proposed [15]. The interfacial pressure π equals, as it is well-known, the difference $\sigma_0 - \sigma$, σ being the interfacial tension that corresponds to mole fraction x , and σ_0 to $x = 0$. The quantity $\left(\frac{\pi}{x} \right)_0$ in equation (3) represents the initial slope of the curve π vs. x , for $x \rightarrow 0$. It has been determined by deriving equation (2), because:

$$\left(\frac{\pi}{x} \right)_0 = - \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_0 \quad (4)$$

By introducing the derivative of equation (4) into equation (3), the standard free energy of adsorption has been calculated:

$$\Delta G^0 = - 31.5 \pm 0.2 \text{ kJ/mole.}$$

Although β -carotene is a substance without polar groups, the standard free energy for its adsorption at the benzene/water interface is comparable to the values obtained for the adsorption of other carotenoid pigments with polar groups at the same interface [4] (see Table 1). It is to be noted, however, that the value of ΔG^0 for the adsorption of β -carotene is a bit lower than the corresponding values for the adsorption of canthaxanthin and isozeaxanthin. This is perhaps due to the lack of the polar group (keto or hydroxyl) which has a great tendency to interact with water at the interface.

Influence of the protein upon β -carotene adsorption at the benzene/water interface. The mixed interface of β -carotene: bovine blood albumin (BBA) has been subjected to examination in order to investigate the effect of introducing protein into the aqueous phase (pH = 7) upon the adsorption process of the β -carotene from the benzene phase.

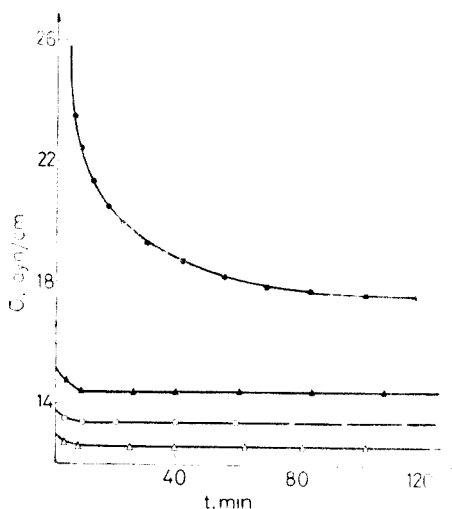


Fig. 3. Interfacial tension, σ , vs. time, t , for aqueous solutions of bovine blood albumin (BBA) (pH = 7)/benzene. The concentrations of protein % (w/v) are: 1×10^{-3} ●; 5×10^{-3} ▲; 1×10^{-2} (○); 1×10^{-1} (Δ).

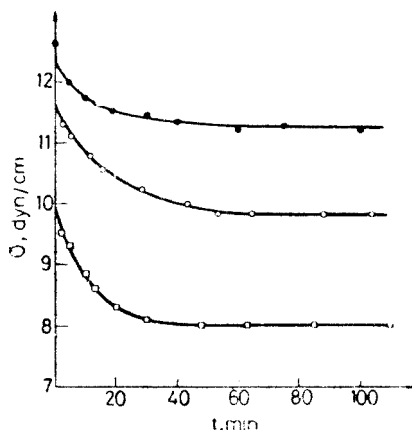


Fig. 4. Interfacial tension, σ , as a function of time, t , for benzene solutions of β -carotene against 0.1% (w/v) BBA aqueous solution. The concentrations of β -carotene (M) are: 0.8×10^{-3} ●; 2.1×10^{-3} (○); 4.7×10^{-3} □.

The adsorption of BBA at the benzene/water interface has been studied in this respect. The isotherms of the interfacial tension as a function of time for several systems of different protein concentrations are shown in Fig. 3. As in the systems with β -carotene, a certain time dependence of the interfacial tension is also noted in the case of BBA adsorption. In the reference literature this phenomenon is recorded for the adsorbed protein films [16, 17].

From Fig. 3, it turns out, however, that starting with a BBA concentration of 0.01% (w/v), the interfacial tensions record only a low time dependence, the equilibrium values being attained within 10 min. after the interface has been formed. In order to investigate the mixed β -carotene: BBA interface, a BBA concentration of 0.1% (w/v) has been chosen, in this way the overlapping of a time-depending effect due to the protein adsorption upon the one resulting from the adsorption of the β -carotene from the benzene phase being avoided. The static interfacial tension value of the chosen system benzene/0.1% (w/v) BBA aqueous solution is 12.6 dyn/cm, as resulting from Fig. 3.

The influence of protein upon the adsorption of β -carotene at the benzene/0.1% (w/v) BBA buffer interface is shown in Fig. 4. It is to be noted, therefore, that the equilibrium interfacial tensions are attained after about 60 min. as to 200 min. in the case of systems without protein (according to Fig. 1). The more rapid attainment of the adsorption equilibrium of β -carotene at the benzene/water interface in the presence of protein is, probably, due to the interaction between β -carotene and the protein.

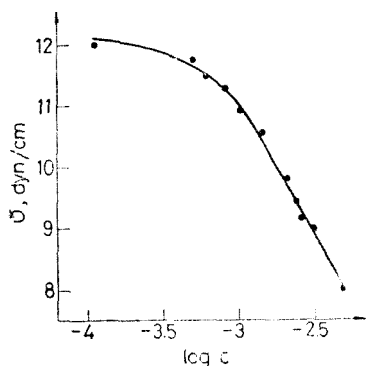


Fig. 5. Static interfacial tension, σ , vs. logarithm of the concentration of β -carotene solution at the benzene/0.1% (w/v) BBA buffer interface.

The variation of the static interfacial tension as a function of β -carotene concentration logarithm at the benzene/0.1% (w/v) BBA buffer interface is given in Fig. 5. This variation reflects a complex situation which is difficult to analyse under all its aspects.

An illustration of this situation is given in Table 2. It is based on the data concerning the variation of the static interfacial tension with the concentration in β -carotene both in the absence and in the presence of protein. By comparing the first column of the Table with the second one, it can be seen that the presence of protein leads to a supplementary decrease of the interfacial tensions, respectively, to an increase of the pressure of the adsorbed film of β -carotene for all concentrations of β -carotene. The third column lists the interfacial pressures of pure β -carotene film. In the last column, the contributions of the protein to the interfacial pressure of the mixed β -carotene: protein monolayer are given, the contributions of β -carotene (the third column) being considered as constants. The contributions of the protein were evaluated from the difference of the values in the first column and the second one corresponding to each individual concentration of β -carotene. One observes that the interfacial pressure due to the protein is getting lower as the concentration of β -carotene is increased. In other words, the contribution of each component to the interfacial pressure of the mixed adsorbed film is not independent. This suggests also the interaction between β -carotene and protein [18].

A similar case is recorded in the reference literature on systems with lipid monolayers spread at the air/water interface and the protein injected beneath the monolayer [19–24]. An interfacial pressure increment, at constant area, has been found for these lipid films. The increment has been taken as a measure of the degree of interaction of the lipid and protein.

Table 2

Effect of β -carotene and protein on the interfacial tensions and pressures at benzene/buffer (pH = 7) interface

(The data are extracted from Figs. 2 and 5)

β -Carotene $c \times 10^4$, M	Tensions, dyn/cm		Film pressures, dyn/cm	
	Without BBA (I)	With BBA 0.1% (w/v) (II)	β -Carotene (III)	Protein (IV)
0.00	35.10	12.60	0.00	22.50
1.10	30.65	12.00	4.45	18.65
6.00	22.60	11.50	12.50	11.10
9.87	20.20	10.90	14.90	9.30
13.00	18.50	10.60	16.60	7.90
16.70	17.60	10.10	17.50	7.50
22.90	15.50	9.40	19.60	6.10

In our case, the interaction between the adsorbed layer of β -carotene situated on the benzene side of the interface, with the protein adsorbed on the water side, is attributed to the mutual penetration of the two adsorbed films [17]; therefore, an increment in the interfacial pressure occurs.

Acknowledgements

We wish to thank Drs. F. Weber and J. P. Vuilleumier for the kindness of sending us β -carotene as a gift from the Hoffmann - La Roche and Company (Basel).

(Received December 11, 1978)

REFERENCES

1. E. H. Lucassen - Reynders, *Progress in Surface and Membrane Science*, vol. 10, Acad. Press, New York - San Francisco - London, 1976, p. 253.
2. E. Chifu, M. Tomoaia, A. Ioanette, *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 1225 (1975).
3. M. Tomoaia, A. Ioanette, E. Chifu, *Proceedings International Conference Colloid and Surface Science*, vol. 1, Akad. Kiadó, Budapest, 1975, p. 559.
4. E. Chifu, M. Tomoaia, E. Nicoară, A. Olteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **23**(8), 1163 (1978).
5. E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Z. Andrei, E. Bonciu, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 145 (1979).
6. O. Isler, *Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1971.
7. M. Nishimura, K. Takamatsu, *Nature*, **180**, 699 (1957).
8. T. H. Ji, J. L. Hess, A. A. Benson, *Biochim. Biophys. Acta*, **150**, 676 (1968).
9. D. D. Eley, R. S. Smart, *Biochim. Biophys. Acta*, **102**, 379 (1965).
10. W. J. De Grip, S. L. Bonting, P. J. M. Daemen, *Biochim. Biophys. Acta*, **303**, 189 (1973).
11. S. Mokady, M. Tal, *Biochim. Biophys. Acta*, **336**, 361 (1974).
12. U. Schwenker, M. St-Onge, G. Gingras, *Biochim. Biophys. Acta*, **351**, 246 (1974).
13. G. Piccardi, *Ital. Pat.* 462316 (1950-1951).
14. R. Aveyard, B. J. Briscoe, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2911 (1970).
15. R. Aveyard, J. Chapman, *Can. J. Chem.*, **53**, 916 (1975).
16. M. C. R. Johnson, L. Saunders, *J. Pharm. Pharmac.*, **23**, 89 S (1971).
17. S. Ghosh, H. B. Bull, *Biochim. Biophys. Acta*, **66**, 150 (1963).
18. J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Acad. Press, New York, 1963, p. 295.
19. P. Doty, J. H. Schulman, *Discussions Faraday Soc.*, **6**, 21 (1949).
20. R. Matalon, J. H. Schulman, *Discussions Faraday Soc.*, **6**, 27, (1949).
21. D. D. Eley, D. G. Hedge, *J. Colloid Sci.*, **11**, 445 (1956).
22. D. D. Eley, D. G. Hedge, *J. Colloid Sci.*, **12**, 419 (1957).
23. G. Colacicco, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 345 (1969).
24. P. J. Quinn, R. M. C. Dawson, *Biochem. J.*, **116**, 671 (1970); **119**, 21 (1970).

ADSORBȚIA CAROTINEI ȘI A ALBUMINEI LA INTERFAȚA ULEI/APĂ

(Rezumat)

Se studiază cu ajutorul măsurătorilor de tensiune interfacială adsorbția β -carotinei *trans* — total la interfața benzen/apă atât în absența cât și în prezența albuminei din sânge de bovină. Considerațiile termodinamice privind adsorbția β -carotinei la interfața benzen/apă au condus la evaluarea energiei libere standard de adsorbție și a ariei moleculare limită a β -carotinei în filmul interfacial pur. Rezultatele sînt comparate cu cele publicate de noi anterior pentru filmele de adsorbție ale cantaxantinei și izoexantantinei. Prezența albuminei în sistemul cu β -carotină determină creșterea presiunii interfaciale datorită interacțiunii dintre β -carotină și proteină.

SEPARAREA UNOR DERIVAȚI BARBITURICI DIN PRODUSE TIPIZATE
PRIN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE DE SILICAGEL-R

SIMION GOCAN, EVA KONDOR și ELENA URSU

Separarea prin cromatografia pe strat subțire a substanțelor barbiturice prezintă unele dificultăți, datorită proprietăților structurale asemănătoare ale acestora. Elaborarea unor metode de separare a acestor produși prezintă importanță atât în domeniul controlului de medicamente precum și în cazul medicinei legale, în intoxicații.

În literatura de specialitate sînt indicate o serie de sisteme de eluenți folosiți în separarea barbituricelor. Dintre acestea vom menționa numai sistemele de eluenți folosite în separarea barbituricelor pe straturi de silicagel: cloroform-acetonă (9:1, v/v) [1, 2]; cloroform-eter etilic (17:3, v/v) [3]; cloroform-n-butanol-NH₃ 25% (70:40:5, v/v) [4]; cloroform-eter izopropilic-ciclohexan (2:2:1, v/v) [5]; cloroform-eter etilic-alcool metilic-NH₃ 25% (75:25:5:1, v/v) [6]; benzen-dioxan (5:2, v/v) [7]; benzen-eter etilic (1:1, v/v) [7]; benzen-acetonă (1:1, v/v) [5]; benzen-acid acetic (9:1, v/v) [2]; benzen-dioxan-NH₃ 25% (15:4:1, v/v) [2]; eter izopropilic [5]; eter de petrol-piridină (5:1, v/v) [2].

În prezenta lucrare s-a pus problema optimizării condițiilor de separare prin cromatografia pe strat subțire de silicagel-R a unor produse farmaceutice tipizate conținând constituenți din clasa barbituricelor.

Partea experimentală. Plăcile cromatografice au fost preparate din silicagel-R, folosind ca liant 3% amidon, grosimea stratului a fost de 0,25 mm. Plăcile după uscare au fost activate la 120° timp de 30 minute și apoi păstrate într-un exicator. Dezvoltările s-au făcut ascendent în cameră-S. Eluentul a migrat pe o distanță de 10 cm aproximativ în 55 minute.

Sistemele de separat au constat din trei produse farmaceutice tipizate: 1. medinal + luminal + piramidon; 2. medinal + amital sodic + piramidon; 3. medinal + amital sodic + clordelazin. Soluțiile standard au fost preparate din 20 mg din fiecare component al amestecului în 5 ml etanol. Soluțiile amestecurilor de analizat s-au obținut prin dizolvarea a 25 mg din produsul farmaceutic respectiv în 5 ml etanol. Din aceste soluții au fost aplicate probe de cîte 3 microlitri/spot. Atît substanțele pure cît și amestecurile de studiat ne-au fost asigurate de Laboratorul județean de controlul medicamentelor din Cluj-Napoca.

Deteția spoturilor barbituricelor s-a făcut [1, 6, 8, 9] prin pulverizarea cromatogramei cu o soluție de HgSO₄ (5 mg HgO se dizolvă în 100 ml apă distilată, adăugîndu-i prin agitare 20 ml H₂SO₄ 98%; după răcire se completează cu apă distilată pînă la 250 ml). Derivații acidului barbituric apar sub formă de spoturi albe pe un fond gri. După uscarea parțială a stratului, se pulverizează cu o soluție de 0,01% difenilcarbazonă în cloroform [6]. Spoturile barbituricelor se colorează intens în albastru violet, dar nu persistă timp îndelungat. Locul nebarbituricelor s-a acoperit în prealabil cu o placă de sticlă, pentru a nu influența deteția lor ulterioară. Regiunea ce conține componenții nebarbiturici a fost pulverizată cu o soluție apoasă de FeCl₃ 25%. În urma reacției declanșate pe cromatogramă, spoturile piramidonului și clordelazinei s-au colorat în roșu cărămiziu.

După o serie de verificări s-a ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate pe silicagel-R sînt asigurate de următoarele sisteme de eluenți: benzen-acetat de etil (3:1, v/v) pentru primul produs farmaceutic și cloroform-acetonă (9:4, v/v) pentru al doilea și al treilea produs farmaceutic.

Rezultate și discuții. Rezultatele experimentale privind separarea diferitelor componente sînt redată în tabelele 1—3. Valorile R_f reprezintă media a cinci determinări.

Tabel 1

Valorile R_f pentru eluentul acetat de etil-benzen (1:3, v/v) pe plăci cu strat subțire de silicagel-R

Component	Fenobarbital (Luminal)	Barbital Na (Medinal)	Piramidon
R_f	0,33	0,22	0,03

Tabel 2

Valorile R_f pentru eluentul cloroform-acetonă (9:4, v/v) pe plăci cu strat subțire de silicagel-R

Component	Amobarbital Na (Amital Na)	Barbital Na (Medinal)	Piramidon
R_f	0,70	0,47	0,28

Tabel 3

Valorile R_f pentru eluentul cloroform-acetonă (9:4, v/v) pe plăci cu strat subțire de silicagel-R

Component	Amital Na (Amobarbital)	Barbital Na (Medinal)	Clordelazin
R_f	0,70	0,47	0,017

Din tabelele prezentate se poate observa că piramidonul și clordelazinul sînt adsorbite mai puternic decît derivații barbiturici.

Silicagelul-R în combinație cu sistemele de eluenți arătate mai sus prezintă o bună rezoluție pentru toate componentele din amestec, spoturile acestora sînt simetrice și compacte.

Componentele, odată separate, pot fi eluate individual de pe placa cromatografică și determinate cantitativ printr-o metodă adecvată fizico-chimică.

În concluzie, silicagelul-R de proveniență indigenă poate fi utilizat cu succes la separarea și controlul unor produse farmaceutice.

(Intrat în redacție la 8 decembrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. J. G. Kirchner, *Technique of Organic Chemistry*, vol. XII (1967).
2. J. Cochin, J. Daly, *J. Pharm. Therap.*, **139**, 154 (1963).
3. G. Machata, *Microchim. Acta*, **47**, 79 (1960).
4. P. Schweda, *Analyt. Chem.*, **37**, 1019 (1967).
5. E. Schellara, *J. Osisogn, Lab. Pract.*, **13**, 516 (1964).
6. R. A. van Welsum, *J. Chromatog.*, **78**, 237 (1973).
7. H. Sahli, M. Oesh, *J. Chromatog.*, **14**, 526 (1964).
8. A. Heaton, A. Blumberg, *J. Chromatog.*, **41**, 367 (1969).
9. I. Sunshine, E. Rose, J. Le Beau, *Clin. Chem.*, **9**, 312 (1963).

SEPARATION OF SOME BARBITURATES DERIVATES OF STANDARDIZED COMPONENTS BY SILICAGEL-R THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

(Summary)

In this paper, it has been shown the possibility of using Silicagel-R in the separation by TLC of standardized components (barbiturates, pyramidon and clordelazin) using the following eluents: ethyl acetate-benzene (1:3, v/v) and chloroform-acetone (9:4, v/v).

RECENZII

E. Cordoș, I. Marian, **Electronică pentru chimiști**, Editura științifică și enciclopedică București, 1978.

Progresul în chimia modernă este marcat printr-o gândire teoretică aprofundată, care se materializează prin intermediul unei instrumentații adecvate. La baza concepției acestei instrumentații pentru măsurare și control, pentru reglare și automatizare stă electronica modernă, obținerea și prelucrarea semnalelor selective realizându-se aproape exclusiv pe cale electronică. Cunoașterea principiilor de bază ale electronicii și a instrumentației moderne este deci indispensabilă chimiștilor, atât din punctul de vedere al utilizării corecte a acestor aparate, cât și în activitatea de creație, de elaborare de metode și procedee noi. Dacă programele analitice universitare au știut să țină pas cu progresele teoretice ale chimiei, nu același lucru s-a întâmplat în ceea ce privește predarea de cunoștințe noi din domeniul instrumentației moderne. Iată de ce cartea lui E. Cordoș și I. Marian este o lucrare mult așteptată, într-adevăr umplind un gol în literatura noastră de specialitate. Intenția autorilor de a „ajuta chimiștilor în înțelegerea principiilor teoretice și aplicațiilor electronicii” este un obiectiv bine formulat și la fel de bine realizat. În primele două capitole ale lucrării se rezumă cunoștințele de bază legate de efectuarea măsurătorilor de mărimi și proprietăți electrice. În continuare, se prezintă dispozitivele semiconductoare de bază: dioda și tranzistorul, precum și circuitele de amplificare, în special amplificatoarele operaționale. Capitolele următoare sînt dedicate problemelor din domeniul digital și al logicii electronice. În capitolul XII sînt expuse o serie de sisteme hibride (analog-numeric) construite special pentru aplicații în chimie, în ultimul capitol făcîndu-se o scurtă prezentare a calculatoarelor numerice.

Noțiunile sînt expuse foarte clar, la un nivel accesibil studenților chimiști, cărora li se adresează lucrarea în primul rînd. Este un merit deosebit al autorilor că din punct de vedere constructiv au prezentat acele soluții care pot fi realizate exclusiv cu componenți indigeni. Fără îndoială, lucrarea va contribui la ridicarea gradului de pregătire a viitorilor chimiști.

L. KÉKEDY

K. Burger, **Coordination Chemistry. Experimental Methods**, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 372 p.

Literatura vastă a chimiei coordinative pune în evidență faptul că, pe lângă studiile referitoare la echilibrurile complexelor în soluții și la cinetica reacțiilor de diferite tipuri, se pune din ce în ce mai mare accent pe problema structurii combinațiilor complexe.

Cercetarea structurii combinațiilor coordinative impune însușirea bazelor teoretice și tehnicii experimentale a unei serii de metode fizico-chimice. Autorul face o scurtă prezentare a noțiunilor fundamentale referitoare la tehnicile experimentale utilizate, metodelor ilustrînd cu un bogat material experimental problemele care pot fi rezolvate cu ajutorul acestora, precum și limitele lor de aplicabilitate. Monografia cuprinde 12 capitole. Partea introductivă tratează clasificarea complexelor și metodele de cercetare ale acestora. În capitolul 2 se abordează problemele legate de spectrele electronice ale complexelor de înregistrarea spectrelor și interpretarea datelor spectroscopice pe baza teoriei cîmpului cristalin, a teoriei cîmpului de liganzi, precum și pe baza teoriei orbitalilor moleculari. Capitolul 3 este consacrat spectroscopiei infraroșii și Raman. Se tratează de asemenea problemele care pot fi atacate cu ajutorul spectrelor IR și Raman ca, de exemplu, izomeria de legătură, izomeria cis-trans, punți de liganzi, coordinarea reciprocă. Un capitol mai larg este consacrat spectrelor Mössbauer, autorul fiind un specialist bine cunoscut în acest domeniu. În capitolul 5 se descriu metodele magnetochimice de cercetare mai uzuale și interpretarea datelor magnetochimice la studiul structurii spațiale a complexelor. Dintre celelalte metode spectroscopice sînt abordate rezonanța magnetică nucleară, rezonanța electronică de spin precum și fotoelectron-spectroscopia (ESCA) (cap. 6–8), ilustrîndu-se bazele teoretice cu exemple referitoare la complexii de nichel, de fier etc.

În capitolul 9 sînt prezentate pe scurt metodele roentgenografice (metodele Laue, Debye-Scherrer, Weissenberg etc.) precum și analiza cu ajutorul difracției de neutroni tratîndu-se totodată și noțiunile fundamentale de cristalografie, de simetrie. Materialul experimental este exemplificat cu date referitoare la ciano- și tiocianato-complecși, precum și la complecșii acizilor amino-

policarboxilici. Analiza termică și aplicarea ei în chimia coordinativă (cap. 10) este o parte nouă a monografiei față de ediția precedentă. Se explică scopul metodelor termogravimetrice, termodiferențiale, derivatografice în studiul complexilor. Pe baza derivatogramelor unor complecși, ca de ex. $Ni(py)_4(SCN)_2$, se explică influența condițiilor experimentale asupra rezultatelor analizei termice. Apoi se tratează anumite relații dintre stabilitatea termică și constanta de stabilitate a complexilor.

În capitolul final se demonstrează aplicabilitatea diferitelor metode combinate la studiul chelașilor metalelor tranziționale cu alfa-dioxime, la care a adus o contribuție valoroasă și școala din Budapesta condusă de prof. K. Burger.

Cartea se adresează studenților, doctoranzilor și tuturor cercetătorilor care lucrează în domeniul chimiei combinațiilor complexe.

CS. VÁRHELYI, F. MÁNOK

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice în țară

● În zilele de 12–13 mai 1978 au avut loc lucrările Sesiunii științifice a cadrelor didactice, cercetătorilor și studenților de la Universitatea „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca. La Facultatea de tehnologie chimică lucrările s-au desfășurat în patru secții și au fost prezentate 53 comunicări ale cadrelor didactice și 40 ale studenților, iar cercetătorii de la diferite institute de cercetare au participat cu alte 10 lucrări.

● La Congresul Național de Chimie, organizat în zilele de 11–14 septembrie 1978 la București, cadrele didactice ale facultății noastre au prezentat 20 lucrări.

● La Sesiunea științifică din 28–29 octombrie 1978 a Institutului politehnic Cluj-Napoca, prof. L. Literat a prezentat 2 comunicări.

Participări la manifestări științifice în străinătate

● Prof. I. Haiduc a participat, în calitate de membru în comitetul de organizare, la cel de al 5-lea Simpozion Internațional de Chimie Silicoorganică din 14–18 august 1978, Karlsruhe (R.F.G.); între 21 și 24 august a luat parte, ca membru în Comitetul științific, la cel de al 2-lea Simpozion Internațional de Chimia Cielurilor Anorganice, Göttingen (R.F.G.), prezentând lucrarea *A Critical Survey of the nomenclature rules for inorganic rings and the scope and systematization of the inorganic heterocyclic chemistry*.

● La Simpozionul „Analitica corpurilor solide” din Karl-Marx-Stadt (R.D.G.), în 28 iunie 1978 prof. C. Liteanu a expus conferința plenară *Ucele probleme privind detecția analitică a urmelor*.

● La al XIX-lea Congres Internațional de Chimie Coordinativă, organizat la Praga în august 1978, conf. I. Máthé a prezentat lucrarea *Kinetics and mechanism of the manganic ion reduction with tartaric acid* (autori: M. Giurgiu, I. Máthé).

Publicări de tratate și cărți

● E. Cordoș, I. Marian, *Electronică pentru chimiști*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1978, 576 p.

● L. Kékedy, *Magyar helyesírás szótár* (Dicționar ortografic); Redactarea vocabularului de termeni tehnici de chimie, Editura Kriterion, București, 1978.

Publicări de cursuri universitare

În cursul anului 1978 la Universitatea „Babeș-Bolyai” au fost xerografiate următoarele cursuri de chimie:

Z. Andrei, *Chimie fizică a silicaților tehnici*, 161 p.

I. A. Crișan, *Chimie analitică*, vol. 1–3, 934 p.

L. Kékedy, Cs. Muzsnay, *Caiet de lucrări practice de chimie analitică calitativă*, 350 p. (Ed. a IV-a).

S. Mager, A. Donea, I. Hopârtean, *Lucrări practice de chimie organică*, 184 p.

I. Ganea, E. Vargha, M. Vagaonescu *Chimie organică*, partea a 2-a, vol. I., Ed. a II-a, 241 p.

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

E. Chifu, M. Tomoaia, E. Nicoară, A. Olteanu, *Isozeaxanthin films at the oil/water and air/water interfaces*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1163 (1978).

E. Cordoș, G. Bărcănu, *Evaluation of a methane-oxygen-air flame for atomic emission*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 287 (1978).

E. Cordoș, I. Anghylosi, C. Dumitrescu, *An automatic system for cyclic chronopotentiometry*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 449 (1978).

L. Cornoș, A. Pop, I. Orbu, *Contributions to the study of the catalytic activity of some $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ systems in the decomposition reaction of cumene hydroperoxide. V. Influence of the reaction medium*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 225 (1978).

M. Curtui, I. Haiduc, Gh. Marcu, *Solvent extraction of dioxouranium (VI) with dialkyl-dithiophosphoric acids. IV. Partition in the benzene-water solvent system*, *J. Radioanal. Chem.*, 24, 109 (1978).

I. Ghizdavu, L. Ghizdavu, *Feromonii sexuali ai insectelor — insecticide ale viitorului*, *Lucrările simpozionului „Ecosistemele artificiale și însemnătatea lor pentru omenire”*, Ed. Academiei R.S.R. Filiala Cluj-Napoca, 1978, p. 295–306.

S. Gocan, C. Konnerl, C. H. Voik, *Trennung einiger Polyphenole durch Dünnschichtchromatographie mit orthogonalem Temperaturgradient*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 133 (1978).

S. Gocan, T. Hodișan, H. Nașcu, C. Georgescu, *Separation and determination of phenol and salicylic acid in industrial wastes*, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 265 (1978).

S. Gocan, M. Brănici, Studiu privind comportarea silicagelului RCP la analiza produselor petroliere albe pe clase de hidrocarburi, *Revista de Chimie*, 29, 175 (1978).

I. Haiduc, Inorganic fragments in graft and block copolymers: a review of some solved and unsolved problems, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 64, 43-55 (1978).

T. Hodişan, N. Naşcu, V. Iancu, Separation of acetic acid, salicylic acid, acetylsalicylic acid and phenol by thin layer chromatography on silicagel B.G., *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1483 (1978).

T. Hodişan, C. Măruţoiu, Z. Brenda, Metodă cromatografică pentru determinarea metil-monocloracetamidei, *Revista de Chimie*, 29, 176 (1978).

E. Hopârtean, M. Miklós, Electrozi membrane ion-selectivi pentru analiza organică. Electrodul-membrană lichid acetilcolină - selectiv, *Revista de Chimie*, 29, 1178 (1978).

E. Hopârtean, E. Ştefăniţă, Liquid membrane-electrodes for perchlorate, thiocyanate, tetrafluoroborate and nitrate based on triphenylmethane dyes, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 137 (1978).

E. Hopârtean, E. Veress, Ion selective membrane-electrodes for organic analysis. I. Liquid membrane-electrode for some organic anions based on cetylpyridinium salt, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 273 (1978).

C. Liteanu, Gh. Rădulescu, M. Moise, Study of the rectification properties of heterogeneous membranes VI. Behaviour of the celluloid membrane system; phosphomolybdic acid + hexamino cobaltic hydroxide, *Anales de Quimica*, 74, 696 (1978).

L. Ghergariu, C. Liteanu, Conductometric titration with indicating resistance. IV. The use of some membranes with active components organic and inorganic acids in HCl titration on a highly conducting medium NaCl 5 M, *Talanta*, 25, 9 (1978).

I. Panovici, C. Manoliu, C. Liteanu, Dozarea anhidridei maleice în anhidrida polibutilensuccinică prin spectrometrie IR, *Revista de Chimie*, 29, 162 (1978).

C. Liteanu, I. Rică, V. Liteanu, On the confidence interval of the equivalence point linear titration, *Talanta*, 25, 593 (1978).

C. Liteanu, E. Hopârtean, C. Popescu, I. Rică, E. Ştefăniţă, Statistical approach for the selectivity of ion-selective membrane electrodes, *Analytical Chemistry*, 50, 1202 (1978).

C. Liteanu, T. Hodişan, Optimization of the separation process in temperature gradient chromatography. II. Determination of the minimum chromatographing time necessary for the separation of some component mixtures by

applying a constant temperature gradient, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 125 (1978).

C. Liteanu, E. Hopârtean, I. C. Popescu, Statistical approach of the electrodic function of ion-selective membrane electrodes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 97, 265 (1978).

V. Liteanu, Algoritm și program Fortran pentru calcularea parametrilor dreptei de calibrare a sistemelor analitice, din puncte experimentale care se găsesc în interiorul benzii de încredere hiperbolică a dreptei de calibrare, *Revista de Chimie*, 29, 662 (1978).

S. Mager, M. Horn, I. Hopârtean, A. Moşiu, Neue Molekülverbindungen des 5-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexans, *Monatshfte für Chemie*, 109, 1403 (1978).

S. Mager, I. Hopârtean, O. Binişor, PMR-Spektren einiger Alkoxy-9-chlor-6-nitro-acridine, *Monatshfte für Chemie*, 109, 1393 (1978).

S. Mager, I. Hopârtean, F. Patu, R. Tăvanu, Determination of benzaldehyde in the catalytical oxidation products of toluene by gas chromatography, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1961 (1978).

C. Gh. Macarovic, S. Barbu, Metallkomplexe des Salicylaldehydthiocarbohydrazons, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1035 (1978).

S. Barbu, C. Gh. Macarovic, Physiko-chemische Studien einiger Thiocarbohydrazone aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1248 (1978).

F. Mánok, Cs. Várhelyi, A. Benkő, M. Tarsoly-Magyari, Polarographisches Verhalten von 1, 2, 3-Cyclohexantrioximin in sauren Lösungen, *Montshfte für Chemie*, 109, 1329 (1978).

F. Mánok, Cs. Várhelyi, On the α -dioximine complexes of transition metals, LVI. Some aspects of the polarographic behaviour of the azido-bis-dimethylglyoximine complexes of cobalt (III), *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 917 (1978).

Gh. Marcu, L. Ghîzdaev, E. Perfe, The study of cesium and thallium decaungstate dimio-biosilicates in the solid state, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1559 (1978).

Gh. Marcu, M. Rusu, E. Perfe, Thermal behaviour of potassium bisphospho-17-tungstourante, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1403 (1978).

R. Mieu-Semeniuc, T. Dobos-Adam, C. Gh. Macarovic, Investigation of sulphonamides, benzamides and benzydrazides, XXIV. Complex compounds of Cu(II) and Cd(II) with isomeric ortho-meta- and para-aminobenzamides, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1519 (1978).

M. Mioşcu, M. Crebla, Liquid-liquid interfaces as potentiometric ion-sensors, III. The n-octanol-aqueous solution interface in the acid-base potentiometric titration, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1345 (1978).

L. Oniciu, I. Mitrache, E. Babeş-Dornea, Determinarea unor caracteristici electrice ale

electrozilor poroși din pile de combustie, *Revista de chimie*, 29, 539 (1978).

L. Oniciu, E. Rus, E. Schmidt, V. Topan, Pila de combustie metanol/aer, *Revista de chimie*, 29, 739 (1978).

Cs. Várhelyi, M. Somay, A. Koch E. Grünwald, Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle, 52. Mitt. Sulfito- und Thiosulfato-Komplexe des Kobalts(III) mit α -Benzylidoxim, *Monatshefte für Chemie*, 109, 1311 (1978).

Cs. Várhelyi, A. Benkő, M. Somay, A. Koch, On the α -dioximine complexes of transition metals. LV. Cobalt(III) α -oximine chelates with oxo acids of sulfur, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 97, 167 (1978).

F. Gönczy, A. Balog, E. Vargha, D. Breazu, I. Haller, Peptides, XV. The use of α -dicarbonyl N-protected methionine and tryptophane in peptide synthesis, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 1093 (1978).

M. Vagaonescu, S. Mager, L. Munteanu, Molecular complexes of nitrophenols with hexamethylenetetramine and their isomers, *Rev. Roumaine Chim.*, 23, 63 (1978).

I. Gănescu, M. Pleniceanu, M. Preda, Cs. Várhelyi, Thiocyanatochrom(III)-Komplexe in der Chemischen Analys, 33. Mitt. Indirekte volumetrische und spektrophotometrische Bestimmung des Tetracyclins mit $K_3[Cr(NCS)_6]$ und $NH_4[Cr(NCS)_4(Amin)_2]$, *Chemia Analyticzna (Warsaw)*, 23, 891 (1978).

Cs. Várhelyi, J. Zsakó, B. Gagyí, Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen, 53. Mitt. Aquotisierung des cis-Di-isothiocyanato-bis-äthylen-diaminchrom(III)-Iones in sauren Lösungen, *Monatshefte für Chemie*, 109, 1321 (1978).

J. Zsakó, Shape and position of the analytical response in flameless atomic absorption spectrometry, *Analytical Chemistry*, 50, 1105 (1978).

J. Zsakó, Cs. Várhelyi, D. Oprescu, I. Gănescu, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes, LV. Solvation of $[Cr(NCS)_4(benzylamine)_2]$ in acetone-water mixtures, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 97, 159 (1978).

Suștineri de teze de doctorat

În anul 1978 la Facultatea de tehnologie chimică au fost susținute 14 teze în vederea obținerii titlului de doctor în chimie:

Andrei Bandi, *Elaborarea și studiul unor electrozi poroși utilizați la electrooxidarea metanolului în pile de combustie*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (27 februarie).

Pompilia Dumitrescu, *Oxizi de aluminiu activi și suportți de catalizatori, obținuți din aluminele industriale*, conducător științific prof. dr. doc. Augustin Pop (28 martie).

Nicu Dulămiță, *Studiul proprietăților texturale, structurale și catalitice ale sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ în reacția de oxidohidrogenare a etilbenzenului*, conducător științific prof. dr. doc. Augustin Pop (30 iunie).

Petre Mărgineanu, *Natura promotorului și activitatea catalitică de schimb izotopic a nichelului*, conducător științific prof. dr. doc. Ion Cădariu (7 iulie).

Victoria Borza, *Efectul unor antitiroidieni asupra celulei tiroidiene*, conducător științific, prof. dr. doc. Ion Manta (10 iulie).

Magdalena Somay, *Contribuții la chimia unor oxiacizi ai sulfurii*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (11 iulie).

Vasile Nemeș, *Utilizarea electrozilor pre-tratați la indicarea titrărilor acido-bazice*, conducător științific prof. dr. Ladislau Kékedy (25 iulie).

Eva Gyárfás, *Studiul polarografic al echilibrului acido-bazic în seria derivaților acidului benzoic*, conducător științific prof. dr. Ladislau Kékedy (6 octombrie).

Ioan Cristea, *Contribuții în clasa bifenilului și dibenzofuranului*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (26 octombrie).

Olimpiu Abrudan, *Analiza imunochimică a antigenilor mucoasei intestinale umane, antigenul carcinoembrional*, conducător științific prof. dr. doc. Ioan Manta (10 noiembrie).

Vasile Chiorean, *Reacția Darzens în seria tiazolilor*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (20 decembrie).

Ossi Horovitz, *Contribuții la teoria legăturii și reactivității heterociclicurilor de 5 și 6 atomi*, conducător științific prof. dr. doc. Ion Cădariu (21 decembrie).



În cel de al XXIV-lea an (1979) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare semestrial în specialitățile:

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

На XXIV году издания (1979) *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 XXIV-e année (1979) *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