

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1

1980

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI: Prof. I. HAIDUC, 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

#### 1

---

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

---

#### SUMAR – CONTENTS – SOMMAIRE – INHALT

L. ONICIU, E. CSEGEZI, A. HORVÁTH, C. CSEGEZI, Inhibitori de coroziune pentru oțel în soluții de acid clorhidric (IV). Adsorbția substanței inhibitoare BHCl, pe diverse metale în soluție de HCl ● Corrosion inhibitors for steels in HCl solutions (IV). Adsorption of BHCl inhibitor on various metals . . . . .	3
I. CETEANU, J. ZSAKÓ, Détermination de la constante de stabilité du complexe 1:1 de tungstate de sodium-pyrocatechine par voie photolorimétrique ● Determinarea constantei de stabilitate a complexului 1:1 de wolfram de sodiu-pirocatechină pe cale fotocolorimetrică . . . . .	10
P. SZENTGYÖRGYI, I. VITA, E. TAR, Metoda de determinare a supratensiunii hidrogenului și a oxigenului din măsurători de tensiune și curent ● Determination of hydrogen and oxygen overvoltage based on cell voltage and current measurements . . . . .	14
MAKKAY C., M. RUSE, Formarea și comportarea derivaților cumarinici (II). Studiul spectrelor IR al unor derivați substituiți ai 4-hidroxi-cumarinei ● Formation and behaviour of coumarin derivatives (II). IR Spectral study of some substituted 4-hydroxy-cumarins . . . . .	20
I. BÁLDEA, L. MUNTEANU, The kinetics of the oxidation of ascorbic acid by chromate ● Cinetica oxidării acidului ascorbic cu cromat . . . . .	24
G. SCHMIDT, G. MÜLLER, CH. SCHORSTEN, Komplexverbindungen der Uranylalze mit organischen Anionen und Diaminodiphenylen ● Combinații complexe ale sărurilor de uraniu cu anioni organici și diaminodifenili . . . . .	32
J. ZSAKÓ, I. FENEȘAN, Transition metal complexes of some derivatives of the amidothio-phosphonic acid ● Complecșii unor derivați ai acidului amido-tiofosfonic cu metale tranziționale . . . . .	37
GH. MARCU, I. POP, Reacții redox la formarea filmelor metalice (I). Cinetica reducerii Au(III) cu hidrazina ● Redox reactions of the forming of metallic films (I). Kinetics of Au(III) ions reduction by hydrazine . . . . .	41
N. DULĂMIȚĂ, M. STANCA, A. POP, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (IV). Chemosorbția oxigenului pe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> ● Study of the physico-chemical properties of alumina activated with metallic dioxides (IV). Chemisorption of oxygen on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> . . . . .	46
I. SIMINICEANU, C. CALISTRU, AL. POP, Modelarea și simularea procesului de reformare primară a metanului ● Modellierung und Simulierung des primären Reformierungsprozesses des Methans . . . . .	51

A. DORUȚIU, I. LÖCHLI, Combinații complexe de Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) cu baze Schiff de la aminofenoli și hidroxialdehide aromatice ● Les combinaisons complexes de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) avec des bases Schiff des hydroxyaldéhides aromatiques et des aminophénols . . . . .	55
L. CORMOȘ, GH. WEISS, U. MÜLLER, AL. POP, Untersuchung der Oxidations des p-Ny-lols auf einem V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Katalisator ● Studii asupra oxidării p-xilenului pe V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	61
L. LITERAT, S. GOCAN, E. URȘU, Caracteristicile de suprafață ale silicagelului-R cromatografic tratat termic și chimic ● Surface characteristics of thermally and chemically treated chromatographic silicagel R . . . . .	66
É. GYÁRFÁS, B. TÓKÉS, L. KÉKÉDY, Indirect Polarographic Study of Acid-Base Equilibria of Some Benzoic Acid Derivatives (II). The Use of an Electrode with Forced Detachment of the Mercury Drop ● Studiul polarografic indirect al echilibrelor acidobazice în seria unor derivați ai acidului benzoic (II). Utilizarea electrodului cu ruperea forțată a picăturii de mercur . . . . .	71
V. FĂRCĂȘAN, A. DONEA, Schiff's bases and benzylamines from 2-phenyl-4-(4'-aminophenyl)-thiazole and 4-aminobiphenyl. Some UV data ● Preze Schiff și benzilamine de la 2-fenil-4-(4'-aminofenil) tiazol și 4-aminobifenil. Citeva date UV . . . . .	76

## INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU OȚEL ÎN SOLUȚII DE ACID CLORHIDRIC (IV)

Adsorbția substanței inhibitoare BHCl, pe diverse metale în soluție de HCl

L. ONICU, ESZTER CSEGEZI\*, A. HORVÁTH\*\* și C. CSEGEZI\*\*\*

**1. Introducere.** Într-o notă anterioară [1] s-a studiat efectul protector al substanțelor B și BHCl, obținute de noi\*\*\*\*, din produși îndigeni ieftini și ușor accesibili. Cele două substanțe prezintă eficiență de inhibare ridicată în soluție de acid clorhidric [1]. Efectul protector egalează, respectiv depășește, eficiența substanței importate, Armohib — A 28 și a urotropinei.

Pornind de la ideea că la baza efectului protector al inhibitorilor organici în mediu acid stă adsorbția acestora la suprafața metalului [2—7], s-a studiat adsorbția substanțelor B și BHCl prin înregistrarea curbelor electrocapilare în soluție de HCl 10% cu ajutorul electrodului picător de mercur [8].

Pentru a avea informații referitoare și la interfețe HCl 10% /metal solid (oțel OLT 35, oțel inox CrNi, nichel, cupru, alamă, plumb, zinc și aluminiu), s-a determinat capacitatea stratului de adsorbție, format la aceste interfețe, în intervalul de temperatură cuprins între 20—80°C [9—20].

**2. Partea experimentală.** Într-o primă aproximație, stratul protector reprezintă dielectricul unui condensator plan având ca armături metalul de protejată și soluția corosivă. La început se determină capacitatea în absența inhibitorului ( $C_0$ ), după care electrodul se așază în soluție inhibată și se urmărește variația în timp a capacității ( $C_t$ ), pînă la obținerea unei valori constante ( $C_x$ ). Gradul de acoperire al suprafeței cu inhibitor se calculează cu relația [6, 7]:

$$\theta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Pentru efectuarea măsurătorilor s-a utilizat puntea Wien (fig. 1), iar frecvența era de 5 kHz.

În celulă s-au așezat, față în față, la o distanță de 4 cm, doi electrozi din același metal, avînd suprafața de  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>. Electrozii s-au acoperit cu ceară, cu excepția unui decupaj avînd aria de 0,10—0,15 cm<sup>2</sup>, iar temperatura celulei s-a menținut la valoarea constantă, cu precizie de  $\pm 0,1$ °C; înainte de întrebuițare electrozii erau degresați și lustruiți electrolitic.

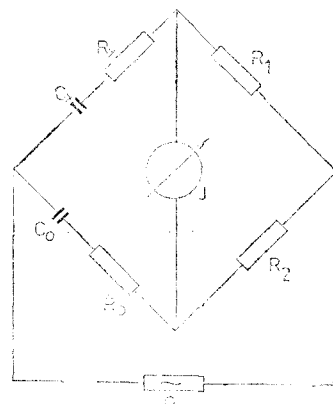


Fig. 1. Puntea lui Wien,  $C_x$ : capacitatea celulei,  $R_x$ : rezistența ohmică a celulei,  $C_0$ : capacitatea variabilă,  $R_0$ : rezistența variabilă,  $G$ : generator,  $I$ : instrument zero,  $R_1$  și  $R_2$  rezistențe fixe.

\* Combinatul de îngrășăminte chimice, Tg. Mureș.

\*\* Institutul de învățămînt superior, Tg. Mureș.

\*\*\* Fabrica de zahăr, Tg. Mureș.

\*\*\*\* După brevetare, produsul va putea fi livrat, la cerere, de către Fac. de tehnologie chimică din Cluj-Napoca.

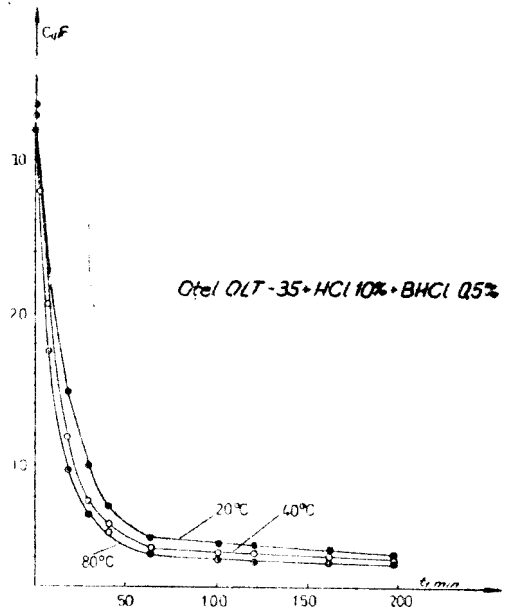
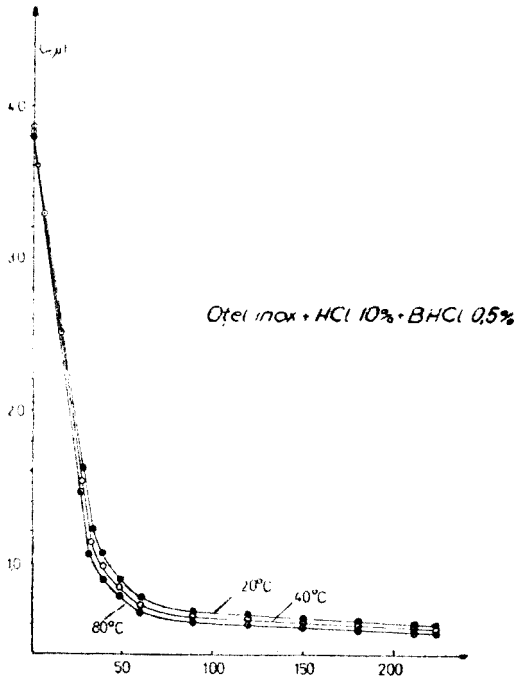


Fig. 2. Variația capacității în funcție de timp în cursul adsorbției pe oțel OLT 35 a substanței BHCl 0,5%, în HCl 10%, la temperaturi de 20, 40 și 80°C.

Fig. 3. Variația capacității în funcție de timp în cursul adsorbției pe oțel inoxidabil a substanței BHCl 0,5%, în HCl 10%, la temperaturi de 20, 40 și 80°C.

3. **Rezultate și discuții.** Variația capacității în funcție de timp, în cursul adsorbției, pe diferite metale, a substanței HBCl 0,5% în HCl 10%, la temperaturi de 20, 40 și 80°C este reprezentată în figurile 2--9, iar gradele de acoperire  $\theta$ , cu inhibitor, calculate după relația (1), sînt reproduse în tabelele 1--3.

Tabel 1

Capacitatea și gradul de acoperire cu BHCl al oțelului OLT 35, al oțelului inox. și al nichelului în HCl 10%, la diferite temperaturi

Metal	C, $\theta$		$C, \mu F$				$\theta$		
	$t^\circ C$		$C_0$	$C_{1h}$	$C_{2h}$	$C_\infty$	$\theta_{1h}$	$\theta_{2h}$	$\theta_\infty$
OLT 35	20		3,20	0,53	0,45	0,32	83,46	85,94	90,00
	40		3,32	0,45	0,42	0,31	86,45	87,35	90,66
	80		3,38	0,42	0,40	0,30	86,98	88,17	91,12
Oțel inox	20		4,00	0,79	0,56	0,41	80,25	86,00	89,75
	40		4,04	0,74	0,54	0,39	81,93	96,80	90,60
	80		4,08	0,70	0,52	0,38	83,11	87,52	90,64
Ni	20		1,40	0,48	0,26	0,20	65,71	81,42	85,71
	40		1,44	0,42	0,22	0,19	70,83	84,72	85,77
	80		1,47	0,31	0,21	0,18	78,91	85,78	87,77

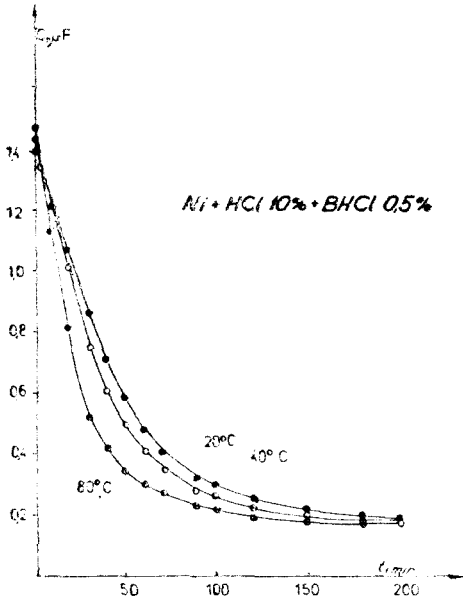


Fig. 4. Variația capacității în funcție de timp în cursul adsorbției pe nichel a substanței BHCl în HCl 10% la temperaturi de 20, 40 și 80°C.

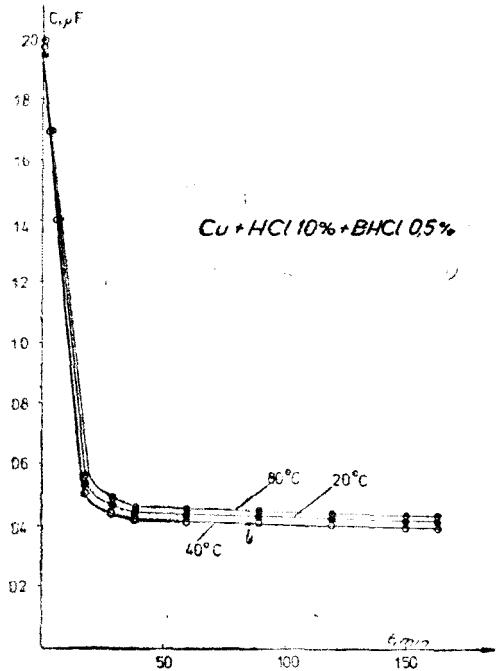


Fig. 5. Variația capacității în funcție de timp și de temperatură la adsorbția pe cupru a substanței BHCl în HCl 10%.

Din analiza rezultatelor reiese că metalele studiate pot fi împărțite în 3 grupe, în ceea ce privește valoarea și variația gradului de acoperire în funcție de timp și de temperatură.

În prima categorie se grupează oțelurile studiate și nichelul (tab. 1). În cazul oțelurilor se observă scăderea bruscă a capacității în timp, gradul de acoperire ajungând la valori ridicate după 30 de minute; la temperaturi mai ridicate acoperirea cu inhibitor este mai pronunțată, ceea ce pledează pentru fixarea chemosorbțivă a acestuia la suprafața metalului. Nichelul se comportă în mod analog, prezentând însă un grad de acoperire mai redus la 20°C.

În a doua categorie sînt cuprinse cuprul și alama, la care se realizează grade de acoperire cuprinse între 70 și 75%, fără o variație sensibilă în timp. La cupru și alama (tab. 2) fracția de acoperire cu inhibitor crește lent, de-a lungul a două ore, după care se atinge valoarea de saturație; la aceste două metale efectul protector diminuează cu ridicarea temperaturii peste 40°C. Tot în această cate-

Tabel 2

Capacitatea și gradul de acoperire cu BHCl al cuprului, alamei și al plumbului în HCl 10%, la temperaturi diferite

Metal	t, C	C, g				θ		
		C <sub>0</sub>	C <sub>1h</sub>	C <sub>2h</sub>	C <sub>z</sub>	θ <sub>1h</sub>	θ <sub>2h</sub>	θ <sub>z</sub>
Cu	20	1,95	0,44	0,43	0,43	77,43	77,94	77,94
	40	1,97	0,43	0,42	0,42	78,37	78,67	78,67
	80	2,00	0,46	0,45	0,45	77,00	77,50	77,50
Alamă	20	1,40	0,37	0,35	0,34	73,57	75,00	75,71
	40	1,43	0,36	0,33	0,32	75,00	77,08	77,08
	80	1,44	0,42	0,40	0,39	70,63	72,02	79,78
Pb	20	2,20	0,56	0,40	0,61	74,54	81,81	72,25
	40	2,26	0,64	0,43	0,73	72,12	80,97	64,34
	80	2,26	0,80	0,46	0,85	64,60	79,63	62,38

gorie se găsește și plumbul, a cărui comportare e diferită în comparație cu celelalte metale studiate; capacitatea sa înregistrează un minim după două ore, și o creștere ulterioară, iar gradul de acoperire un maxim, urmat de o scădere.

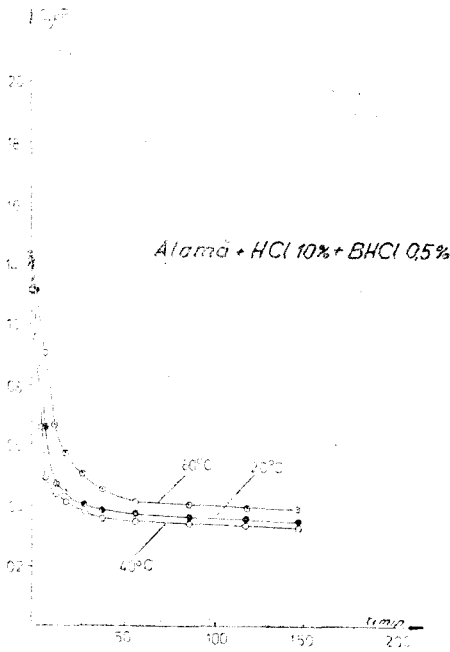


Fig. 6. Variația capacității în funcție de timp și de temperatură în cursul adsorbției pe alamă a substanței BHCl în HCl 10%.

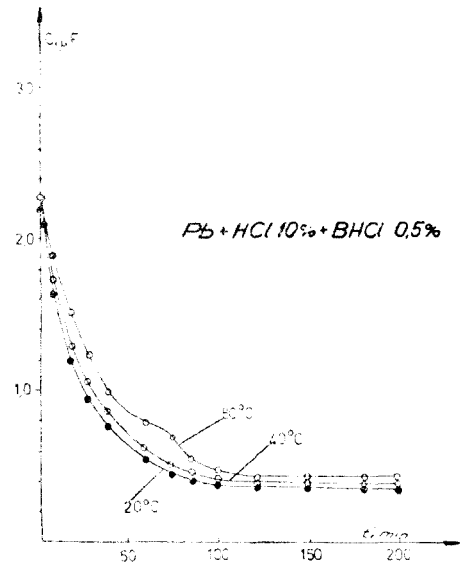


Fig. 7. Variația capacității în funcție de timp și de temperatură în cursul adsorbției pe plumb a substanței BHCl în HCl 10%.



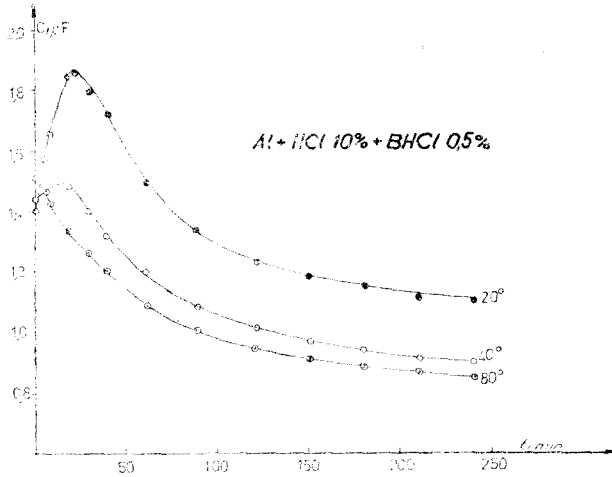


Fig. 8. Variația capacității în funcție de timp și de temperatură în cursul adsorbției pe zinc a substanței BHCl în HCl 10%.

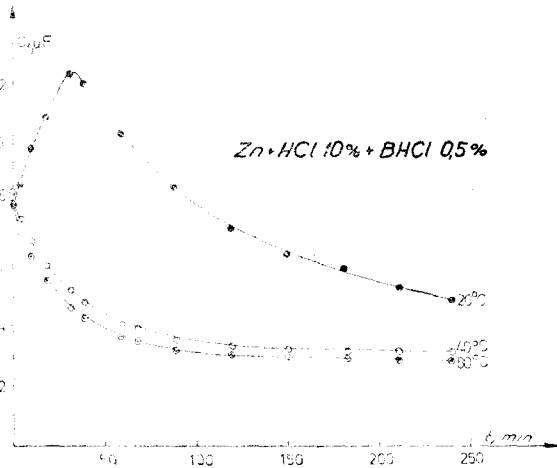


Fig. 9. Variația capacității în funcție de timp și de temperatură în cursul adsorbției pe aluminiu a substanței BHCl în HCl 10%.

Din variația termică a gradului de acoperire se poate conchide că substanța BHCl se leagă de plumb prin legături preponderent fizice.

Deoarece dizolvarea aluminiului și a zincului (metale din a 3-a categorie) în soluții diluate de acizi este însoțită de o degajare abundentă de hidrogen, pe acestea nu se înregistrează un grad de acoperire însemnat; maximul observat

Tabel 3

Capacitatea și gradul de acoperire al zincului și al aluminiului în soluție de HCl 10%,  
la temperaturi diferite

Metal	C, $\theta$		C, $\mu F$			$\theta$		
	t°, C	C <sub>0</sub>	C <sub>1h</sub>	C <sub>2h</sub>	C <sub>∞</sub>	$\theta_{1h}$	$\theta_{2h}$	$\theta_{\infty}$
Al	20	1,40	1,52	1,23	1,03	—	12,14	27,14
	40	1,44	1,20	1,01	0,90	16,66	30,71	37,50
	80	1,57	1,09	0,94	0,81	27,81	42,64	46,33
Zn	20	0,80	1,02	0,72	0,42	—	10,00	47,50
	40	0,85	0,42	0,35	0,33	50,58	58,82	64,17
	80	0,82	0,35	0,27	0,26	58,53	67,07	68,24

la curbele referitoare la 20°C (tab. 3) corespunde desprinderii stratului protector. Frația suprafeței acoperite cu inhibitor crește cu temperatura, fără a se atinge valori capabile să asigure protejarea acestor metale față de acțiunea corosivă a acidului clorhidric.

(Intrat în redacția la 15 ianuarie 1979)

## BIBLIOGRAFIE

1. I. Oniciu, E. Csegezi, A. Horváth, C. Csegezi, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **22** (2), 9(1977).
2. M. H. Akstinat, Werkstoffe u. Korrosion, **21**, 273 (1970).
3. M. G. Fontana, R. W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York-London, 1970, cap. 3.
4. K. Schwabe, Farbe und Lack, **76**, 988 (1970).
5. R. Dobre, Rev. Chim. (București), **26** (4), 313 (1975).
6. W. Machu, V. K. Mikhail, Werkstoffe u. Korrosion, **13**, 276 (1962).
7. W. Machu, V. K. Gouda, Werkstoffe u. Korrosion, **13**, 745 (1962).
8. L. Oniciu, E. Csegezi, A. Horváth, C. Csegezi, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., Chem., **22** (2), 14 (1977).
9. Z. A. Iofa, *Comptes Rendus de 2<sup>ime</sup> Symp. Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion*, Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez. V. Suppl. n. 4, 93 (1966).
10. T. Murakawa, N. Hackerman, Corrosion Science, **4**, 387 (1964).
11. B. B. Damascchin, O. A. Petrii, B. B. Batrakov, *Absorbția organicieschih soedineii na electroдах*, Izd. Nauka, Moskva, 1968, cap. 2.
12. T. Z. Ciuan-Sin, Z. A. Iofa, Doklady Akad. Nauk SSSR, **131**, 137 (1960).
13. A. N. Frumkin, N. S. Polionovschaia, N. B. Grigorev, Doklady Akad. Nauk SSSR, **157**, 1445 (1964).
14. V. V. Sobol, Z. A. Iofa, Doklady Akad. Nauk SSSR, **138**, 1151 (1961).
15. J. O. M. Bockris, H. Kita, J. Electrochem. Soc., **108**, 676 (1961).
16. U. V. Palm, V. E. Past, Electrochimia, **1**, 602 (1965).
17. B. E. Conway, E. Gileadi, M. Dzieciuch, Electrochim. Acta, **8**, 143 (1963).
18. M. W. Breiter, Electrochim. Acta, **7**, 533 (1962).
19. M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., **109**, 42 (1962).
20. N. I. Podobaev, G. F. Semicolenov, Zhur. fiz. khim., **48** (5), 1269, (1974).

## CORROSION INHIBITORS FOR STEELS IN HCl SOLUTIONS (IV)

*Adsorption of BHCl inhibitor on various metals*

## (S u m m a r y)

The coverage fraction  $\theta$  of BHCl (an original inhibitor) on various metals (steel, stainless steel, Ni, Cu, brass, Pb, Zn and Al), in contact with 10% HCl solution was studied.  $\theta$  was calculated from double layer capacity, determined on the metal - 10% HCl solution interface, at 20, 40 and 80°C. Maximum values were observed on steel, stainless steel and Ni, and minimum values on Zn and Al.

## DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE STABILITÉ DU COMPLEXE 1:1 DE TUNGSTATE DE SODIUM-PYROCATÉCHINE PAR VOIE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE

ION CETEANU et JÁNOS ZSARÓ

Dans un mémoire précédent [1] on a étudié la stabilité du complexe qui se forme dans le système molybdate de sodium-pyrocatechine à  $\text{pH} \approx 1,6$  par voie photocolormétrique.

Dans le système tungstate de sodium-pyrocatechine on constate également la formation d'un complexe jaune-orange. En vue de déterminer la composition de ce complexe, on a mesuré l'extinction dans une série isomolaire, contenant 90 ml solution tampon 0,2 M de HCl et KCl, ayant le  $\text{pH} \approx 1,6$ , et 10 ml de mélange d'une solution 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et d'une solution 0,5 M de pyrocatechine, de sorte que la concentration analytique totale  $c_{\text{T}} + c_{\text{P}}$  soit 0,05 M.

On a observé un comportement différent des solutions en fonction de l'ordre dans lequel on a ajouté la solution de tungstate et celle de pyrocatechine à la solution tampon. Cette différence est due probablement à la formation d'isopolytungstates si on ajoute la première fois la solution de tungstate à la solution tampon. C'est pourquoi on a préparé les solutions en y ajoutant la première fois la pyrocatechine et après le tungstate. On obtient ainsi des solutions très stables, dont l'extinction se stabilise en approximativement 2 minutes et se maintient plusieurs heures à la même valeur.

On a effectué les mesures à l'aide d'un photocolormètre FEK, en utilisant un filtre bleu. La courbe J o b obtenue est présentée dans la fig. 1. La courbe a

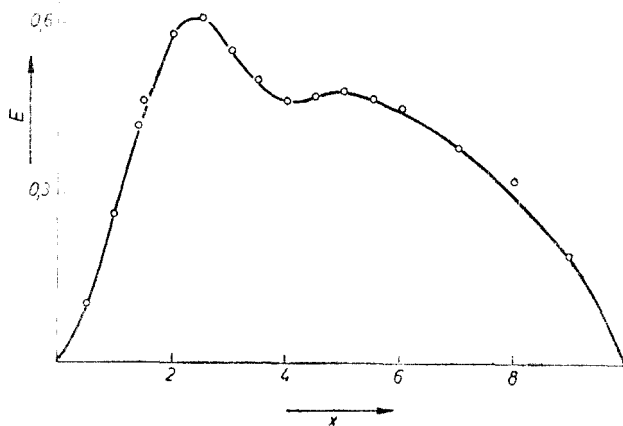


Fig. 1. L'extinction dans une série isomolaire au  $\text{pH} \approx 1,6$ . Concentration totale 0,05 M. Les échantillons contiennent  $x$  ml solution de pyrocatechine,  $10 - x$  ml solution de tungstate et 90 ml solution tampon.

un maximum, correspondant au rapport de combinaison 3 tungstate : 1 pyrocatechine et un deuxième maximum au rapport 1:1. Cette forme de la courbe suggère l'idée qu'une concentration de pyrocatechine, comparable avec la concentration du tungstate, peut empêcher la condensation du tungstate à ce pH et que se forme uniquement le complexe 1:1. Si cette concentration est trop faible, a lieu la condensation et l'isopolytungstate obtenu donne un complexe avec le rapport de combinaison 3:1.

Dans ce mémoire on a étudié seulement la stabilité du complexe 1:1 qui se forme dans la présence d'un excès de pyrocatechine.

Pour déterminer la constante de stabilité, on a préparé deux séries de solutions, contenant 230 ml de la solution tampon susmentionnée, 10 ml (série I), respectivement 20 ml (série II) solution 0,5 M de pyrocatechine, en complétant le volume à 300 ml, en y ajoutant 60, respectivement 50 ml d'eau. À ces solutions on a ajouté  $n$  ml de solution 0,5 M de tungstate de sodium et on a mesuré l'extinction à 29°C dans une cuvette, ayant la longueur de 2 cm. Les résultats sont présentés dans le tab. 1.

Tableau 1

Extinctions des mélanges de solutions aqueuses de tungstate de sodium et de pyrocatechine, à  $\text{pH} \approx 1,6$  et le logarithme de la constante de stabilité

$n$ ml	$c_W \cdot 10^2$	série I			série II		
		$c_P \cdot 10^2$	$E$	$\log \bar{K}$	$c_P \cdot 10^2$	$E$	$\log \bar{K}$
7	1,14	1,63	0,174	1,275	3,26	0,295	1,279
8	1,30	1,62	0,194	1,273	3,25	0,325	1,265
9	1,46	1,62	0,204	1,245	3,24	0,355	1,256
10	1,61	1,61	0,220	1,239	3,23	0,385	1,250
11	1,77	1,61	0,234	1,231	3,22	0,413	1,244
12	1,92	1,60	0,260	1,256	3,21	0,440	1,239
13	2,08	1,60	0,276	1,257	3,19	0,470	1,241
14	2,23	1,59	0,294	1,263	3,18	0,501	1,245
15	2,38	1,59	0,314	1,275	3,17	0,530	1,248
16	2,53	1,58	0,323	1,264	3,16	0,558	1,251
17	2,68	1,58	0,343	1,278	3,15	0,585	1,253
18	2,83	1,57	0,366	1,298	3,14	0,617	1,262

Dans les calculs on a négligé les coefficients d'activité et on a considéré que la constante de stabilité est donnée par la relation

$$K = \frac{R}{(c_W - R)(c_P - R)} \quad (1)$$

où  $R$  représente la concentration du complexe,  $c_W$  et  $c_P$  la concentration analytique du tungstate et de la pyrocatechine, respectivement. Etant donné que la concentration du complexe est  $R = E/\varepsilon d$ , où  $E$  est l'extinction de la solution,  $\varepsilon$  — le coefficient molaire d'extinction et  $d$  la longueur de la cuvette, l'expression de la constante de stabilité devient

$$K = \frac{E/\varepsilon d}{(c_W/\varepsilon d - E)(c_P/\varepsilon d - E)} \quad (2)$$

Comme  $\varepsilon$  est inconnu, il faut le déduire des données expérimentales. On a considéré que la valeur  $\varepsilon$  qui peut assurer le mieux la constance de  $K$ , calculée à l'aide de la formule (2), est la valeur correcte du coefficient molaire d'extinction. Ainsi, on a calculé la constante  $K$  pour chaque point expérimental et on a varié systématiquement la valeur  $\varepsilon$ . Pour chaque valeur  $\varepsilon$  on a calculé la déviation standard des valeurs  $K$  individuelles de leur moyenne  $\bar{K}$ .

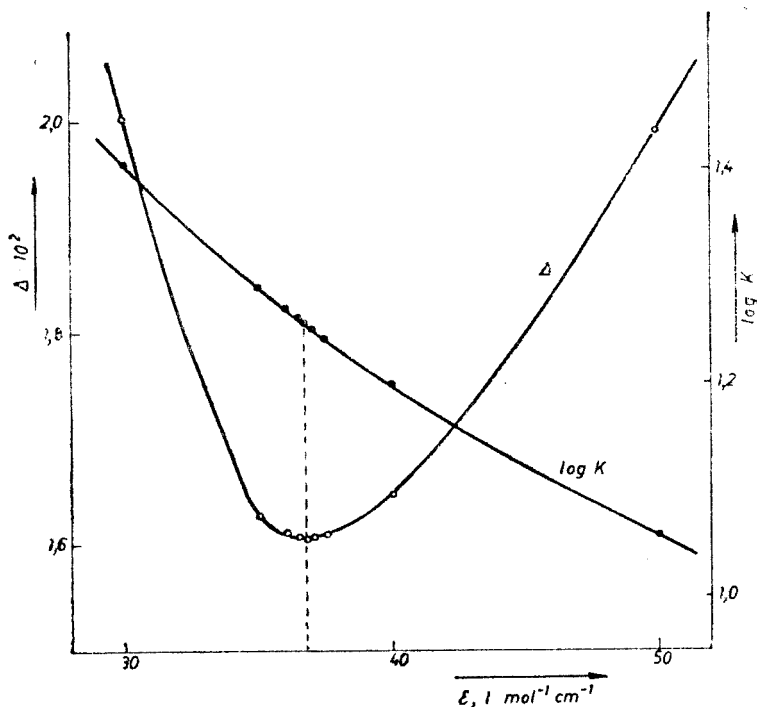


Fig. 2. Déviation standard  $\Delta$  et  $\log \bar{K}$  comme fonction de la valeur présumée du coefficient molaire d'extinction.

Dans la fig. 2 on a représenté la déviation standard  $\Delta$  comme fonction de la valeur supposée de  $\epsilon$ . On peut voir que la courbe passe par un minimum. La position de ce minimum marque la valeur du coefficient molaire d'extinction, à savoir

$$\epsilon = 36,75 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

On donne dans la même fig. 2 les valeurs  $\log \bar{K}$ , également comme fonction de  $\epsilon$ . La valeur correspondant au minimum de la courbe de la déviation standard peut être considéré comme étant la vraie constante de stabilité. Les valeurs de la constante de stabilité, calculées à l'aide du coefficient molaire d'extinction obtenu ci-dessus, en utilisant les valeurs expérimentales de l'extinction, sont données dans le tab. 1. Leur valeur moyenne est

$$\bar{K} = 18,1 \pm 0,7$$

La stabilité du complexe étudié est donc plus faible que la stabilité du complexe molybdénique analogue, à la même valeur de pH [1].

## BIBLIOGRAPHIE

I. I. Ceteanu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **23** (1), 70 (1978).

## DETERMINAREA CONSTANTEI DE STABILITATE A COMPLEXULUI 1 : 1 DE WOLFRAMAT DE SODIU-PIROCATECHINĂ PE CALE FOTOCOLORIMETRICĂ

(Rezumat)

Pe baza curbei Job înregistrată la  $\text{pH} \cong 1,6$  se constată formarea unui complex stabil corespunzător raportului de combinare 1:1. După aspectul curbei Job se poate presupune la un exces de wolframiat apariția unor izopoliwolframați care pot să formeze un complex cu pirocatechină cu un raport de combinare 3 wolframiat : 1 pirocatechină. Măsurând extincția unor soluții la  $20^\circ\text{C}$  și la  $\text{pH} \cong 1,6$  în domeniul în care nu se produce condensarea wolframului, se determină constanta de stabilitate  $K = 18,1 \pm 0,7$  a complexului 1:1, precum și coeficientul lui molar de extincție  $\epsilon = 36,75 \text{ l mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

## METODA DE DETERMINARE A SUPRATENSIUNII HIDROGENULUI ŞI A OXIGENULUI DIN MĂSURĂTORI DE TENSIUNE ŞI CURENT

P. SZENTGYÖRGYI\*, I. VITA\*\*, E. TAR\*\*

**Introducere.** La producerea hidrogenului prin electroliză s-a ivit necesitatea de a controla supratensiunile de degajare a gazelor chiar în timpul funcţionării unui electrolizor tip pilă de combustie inversată. Construcţia acestor electrolizoare este atât de compactă încît nu permite introducerea unui electrod de referinţă în interiorul celulei. Nu este posibilă nici măsurarea potenţialului de zero necesar pentru calcularea supratensiunii. Pe de altă parte, într-un montaj obişnuit pentru măsurarea supratensiunii de degajare a gazelor nu se pot reproduce condiţiile hidrodinamice existente într-o celulă reală de electroliză [1-3].

Mărimile caracteristice ce se pot determina la un electrolizor real sînt tensiunea conectată la bornele electrolizorului şi intensitatea curentului. Suprafaţa şi rezistenţa electrică a electrozilor, precum şi rezistenţa ohmică între cei doi electrozi, se pot determina la începutul şi la sfîrşitul procesului de electroliză. Întrucît măsurători de supratensiune prin metoda clasică nu sînt posibile la un electrolizor tip pilă de combustie inversată, ne-am propus să elaborăm o metodă pentru determinarea acestor supratensiuni din măsurători de tensiune şi curent. În această lucrare prezentăm metoda propusă şi o comparăm cu cea clasică.

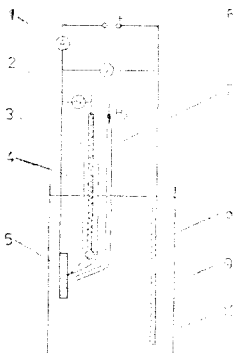


Fig. 1. Instalaţia experimentală. 1. Ampermetru; 2. Milivoltmetru electronic, cu rezistenţă internă peste 20000 Mohmi; 3. Electrod de referinţă; 4. Capilară Luggin; 5. Electroful de lucru, cu suprafaţa de 5 cm<sup>2</sup>; 6. Voltmetru electronic; 7. Tub pentru saturarea soluţiei cu gaz; 8. Electroful auxiliar de nichel compact cu suprafaţa de 80 cm<sup>2</sup>; 9. Soluţia de hidroxid de sodiu; 10. Vasul de reacţie termostatat.

**Instalaţia experimentală şi modul de lucru.** Instalaţia utilizată în cadrul acestei lucrări este schiţată în fig. 1. Ea a fost astfel construită încît să permită măsurători atât după metoda clasică, cît şi după metoda propusă de noi: s-a lucrat potenţiostatic, măsurînd în acelaşi timp şi tensiunea la bornele electrolizorului.

Tensiunea  $U$  conectată între electroful de lucru şi electroful auxiliar se scrie în felul următor:

$$Z = u_T + \eta_a + \eta_c + IR \quad (1)$$

în care:  $U$  — tensiunea aplicată, volţi  
 $u_T$  — tensiunea teoretică de descompunere a apei, volţi  
 $\eta_a$  — supratensiunea anodică, volţi  
 $\eta_c$  — supratensiunea catodică, volţi  
 $R$  — rezistenţa electrică între electroful de lucru şi electroful auxiliar, ohmi

$I$  — curentul de electroliză, amperi

Denumind tensiune corectată  $U_c$ , diferenţa definită de relaţia:

$$U_c = U - IR = u_T + \eta_a + \eta_c \quad (2)$$

devine posibilă caracterizarea electrolizorului printr-o mărime ce nu depinde de construcţia instalaţiei.

\* Institutul de tehnologie izotopică şi moleculară, Cluj-Napoca.

\*\* Univ. „Babeş-Bolyai”, Fac. de tehnologie chimică, student.



Dacă se alege, un electrod de comparație față de care se raportează polarizarea tuturor electrozilor de studiat și electrodul auxiliar se menține tot timpul neschimbat; în același timp, coavenerind că electrodul de studiat este catod, se poate scrie:

$$(U_c)_{\text{comparație}} = RT \cdot (\eta_a)_{\text{auxiliar}} + (\eta_c)_{\text{comparație}} \quad (3)$$

(pentru electrodul de comparație), și

$$U_c = a_f - (\eta_a)_{\text{auxiliar}} - \eta_c \quad (4)$$

(pentru electrodul de studiat).

- $(U_c)_{\text{comparație}}$  — tensiunea celulei formate din electrodul de comparație și electrodul auxiliar
- $U_c$  — tensiunea celulei formate dintr-un electrod oarecare și același electrod auxiliar
- $\eta_c$  — supratensiunea de degajare a hidrogenului pe electrodul de studiat
- $(\eta_a)_{\text{auxiliar}}$  — supratensiunea de degajare a oxigenului pe electrodul auxiliar

Diferența celor două relații este tocmai diferența supratensiunii de degajare a hidrogenului:

$$\Delta U = U_c - (U_c)_{\text{comparație}} = \eta_c - (\eta_c)_{\text{comparație}} = \Delta \eta_c \quad (5)$$

Relația (5) ne dă posibilitatea caracterizării unor electrozi din punct de vedere electrocatalitic, față de un electrod ales drept comparație.

După metoda clasică, supratensiunea se calculează prin diferența potențialului electrodului de lucru la diferiți curenți de electroliză și potențialul de zero al aceluiași electrod. Supratensiunea astfel calculată este legată de densitatea de curent prin relația lui Tafel:

$$\eta_c = \varepsilon_c + \varepsilon_{oc} + a + b \log i \quad (6)$$

- $\varepsilon_c$  — potențialul electrodului de studiat, volți
- $\varepsilon_{oc}$  — potențialul de zero al electrodului de studiat, volți
- $i = I/S$  — densitatea de curent, amperi/cm<sup>2</sup>
- $S$  — suprafața electrodului de lucru, cm<sup>2</sup>
- $a$  și  $b$  — constantele din relația lui Tafel.

Folosind relațiile de mai sus și datele experimentale obținute, se pot calcula și trasa, cu ajutorul unui calculator, următoarele curbe pe aceeași diagramă:

- 1 — Curba tensiunii aplicate  $U$  în funcție de densitatea de curent  $i$  (caracterizează electrolizorul în mod global)
- 2 — Curba tensiunii corectate  $U_p$  în funcție de densitatea de curent  $i$  (caracterizează electrolizorul din punct de vedere electrocatalitic)
- 3 — Dreapta ce corespunde tensiunii teoretice de descompunere a apei
- 4 — Supratensiunea de degajare a gazului în funcție de densitatea de curent  $i$
- 5 — Relația lui Tafel (relația 6).

Se menționează că în experiențele noastre drept electrod de comparație s-a utilizat o foaie de platină de aceeași suprafață ca suprafața geometrică a electrozilor de studiat.

**Rezultate experimentale.** În fig. 2 și 3 se prezintă diagramele alcătuite pentru o experiență de polarizare catodică. Pentru a compara electrodul de platină (electrod de comparație) cu cel de nichel, se determină din curba 4 la o valoare dată a densității de curent, de exemplu la 20 mA/cm<sup>2</sup>, supratensiunea de degajare a hidrogenului, atât pe platină cât și pe nichel (domeniul A), apoi din curba 2 și 3 suma supratensiunii de degajare a hidrogenului pe electrodul de lucru și electrodul auxiliar (domeniul B). Făcînd aproximația că valoarea supratensiunii de degajare a oxigenului pe electrodul auxiliar, care din cauza suprafeței mari a electrodului variază foarte puțin în funcție de curentul de electroliză, este cea corespunzătoare unei densități de curent de 20 mA/cm<sup>2</sup>, prin scădere se poate determina valoarea supratensiunii de degajare a oxigenului pe electrodul auxiliar.

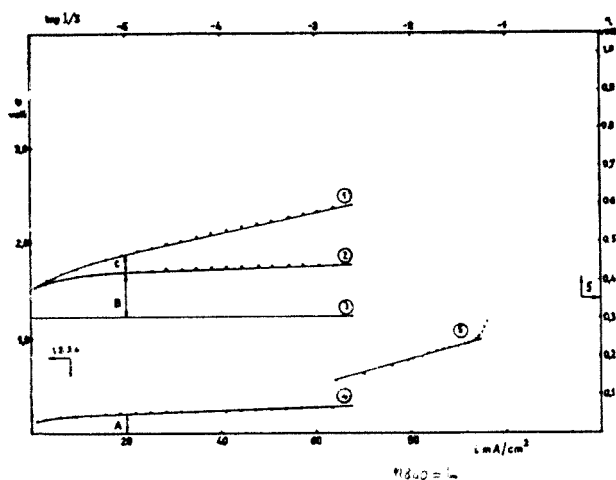


Fig. 2. Diagrama polarizării catodice a electrodului de platină. 1. Curba tensiunii celulei; 2. Curba tensiunii corectate; 3. Dreapta tensiunii teoretice de descompunere a apei; 4. Supratensiunea de degajare a hidrogenului; 5. Re-rezentarea Tafel.

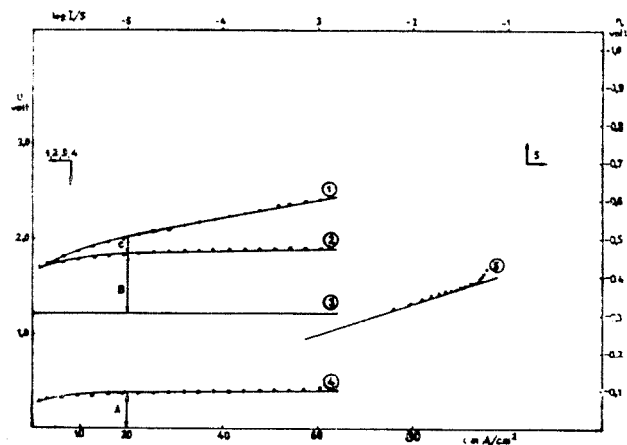


Fig. 3. Diagrama polarizării catodice a electrodului de nichel. 1. Curba tensiunii celulei; 2. Curba tensiunii corectate; 3. Dreapta tensiunii teoretice de descompunere a apei; 4. Supratensiunea de degajare a hidrogenului; 5. Re-rezentarea Tafel.

În fig. 4 se prezintă diferența tensiunii celulelor de electroliză corespunzătoare, precum și diferența supratensiunilor de degajare a hidrogenului pe electrodul de nichel și platină (relația 5).

Figurile 5, 6 și 7 corespund unor experiențe privind determinarea supratensiunii de degajare a oxigenului pe electrodul de platină și nichel.

O posibilitate pentru verificarea metodei de măsurare ne oferă compararea supratensiunii de degajare a gazului pe electrodul auxiliar, care în limita erorilor de măsurare nu depinde de natura electrodului de studiat. Într-adevăr, se constată că supratensiunea de degajare a hidrogenului pe electrodul auxiliar de nichel este 0,36 V (fig. 2 și 3), iar a oxigenului 0,26 V (fig. 5 și 6). Paralelismul diferenței supratensiunilor de degajare a gazelor pe cei doi electrozi și tensiunea celulei sînt de asemenea verificate (fig. 4 și 7).

Există corespondență și între supratensiunea gazului calculată pe electrodul auxiliar și cea măsurată direct pe electrodul de nichel: din diagrama din fig. 2 se determină 0,26 V pentru supratensiunea oxigenului pe electrodul auxiliar de nichel și se măsoară din fig. 6 0,20 V pe electrodul de lucru. Invers, fig. 5 indică 0,35 V supratensiune pentru hidrogen pe electrodul auxiliar de nichel, și se măsoară direct 0,38 V (fig. 2).

În tabelul 1 se dau datele experimentale măsurate și calculate conform metodei de mai sus, pentru trei concentrații ale electrolitului. Făcînd suma supratensiunilor obținute din măsurători de potențial și comparînd această valoare

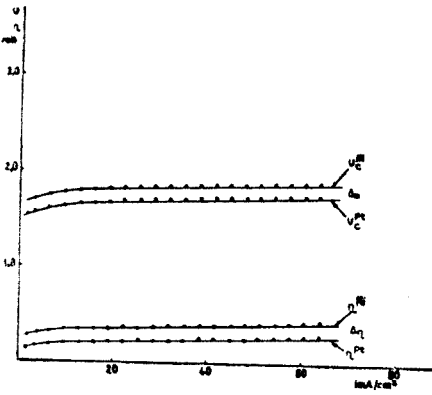


Fig. 4. Diferența supratensiunilor de degajare a hidrogenului pe electrozi de platină și nichel; diferența de tensiune a celulelor de electroliză.

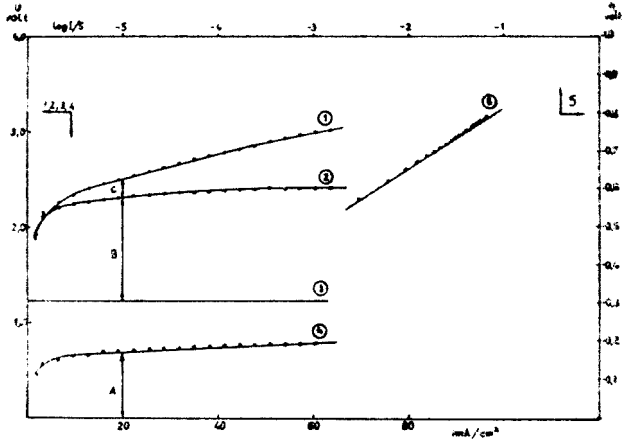


Fig. 5. Diagrama polarizării anodice a electrodului de platină. 1. Curba tensiunii celulei; 2. Curba tensiunii corectate; 3. Dreapta tensiunii teoretice de descompunere a apei; 4. Supratensiunea de degajare a oxigenului; 5. Re prezentarea Tafel.

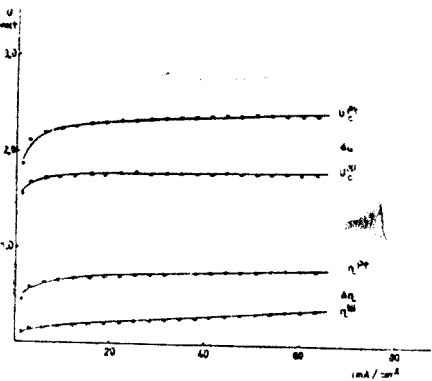


Fig. 6. Diagrama polarizării anodice a electrodului de nichel. 1. Curba tensiunii celulei; 2. Curba tensiunii corectate; 3. Dreapta tensiunii teoretice de descompunere a apei; 4. Supratensiunea de degajare a oxigenului; 5. Re prezentarea Tafel.

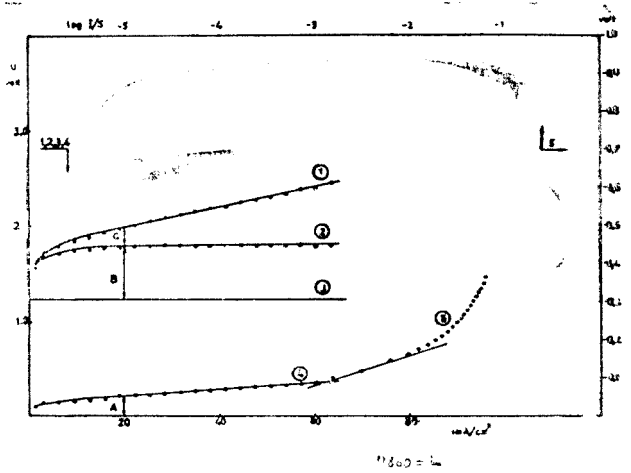


Fig. 7. Diferența supratensiunilor de degajare a oxigenului pe electrozi de platină și nichel; diferența de tensiune a celulelor de electroliză.

Supratensiunea hidrogenului și a oxigenului la 20 mA/cm<sup>2</sup> pe platină și nichel

Concentrația soluției %	Electrodul	Din măsurători de potențial			Din curbele U (i)	
		V	V	V	Suma supratensiunilor	
					Polarizare catodică V	Polarizare anodică V
5	Pt	0,28	0,74	1,02	0,54	1,04
	Ni	0,43	0,18	0,61	0,64	0,52
10	Pt	0,20	0,68	0,88	0,46	1,06
	Ni	0,38	0,20	0,58	0,64	0,55
15	Pt	0,22	0,70	0,92	0,40	1,17
	Ni	0,32	0,16	0,48	0,60	0,57

cu cea determinată din curbele  $U(i)$ , se constată o concordanță între ele, cu excepția experiențelor corespunzătoare polarizării catodice a electrodului de platină. Experiențele nu oferă explicație pentru această neconcordanță.

Din cauza complexității anodului de nichel scufundat într-o soluție de hidroxid alcalin, în care nichelul este acoperit cu un strat de oxid de compoziție variabilă, determinarea potențialului de zero se face cu mare nesiguranță. Instabilitatea compoziției chimice a electrodului introduce erori sistematice necontrolabile la măsurarea potențialului de zero, și prin aceasta la calcularea supratensiunii de degajare a gazelor. Deși catodul de nichel este mai simplu, totuși trebuie să treacă un timp destul de lung pînă cînd suprafața lui se stabilizează [4-5]. Astfel, există și în acest caz o oarecare nesiguranță la determinarea supratensiunii de degajare. Reproducibilitatea mai bună a diferenței tensiunii celulei de electroliză  $U$ , decît a diferenței supratensiunilor la compararea a doi electrozi diferiți, constatată în timpul experiențelor, reflectă de asemenea faptul că supratensiunile se determină mult mai nesigur din potențialele de electrod, decît suma supratensiunilor din măsurători de tensiune. Din aceste motive trebuie să se acorde un grad de încredere mai mare valorii sumei supratensiunilor, decît valorilor separate ale acestora.

**Concluzii.** 1. Metoda propusă permite caracterizarea unui electrolizor prin determinarea sumei supratensiunii de degajare a gazelor din măsurători efectuate chiar în timpul funcționării.

2. Electrodul de platină nu este recomandat ca electrod de comparație pentru caracterizarea unui electrolizor ce produce hidrogen și oxigen. În acest scop se recomandă electrodul de nichel compact sușus în prealabil unui pretratament prin electroliză cu o durată de cel puțin o oră.

3. Metoda dă posibilitatea determinării sumei supratensiunii de degajare a hidrogenului și a oxigenului la electrolyzoare tip pilă de combustie inversată, la care metoda clasică nu este aplicabilă.

4. Folosind tehnica descrisă în lucrare, se pot compara între ele din punct de vedere electrocatalitic celule de electrolyzoare diferite, precum și electrozi diferiți.

(Intrat în redacție la 22 iunie 1978)

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

1. R. L. Costa, P. G. Grimes, Chem. Eng. Progr., **63**, 56 (1967).
2. A. Winsel, Chem. Ing. Tech., **48**, 103 (1976).
3. H. Ewe, Chem. Ing. Tech., **48**, 157 (1976).
4. L. I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1972, cap. 19–20.
5. M. H. Miles, G. Kissel, P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., **123**, 332 (1976).

#### DETERMINATION OF HYDROGEN AND OXYGEN OVERVOLTAGE BASED ON CELL VOLTAGE AND CURRENT MEASUREMENTS

(S u m m a r y)

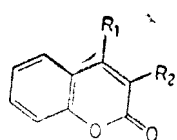
A relative method for hydrogen and oxygen overvoltage measurements is proposed, which is suitable for inversed fuel cell type electrolysers. These electrolysers have such a compact construction, that there is no possibility to insert into the electrolytic cell a reference electrode for potential measurements. Therefore the authors determine the current-voltage characteristic curves for a standard electrolyser and for the one which is composed from the concerned electrodes. The hydrogen or oxygen overvoltage is calculated from the sum of overvoltages read on these characteristic curves. The suggested method is compared with the classical one. Good agreement is observed.

## FORMAREA ȘI COMPORTAREA DERIVAȚILOR CUMARINICI (II)

Studiul spectrelor IR al unor derivați substituți  
ai 4-hidroxi-cumarinei

MAKKAY GLARA și MARGARETA RUSE

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris prepararea unor derivați ai 4-hidroxi-cumarinei de tipul:



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
I:	--OH	--COCH <sub>3</sub>
II:	--OCH <sub>3</sub>	--COCH <sub>3</sub>
III:	--OCOCH <sub>3</sub>	--H
V:	--OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(=N)-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VI:	--OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(=N)-NH-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
VII:	=N-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	--H, CH <sub>3</sub> -C(=N)-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII:	--OH	CH <sub>3</sub> -C(=N)-NH-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
IX:	--OH	

În vederea obținerii unor informații mai precise despre structura acestor produși, s-a efectuat un studiu spectral în IR în regiunea cuprinsă între 400–4000 cm<sup>-1</sup>, folosind pentru comparare spectrele unor compuși similari.

Studiul spectrelor de absorbție IR din această serie de substanțe este strins legat de determinarea pozițiilor vibrațiilor de valență:  $\nu_{OH}$ ,  $\nu_{C=O}$  (lactonic și cetonice),  $\nu_{C=C}$  și  $\nu_{NH}$ , respectiv  $\nu_{C=N}$  (în cazul fenilhidrazonelor și dinitro-fenilhidrazonelor).

Rezultatele obținute pe baza spectrelor IR sînt cuprinse în tabelul 1.

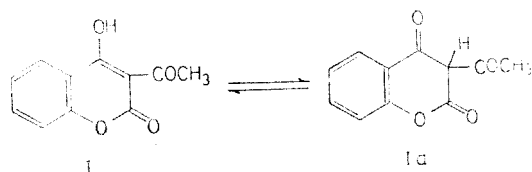
Tabel 1

## Frecvențe caracteristice ale compuşilor I-IX

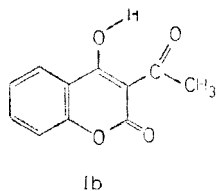
Nr. substanței	$\delta\text{C}-\text{H}$	$\delta\text{C}-\text{OH}$	$\nu\text{C}-\text{O}$ lactonic	$\nu\text{NO}_2$ sim. și asimetric.	$\nu\text{OCH}_3$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{O}$ ester	$\nu\text{C}=\text{O}$ lactonic	$\nu\text{C}=\text{O}$ carbonilic	$\nu\text{NH}$	$\nu\text{OH}$ enolic
I.	760 i	1050 m	1215 fi	--	--	--	1620 m	--	1730 i	--	--	2500-3000 lată
II.	770 i	--	1120dub- 1240 let	--	1120 m	1150 s	1610 i	--	1715 fi	1685 fi	--	--
III.	785 i	--	1215 fi	--	--	1185 i	1610 m dublet	1785 i	1735 i	--	--	--
IV.	770 i	--	1210 i	--	--	1180 m	1620 m	--	1750 i	--	--	--
V.	765 i	--	1210 s	--	1150 m	1180 m	1620 i	--	1745 fi	--	3310 m	--
VI.	760 m	--	1120 m	1310 i 1520 m	1600 m 1620 i	1140 m	1600 m	--	1700 i	--	3325 m	--
VII.	760 i	--	1270 m	--	--	1150 m	1620 i	--	1700 i	--	3250 i	--
VIII.	770 i	1050 m	1210 s	1310 i 1520 m	--	--	1620 i	--	1710 i	--	3290 m	2400-2800 lată
IX.	770 i	1050 m	1210 m	--	--	--	1620 i	--	1720 i	--	--	2300-2800 lată

Indicații: fi = foarte intens  
i = intens  
m = mediu  
s = slab

În cazul produsului I ar exista posibilitatea unei tautomerii ceto-enolice, respectiv cumarin-cromonice I-Ia [2]:

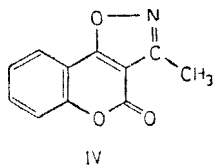


Din spectrul IR reiese că echilibrul este mult deplasat spre forma enolică. Substanța I prezintă vibrația de valență a grupeii OH sub forma unei benzi late între  $2\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică formei enolice asociate, și lipsește benzile caracteristice formei cromonice. Se constată de asemenea lipsa vibrațiilor de valență  $\nu_{C=O}$  ale grupării carbonilice din poziția 3, din cauza implicării acesteia în legături de hidrogen chelatice (Ib):



Chelatizarea:  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$  împiedică probabil tautomerizarea. Prin tratarea substanței I cu diazometan se obține derivatul 4-metoxi II, în spectrul căruia lipsește banda caracteristică vibrației de valență  $\nu_{\text{OH}}$  între  $2\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ . Apare în schimb o bandă intensă la  $1\,685\text{ cm}^{-1}$  atribuită carbonilului cetonice exociclice, datorită dispariției chelatizării din produsul I b.

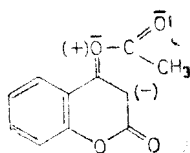
Urmărind frecvența benzii  $\nu_{C=O}$  lactonice, se constată că aceasta variază între limite relativ largi:  $1\,700$  și  $1\,750\text{ cm}^{-1}$ , în funcție de substituenții din pozițiile 4 și 3 [2, 3] cît și de gradul de conjugare al grupeii  $\text{C}=\text{O}$  lactonice cu dubla legătură de la  $\text{C}_3$ . Astfel, în cazul derivaților I, III, IV unde este posibilă o suprimare a conjugării normale, se observă o creștere a valorilor  $\nu_{C=O}$  lactonice ( $1\,735\text{--}1\,750\text{ cm}^{-1}$ ). Presupunem că sustragerea legăturii duble  $\Delta^3$  din conjugare cu funcțiunea lactonică se datorește — în cazul substanței I — implicării acesteia în conjugare cu ciclul format datorită chelatizării; iar în cazul derivatului IV, formării heterociclului izoxazolic:



În 4-acetoxi-cumarina III — asemănător unui ester vinilic — creșterea valorii frecvenței grupărilor  $\text{C}=\text{O}$  (lactonică și esterică) se atribuie conjugării, care



favorizează structura III a și efectului — I al oxigenului față de legătura C=C: [4, 5, 6]



III a

La derivatul fenilhidrazoniei V se observă o creștere a valorii frecvenței  $\nu_{C=O}$  ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) față de derivații VI—IX ( $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ). Faptul se poate explica admitând existența unei conjugări extinse între  $\Delta^3$  și catena laterală în poziția 3 a moleculei V, care suprimă într-o oarecare măsură caracterul nesaturat al grupeii lactonice. Datorită substituenților voluminoși din derivații VI—IX, moleculele nemaifiind coplanare, ca în cazul moleculei V, — fapt dovedit cu modele de calotă —, conjugarea este împiedicată și caracterul nesaturat al lactonei este accentuat.

**Partea experimentală.** Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR—20 (Karl Zeiss Jena) în KBr. S-au înregistrat spectrele IR ale următoarelor substanțe: 3-acetil-4-hidroxi-cumarina (I), 3-acetil-4-metoxi-cumarina (II), 4-acetoxi-cumarina (III), 3-metil-izoxazolo-[4,5c]-cumarina (IV), fenilhidrazona 4-metoxi-3-cumaril-metil-cetonei (V), 2,4-dinitro-fenilhidrazona 4-metoxi-3-cumaril-metil-cetonei (VI), bis-fenilhidrazona 4-oxo-[3H]-3-cumaril-metil-cetonei (VII), 2,4-dinitro-fenilhidrazona 4-hidroxi-3-cumaril-metil-cetonei (VIII), bis-(4-hidroxi-3-cumaril-metil)-cetazina (IX).

(Intrat în redacție la 19 septembrie 1978)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Makkay, M. Makkay, Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem., **24** (1), 27 (1979).
2. V. C. Farmer, Spectrochim. Acta, **10**, 870 (1959).
3. A. R. Katritzky, P. I. Taylor, *Physical methods in heterocyclic chemistry*, Vol. 4, Academic Press, New-York, 1971.
4. I. P. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5954 (1958).
5. L. J. Bellamy, J. Chem. Soc., **1955**, 4221.
6. M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Spectroscopie în infraroșu*, Ed. tehnică, București, 1966.

#### FORMATION AND BEHAVIOUR OF CUMARIN DERIVATIVES (II)

*IR Spectral study of some substituted 4-hydroxy-cumarins*

(Summary)

An IR absorption spectral study of 3-substituted 4-hydroxy-cumarins was carried out.

From the data of IR spectra the structures of compounds I—VIII were established; compounds I and VIIa appear as an enolic chelat.

## THE KINETICS OF THE OXIDATION OF ASCORBIC ACID BY CHROMATE

IOAN BÁLDEA and LILIANA MUNTEANU

**Introduction.** There is a great interest in the use of ascorbic acid in medicine, and as reducing agent in analytical chemistry. The product of oxidation is dehydroascorbic acid with almost all oxidizing agents [1–4]. The kinetics of many reactions of this kind has not yet been studied. From the known mechanisms, one can find out that mono- and bi-equivalent processes are involved, producing free radicals as intermediates [1, 2, 5], or directly dehydroascorbic acid [3, 4].

When chromate is used as oxidizing agent, intermediate oxidation states as  $\text{Cr}^{\text{V}}$  and  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  play a role in the process, depending on the nature of reducing substrate [6–11].

The reducing character of ascorbic acid or ascorbate ion is due to the presence of a double bond and two adjacent hydroxyl groups. It seems to be of interest to investigate the kinetics of the reaction between chromate and ascorbic acid in order to compare it with the oxidation of alcohols [6, 9–11] or polyols [12] by chromate.

This publication reports a study of the oxidation of the ascorbic acid with chromate in slightly acid solution, where the process is not too rapid to be measured.

**Experimental.** Analytical grade chemicals were used in the study, without further purification. Solutions were prepared in twice distilled water. A stock solution of chromate was prepared for each investigated pH, and fresh solutions of ascorbic acid were prepared before each set of runs. To avoid oxidation by dissolved air oxygen, natural purified methane gas was bubbled through the buffer solution before adding ascorbic acid. Buffer solutions were prepared from  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and citric acid. There was no spectral evidence for the reduction of chromate by citric acid in the investigated pH range.

The progress of the reaction was followed spectrophotometrically at 392 nm, where an isobestic point was found on the spectra of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  at various pH values used in the study. The reaction was performed in the cell, surrounded by a temperature jacket. The process was started by injecting 1 ml of chromate solution, free of oxygen, by means of a thermostated syringe described previously [13], over 4 ml ascorbic acid solution. The bubbling of methane gas into the cell was maintained during the measurement. Kinetic curves containing % of transmitted light intensity versus time were recorded and converted into absorbance – time curves.

**Results.** *Reaction stoichiometry* was determined by titration of the ascorbic acid before and after the redox process, by using  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  in the presence of  $\text{SCN}^-$  ions and of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  system as indicator [14]. The ascorbic acid was in the same excess as in the kinetic measurements. Ratios  $\text{H}_2\text{A}:\text{Cr}^{\text{VI}}$  between 1.55 and 1.6 were obtained without deaering the solutions, indicating an oxidation to dehydroascorbic acid.

*Kinetics.* Kinetic measurements have been carried out by using a large excess of ascorbic acid, ensuring both the oxidation to dehydroascorbic acid and the first-order conditions.

All data fit nicely to the linear equation

$$\log(A - A_{\infty}) = \log(A_0 - A_{\infty}) - \frac{k_{\text{obs}}}{2.303} \cdot t \quad (1)$$

where  $A$  denotes absorbance and indices refer to zero and final time. The slopes of the graphs give the pseudo-first-order rate constants  $k_{\text{obs}}$ . Figure 1 illustrates a typical example, showing a good linearity over more than 90% of reaction. Data for various experimental conditions are presented in Table 1.

The results of studies to determine the order with respect to the organic substrate are shown in figure 2, where a linear dependence of the first-order rate constants versus the ascorbic acid concentration has been found. It is apparent from the figures 1 and 2 that the reaction is first-order with respect to both chromate and ascorbic acid, and the following rate law may be written:

$$-\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} = k_2[\text{Cr}^{\text{VI}}][\text{HA}^-] \quad (2)$$

where  $[\text{Cr}^{\text{VI}}]$  refers to the actual global  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  concentration, recorded during the run, and  $[\text{HA}^-]$  to the analytical concentration of ascorbic acid. Under the present acidity conditions, the ascorbic acid exists predominantly as mono-ionised species  $\text{HA}^-$  [15]. Second-order rate constants  $k_2$  were obtained either from the slopes of lines similar to those in figure 2, or by dividing  $k_{\text{obs}}$  by the excess ascorbic acid concentration.

The values of the second-order rate constant are dependent on the acidity in a manner presented in figure 3. A fractional order with respect to the aci-

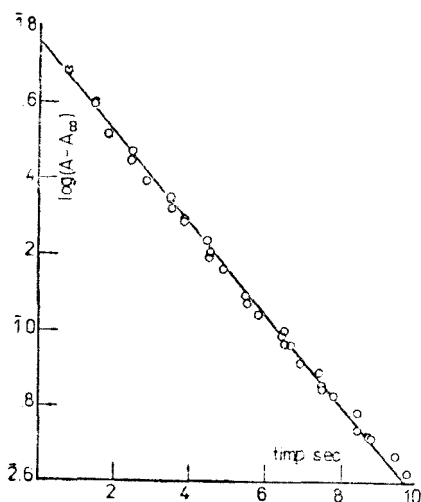


Fig. 1. First-order dependence on  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  concentration.  $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = 4 \times 10^{-4}$ ,  $[\text{H}_2\text{A}] = 9 \cdot 24 \times 10^{-3}$  pH = 5.8 and  $T = 298 \text{ K}$

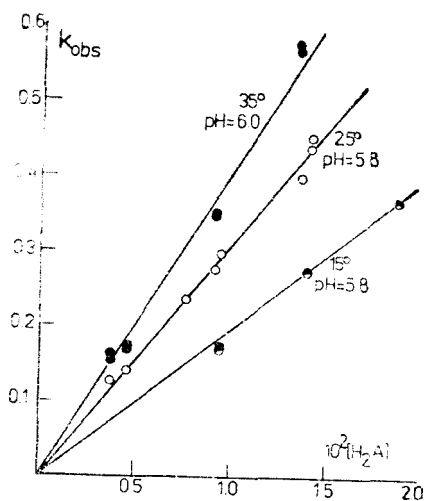


Fig. 2. Dependence of the first-order rate constants on the ascorbic acid concentration at constant acidity.

Table 1

Variation of  $k_{\text{obs}}$ ( $\text{sec}^{-1}$ ) with ascorbic acid and hydrogen-ion concentration at different temperatures

pH	15 °C		25 °C		35 °C	
	$10^2 [H_2A]$	$k_{\text{obs}}$	$10^2 [H_2A]$	$k_{\text{obs}}$	$10^2 [H_2A]$	$k_{\text{obs}}$
6.6	0.756	0.040(2)	1.27	0.134(3)	1.25	0.221
	1.01	0.0531	1.56	0.164(4)	2.50	0.228(2)
		0.0539	2.34	0.240(2)		
	0.0535	2.50	0.256	0.246		
			0.246	0.249		
		0.249				
6.4	0.854	0.067(2)	0.764	0.117(2)	0.427	0.121(3)
	1.71	0.071	0.850	0.124	0.854	0.110
		0.135(2)		0.113		0.217(2)
	0.137	0.124	0.124	0.214		
			0.129			
			0.238			
			1.529	0.223		
			0.212			
		1.71	0.264(2)			
6.2	0.82	0.110	0.41	0.083(3)	0.812	0.302
	1.64	0.098	0.82	0.140	1.22	0.290(2)
		0.097	0.84	0.130		0.483(3)
	0.168(2)	0.142(2)				
	0.163(2)	0.150(3)				
		1.23	0.225(3)			
		1.26	0.235(4)			
		1.64	0.280(2)			
		0.281				
0.6	0.556	0.092(2)	0.388	0.110(3)	0.375	0.165
	1.11	0.086(2)	0.46	0.120(2)	0.45	0.157
		0.137	0.667	0.122(2)		0.173(2)
	0.160	0.776		0.185(3)		0.161
	0.149	0.920	0.212(2)	0.345		
		0.920	0.240(3)	0.356(2)		
		1.33	0.380(2)	0.570		
		1.38	0.380(2)	0.580		
			0.370			
		1.84	0.450			
		0.470				
	2.00	0.560(2)				
5.8	0.934	0.173	0.386	0.129(2)	0.431	0.250(2)
	1.40	0.175(2)	0.462	0.142(3)	0.862	0.461(2)
		0.276(2)	0.772	0.238(4)		
	1.87	0.370(3)	0.924	0.280(3)		
			0.934	0.301(3)		
			1.36	0.400(2)		
			1.40	0.438(2)		
			0.460			
5.6	1.8	0.454	0.383	0.145(2)	0.90	0.575(3)
	2.69	0.491(3)	0.396	0.151(3)	1.80	1.156(2)
		0.690(2)	0.40	0.160(2)		
	0.714	0.538	0.190(2)			
	0.769		0.201			
			0.766	0.299(2)		
			0.796	0.300(2)		
			1.08	0.405(2)		
		1.19	0.435(3)			

Figures in parantheses indicate the number of experiments giving the same first-order rate constant.

dity of about 0.7 has been found from a plot  $\log k_2$  versus  $(-\text{pH})$ . This behaviour may be described by an expression of the type:

$$k_2 = \frac{k'[\text{H}^+]}{1 + k''[\text{H}^+]} \quad (3)$$

Taking into account all the effects, the overall rate law is:

$$-\frac{d[\text{CrVI}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}^+]}{1 + k''[\text{H}^+]} [\text{CrVI}] [\text{HA}^-] \quad (4)$$

In order to obtain both  $k'$  and  $k''$ , equation (3) may be rearranged in the linear forms:

$$\frac{[\text{H}^+]}{k_2} = \frac{1}{k'} + \frac{k''}{k'} [\text{H}^+] \quad (4a)$$

$$\frac{1}{k_2} = \frac{k''}{k'} + \frac{1}{k'[\text{H}^+]} \quad (4b)$$

Rate constants obtained over the range  $[\text{H}^+] = (0.25 - 2.24) \times 10^{-6}$  gave a good fit to equation (4a) as shown in figure 4.  $k'$  and  $k''$  values were calculated from the intercepts and the gradients of the lines and listed in Table 2.

From the temperature dependence,  $\log (k'/T)$  against  $(1/T)$  the following values of the activation parameters have been derived:  $\Delta H^\ddagger = 11.7 \pm 2.7$  kcal and  $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 4$  cal.K<sup>-1</sup>.mole<sup>-1</sup>.

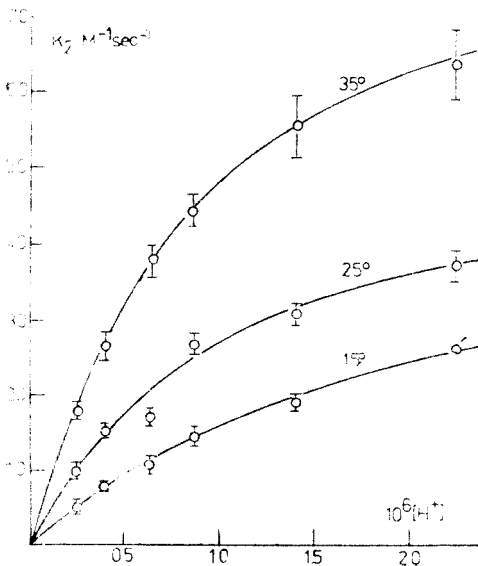


Fig. 3. Dependence of the second-order rate constants on the acidity.

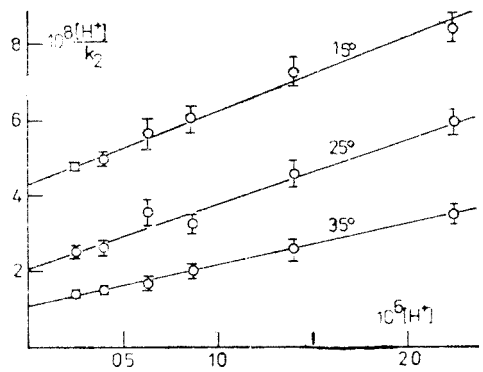


Fig. 4. Dependence of  $[\text{H}^+]/k_2$  on  $[\text{H}^+]$ .

Table 2

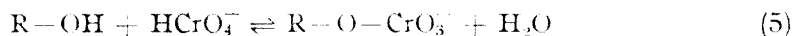
Values of  $k'$  ( $M^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) and  $k''$  ( $M^{-1}$ ) determined from equation (4a)

Temp °C	$10^{-7} \times k'$	$10^{-6} \times k''$
15	$2.3 \pm 0.3$	$4.4 \pm 0.5$
25	$4.9 \pm 0.9$	$8.6 \pm 0.4$
35	$10.0 \pm 2.0$	$11.0 \pm 2.0$

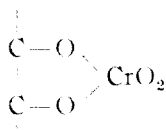
Our attempts to prove the involvement of free radicals in the mechanism were uncertain. The use of the chromate — ascorbic acid system to initiate polymerization of ethyl acrylate did not produce rising of temperature more than  $0.3 - 0.5$  °C [16]. Although these increments are quite small, this cannot rule out the involvement of such species in the mechanism.

**Discussion.** Under the investigated experimental conditions chromium (VI) is in the form of  $\text{HCrO}_4^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  [17] as resulted also from the recorded spectra.

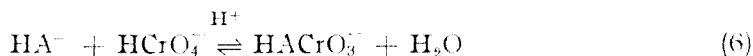
The oxidation of alcohols [6a, 18] or other organic or inorganic substrates [6a, 7, 19] proceeds via the formation of a compound of dichromate or "esteric" type:



When glycols are oxidized, a cyclic condensation intermediate [12] could be formed

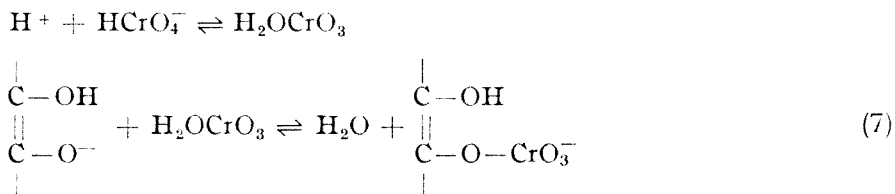


The ascorbic acid is oxidized to its double bond or to the two enol groups. It seems to be reasonable to assume the formation of a condensation intermediate of the esteric type:



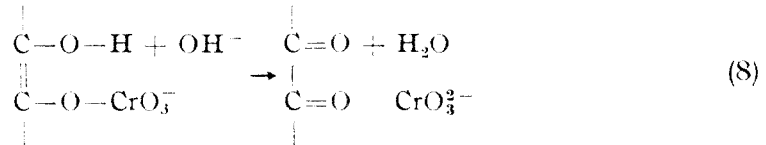
The spectral evidence for the formation of such a species is difficult to obtain, because the absorption maxima are located around 350 nm for all  $\text{R-O-CrO}_3^-$  compounds [18], and the redox reaction is relatively rapid.

The formation of the ester is acid-dependent [6a, 7, 20] explaining the intervention of one proton. It could be detailed as:

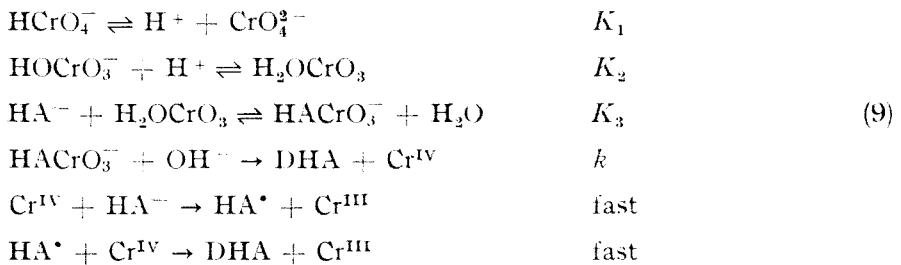


where only the active part of the ascorbic acid molecule is presented. The ester can undergoes an intramolecular electron transfer forming either  $\text{Cr}^{\text{V}}$ , in a one-equivalent process, or  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  in a bi-equivalent process. If one-equivalent reduction

is involved, it would yield to  $\text{Cr}^{\text{V}}$  and free radicals and requires a first-order dependence on  $\text{H}^+$ . On the other hand, the ester may be converted into a cyclic intermediate prior to the electron transfer. The cyclization would require a second-order dependence on  $\text{H}^+$ , which has not been observed (see fig. 3). An alternative pathway for the rate-determining step would involve a base-assisted bi-equivalent electron transfer [21], which could be detailed as:



Further,  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ , a labile species, may react fast with a second  $\text{HA}^-$  ion via a complex, to yield  $\text{Cr}^{\text{III}}$  and  $\text{HA}^\bullet$ . The free radical reduces any oxidant species in solution to form the final product, dehydroascorbic acid. This approach seems particularly appropriate because it requires a  $-1$  order with respect to  $\text{H}^+$  and consequently diminishes the global order with respect to the acidity, and a low concentration of free radicals. On the basis of the above discussion and the equilibria considered, the reaction seems likely to proceed via the following mechanism:



DHA stands for dehydroascorbic acid. From this mechanism the rate law is:

$$-\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{dt} = k[\text{HACrO}_3^-][\text{OH}^-] = \frac{kK_W[\text{HACrO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (10)$$

Taking into account the material balance of chromium

$$[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HACrO}_3^-] + [\text{Cr}^{\text{III}}] \quad (11)$$

and the equilibria, the concentration of the esteric species is:

$$[\text{HACrO}_3^-] = \frac{K_2K_3[\text{H}^+]^2[\text{HA}^-][\text{Cr}^{\text{VI}}]}{K_1 + [\text{H}^+] + K_2K_3[\text{H}^+]^2[\text{HA}^-]} \quad (12)$$

and by substituting it in (10), the second-order rate constant of (2) is obtained as:

$$k_2 = k \frac{K_W K_2 K_3 [\text{H}^+]}{K_1 + [\text{H}^+] + K_2 K_3 [\text{H}^+]^2 [\text{HA}^-]} \quad (13)$$

$K_2K_3$  may be considered as having a value comparable with the formation constant for chromic esters of alcohols [18]. Therefore, the term  $K_2K_3[H^{+2}][HA]^-$  could be neglected as compared to  $K_1 + [H^+]$ . Consequently,

$$\bar{k}_2 = k \frac{K_H K_2 K_3 [H^{+2}]}{K_1 + [H^+]} = k' \frac{K_H K_2 K_3}{K_1} \left\{ \frac{[H^{+2}]}{1 + K_1^{-1} [H^+]} \right\} \quad (14)$$

This is of the form (3) having  $k' = k K_H K_2 K_3 K_1^{-1}$  and  $k'' = K_1^{-1}$ . Thus, this mechanism leads to the experimental rate law and stoichiometry. On the other hand, from the data obtained, a value of  $K_1$  of  $(11.6 \pm 0.5) \times 10^{-7}$  M at 25°C has been calculated, in good agreement with the value of  $9.62 \times 10^{-7}$  M determined quite recently by Schwarzenbach and Meier [22]. This agreement might be considered as an evidence of the above suggested mechanism.

(Received January 21, 1979)

#### REFERENCES

1. a) G. S. Laurence, K. J. Ellis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1667. b) Y. Kirino, T. Kwan, *Chem. Pharm. Bull.*, **1971**, 718; **1972**, 2651. c) B. J. H. Bielski, A. O. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3793 (1970).
2. E. V. Ştamm, A. P. Purmali, Yu. I. Skurlatov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **48**, 1454, 1857, 2229 (1974).
3. J. Bognár, *Mikrochim. Acta (Wien)*, **1968**, 473; J. Bognár, O. Jellinek, *Mikrochim. Acta (Wien)*, **1969**, 312, 318; **1970**, 1017.
4. U. S. Mehrotra, S. P. Mushram, *Can. J. Chem.*, **48**, 1148 (1970).
5. R. Grinstead, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3486 (1960).
6. a) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.*, **45**, 419 (1949); b) K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, Academic Press, New York, 1965, p. 69.
7. J. K. Beattie, G. P. Haight, Jr., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Ed. J. O. Edwards, Wiley Intersci., Part 2, 1972, p. 93.
8. V. Srinivasan, J. Roček, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 127 (1974).
9. P. M. Nave, W. S. Trahanovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 1120 (1970).
10. Roček, A. E. Radkowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2986 (1968).
11. K. B. Wiberg, S. K. Mukherjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2593 (1971).
12. a) R. Slack, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 594; b) A. C. Chatterji, S. K. Mukherjee, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **223**, 166 (1965); c) G. V. Bakore, K. Tandon, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **222**, 320 (1963).
13. I. Bâldea, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14** (2), 77 (1969).
14. G. Tăutu, Dissertation Univ. Babeş-Bolyai, 1974.
15. P. Ulmgern, O. Wakerg, *Acta Chem. Scand.*, **28**, 631 (1974); \*\*\* *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, Special Publ. No. 17, The Chemical Soc., London, 1964.
16. O. Marek, M. Tomka, *Acrylic Polymers*, Izd. Khim., 1966, p. 80.
17. a) J. Y. Tong, E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6180 (1953); b) G. P. Haight Jr., D. C. Richardson, N. H. Coburn, *Inorg. Chem.*, **3**, 1777 (1964); c) Y. Sasaki, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 719 (1962); d) J. R. Howard, V. S. K. Nair, G. H. Nancollas, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1449 (1957).
18. U. Klänning, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3204.
19. I. Bâldea, G. Năac, *Inorg. Chem.*, **7**, 1232 (1968); **9**, 110 (1970).
20. A. Haim, *Inorg. Chem.*, **11**, 3147 (1972).
21. A. C. Chatterji, S. K. Mukherjee, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **220**, 159 (1965).
22. C. Schwartzenbach, J. Meier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 302 (1958).



## CINETICA OXIDĂRII ACIDULUI ASCORBIC CU CROMAT

(R e z u m a t)

Reacția dintre acidul ascorbic și cromat, cu formarea acidului dehidroascorbic și Cr(III), a fost studiată spectrofotometric în domeniul de pH între 5,6 și 6,6 la temperaturile de 15,25 și 35°C.

S-a determinat legea de viteză

$$\frac{d[CrVI]}{dt} = \frac{k'H^2[HA^-][CrVI]}{1 + k'[H^+]}$$

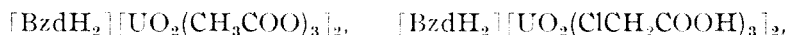
unde  $HA^-$  reprezintă acidul ascorbic disociat. Valorile constantelor la 25°C sînt:  $k' = (4,9 \pm 0,9) \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  și  $k'' = (8,6 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ .

Parametri de activare pentru domeniul de temperatură investigat au valorile  $\Delta H^\ddagger = 11,7 \pm 2,7 \text{ kcal}$  și  $\Delta S^\ddagger = 15 \pm 4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . S-a propus un mecanism care să explice stoechiometria cinetica reacției și alte date.

## KOMPLEXVERBINDUNGEN DER URANYLSALZE MIT ORGANISCHEN ANIONEN UND DIAMINODIPHENYLEN

GERHARD SCHMIDT, GERTRUDE MÜLLER und CHRISTA SCHORSTEN

Untersuchungen über Komplexverbindungen mit Diaminodiphenylen als Ligand, wurden zum ersten Mal von G. h. Spacu und Mitarbeiter [1, 2, 3] durchgeführt. Diese wurden später von C. Macarovici und Mitarbeiter [4] erweitert. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde eine große Anzahl Komplexverbindungen synthetisiert, wobei von verschiedenen Salzen und Diaminodiphenylen (insbesondere Benzidin) ausgegangen wurde. Komplexe dieser Klasse mit Uranylsalzen sind nur wenig bekannt. C. Macarovici und G. Schmidt stellten 1962 folgende zwei komplexe Uranylverbindungen her: [5]



wobei Bzd das Benzidin symbolisiert.

In vorliegender Mitteilung wird über weitere Komplexverbindungen der Uranylsalze mit organischen Anionen und Benzidin bzw. 2,2'-Diaminodiphenyl, berichtet. Die bis jetzt von uns erhaltenen Verbindungen ergänzen die vor Jahren begonnene Serie; sie können in folgende Typen zusammengefaßt werden:

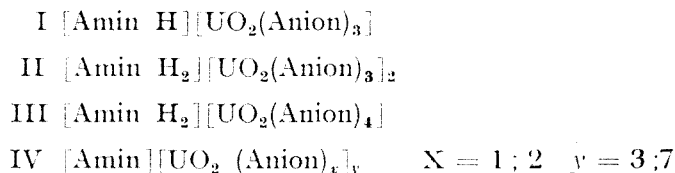


Tabelle 1 enthält die von uns hergestellten Verbindungen.

Diese Verbindungen können erhalten werden, wenn Uranylcarbonat oder komplexes Uranylcarbonat mit einem Überschuß der betreffenden Säure und Wasser versetzt wird und die so erhaltene Uranylsalzlösung mit einer alkoholischen Benzidinlösung vermennt wird. Es kann aber auch so verfahren werden, indem zuerst das betreffende Uranylsalz hergestellt und isoliert wird, und dann die Lösung dieses Salzes mit einer Aminlösung zusammengebracht wird. Dabei entstehen gewöhnlich gelbe Kristalle, die durch Filtration von der Lösung getrennt werden. Die Analysendaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Mit Hilfe von IR-Spektren versuchten wir einige Strukturfragen dieser Verbindungen zu klären. Tabelle 2 enthält einige charakteristische Frequenzen der untersuchten Verbindungen.

Alle untersuchten Komplexverbindungen weisen bei  $925 \text{ cm}^{-1}$  die Uranylbande auf. Ebenso zeigen die Spektren bei  $1380$  bzw.  $1540 \text{ cm}^{-1}$  die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe.

Um Schlüsse bezüglich der Bindungen der Aminogruppen im Molekül ziehen zu können, untersuchten wir auch die Frequenzen im Bereiche  $3600$ — $2800 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei stellten wir fest, daß im Falle der Verbindungen vom Typ II und III,

Nr.	Verbindung (Ber. Molekulargewicht)	Reaktionsbedingungen. Es werden vermischet:		Farbe und Form	Analysen	
					Ber.	Gef.
1.	Bzd[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ ] <sub>3</sub> (1264,56)	0,76 g $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Methanol	0,737 g Bzd in 10 ml Methanol	Gelbes Pulver	U 56,48% N 2,21%	56,34% 2,31%
2.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ] <sub>2</sub> (1080)	1 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ und 15 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,6 g Bzd - Acet- at in 10 ml $\text{CH}_3$ COOH und 10 ml $\text{H}_2\text{O}$	Gelbe Kristalle	U 44,08% N 2,59%	44,20% 2,58%
3.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{ClCH}_2\text{COO})_3$ ] <sub>2</sub> (1286,9)	0,4 g komplexes Uranylcar- bonat in 5 g $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ und 5 ml Äthanol	0,2 g Bzd in 5 g $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ und 5 ml Äthanol	Hellgelbe Nadeln	U 36,99% N 2,17% Cl 16,53%	36,68% 2,26% 16,46%
4.	[BzdH][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3$ ] ( 674,53)	0,4 g komplexes Uranylcar- bonat in 5 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ und 7 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,4 g Bzd in 5 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Gelbe Nadeln	U 35,29% N 4,14%	35,60% 4,29%
5.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3$ ] <sub>2</sub> (1164,82)	0,9 g komplexes Uranylcar- bonat in 10 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ und 10 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,45 g Bzd in 10 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Gelbe Plättchen	U 40,86% N 2,40%	40,75% 2,38%
6.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ COO)] <sub>2</sub> (1248,98)	0,4 g komplexes Uranylcar- bonat in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ und 5 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,4 g Bzd in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Gelbe Nadeln	U 38,12% N 2,24%	37,11% 2,30%
7.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ COO)] <sub>2</sub> (1332,98)	0,4 g komplexes Uranylcar- bonat in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ und 5 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,4 g Bzd in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Gelber samtartiger Niederschlag	U 35,72% N 2,10%	35,55% 2,19%
8.	[BzdH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ COO)] <sub>4</sub> (1029,12)	0,8 g komplexes Uranylcar- bonat in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ unde 5 ml $\text{H}_2\text{O}$	0,8 g Bzd in 5 ml $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ und 5 ml $\text{H}_2\text{O}$	Gelbe wachsartige Masse	U 23,13% N 2,72%	21,70% 2,58%
9.	2,2'-DAD[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ ] <sub>7</sub> (2389,72)	0,76 g $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Methanol	0,37 g 2,2'-DAD in 10 ml Methanol. 2 Tage stehenlas- ser	Hellbraunes Pulver	U 69,75% N 1,17%	69,82% 1,16%
10.	[2,2' - DADH <sub>2</sub> ][ $\text{UO}_2$ ( $\text{CH}_3\text{COO})_3$ ] <sub>2</sub> (1080)	1 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ und 15 ml Äthanol	0,4 g 2,2'-DAD in 10 ml Äthanol	Gelbe Kristalle	U 44,08% N 2,59%	44,12% 2,65%
11.	2,2'-DAD · $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2$ COO) <sub>2</sub> (600,3)	1,02 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ in 10 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ und 15 ml Äthanol	0,4 g 2,2'-DAD in 10 ml Äthanol Teilweises Verdamp- fen des Lösungs- mittels.	Gelbe Kristalle	U 39,60% N 4,66%	39,83% 4,67%

Unter „komplexes Uranylcarbonat“ ist das Reaktionsprodukt zwischen einem löslichen Uranylsalz und Ammoniumcarbonat zu verstehen. Bzd = Benzidin  
2,2'-DAD = 0,0' - Diaminodiphenyl

Nr.	Verbindung	$\text{UO}_2^{2+}$
1.	$\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	930
2.	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	940
3.	$\text{Bzd} [\text{UO}_2(\text{CHOO})_2]_2$	930
4.	$[\text{BzdH}_2] [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$	925
5.	$[\text{BzdH}] [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3]$	925
6.	$[\text{BzdH}_2] [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3]_2$	925
7.	$[\text{BzdH}_2] [\text{UO}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_3]_2$	925
8.	$2,2' - \text{DAD} \cdot [\text{UO}_2(\text{HCOO})]_7$	930
9.	$[2,2' - \text{DADH}_2] [\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$	960
10.	$2,2' - \text{DAD} \cdot \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$	930

Tabelle 2

$\nu_{\text{asym COO}}$	$\nu_{\text{sym COO}}$	$\nu \text{NH}_3^+$	$\nu_{\text{asym NH}}$	$\nu_{\text{sym NH}}$	$\delta \text{NH}_3^+$
1600	1370	--	--	--	--
1550	1390	--	--	--	--
1554	1380	--	Breite Bande 3500 - 2800		--
1545	1357	3300 - 2800	--	--	1510, 1480
1540	1382	3245 - 2800	3570	3473	1540, 1450
1540	1383	3280 - 2800	--	--	1540, 1480
1538	1383	3220 - 2800	--	--	1540, 1485
1560	1410	--	Breite Bande 3500 - 3000		--
1540	1375	3200 - 2800	--	--	1610
1540	1380	--	Breite Bande 3500 - 3200		--

beide Aminogruppen des Diaminodiphenylmoleküls in Form von  $-\text{NH}_3^+$  Ionen vorliegen. Dieses äußert sich durch Auftreten im Bereiche  $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ , einer breiten Absorptionsbande mit mehreren Maxima. Diese Bande weist also auf das Vorhandensein eines  $[\text{Amin H}_2]^2+$  Ions hin, und folglich spielt in diesen Verbindungen das Benzidin — bzw. das 2,2'-Diaminodiphenylmolekül die Rolle eines komplexen Kations.

Im IR-Spektrum der Verbindungen vom Typ I, treten neben der charakteristischen  $-\text{NH}_3^+$  Bande ( $3300-2800\text{ cm}^{-1}$ ), die asymmetrische ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrische ( $3473\text{ cm}^{-1}$ ) Streckerschwingungsbanden der freien Aminogruppe auf.

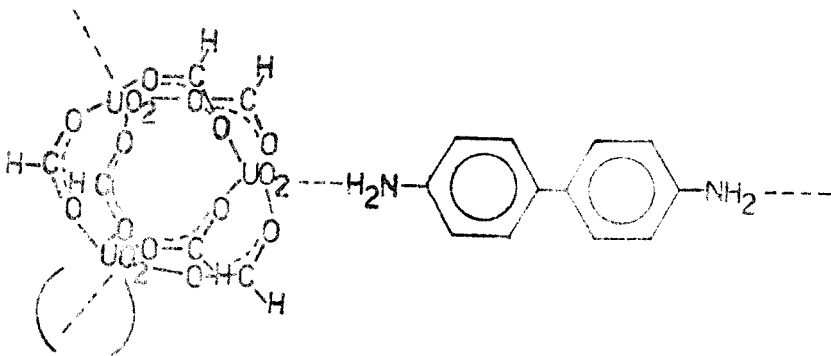
Die Formeln die diesen Verbindungen auf Grund der Analysendaten zugeschrieben wurden, sind somit mit den IR-Untersuchungen im Einklang.

Es soll noch erwähnt werden, daß im Falle der in Wasser unlöslichen höheren Fettsäuren, — vor allem bei der Capronsäure-, die gesamte Uraniummenge sich in der Säureschicht ansammelt. Durch Zugabe einer Benzidinlösung kann dann leicht das Komplexsalz in Form einer seifenartigen unlöslichen Substanz gefällt und von der wässrigen Schicht getrennt werden. Dieses Verhalten könnte eventuell bei der Extraktion kleiner Mengen Uranylsalze aus wässrigen Lösungen, praktische Bedeutung gewinnen.

Was die Verbindung  $\text{Bzd} \cdot \text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \frac{1}{3}$  anbelangt, so nehmen wir für diese eine trinukleare Struktur an, in der drei Uranylionen zu einem dreikernigen Kation zusammentreten. An diese Kationen lagern sich beiderseitig, unter eventueller Kettenbildung, die Benzidinmoleküle durch die Aminogruppen an.

Für diese Struktur spricht auch das IR-Spektrum dieser Substanz, das im Absorptionsgebiet der  $\nu\text{NH}$  — Schwingungen eine breite sich im Bereich  $3400-2900\text{ cm}^{-1}$  erstreckende Bande, aufweist. Das Fehlen der freien  $\nu_{\text{asym}}\text{NH}$  und  $\nu_{\text{sym}}\text{NH}$  Bande im Spektrum dieser Substanz, ist ein Beweis dafür, daß beide  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Benzidins gebunden sind. Dieses aber ist nur dann möglich, wenn eine lineare oder eine große Ringstruktur vorliegt.

Was die Verbindung 2,2'-Diaminodiphenyl.  $[\text{UO}_2(\text{HCOO})]_7$  anbelangt, so muß angenommen werden, daß hier ein einwertiges Uranylion vorliegt, was



A b b. 1.

bedeutet, daß sich das Uraniumatom in einer 5+ Oxidationsstufe befindet. Verbindungen dieser Art sind bekannt [6] und sind in unserem Falle umso mehr zu erwarten, als das Formiat bzw. die Ameisensäure die zur Herstellung des Uranylformiats verwendet wird, Reduktionseigenschaften besitzt, und daher die Reduktion des gewöhnlichen Uranyliions verursachen kann. Übrigens ist diese Eigenschaft des Uranylformiats schon von A. Müller [7] beobachtet und beschrieben worden.

(Eingegangen am 5 Februar 1979)

#### L I T E R A T U R

1. G. h. Spacu, Bull. Soc. Sc. Cluj, **2**, 187 (1924).
2. G. h. Spacu, Bull. Soc. Sc. Cluj, **3**, 285 (1927).
3. G. h. Spacu, C. G. h. Macarovici, Bull. Soc. Sc. Cluj, **6**, 95 (1931).
4. C. G. h. Macarovici, G. Schmidt, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 59, 245 (1959).
5. C. G. h. Macarovici, G. Schmidt, Rev. de Chim. Acad. R.P.R., **7**, 303 (1962).
6. P. Pascal, *Nouveau traite de chimie minérale*, tome XV, Editeurs Masson, Paris, 1960, S. 597.
7. A. Müller, Z. anorg. Chem., **93**, 267 (1915).

#### COMBINAȚII COMPLEXE ALE SĂRURILOR DE URANIL CU ANIONI ORGANICI ȘI DIAMINODIFENILI

(R e z u m a t)

S-au sintetizat 11 combinații complexe noi ale sărurilor de uranil cu anioni organici și ben-zidină, respectiv 2,2'-diaminodifenil. Pentru a putea trage unele concluzii asupra structurii probabile s-au înregistrat spectrele IR ale unora dintre combinațiile sintetizate. Diaminele se găsesc în aceste combinații sub formă de cationi de tip oniu: [AminăH]<sup>+</sup>, [Amină H<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, cu excepția combinațiilor:

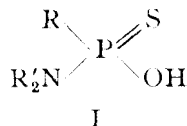
Bzd[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ ]<sub>3</sub>, 2,2'-DAD[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})$ ]<sub>7</sub> și 2,2'-DAD· $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ , unde se leagă probabil coordinativ prin atomii de azot. Pentru combinația Bzd[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2$ ]<sub>3</sub> se presupune o structură trinucleară a formiatului de uranil, iar pentru combinația 2,2'-DAD[ $\text{UO}_2(\text{HCOO})$ ]<sub>7</sub> un ion de uranil monovalent cu un atom de uraniu în stare de oxidare 5+.

## TRANSITION METAL COMPLEXES OF SOME DERIVATIVES OF THE AMIDOTHIOPHOSPHONIC ACID


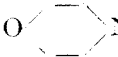
JÁNOS ZSAKÓ and IOAN FENEȘAN

**Introduction.** The derivatives of the amido-thiophosphonic acid (I) can be expected to form chelates with transition metals, similarly to the O,O'-dialkyl esters of dithiophosphonic acid [1], or the derivatives of the dithiophosphonic acid diamides [2].

In the present paper the formation of such complexes has been studied in the case of



type compounds with

	R	NR' <sub>2</sub>
1	—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2	—C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	O  N—
3	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
4	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O  N—

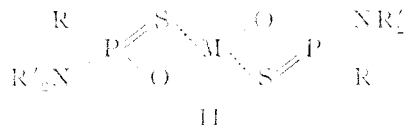
**Results and discussions.** *Testing of the complex formation.* Aqueous solutions of the potassium salt of the above compounds (pH ≈ 10) have been obtained as described in [3]. The complex formation has been tested first on filter paper, by means of drop reactions. This test indicated the formation of coloured products with Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions, UV and visible spectra of aqueous solutions, containing the above cations and 1–4, gave no evidence of complex formation.

In concentrated aqueous solutions the formation of complexes can be observed and the compounds formed can be extracted with ethylic ether. The intensively coloured ethereal extracts are completely decoloured by larger amounts of water, i.e. the stability of the complexes is very low in aqueous solutions.

*Synthesis of the complexes.* In order to prepare some transition metal complexes, 1 M solutions of the potassium salt of 1–4 have been mixed with 1 M solutions of FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O and of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, respectively. The complexes have been extracted with ether. After evaporation of the solvent at room temperature, crystalline powders resulted. The iron com-



plexes are dark brown, the cobalt ones are blue and the copper complexes are coloured in yellow-green. The products have been dried with anhydrous  $MgSO_4$ . Their analysis (metal, P, C and H have been determined) gave a mean ligand: metal ratio comprised between 1.7 and 2 (tab. I). Presumably, the basic product is a



typic complex, but it is rather unstable even in ethereal solution. Its decomposition can be easily observed after a standing of several hours.

Table

Ligand: metal ratio in the complexes studied

Ligand	Fe	Co	Cu
dimethylamido-cyclohexane-thiophosphonic acid	1.70	1.74	1.80
morpholinyl-cyclohexane-thiophosphonic acid	1.80	1.78	1.91
diethylamido-phenyl-thiophosphonic acid	1.85	1.98	1.87
morpholinyl-phenyl-thiophosphonic acid	1.78		—

It is worth mentioning the behaviour of **4**, giving no complex with  $Co^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  in the above mentioned conditions.

*Electronic and IR spectra of the complexes.* UV and visible spectra of 10 complexes obtained, as compared to the spectrum of the parent amido-thiophosphonic acid, are presented in fig. 1.4. Spectra have been recorded in ethereal solutions, by means of a SPECORD spectrophotometer. These spectra show clearly the formation of complexes. They contain mainly large, overlapping charge transfer bands.

IR spectra of the complexes have been recorded in  $CCl_4$  in the region  $400-3600\text{ cm}^{-1}$ , by means of an IR spectrophotometer VEB Carl Zeiss, Jena, Model 10. These spectra show the shift of the absorption band, characteristic

Table 2

Position of the P—S absorption band in the Fe, Co and Cu complexes of **1-4**  $2^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 

Ligand	Fe	Co	Cu
dimethylamido-cyclohexane-thiophosphonic acid	622	618	582
morpholinyl-cyclohexane-thiophosphonic acid	627	625	602
diethylamido-phenyl-thiophosphonic acid	628	623	587

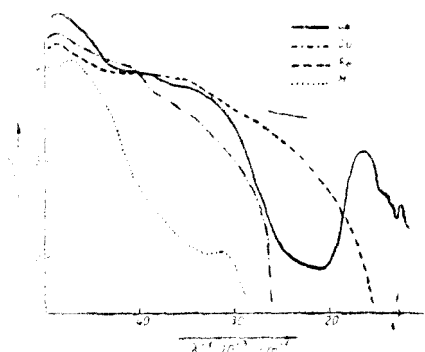


Fig. 1. UV and visible spectra of the dimethylamido-cyclohexane thiophosphonic acid and of its Fe, Co and Cu complexes.

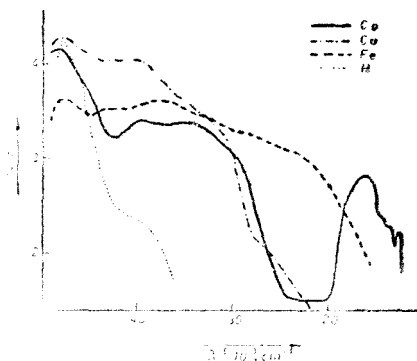


Fig. 2. UV and visible spectra of morpholinyl-cyclohexane thiophosphonic acid and of its Fe, Co and Cu complexes.

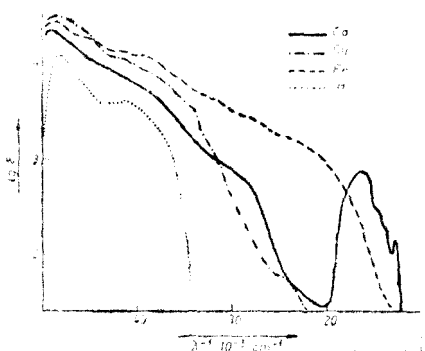


Fig. 3. UV and visible spectra of diethylamido-phenyl thiophosphonic acid and of its Fe, Co and Cu complexes.

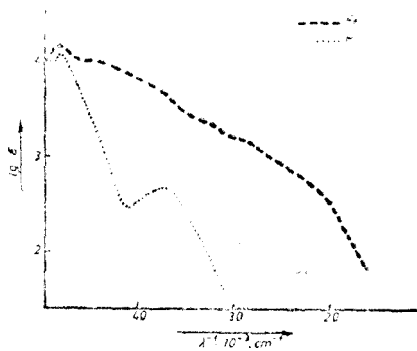


Fig. 4. UV and visible spectra of morpholinyl-phenyl thiophosphonic acid and of its Fe complex.

of the  $\text{P}=\text{S}$  bond. This band, situated at  $630\text{--}648 \text{ cm}^{-1}$  in the free ligands **1**–**4**, is shifted towards the lower wave numbers, as given in tab. 2. This shift is in agreement with the structure of the complex, supposed above and expressed by formula II.

If we suppose the stability of the complexes to be proportional to the shift of the  $\text{P}=\text{S}$  band, the above data suggest the stability to diminish in the order cyclohexane > phenyl and dialkylamido > morpholinyl, i.e. the complexes of the morpholinyl-phenyl-thiophosphonic acid must be the less stable. This conclusion seems to be in agreement with our unsuccess to obtain the copper and cobalt complexes of **4**.

## REFERENCES

1. J. R. Wasson, G. M. Woltermann, A. J. Stoklosa, Fortsch. Chem. Forsch. (Topics Current Chem.), **35**, 65 (1973) and references therein.
2. R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, I. Haiduc, Inorg. Chim. Acta, **33**, 281 (1979).
3. L. Almási, I. Feneșan, V. Biro, J. prakt. Chem., **321**, 913(1979).

COMPLECȘII UNOR DERIVAȚI AI ACIDULUI AMIDOTIOFOSFONIC CU METALE  
TRANZIȚIONALE

(R e z u m a t)

S-au obținut 10 complecși de Fe(II), Co(II) și Cu(II) prin extracție cu eter din soluții apoase concentrate conținând sarea de potasiu a compușilor **1**–**4**. Raportul ligand : metal este apropiat de 2 : 1. Se dau spectrele în UV și vizibil ale complecșilor și cele ale liganzilor liberi. Deplasarea benzii caracteristice legăturii P=S, observată în IR, atestă coordinarea ligandului prin intermediul atomului de sulf.

## REAȚII REDOX LA FORMAREA FILMELEOR METALICE (I)

## Cinetica reducerii Au(III) cu hidrazina

GHEORGHE MARCU și ILEANA POP

**Introducere.** Filmele metalice au o importanță deosebită pentru diferite ramuri ale tehnicii moderne cum ar fi: microelectronica, electronica frecvențelor înalte, automată, calculatoare etc. Din această cauză și interesul pentru metodele de obținere a lor a crescut considerabil în ultimii ani.

Față de metodele fizice de depunere a filmelor metalice pe diferite suporturi dielectrice, care necesită instalații costisitoare pentru realizarea vidului înaintat, metodele chimice prezintă avantajul că se pot aplica la metalizarea suprafețelor mari, în condiții de temperatură și presiune obișnuite.

Hidrazina s-a dovedit a fi un excelent reducător pentru ionii diferitelor, metale, ducând la formarea de filme înalt reflectante de aur [1], argint [2], rhodiu [3], nichel [4] etc.

**Partea experimentală.** Pentru determinarea vitezei de reducere a Au(III) cu hidrazină în mediu de hidroxid de potasiu și etilendiamină s-a urmărit diminuarea concentrației ionilor de aur în funcție de timp, potențiomtric și fotocolorimetric, în prezența clorurii de staniu (II) [5]. Procesul redox s-a înghețat în însăși mediul de determinare fotocolorimetrică. Aparatura utilizată pentru determinări a fost: potențiomtru MV 85, fotocolorimetru ФЭК-М, ultratermostat U 10 și vibroagitator E 1.

Soluțiile au fost preparate proaspăt, utilizând apă bidistilată în care s-a barbotat în prealabil azot pur, timp de 15 minute. Reactivii utilizați au fost de grad p.a sau chimic puri.

Viteza de reacție ( $v_{1/2}$ ) s-a determinat prin metoda tangentei în punctul în care concentrația ionilor de Au(III) a ajuns la jumătate față de concentrația inițială.

**Rezultate și discuții.** Reacția de reducere a Au(III), în mod similar cu reacția de reducere a Ag(I) cu hidrazină [2], este caracterizată de o perioadă de inducție (așa cum se poate observa în fig. 1). Existența perioadei de inducție este caracteristică, în general, reacțiilor autocatalitice de reducere a ionilor de metale nobile cu diferiți agenți reducători. Perioada este determinată de timpul necesar formării germenilor de nucleație ce vor cataliza în continuare procesul redox [6]. Toate datele cinetice calculate se referă la timpi ce depășesc perioada de inducție.

*Determinarea ordinului de reacție.* Influența concentrației ionilor de aur(III) asupra vitezei de reacție s-a urmărit în mediu de hidroxid de potasiu  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M și a etilendiaminei 0,15 M la 25°C.

În fig. 1 se redă scăderea concentrației ionilor de Au(III) în funcție de timp, observându-se o creștere a vitezei de reacție proporțional cu creșterea concentrației Au(III), fenomen ilustrat și de fig. 2.

Din aceste date experimentale se deduce că reacție este de ordinul I în raport cu Au(III).

Influența concentrației hidrazinei asupra vitezei de reacție s-a cercetat în prezența hidroxidului de potasiu  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M și a etilendiaminei  $5 \cdot 10^{-2}$  M la 25°C. Datele experimentale ilustrate de fig. 3 și 4 atestă o dependență de directă proporționalitate între viteza reacției și concentrația hidrazinei. Deci,

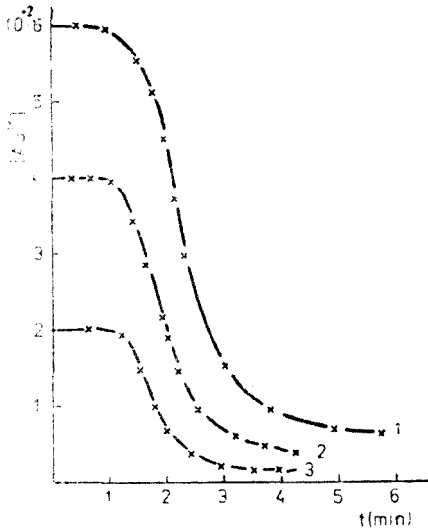


Fig. 1. Influența concentrației Au(III) asupra vitezei de reacție la 25°C în mediu de: KOH =  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M, etilendiamină =  $5 \cdot 10^{-2}$  M,  $N_2H_4 = 1,2$  M, 1 -  $6 \cdot 10^{-2}$  M  $Au^{3+}$ ; 2 -  $4 \cdot 10^{-2}$  M  $Au^{3+}$ ; 3 -  $2 \cdot 10^{-2}$  M  $Au^{3+}$ .

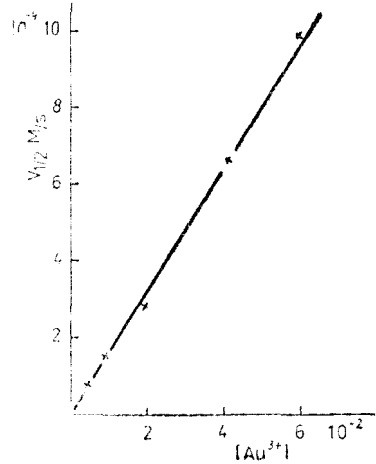


Fig. 2. Dependența vitezei de reacție de concentrația  $Au^{3+}$ .

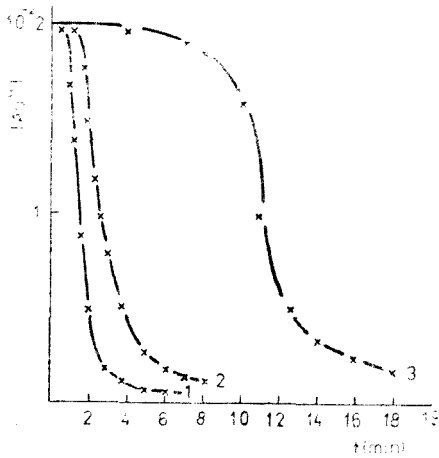


Fig. 3. Influența concentrației  $N_2H_4$  asupra vitezei de reacție la 25°C în mediu de: KOH =  $1,5 \cdot 10^{-2}$  M, en =  $5 \cdot 10^{-2}$  M,  $Au^{3+} = 2 \cdot 10^{-2}$  M. 1 - 1,2 M  $N_2H_4$ ; 2 - 0,6 M  $N_2H_4$ ; 3 - 0,15 M  $N_2H_4$ .

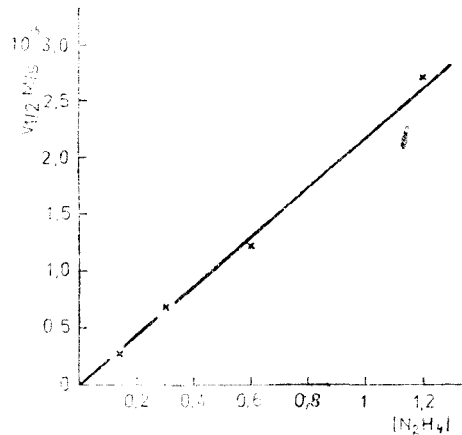


Fig. 4. Dependența vitezei de reacție de concentrația hidrazinei.

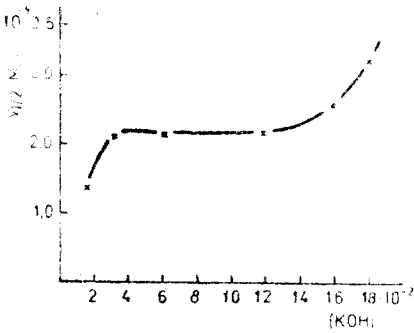


Fig. 5. Dependenta vitezei de reacție de concentrația hidroxidului de potasiu.

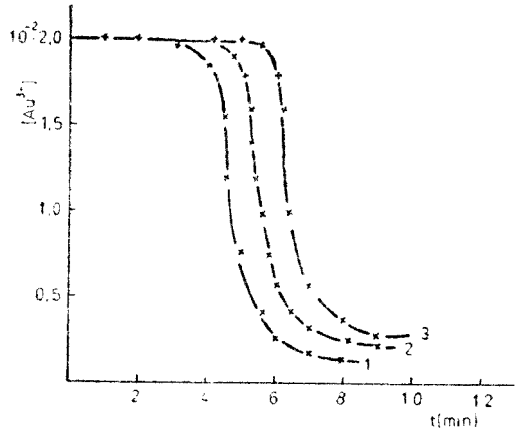


Fig. 6. Influența concentrației etilendiaminei asupra vitezei reacției la 25°C în mediu de:  $KOH = 1,5 \cdot 10^{-2} M$ ,  $Au^{3+} = 2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $N_2H_4 = 0,3 M$ . 1 —  $5 \cdot 10^{-2} M$  en; 2 —  $10 \cdot 10^{-2} M$  en; 3 —  $20 \cdot 10^{-2} M$  en.

reacția este de ordinul I și în raport cu hidrazina. Ordinul total de reacție este II, fapt dovedit și prin introducerea datelor experimentale în ecuația cinetică de ordinul II.

*Influența mediului de reacție.* a) *Influența concentrației hidroxidului de potasiu.* Studiind influența concentrației hidroxidului de potasiu asupra vitezei

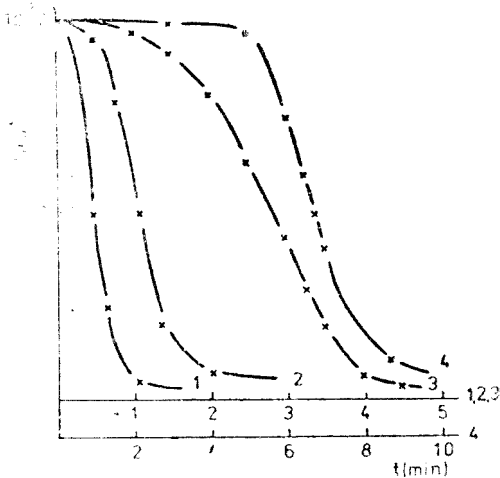


Fig. 7. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție în mediu de:  $KOH = 1,5 \cdot 10^{-2} M$ , en =  $10 \cdot 10^{-2} M$ ,  $Au^{3+} = 2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $N_2H_4 = 0,3 M$ . 1 — 50°C; 2 — 40°C; 3 — 30°C; 4 — 25°C.

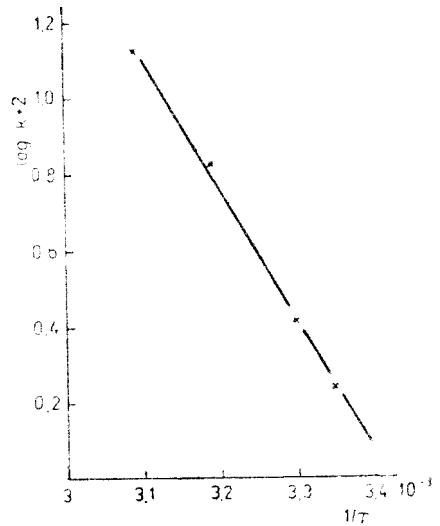


Fig. 8. Variația  $\log k$  funcție de  $1/T$ .

reacției în domeniul  $1,5-1,8 \cdot 10^{-2}M$ , se poate observa, din graficul prezentat în fig. 5, că între  $3-12 \cdot 10^{-2}M$  KOH, viteza reacției rămâne practic constantă. Între  $12-18 \cdot 10^{-2}M$  KOH viteza de reacție tinde a crește. Concentrații mai mari de  $18 \cdot 10^{-2}M$  KOH nu au fost experimentate, avînd în vedere că la această concentrație aspectul filmului de aur se înrăutățește, prezentînd o nuanță brună.

b) *Influența concentrației agentului complexant (etilendiamina)*. Modificînd concentrația etilendiaminei între  $0,5-2 \cdot 10^{-1}M$ , în condițiile indicate în fig. 6, se poate observa că în mod practic concentrația complexantului nu influențează asupra vitezei reacției. Se remarcă, însă, o creștere a perioadei de inducție cu creșterea conținutului de complexant, așa cum se ilustrează în tabelul 1.

Tabel 1

**Influența concentrației etilendiaminei asupra perioadei de inducție ( $\tau$ ) și a vitezei de reacție**

Proba	$[Au] \cdot 10^2$	$[N_2H_4]$	$[KOH] \cdot 10^2$	$[en] \cdot 10^2$	$\tau$ min	$v_{1/2}$ M/S $\cdot 10^4$
1	2	0,3	1,5	5	4,4	1,4
2	2	0,3	1,5	10	5,6	1,3
3	2	0,3	1,5	20	6,5	1,4

c) *Influența forței ionice*. Pentru a stabili efectul salin asupra procesului de reacție s-au făcut determinări în prezența concentrațiilor diferite de azotat de sodiu, păstrînd constanți ceilalți parametri. În conformitate cu datele prezentate în tabelul 2 efectul salin este nul.

Tabel 2

**Influența forței ionice asupra constantei vitezei de reacție**

Proba	$[Au] \cdot 10^2$	$[N_2H_4]$	$[KOH] \cdot 10^2$	$[en] \cdot 10^2$	$[NaNO_3]$	$k$ M $^{-1}$ s $^{-1}$ $\cdot 10^2$
1	2	0,3	1,5	10	0	2,16
2	2	0,3	1,5	10	0,012	2,00
3	2	0,3	1,5	10	0,12	2,05
4	2	0,3	1,5	10	0,15	1,95
5	2	0,3	1,5	10	0,30	1,98

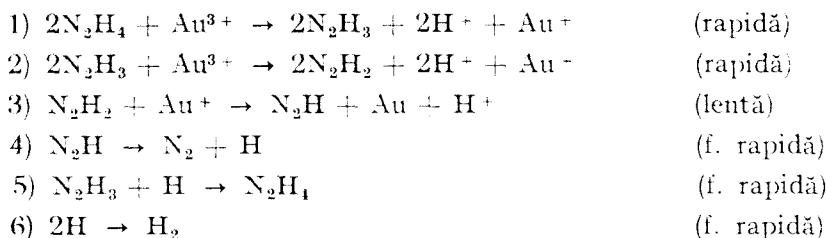
*Influența temperaturii*. Factorul de frecvență și parametrii termodinamici de activare. Datele experimentale reprezentate în fig. 7 și 8 pentru determinări între  $25-50^\circ C$ , atestă că procesul redox studiat este de tip Arrhenius, în acest domeniu de temperatură.

Energia de activare calculată din panta dreptei ce reprezintă variația  $\log k$  funcție de  $1/T$  (fig. 8), este de 15,89 kcal/mol. Din ecuația lui Arrhenius s-a determinat  $\log A = 9,87$ . În continuare s-a calculat entropia de acti-

vare  $\Delta S = -13,35$  cal/grad.mol și energia liberă de activare  $\Delta G = 19,89$  kcal/mol.

*Mecanismul de reacție propus.* Cercetînd produșii de reacție gazoși ce iau naștere în urma procesului redox, prin barbotarea lor în apă bidistilată, s-a observat că pH-ul inițial al apei nu se schimbă. De aici s-a putut concluziona că principalul produs final de reacție este azotul, ca și în cazul reducerii  $Ag(I)$  cu hidrazină [2].

Luînd în considerare rezultatele experimentale obținute la influența asupra vitezei de reacție a forței ionice (tabelul 2), propunem următorul mecanism:



Formarea acestor intermediari de reacție în procesele redox caracteristice hidrazinei a fost semnalată de Mishra [7], Koltunov [8], Romanov [9] etc.

(Intrat în redacție la 21 februarie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. J. Flechon, J. P. Drexler, Comptes rend. Ser. C. **275**, 713 (1972).
2. M. D. J. Levy, *Patent, Franța*, 1.399.847 (1965).
3. J. Vasiuniene, J. Vinkevicius, V. Radziuniene, Liet. TSR Mokslu Darb. Ser. B, **1**, 21 (1976).
4. V. M. Gershov, Latv. PSR Zinat. Acad. Vestis. Kim. Ser. **4**, 496 (1977).
5. F. E. Beamish, *The Analytical Chemistry of Noble Metals*, vol. **24**, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 477.
6. R. Ripan, Gh. Pop, I. Pop, C. Nașcu, Rev. Roumaine Chim., **22**, 361 (1977).
7. H. C. Mishra, R. N. P. Sinha, Indian J. Chem., **9**, 1300 (1971).
8. V. S. Koltunov, G. Zhuravleva, Radiokhimiya, **15**, 74 (1973).
9. V. F. Romanov, Ukrain. Khim. Zhur., **37**, 1090 (1971).

#### REDOX REACTIONS OF THE FORMING OF METALLIC FILMS (I)

##### *Kinetics of Au(III) ions reduction by hydrazine*

##### (Summary)

The kinetics of reduction of  $Au(III)$  ions by hydrazine in the presence of potassium hydroxide and ethylenediamine were studied. The order of reaction, the frequency factor and the activation parameters were determined. A mechanism of the reaction is also proposed.



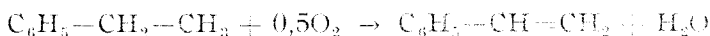
STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR  
PROMOTATE CU DIONIZI METALICI (IV)Chemosorbția oxigenului pe  $Al_2O_3-CeO_2$ 

NICU DULĂMIȚĂ, MARIA STANCA și AUGUSTIN POP

Oxidehidrogenarea catalitică eterogenă a hidrocarburilor reprezintă o cale nouă și de perspectivă în dezvoltarea industriei petrochimice, în sensul obținerii economice a alchenelor și dienelor [1]. Acest proces constă în oxidarea selectivă a hidrogenului din hidrocarburi cu formare de apă, folosind drept acceptor oxigenul din aer, conform reacțiilor:



Pe catalizatori de tipul  $Al_2O_3-CeO_2$  [1-4] se obține stiren din etilbenzen în prezența oxigenului din aer ca acceptor de hidrogen, după o reacție exotermă și ireversibilă:



$$\Delta H_{298}^0 = -31,02 \text{ Kcal/mol}$$

Întrucît această reacție este de tipul adsorbție-reacție-desorbție se impune să obținem informații asupra proceselor de adsorbție și desorbție ale reactanților și produșilor.

În acest sens am efectuat un studiu asupra proceselor de adsorbție și desorbție ale oxigenului pe  $Al_2O_3-CeO_2$ , folosind tehnica cromatografiei de gaze [5-8]. Față de metodele statice, tehnica cromatografiei de gaze este simplă, rapidă și permite obținerea de date experimentale comparabile și chiar în condițiile desășurării procesului de oxidehidrogenare catalitică a etilbenzenului. S-a constatat experimental că la temperatură mai mică de  $490^\circ C$ , adsorbția oxigenului pe  $Al_2O_3-CeO_2$  este practic ireversibilă. La temperatură mai mare de  $490^\circ C$  procesul devine reversibil și desorbția decurge cu viteză măsurabilă. Din acest motiv studiul [5] chemosorbției oxigenului pe  $Al_2O_3-CeO_2$  s-a efectuat în intervalul de temperatură cuprins între  $500-570^\circ C$ .

**1. Partea experimentală.** 1.1. *Prepararea catalizatorului de  $Al_2O_3-CeO_2$ .* Într-un reactor Symax, prevăzut cu agitator și serpentină interioară se introduc cinci litri apă distilată și cantitatea corespunzătoare de azotat de aluminiu și azotat de ceriu și amoniu, încît sistemul  $Al_2O_3-CeO_2$  să conțină 6%  $CeO_2$ . Hidroxizii de aluminiu și ceriu s-au obținut prin coprecipitare cu amoniac, la temperatura camerei; după filtrare, spălare și uscare se calcinează, în curent de aer, timp de patru ore la  $550^\circ C$ .

1.2. *Studiul termic.* Curbele termice ale hidroxizilor uscați s-au înregistrat cu ajutorul unui derivatograf de tip Paulik-Paulik, în intervalul de temperatură cuprins între  $30-1050^\circ C$  și viteza de încălzire de  $10^\circ C/\text{minut}$ .

1.3. *Studiul textural.* Datele texturale complete s-au obținut prin adsorbția azotului la temperatura de fierbere a azotului lichid și prin penetrare cu mercur pînă la 1 000 at. Cumularea datelor s-a efectuat la raza porilor de 150 Å.

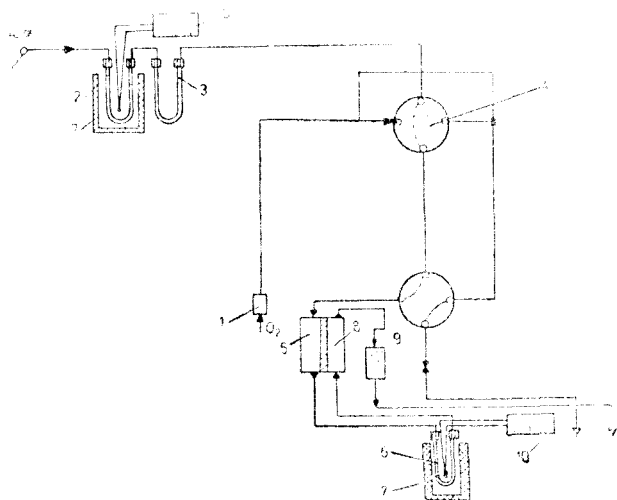


Fig. 1. Schema instalației cromatografice de gaze pentru studiul chemosorbției oxigenului pe  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .

1 — Sursă de gaze; 2 — coloană cu cupru; 3 — coloană cu sită moleculară 5A; 4 — Ventil multiplu; 5 — Ramura de referință a detectorului termic; 6 — coloana reactor; 7 — cuptoare; 8 — ramura de comparație a detectorului termic; 9 — înregistrator; 10 — termocuple.

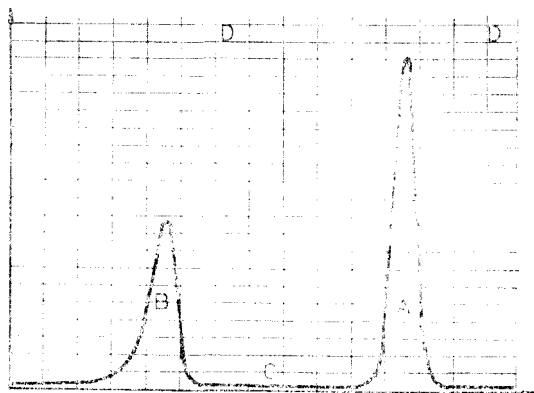


Fig. 2. Profilul concentrației pulsului de oxigen A — Vîrful cromatografic înainte de adsorbție; B — vîrful cromatografic după adsorbție; C — Schimbarea polarității.

rate de oxigen. Volumele de oxigen reținute de probă măsoară oxigenul desorbit în intervalele de timp respective. Volumul de oxigen adsorbit sau desorbit în intervalul de timp ales se calculează cu relația:

$$V = V_1 \frac{A - A'}{A}$$

1.4. *Instalația experimentală și modul de lucru.* Schema instalației de adsorbție-desorbție, în condiții dinamice, este prezentată în fig. 1. Gazul purtător folosit a fost azotul de puritate 99,8% vol., care înainte de a ajunge peste proba de catalizator a fost trecut printr-un sistem de purificare și uscare. Urmele de oxigen din azot s-au reținut pe cupru metalic la circa  $190\text{--}200^\circ\text{C}$ , iar urmele de hidrogen pe oxid cupric la aceeași temperatură. Uscarea gazelor s-a efectuat în două coloane umplute cu zeolită de tip 5A, activat termic la  $350^\circ\text{C}$ . Oxigenul s-a introdus cu ajutorul unei pipete calibrate. Sistemul de înregistrare a fost prevăzut cu un inversor de polaritate care permite înregistrarea trecerii gazului prin cele două celule ale detectorului termic. Debitul gazului purtător s-a măsurat cu flowmetrul și a fost de  $14\text{ ml/min}$ .

În pipeta reactor se cântăresc  $2\text{--}4\text{ g}$  catalizator de granulație  $0,4\text{--}0,5\text{ mm}$  și apoi se supune desorbției oxigenului la temperatura de lucru în curent de azot, timp de 24 ore. Proba astfel pregătită se supune procesului de adsorbție. Pentru aceasta, un volum mai mare decât cel care poate fi adsorbit pe probă este introdus cu ajutorul ventilului multiplu 4 în curentul de azot. Oxigenul introdus trece mai întâi prin ramura de referință a celei de conductibilitate termică 5, apoi peste stratul de catalizator și în final prin ramura de măsură a celei de conductibilitate termică 8. În acest mod se înregistrează două vîrfuri cromatografice ale căror arii corespund volumului de oxigen prezent, înainte și după adsorbție, fig. 2. Diferența între ariile vîrfurilor înregistrate servește direct la determinarea oxigenului adsorbit de probă. Pentru fiecare temperatură de lucru se lasă proba un timp determinat ca să se desoarbă oxigenul de pe suprafața catalizatorului. După fiecare timp de desorbție, catalizatorul se saturează din nou prin introducerea aceluiași volum măsurat.

în care:  $V$  – volumul de oxigen adsorbit, în  $\text{cm}^3 \text{ N/g}$   
 $V_0$  – volumul de oxigen injectat, în  $\text{cm}^3 \text{ N/g}$   
 $A$  – aria vârfului cromatografic înainte de adsorbție, în  $\text{cm}^2$   
 $A'$  – aria vârfului cromatografic după adsorbție, în  $\text{cm}^2$ .

**2. Rezultate și discuții.** Din curbele termice s-a observat că amestecul de hidroxizi uscați se dehidratează în două trepte, cu virfuri endoterme la 120 și 320°C. Un virf exoterm la 520°C, fără pierdere de masă, justifică reorganizarea rețelei cristaline. Cantitatea totală de apă pierdută pînă la 1000°C este de 33%, din care 96–97% se elimină pînă la 500°C. Analiza cu raze X a probei calcinate la 550°C a indicat prezența  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-CeO}_2$  și a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Parametrul de rețea al  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$   $a = 7,935\text{Å}$  și al  $\alpha\text{-CeO}_2$   $a = 5,62\text{Å}$ . Prin studii de adsorbție a azotului la temperatura de fierbere a azotului lichid s-a stabilit că adsorbția are loc după o izotermă de tipul II, iar bucla de histerază este de tip B+A. Cumulîndu-se datele adsorbției cu azot cu cele ale penetrării cu mercur s-a determinat volumul cumulat al porilor ca fiind de 0,608  $\text{cm}^3/\text{g}$ , raza medie a porilor de 75,02Å și suprafața specifică 162  $\text{m}^2/\text{g}$ . Distribuția mărimii porilor în procente este redată în tabelul 1, rezultînd că porii majoritari au razele distribuite în domeniul 200–300Å.

Utilizînd tehnica cromatografiei de eluție [8] s-a constatat că sub 490°C oxigenul se chemosorbe ireversibil pe suprafața catalizatorului cu energie de activare a desorbției foarte mare. În procesul de oxidare hidrogenare al etilbenzenului pe  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  energiile de activare mari ale chemosorbției oxigenului au ca efect energii de activare mici [13], de 9,5–13 Kcal/mol, în formarea stirenului. Peste 500°C se produce desorbția oxigenului cu conversii măsurabile. Oxigenul slab chemosorbit participă în formarea produșilor secundari în reacția de oxidare hidrogenare a etilbenzenului, cu atît mai mult cu cît temperatura este mai ridicată.

În acest scop cinetica desorbției oxigenului de pe suprafața catalizatorului s-a studiat la 500, 525 și 555°C, și la timpi de desorbție diferiți. Cinetica chemosorbției oxigenului verifică ecuația lui Elovich. Viteza procesului scade exponențial cu volumul  $V$  de gaz chemosorbit potrivit relației:

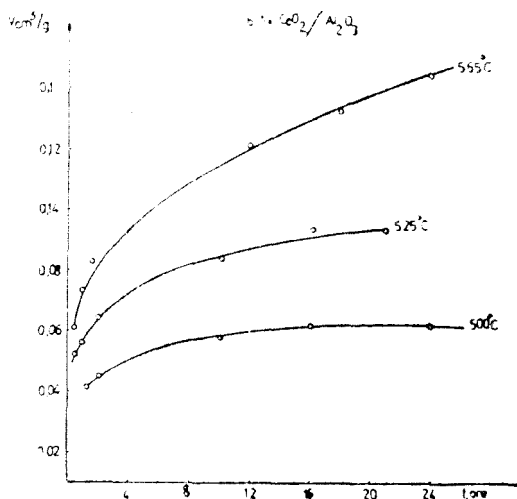
$$\frac{dV}{dt} = ae^{-\alpha V}$$

în care: –  $a$  și  $\alpha$  sînt constante;  
 $t$  – timpul în ore

Tabel 1

Distribuția mărimii porilor în procente

Domeniul, Å	%
5–15	16,48
25–50	12,17
50–10 <sup>2</sup>	16,10
10 <sup>2</sup> –3·10 <sup>2</sup>	61,65
3·10 <sup>2</sup> –10 <sup>3</sup>	20,70
10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>	2,89

Fig. 3. Curbele cinetice de tipul  $V = f(t)$

Tabel 2

Valorile constantelor de viteză și ale energiei de activare

T° K	$k \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$	$E_a, \text{kcal/mol}$
773	1,64	21,5
798	2,48	
838	4,72	

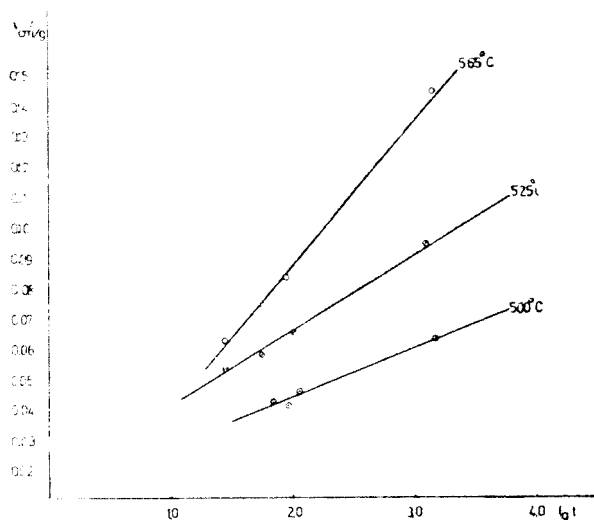
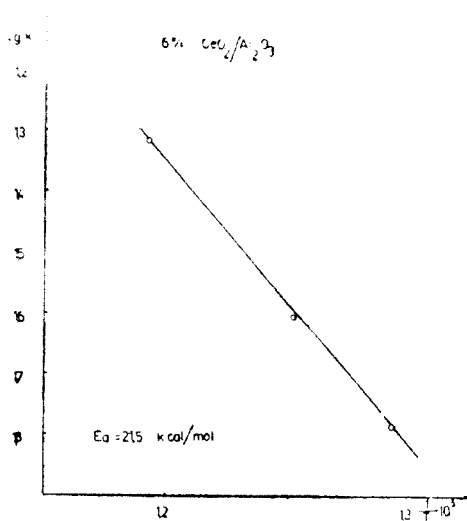
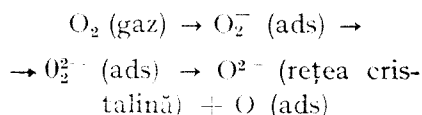
Fig. 4. Izotermele de adsorbție liniarizate,  $V = f(\lg t)$ 

Fig. 5. Variația constantei de viteză cu inversul temperaturii absolute.

Curbele cinetice de tipul  $V = f(t)$  sînt prezentate în fig. 3. Aceste curbe cinetice pot fi liniarizate în coordonate semilogaritmice așa cum se vede din figura 4. Din pantele acestor drepte s-au determinat constantele de viteză ale procesului de desorbție, care sînt redată în tabelul 2.

Reprezentînd grafic logaritmul constantelor de viteză în funcție de inversul temperaturii absolute, fig. 5, din panta dreptei s-a calculat energia de activare a procesului, a cărei valoare este trecută în tabelul 2.

Prin contactarea cu oxigen [2] a acestor sisteme oxidice tratate termic la diferite temperaturi se produc reacții consecutive în care se formează specii de oxigen chemosorbit, după următoarea secvență de transformări:



Aceste specii de oxigen participă în procesul de formare a stirenului cit și a produșilor secundari rezultați în reacția de oxidehidrogenare catalitică a etilbenzenului [1].

**3. Concluzii.** Prin tehnica cromatografiei de gaze s-a studiat chemosorbția oxigenului pe  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$  în condițiile conducerii reacției de oxidehidrogenare a etilbenzenului. Energia de activare a procesului de chemosorbție a oxigenului, în domeniul reversibil are valoarea de 21,5 Kcal/mol.

Cinetica chemosorbției oxigenului pe suprafața acestor sis-

teme oxidice verifică ecuația lui Elovich, iar viteza procesului scade exponențial cu volumul de gaz chemosorbit.

Oxigenul se chemosoarbe printr-o serie de reacții consecutive cu formare de specii diferite care participă în procesul de oxidehidrogenare al etilbenzenului.

(Intrat în redacție la 26 februarie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. N. Dulămiță, *Teză de doctorat*, Cluj-Napoca, 1978.
2. N. Dulămiță, A. Pop, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **23** (2), 69 (1978).
3. A. Pop, N. Dulămiță, *Congresul Național de Chimie*, partea I, 11–14 sept. 1978, p. 47.
4. A. Pop, N. Dulămiță, Al. Pop, P. Blaga, *Rev. Chim. (București)*, **28**, 937 (1977).
5. N. Dulămiță, M. Stanca, A. Pop, *Congresul Național de Chimie*, partea I, 11–14 sept. 1978, p. 165.
6. A. Pop, M. Stanca, *Rev. Chim. (București)*, **30**, 227 (1979).
7. H. Gruber, *Analyt. Chem.* **34**, 1828 (1962).
8. E. Cremer, H. L. Huber, *J. Phys. Chem.*, **66**, 48 (1962).

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

*Chemisorption of oxygen on  $Al_2O_3-CeO_2$*

(Summary)

The chemisorption of oxygen on  $Al_2O_3-CeO_2$  at temperatures ranging from 500 to 570°C is studied by gas chromatography. The energy of activation of the oxygen chemisorption is 21,5 kcal/mol.

## MODELAREA ȘI SIMULAREA PROCESULUI DE REFORMARE PRIMARĂ A METANULUI

I. SIMINICEANU, C. CALISTRU și AL. POP

Conversia catalitică a metanului cu vapori de apă este procedeul cel mai utilizat pentru obținerea hidrogenului necesar sintezei amoniacului deoarece, în comparație cu metoda bazată pe arderea parțială cu oxigen, reacția metanului cu vapori de apă are avantajul de a obține o cantitate suplimentară de hidrogen.

În instalațiile industriale actuale acest proces are loc în două trepte succesive denumite „reformare primară” respectiv „reformare secundară”.

În lucrări anterioare [1-3] s-au elaborat modele ale bilanțurilor teoretice și reale de masă și termice pentru cele două trepte de reformare. Aceste modele au fost verificate și aplicate la instalațiile industriale. În acest fel s-a confirmat ipoteza desfășurării procesului din reactorul industrial, la echilibrul chimic.

În această lucrare se stabilește un model matematic „termic” al procesului de reformare primară a metanului care este apoi verificat comparând valorile obținute prin simulare pe calculator, cu cele măsurate pe un reactor industrial operat în aceleași condiții.

**1. Modelarea procesului.** Modelul matematic al procesului se stabilește luând în considerație procesele de transformare și transfer de masă și de căldură din care este alcătuit, precum și tipul de reactor industrial.

Structura proceselor de contact [4], așa cum rezultă din schema structurală redată în fig. 1, include de obicei următoarele:

- transferul de masă prin faza gazoasă,
- transferul de masă prin porii catalizatorului,
- adsorbția reactanților,
- reacția chimică
- desorbția produselor de reacție.

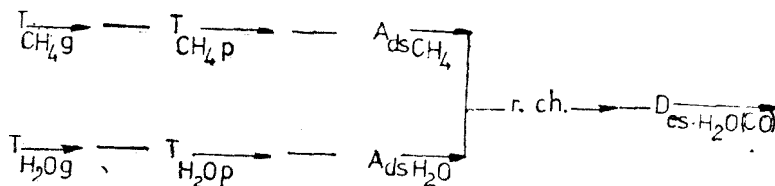
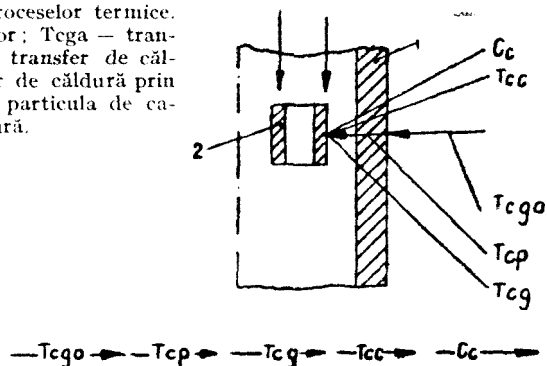


Fig. 1. Schema structurală a procesului de reformare catalitică primară a metanului cu vapori de apă.

Procesul de reformare primară fiind puternic endoterm, el se desfășoară la temperaturi ridicate. De aceea, în acest caz, trebuie luate în considerație și procesele „termice”. Considerând o granulă de catalizator (2) din interiorul tubului de reformare (1) plasat la rîndul său în cuptorul de încălzire, structura proceselor de transfer și consum de căldură poate fi reprezentată prin schema din fig. 2.

Fig. 2. Element de reactor și structura proceselor termice. 1 — element de tub; 2 — granulă de catalizator;  $T_{cga}$  — transfer de căldură prin gazele de ardere;  $T_{cp}$  — transfer de căldură prin peretele reactorului;  $T_{cg}$  — transfer de căldură prin faza gazoasă;  $T_{cc}$  — transfer de căldură prin particula de catalizator;  $C_c$  — consum de căldură.



Rezultă că procesul industrial de reformare primară a metanului este deosebit de complex, putîndu-se desfășura în funcție de parametrii de operare, după un număr mare de modele macrocinetice simple sau combinate [5]. Analiza acestora a dus la concluzia că modelul cel mai probabil, pentru procesul din reactoarele industriale actuale, este modelul macrocinetic combinat „transfer de căldură prin faza gazoasă de la peretele reactorului (tubului) la suprafața catalizatorului”. Coeficientul de transfer de căldură corespunzător este deci un coeficient global ( $K_{TC}$ ). Ecuația vitezei acestui proces este:

$$\frac{dH}{\tau \cdot dS} = K_{TC}(T_p - T) \quad (1)$$

Deoarece procesul este continuu iar  $dS = \pi D \cdot dz$ , ecuația (1) integrată, devine:

$$\Delta H = \pi D \int_0^L K_{TC}(T_p - T) \cdot dz \quad (1')$$

În regim staționar, fluxul termic transmis ( $\Delta H$ ) este egal cu cel consumat ( $\Delta H_c$ ) care depinde de parametrii procesului de reformare:

$$\Delta H_c = F(n_{CH_4}^0, T_0, \alpha, \beta) \quad (2)$$

Forma explicită a ecuației algebrice (2) a fost stabilită într-o lucrare anterioară [1].

Gradele de transformare  $\alpha$  și  $\beta$  sînt cele teoretice și se determină cu ajutorul modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru, compus din ecuațiile (3) și (4) [1]:

$$K_{p_1} = \frac{p^2(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)^2}{(1 - \alpha) \cdot (x_{H_2O}^0 - \alpha - \beta) \cdot (1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha)^2} \quad (3)$$

$$K_{p_2} = \frac{\beta(3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta) \cdot (x_{H_2O}^0 - \alpha - \beta)} \quad (4)$$

Constantele de echilibru  $K_{p_1}$  și  $K_{p_2}$  se pot determina cu ajutorul unor relații simple de forma [6]:

$$\lg K_{p_1} = \lg \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}} = - \frac{11650}{T} + 13,076 \quad (5)$$

$$\lg K_{p_2} = \lg \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{1910}{T} - 1,764 \quad (6)$$

Coefficientul de transfer de căldură ( $K_{TC}$ ) se corelează sub forma unei ecuații criteriale:

$$\frac{K_{TC} \cdot D}{\bar{\lambda}} = C \left( \frac{\rho \cdot \omega \cdot dp}{\mu} \right)^m \cdot \left( \frac{dp}{D} \right)^n \cdot \left( \frac{L}{D} \right)^l \quad (7)$$

Mărimile  $\bar{\lambda}$  și  $\bar{\mu}$  din ecuația (7) depind de compoziția fazei gazoase și de temperatură, dependența de presiune în intervalul 1–50 atm. putînd fi neglijată [7]. Pentru dependența de compoziție sînt indicate ecuații empirice de forma [8]:

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda_i x_i (M_i)^{1/3}}{\sum x_i (M_i)^{1/3}} \quad (8)$$

$$\bar{\mu} = \frac{\sum \mu_i x_i (M_i)^{1/2}}{\sum x_i (M_i)^{1/2}} \quad (9)$$

iar pentru dependența de temperatură a mărimilor  $\lambda_i$  și  $\mu_i$  se propun relațiile:

$$\lambda_i = \lambda_{i_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{b_i} \quad (10)$$

$$\mu_i = \mu_{i_0} \left( \frac{T_0 + C_i}{T + C_i} \right) \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (11)$$

Compoziția la un moment dat se exprimă prin fracțiile molare ale componentelor ( $x_i$ ) care au următoarele expresii:

$$\begin{aligned} x_{CH_4} &= \frac{1 - \alpha}{1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha} & x_{H_2O} &= \frac{x_{H_2O}^0 - \alpha - \beta}{1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha} \\ x_{CO} &= \frac{\alpha - \beta}{1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha} & x_{CO_2} &= \frac{\beta}{1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha} & x_{H_2} &= \frac{3\alpha + \beta}{1 + x_{H_2O}^0 + 2\alpha} \end{aligned} \quad (12)$$

Diferența de temperatură ( $T_p - T$ ) din ecuația (1) variază pe lungimea tubului cu catalizator în funcție de felul cum sînt amplasate arzătoarele în cup-torul de reformare. Dacă arzătoarele sînt așezate la partea de sus a tuburilor, în bolta cuptorului, profilurile măsurate ale temperaturii arată că se poate considera ( $T_p - T$ )  $\cong$  const. [9]. Cînd arzătoarele sînt amplasate la diferite înălțimi se poate realiza o încălzire uniformă a pereților tuburilor și deci  $T_p \cong$  const. În ambele cazuri extreme este necesară o singură valoare experimentală a temperaturii peretelui. În această lucrare se consideră prima variantă.



Sistemul alcătuit din ecuațiile (1)–(12) constituie modelul matematic al procesului de reformare catalitică primară dintr-un tub de catalizator. Considerând comportarea identică a tuturor tuburilor (circa 300), acesta este și modelul reactorului tubular de reformare.

Coefficienții  $K_{TC}$ ,  $\bar{\lambda}$ ,  $\bar{\mu}$ ,  $\lambda_i$ , și  $\mu_i$  care intervin în model trebuie concretizați, deci trebuie determinate constantele  $C$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $l$ ,  $b_i$ ,  $C_i$  din ecuațiile (7), (10) și (11). Constantele  $b_i$  și  $C_i$  din ecuațiile (10) și (11) utilizate în această lucrare s-au determinat corelind datele experimentale din literatură [10] prin metoda regresiei.

Pentru calculul coeficientului  $K_{TC}$  există în literatură câteva ecuații empirice [11] care însă nu dau rezultate satisfăcătoare la proiectarea reactorului de reformare deoarece au fost stabilite în condiții depărtate de cele în care are loc procesul industrial. Din această cauză [5] s-a utilizat o ecuație de forma:

$$Nu = C' \cdot Re^m \quad (13)$$

în care  $C' = 0,250$  și  $m = 0,934$ . Valoarea lui  $m$  din ecuația (13) este apropiată de valorile raportate în literatură [12–14].

2. **Simularea procesului.** Procesul de reformare primară, reprezentat prin sistemul format din ecuațiile (1) – (12) cu coeficienții concretizați, a fost simulat pe calculatorul digital FELIX C–256. Rezolvarea numerică a modelului la calculator implică următoarele etape: inițializarea parametrilor  $n_{CH_4}^0$ ,  $P$ ,  $T_0$ ,  $x_{H_2O}^0$ ,  $D$ ,  $dp$ , apoi se dau valori temperaturii  $T_i = T_0 + \Delta T_i$  ( $\Delta T_i = 10^\circ$ ) și se obțin variațiile de lungime corespunzătoare lungimii ( $\Delta Z_i$ ), după ce se determină  $\Delta H_C$ ,  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \beta$ , și  $K_{TC}$ . Variațiile gradelor de transformare  $\Delta \alpha$  și  $\Delta \beta$  se obțin pe baza unui program Newton-Raphson pentru rezolvarea ecuațiilor (3)–(6). Final se obține suma  $L = \Sigma \Delta Z_i$  care reprezintă lungimea reactorului. În felul acesta sint generate curbele  $\alpha(Z)$ ,  $\beta(Z)$  și  $T(Z)$  reprezentate în fig. 3.

Profilurile simulate din fig. 3 concordă bine cu măsurătorile pe un reactor industrial. Lungimea reactorului rezultată din calcul ( $L = 9m$ ) este foarte apropiată de cea a reactorului industrial.

3. **Concluzii.** Se stabilește un model matematic „termic” al procesului industrial de reformare primară a metanului considerind că se deslășoară după un model macrocinetic „transfer de căldură de la peretele reactorului la suprafața catalizatorului”.

Se verifică modelul prin simularea pe calculator. Concordanța bună a valorilor calculate cu cele măsurate arată posibilitatea utilizării acestui model la proiectarea reactorului.

**Notații și indici.**  $b_i$ ,  $C_i$  – constante ale ecuațiilor (10) și (11) specifice componentelor fazei gazoase;  $dp$  – diametrul nominal al particulelor de catalizator;  $D$  – diametrul tubului cu catalizator;  $F$  – funcție;  $H$  – entalpia masei de reacție;  $\Delta H_C$  – cantitatea de căldură consumată în proces;  $K_{TC}$  – coeficient global de transfer de căldură;

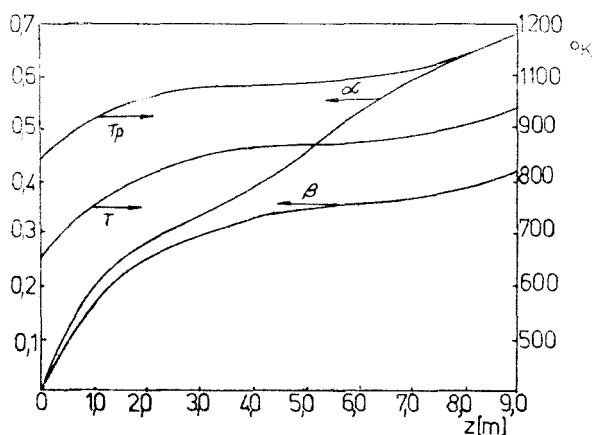


Fig. 3. Reprezentarea datelor obținute pe baza modelului matematic propus.

$K_{p_1}$ ,  $K_{p_2}$  – constantele de echilibru ale reacțiilor independente;  $L$  – lungimea tubului cu catalizator;  $M_i$  – masa moleculară a componentului  $i$ ;  $Nu$  – criteriul Nusselt =  $\frac{K_{TC} \cdot D}{\lambda}$ ;  $P$  – presiunea totală în proces;  $S$  – suprafața de transfer de căldură;  $m$ ,  $n$ ,  $l$  – constante ale ecuației (7);  $Re$  – criteriul Reynolds =  $\frac{\rho \cdot w \cdot d_p}{\mu}$ ;  $n_{CH_4}^0$  – debitul molar inițial de metan;  $T_p$  – temperatura peretelui;  $T$  – temperatura masei de reacție;  $T_0$  – temperatura inițială a fazei gazoase;  $T_F$  – temperatura fazei gazoase la ieșire din reactorul experimental;  $dZ$  – element din lungimea reactorului;  $\alpha$  – gradul de transformare al metanului în reacția:  $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ ;  $\beta$  – produsul dintre gradul de transformare al metanului și gradul de transformare al oxidului de carbon în reacția:  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ;  $\bar{\lambda}$  – conductivitatea termică a amestecului gazos [ $CH_4 + H_2O + CO + CO_2 + H_2$ ];  $\mu_i$  – viscozitatea unui component;  $w$  – viteza liniară a fazei gazoase;  $\tau$  – timpul;  $x_i$  – fracțiile molare ale componentelor;  $x_{H_2O}^0$  – raportul molar inițial  $\frac{n_{H_2O}^0}{n_{CH_4}^0}$ .

(Intrat în redacție la 2 martie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Calistru, I. Siminiceanu, C. Hagiu, I. Petrilă, Rev. Chim. (București), **24** (11), 880 (1973).
2. C. Calistru, Rev. Chim. (București), **26** (12), 1003 (1975).
3. I. Siminiceanu, C. Calistru, Rev. Chim. (București), **30** (1), 45 (1979).
4. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972, p. 293.
5. I. Siminiceanu, C. Calistru, *Al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice*, Piatra-Neamt, 1978.
6. J. Davies, D. A. Lihou, Chem. Process Eng., **1971** (4), 71.
7. R. C. Reid, T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, Mc. Graw Hill, New York, 1966, p. 112.
8. S. Bresznajder, *Własności gazow i cieczy*, Warszawa, 1966, p. 43.
9. \* \* \*, Nitrogen, **36**, 26 (1963).
10. *Spravočnik azotika*, tom I, Izd. Him., Moskva, 1967.
11. A. Golebiowski, T. Wasala, Przem. Chem., **52** (9), 577 (1972).
12. I. I. Gelperin, A. M. Kagan, Khim. prom., **39**, 415 (1948).
13. M. Leva, M. Grummer, Ind. Eng. Chem., **40**, 415 (1948).
14. A. P. De Wash, G. F. Froment, Chem. Eng. Sci., **27**, 567 (1972).

#### MODELLIERUNG UND SIMULIERUNG DES PRIMÄREN REFORMIERUNGSPROZESSES DES METHANS

(Zusammenfassung)

In der vorliegenden Arbeit wird ein mathematisches „termisches“ Modell des primären industriellen Reformierungsvorganges des Methans ausgearbeitet, wobei davon ausgegangen wird, dass dieser Vorgang nach einem makrokinetischen Modell „Wärmeübergang von der Reaktorwand zur Katalysatoroberfläche verläuft.

Das Modell wird durch Simulierung auf einem FELIX C-256-Rechner geprüft. Die gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell erzielten Daten beweist die Möglichkeit dieses Modells zur Projektierung, Optimierung und Regelung des industriellen Reaktors zu verwenden.

## COMBINAȚII COMPLEXE DE Co(II), Ni(II), Cu(II) ȘI Zn(II) CU BAZE SCHIFF DE LA AMINOFENOLI ȘI HIDROXIALDEHIDE AROMATICE

AUREL DORUȚIU și ILIANA LÖCHLI

În continuarea studiului combinațiilor complexe cu baze Schiff [1,2,3], se prezintă noile combinații complexe de Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) obținute cu baze Schiff de la hidroxialdehide aromatice și *o*-, *m*- și *p*-aminofenol.

Pentru determinarea rapoartelor de combinare metal-ligand s-au efectuat analizele elementare și pentru obținerea unor indicații asupra structurii acestor complecși s-au înregistrat și studiat spectrele de absorbție în IR.

**Partea experimentală. Sinteza substanțelor.** Sinteza complecșilor prezentați s-a efectuat prin amestecarea soluțiilor acetatilor de Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II), a hidroxialdehidelor aromatice: 2,4-dihidroxibenzaldehida ( $\beta$ -resorcilaldehida, 2,4-DHBA) și 3,4-dihidroxibenzaldehida (protocatechualdehida, 3,4-DHBA) și a *o*-, *m*- respectiv *p*-aminofenolului (*o*-AF, *m*-AF, *p*-AF), în această ordine. Solventul cel mai frecvent utilizat a fost metanolul absolut, sau amestecuri metanol-50%, apă, respectiv 30% apă. Unii complecși s-au sintetizat în etanol absolut sau în amestecuri etanol-apă:  $(Zn\ CH_3COO)_2 \cdot (3,4-DHBA-o-AF)$  și  $Cu(2,4-DHBA-m-AF) \cdot H_2O$ . Complexul  $Ni(2,4-DHBA-p-AF)_2 \cdot 2H_2O$  s-a obținut plecând de la soluții apoase. Amestecurile de reacție s-au refluxat sub agitare timp de 30 minute. Substanțele complexe, care se prezintă sub forma unor precipitate microcristaline, se filtrează, se spală cu 10 ml solvent și se usucă în vid. Cel mai ușor s-au obținut complecșii cu baze Schiff de la *o*-aminofenol și cel mai greu de la *m*-aminofenol.

Unii complecși obținuți cristalizează cu una, două sau chiar cu patru molecule de apă. Încălzite în vid pe anhidridă fosforică, timp de 2–3 ore, combinațiile devin anhidre. Unii complecși conțin și anioni acetat.

Complecșii sintetizați sînt greu solubili în apă, metanol, etanol (cu excepția  $Ni(2,4-DHBA-o-AF)_2$ , care nu precipită în metanol sau etanol), benzen și mai ușor solubili în cloroform, nitrobenzen, piridină și soluții diluate de alcalii. În soluții diluate de acizi minerali se descompun.

Peste 200°C, aceste combinații se închid la culoare, însă nu se topesc pînă la 300°C.

În tabelul 1 sînt trecute noile substanțe obținute, aspectul lor, masa moleculară calculată și rezultatele analizelor efectuate.

**Spectrele IR și unele considerații asupra structurii complecșilor cu baze Schiff.** Spectrele IR au fost înregistrate cu un aparat UR-20 Zeiss Jena, pentru regiunea spectrală 3 600–400  $cm^{-1}$ , substanțele fiind pastilate în KBr.

S-au studiat spectrele complecșilor în comparație cu spectrele aminofenolilor, ale hidroxialdehidelor aromatice și ale bazelor Schiff respective.

Benziile de absorbție caracteristice în IR sînt trecute în tabelul 2.

În spectrele bazelor Schiff și ale complecșilor, nu mai apar benziile ascuțite  $\nu NH_2$  și  $\nu NH$  din regiunea 3 390–3 320  $cm^{-1}$ , corespunzătoare grupării aminice din aminofenol, ceea ce indică faptul că aceasta a reacționat cu gruparea carbonilică a aldehidelor. Numai în spectrul complexului  $Cu_2(2,4-DHBA-o-AF)_2$  apar benzi ascuțite la 3 275  $cm^{-1}$  și 3 225  $cm^{-1}$ , corespunzătoare grupărilor aminice legate în complex. În cazul complecșilor, a bazelor Schiff, a hidroxibenzaldehidelor și a aminofenolilor, apare în domeniul 3 400–3 200  $cm^{-1}$  doar o bandă largă, datorită probabil vibrațiilor de valență ale grupărilor fenolice libere sau legate intramolecular prin punți de hidrogen.

Studiind comparativ spectrele liganzilor și ale complecșilor se observă o modificare a frecvenței vibrației  $\nu C = N$ . La bazele Schiff aceste vibrații apar

Tabel 1

## Combinaiții complexe cu baze Schiff de la aminofenoli

a) Combinaiții complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA, respectiv 3,4-DHBA și o-AF

Nr. crt.	Combinaiția	Aspectul combinației	Masa moleculară calculată	Analize	
				Calculat %	Găsit %
1.	$Zn(2,4-DHBA-o-AF) \cdot H_2O$	Microcristale aciculare galbene	310,62	Zn 21,05 N 4,51 H <sub>2</sub> O 5,80	21,63 4,66 5,56
2.	$Zn_2(3,4-DHBA-o-AF) \cdot 2CH_3COO$	Microcristale portocalii — cărămizii	476,07	Zn 27,47 N 2,91	27,08 3,33
3.	$Ni(2,4-DHBA-o-AF)_2$	Microcristale galbene-brune	515,17	Ni 11,40 N 5,44	11,10 5,09
4.	$Cu_2(2,4-DHBA-o-AF) \cdot 2 o-AF$	Microcristale verzi	570,55	Cu 22,26 N 7,37	22,54 7,38
5.	$(Co CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot (2,4-DHBA-o-AF)_2$	Cristale galbene portocalii	726,42	Co 16,22 N 3,99 H <sub>2</sub> O 4,96 CH <sub>3</sub> COO—16,26	15,86 4,17 4,62 15,89
6.	$Co(3,4-DHBA-o-AF)_2$	Cristale brune	518,40	Co 11,43 N 5,43	11,35 5,51

b) Combinaiții complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA, respectiv 3,4-DHBA și p-AF

7.	$(Cu CH_3COO) \cdot (2,4-DHBA-o-AF)$	Microcristale negre	350,82	Cu 18,11 N 3,99 CH <sub>3</sub> COO—16,83	18,90 4,41 16,56
8.	$Zn(2,4-DHBA-p-AF)_2$	Microcristale galbene	521,84	Zn 12,53 N 5,37	11,98 5,28
9.	$Ni(2,4-DHBA-p-AF)_2 \cdot 2H_2O$	Microcristale verzui	551,20	Ni 10,65 N 5,08 H <sub>2</sub> O 6,54	9,85 5,54 6,12

c) Combinaiții complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA, respectiv 3,4-DHBA și m-AF

10.	$Cu(2,4-DHBA-m-AF) \cdot H_2O$	Microcristale negre	308,78	Cu 20,98 N 4,53 H <sub>2</sub> O 5,83	20,19 4,88 5,65
11.	$Cu_2(3,4-DHBA-m-AF) \cdot (CH_3COO^-) \cdot 4H_2O$	Microcristale galbene-brune	484,40	Cu 26,22 N 2,89 H <sub>2</sub> O 14,88	26,84 2,71 14,25

În domeniul  $1655-1622 \text{ cm}^{-1}$ . În cazul complecșilor de Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) se observă o deplasare a benzilor  $\nu C=N$  spre numere de undă mai mici, între  $1640-1615 \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce dovedește că între atomul de azot din gruparea  $>C=N$  și metal se stabilește o legătură coordinativă. Cele mai mici

Tabel 2

## Benzile de absorbție caracteristice în IR ale complexelor sintetizate

Nr. crt.	Combinatia	$\nu$ NH <sub>2</sub>	$\delta$ NH <sub>2</sub>	$\nu$ COO <sup>-</sup>	$\nu$ COO <sup>-</sup>	$\nu$ C=N	$\nu$ M=O
a) Combinații complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA, 3,4-DHBA și o-AF							
1.	2,4-DHBA			1674 i			
2.	3,4-DHBA			1650 fi			
3.	o-AF	3390 i	1610 i				
4.	2,4-DHBA-o-AF					1655 i	
5.	3,4-DHBA-o-AF					1646 m	
6.	Ni(2,4-DHBA-o-AF) <sub>2</sub>					1628 fi	
7.	Zn(2,4-DHBA-o-AF) · H <sub>2</sub> O					1625 i	555 m 483 m
8.	Cu <sub>2</sub> (2,4-DHBA-o-AF) · 2o-AF	3275 i	3225 i			1605 i	
9.	(Co CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O			1560 i	1440 i	1615 i	560 m
10.	(Zn CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · (3,4-DHBA-o-AF)			1510 m	1445 m	1640 i	
11.	Co(3,4-DHBA-o-AF) <sub>2</sub>					1640 fi	
b) Combinații complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA și p-FA							
12.	p-AF	3355 fi	3295 i	1620 i			
13.	2,4-DHBA-p-AF					1630 i	
14.	Zn(2,4-DHBA-p-AF) <sub>2</sub>					1615 i	
15.	(Cu CH <sub>3</sub> COO) · (2,4-DHBA-p-AF)			1550 fi	1485 m	1593 m (b. largă)	560 m
16.	Ni(2,4-DHBA-p-AF) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O					1624 i	
c) Combinații complexe cu baze Schiff de la 2,4-DHBA, 3,4-DHBA și m-AF							
17.	m-AF	3380 i	3225 i	1617 fi			
18.	2,4-DHBA-m-AF					1640 i	
19.	3,4-DHBA-m-AF					1622 i	
20.	Cu(2,4-DHBA-m-AF) · H <sub>2</sub> O					1615 fi	
21.	Cu <sub>2</sub> (3,4-DHBA-m-AF) · 4H <sub>2</sub> O · (CH <sub>3</sub> COO )			1500 fi	1443 m	1655 i	

fi = foarte intensă; i = intensă; m = medie

deplasări ale benzii corespunzătoare vibrației  $\nu\text{C} = \text{N}$  s-au întâlnit în cazul unor complecși de Ni(II), datorită probabil tăriei mai mici a legăturii Ni—N. Doar la complexul  $\text{Cu}_2(3,4\text{-DHBA-m-AF}) \cdot \text{CH}_3\text{COO}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se observă o deplasare a frecvenței vibrației  $\nu\text{C} = \text{N}$  din baza Schiff de la  $1622\text{ cm}^{-1}$  spre numere de undă mai mari în complex și anume la  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Aceasta arată că atomul de azot din gruparea azometinică nu participă la legături coordinative. Vibrațiile de valență  $\nu\text{aCOO}^-$  apar la unii complecși în regiunea  $1560\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , iar cele  $\nu\text{sCOO}^-$  la  $1485\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ , fiind suprapuse cu vibrațiile  $\delta\text{CH}_2$  alifatic. Benzile de absorbție ale vibrațiilor de valență  $\nu\text{C} = \text{N}$  apar la bazele Schiff în domeniul  $1280\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ , fiind deplasate spre frecvențe mai mici la complecși

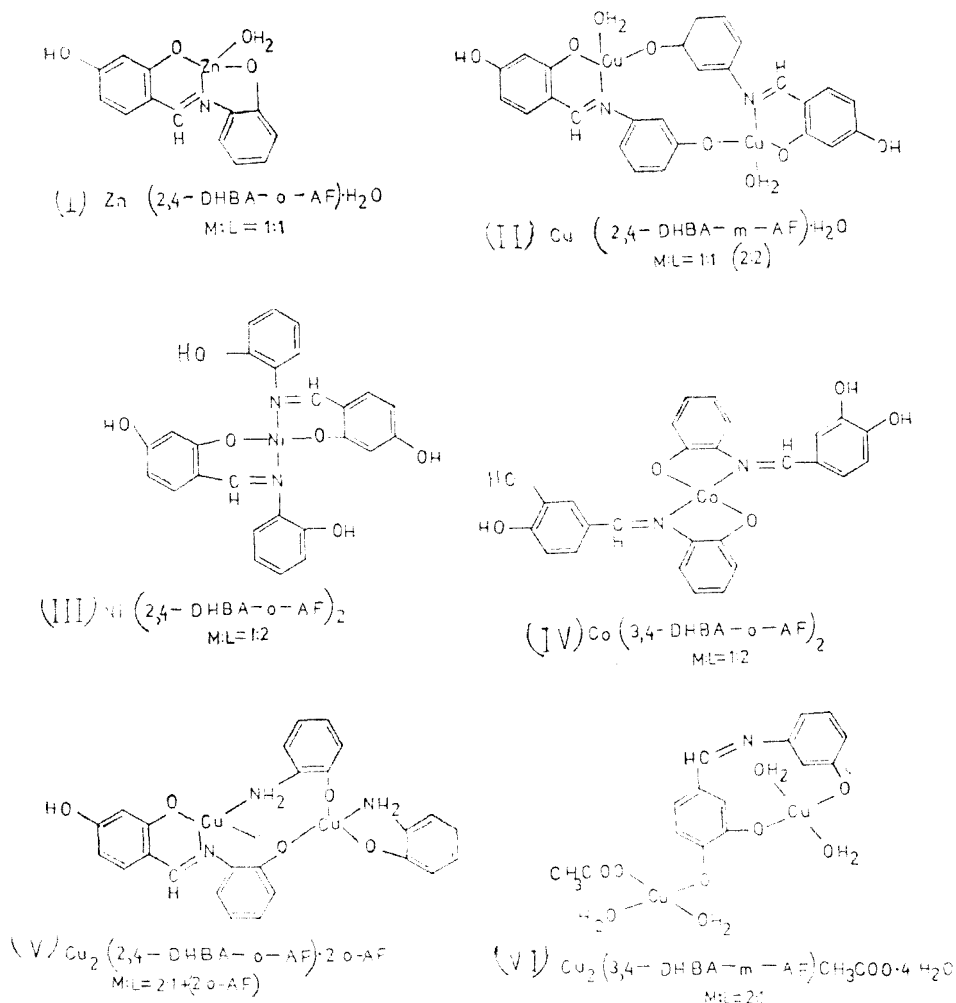


Fig. 1.

și anume în domeniul  $1255-1235\text{ cm}^{-1}$ . Vibrațiile de valență  $\nu\text{C}-\text{O}$  fenolic li s-au atribuit benzile de absorbție din regiunea  $1250-1160\text{ cm}^{-1}$ . Pentru vibrațiile corespunzătoare legăturilor  $\text{M}-\text{O}$  apar benzi la numere de undă mici, în jur de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

După cum se poate observa din tabelul 1, s-au obținut complecși cu diferite rapoarte de combinare metal-ligand: 1 : 1 (și 2 : 2), 1 : 2, 2 : 1 și chiar 2 : 1 (+ 2 o-AF). Structurile cele mai probabile propuse pentru unii din acești complecși, în care numărul de coordinare al metalului este 4, sînt redată în fig. 1.

Și în cazul acestor complecși este posibilă o structură dimeră sau polimeră, ca și la alți complecși cu baze Schiff [4,5].

(Intrat în redacție la 6 martie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Ch. Macarovici, A. Doruțiu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem., **14** (1), 11 (1969).
2. C. Gh. Macarovici, A. Doruțiu, M. Gal, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (2) 31 (1971).
3. C. Gh. Macarovici, A. Doruțiu, M. Gal, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16** (2), 81 (1971).
4. P. Pfeiffer, H. Pfitzner, J. prakt. Chem., **145**, 243 (1936).
5. V. V. Rode, E. G. Ruhadze, A. P. Tsent'ev, Uspekhi Khim., **32**, 1488 (1963).

#### LES COMBINAISONS COMPLEXES DE Co(II), Ni(II), Cu(II) ET Zn(II) AVEC DES BASES SCHIFF DES HYDROXYALDÉHIDES AROMATIQUES ET DES AMINOPHÉNOLS

(Résumé)

On présente les conditions de synthèse de quelques combinaisons complexes chélatées nouvelles, obtenues avec les acétates de Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) et les bases Schiff du 2,4-dihydroxybenzaldéhyde ( $\beta$ -résoreylaldéhyde, 2,4-DHBA) et du 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (protocatechualdéhyde, 3,4-DHBA) avec o-, m- et p-aminophénol (o-AF, m-AF, p-AF). Les rapports de combinaison entre les métaux et les bases Schiff sont de 1 : 1 (et 2 : 2), 1 : 2, 2 : 1 et 2 : 1 (+ 2 o-AF) pour les complexes synthétisés.

D'après les spectres d'absorption en IR étudiés on peut déduire les structures les plus probables des combinaisons complexes obtenues.

## UNTERSUCHUNG DER OXYDATION DES p-XYLOLS AUF EINEM $V_2O_5$ -KATALISATOR

**LIVIU CORMOȘ, GHEORGHE WEISS, UTA MÜLLER und ALEXANDRU POP**

Die Länder mit entwickelter petrochemischer Industrie haben eine bedeutende Produktion an Xylole, die vor allem aus den aromatischen Konzentraten der katalytischen Reformierungsvorgänge gewonnen werden.

Da das Problem der Trennung der drei Xylole aus der  $C_8$ -Fraktion gelöst wurde, werden heute möglichst ökonomische Verwertungen jedes einzelnen gesucht.

Die Verwertung des p-Xylole ist seine Oxydation zur Terephthalsäure, die in flüssigem Zustand mit Hilfe von Salpetersäure oder Luft vorgenommen wird.

Da die heterogenen katalytischen Prozesse in Gasphase eine Reihe von technischen und ökonomischen Vorteilen, gegenüber den homogenen Vorgängen in flüssigem Zustand aufweisen, und die unter diesen Bedingungen bei der Oxydation des o-Xylole erzielten Resultate günstig waren, wurde die Oxydation des p-Xyloldampfes mit Luft in Gegenwart verschiedener Katalysatoren versucht [1-4].

Erzielt man mit Hilfe des  $V_2O_5$  Katalysators im Falle des o-Xylole gute Ergebnisse, so beweist sich bei der Oxydation des p-Xylole der selbe Katalysator als wenig selektiv. Die erhaltenen Oxydationsprodukte sind ein Gemenge, bestehend aus: Terephthalsäure, p-Toluylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, p-Toluylaldehyd, Chinolin und andere.

In neueren Arbeiten [4-7] werden bei der Oxydation des p-Xylole auf  $V_2O_5$  Ausbeuten von 25-26% Maleinsäureanhydrid verzeichnet.

In vorliegender Arbeit wird die Untersuchung der Oxydation des p-Xylole in Dampfphase auf  $V_2O_5$ -Katalysatoren mit geteilt, in welcher die Autoren bestrebt sind optimale Bedingungen zu finden, unter welchen die Ausbeute der Reaktion in Terephthalsäure oder anderen Reaktionsprodukt wächst.

**Experimenteller Teil.** Die von verwendete Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Sie wurde bereits von anderen Autoren [1-3] verwendet, die von uns vorgenommenen Verbesserungen erlauben jedoch eine einfache Bestimmung des Verhältnisses Luft/p-Xylole und eine bessere Homogenisierung der Reaktionsteilnehmer. Die primäre Luft strömt durch einen Druckstabilisator, ein Rheometer und einen mit  $CaCl_2$  gefüllten Trockenturm. Abschliessend gelangt sie in das Gefäss welches das p-Xylole enthält und thermostatiert ist, und dringt unter Blasenbildung durch die Flüssigkeit wobei p-Xyloldämpfe mitgeführt werden. Die p-Xyloldämpfe enthaltende Luft gelangt durch ein Homogenisierungsgefäss in den Reaktor. Dieser befindet sich in einem Bad geschmolzener Salze, welches in einem Ofen mit automatischer Steuerung eingebaut ist.

Die Reaktionsprodukte werden in einem Kondensator, und jene, die nicht kondensieren, in zwei eisgekühlten und weiteren zwei mit Wasser gefüllten Gefässen gesammelt. Die übriggeliebene Gase werden durch einen Gasmengenmesser in die Atmosphäre entfernt.

In allen Versuchen wurde p-Xylole der Erdölraffinerie Brazi und  $V_2O_5$  auf Siliciumcarbid verwendet.

Die Reaktionsprodukte können in vier Klassen eingeteilt werden:

- a) In Wasser bei  $+4^\circ C$  unlösliche Stoffe wie: Terephthalsäure, Terephthalaldehyd und p-Toluylsäure.
- b) In Wasser bei  $+4^\circ C$  lösliche Substanzen wie: Maleinsäure, p-Toluylaldehyd und Chinon.
- c) Nichtreagiertes p-Xylole.
- d) Produkte der totalen Oxydation ( $CO_2$ ).



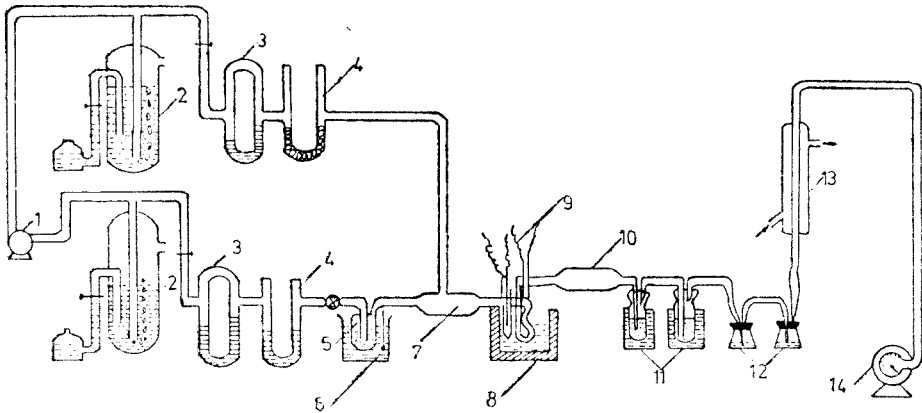
In allen Bestimmungen wurden Terephthalsäure und p-Toluylsäure zusammen in Form von Terephthalsäure ausgedrückt, während das p-Toluylaldehyd und Chinon in Form von p-Toluylaldehyd ausgedrückt werden.

Nach jedem Versuch werden die Produkte mit möglichst wenig heissem Wasser aus dem Kondensator und den beiden eisgekühlten Gefässen gewaschen. Das Gemenge wird 12–14 Stunden bei +4°C stehen gelassen und anschliessend filtriert. Der Rückstand wird mit wenig Wasser zu einer Suspension vermischt und anschliessend mit einer n/10 NaOH-Lösung titriert. Das Resultat wird in Form von Terephthalsäure ausgedrückt. Die titrierte Lösung wird mit einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt, wodurch das Terephthalaldehyd in Form eines Hydrazons ausfällt. Nach 24 Stunden wird das Hydrazon abfiltriert, getrocknet, abgewogen und die Terephthalaldehydmenge bestimmt. Das Filtrat wird mit der Lösung aus den beiden mit Wasser gefüllten Gefässen vereinigt und mit einer n/10 NaOH-Lösung titriert, wo bei die Maleinsäuremenge, in Form von Maleinsäureanhydrid ausgedrückt, bestimmt wird. Die titrierte Flüssigkeit wird, mit einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung behandelt, wobei das Hydrazon des p-Toluylaldehyds und das Chinon erhalten werden. Beide werden als p-Toluylaldehyd ausgedrückt.

Die wichtigsten experimentellen Daten werden in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Lf. nr.	Volumengeschwindigkeit ml h. ml.	Kontaktzeit s.	Massenverhältnis Luft/Xyl.	Temperatur, °C		Ausbeuten, %			
				Bad	Katalysator schicht	Terephthal säuren, $\tau_1$	Terephthal aldehyd, $\tau_2$	Malein- säure- anhydrid, $\tau_3$	p-Toluyl- aldehyd, $\tau_4$
1	7266	0,705	119,0	340	340	—	—	0,82	—
2	5100	0,496	61,5	380	410	0,79	0,07	4,32	3,98
3	5550	0,547	122,0	380	400	0,85	0,28	6,00	5,84
4	8933	0,398	239,0	380	410	1,75	1,00	13,50	13,00
5	10900	0,033	379,0	380	400	2,96	0,90	9,00	9,00
6	19290	0,019	307,0	380	400	2,53	1,20	15,00	8,10
7	4466	0,806	51,0	400	470	0,57	0,53	15,04	3,90
8	4656	0,761	88,0	400	440	0,51	0,83	29,75	7,20
9	2266	0,439	130,0	400	430	0,64	0,80	21,70	13,90
10	6946	0,519	142,0	400	440	0,77	0,10	16,60	23,60
11	8800	0,410	153,0	400	430	1,42	0,88	16,30	5,80
12	8100	0,441	246,0	400	430	0,65	0,39	16,60	34,81
13	4200	0,820	95,0	410	450	0,39	0,45	23,70	4,88
14	8400	0,430	224,0	400	460	—	—	40,80	9,50
15	6433	0,558	79,1	450	510	—	0,14	31,10	10,10
16	7133	0,504	187,0	460	490	0,52	0,13	29,80	18,81
17	7376	0,486	345,0	460	480	—	—	22,91	20,00
18	4660	0,775	79,5	470	510	0,14	0,24	33,70	24,70
19	7266	0,494	117,6	470	520	—	0,23	26,20	18,40
20	7186	0,503	382,0	470	490	—	—	24,11	26,20
21	7566	0,480	250,0	480	500	—	—	24,00	24,40

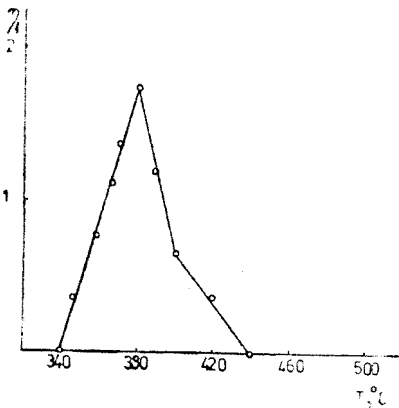


A b b. 1. Schema der experimentellen Anlage. 1 — Kompressionspumpe, 2 — Druckstabilisator, 3 — Rheometer, 4 — Trockenturm, 5 — Gefäß für p-Xylol, 6 — Wasserbad, 7 — Homogenisierungsgefäß, 8 — Reaktor, 9 — Thermoelement, 10 — Kondensator, 11 — Eiskühler, 12 — Gefäß mit Wasser, 13 — Kühler, 14 — Gasmengenmesser.

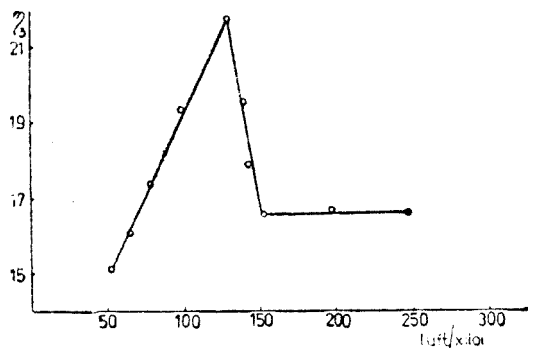
**Auswertung der Ergebnisse.** Die Daten aus Tabelle 1 zeigen, dass die Oxydationsreaktion des p-Xylois auf einem  $V_2O_5$  Katalysator auf Siliciumcarbid nicht unter  $340^\circ\text{C}$  stattfindet.

Bei  $380^\circ\text{C}$  finden die Oxydationsreaktionen statt, jedoch mit geringen Ausbeuten. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, hat der Umwandlungsgrad in Terephthalsäure, in diesem Temperaturbereich den grössten Wert.

In Abb. 3 und 4 wird die Änderung der erzielten Ausbeuten an Maleinsäureanhydrid als Funktion des Verhältnisses Luft/p-Xylol dargestellt, und zwar in



A b b. 2. Änderung der Terephthalsäureausbeute mit der Temperatur der Katalysatorschicht, bei einem Luft/p-Xylol-Verhältnis von 224–250 und Kontaktzeiten von 0,40–0,48 s.



A b b. 3. Änderung der Maleinsäureanhydridausbeute mit dem Luft/p-Xylol-Verhältnis bei Temperaturen der Katalysatorschicht von  $410$ – $440^\circ\text{C}$  und Kontaktzeiten von 0,44–0,52 s.

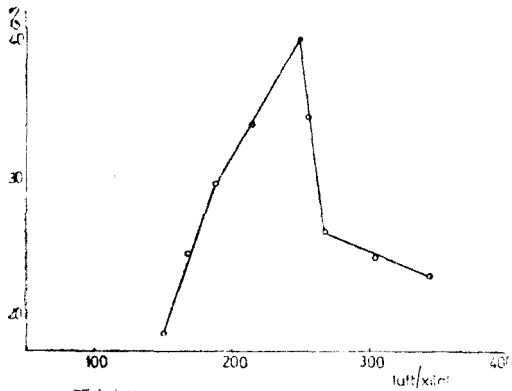


Abb. 4. Änderung der Maleinsäureanhydridausbeute mit dem Luft/p-Xylol-Verhältnis bei Temperaturen der Katalysatorschicht zwischen 450—490°C und Kontaktzeiten von 0,4—0,5 s.

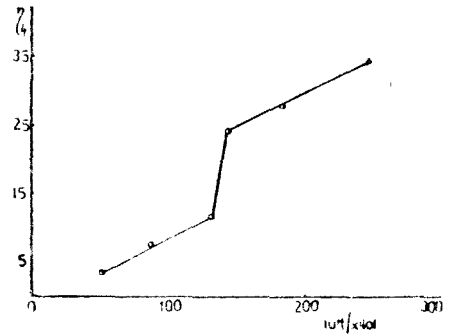


Abb. 5. Änderung der p-Toluyaldehydausbeute mit dem Luft/p-Xylol-Verhältnis bei einer Badtemperatur von 400°C.

Abb. 3 für Temperaturen der Katalysatorschicht zwischen 410—440°C bzw. in Abb. 4 zwischen 450—490°C. Man kann feststellen, dass bei 400°C die Umwandlungen nur in geringem Masse (etwa 15%) Maleinsäureanhydrid ergeben, während im Falle des p-Toluyaldehyds bei dieser Temperatur Ausbeuten bis 13% erzielt werden können, wie aus Abb. 5 und 6 ersichtlich ist.

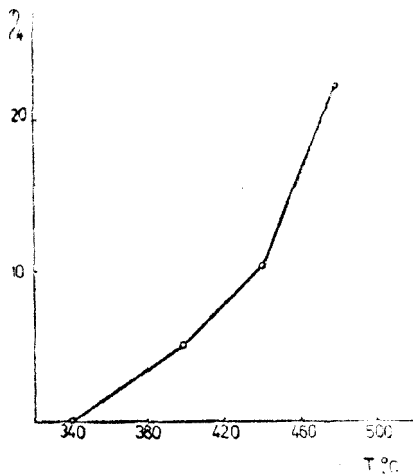


Abb. 6. Änderung der p-Toluyaldehydausbeute mit der Temperatur der Katalysatorschicht bei einem Luft/p-Xylol-Verhältnis von 51—58.

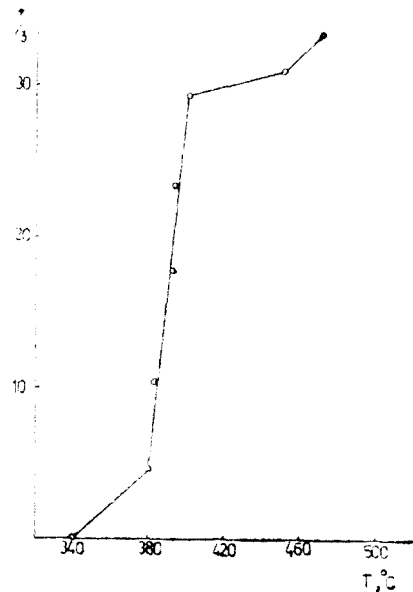


Abb. 7. Änderung der Maleinsäureanhydridausbeute mit der Temperatur bei einem Luft/p-Xylol-Verhältnis von 62—88 und Kontaktzeiten 0,4—0,55 s.

Zwischen 400 und 480 °C verschwindet die Terephthalsäure und das Terephthalaldehyd aus dem Reaktionsgemenge, dagegen werden maximale Ausbeuten an Maleinsäureanhydrid (Abb.7) und p-Toluylaldehyd erzielt.

In Folge unserer Untersuchung gelangten wir zum Schluss, dass der von uns verwendete  $V_2O_5$ -Katalysator zur Herstellung von Terephthalsäure, wegen seiner zu grossen Aktivität, ungeeignet ist.

Ausserdem wurde festgestellt dass die Oxydation des p-Xylols zu Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen zwischen 440–480° und einem Luft/p-Xylol-Verhältnis von 230 am bestem verläuft, wobei Ausbeuten von 40,8% erzielt werden können. Gegenüber den in der Fachliteratur vorhandenen Werten, wo die Oxydation des p-Xylols auf  $V_2O_5$ -Katalysatoren mit Ausbeuten von 26–32% Maleinsäureanhydrid beschrieben wird, erlaubt unser Katalysator die Erzielung von Ausbeuten von über 40% Maleinsäureanhydrid.

(Eingegangen am 7. März 1979)

#### L I T E R A T U R

1. S. K. Bhattacharyya, I. B. Gulati, Ind. Eng. Chem., **50**, 1719 (1958).
2. S. K. Bhattacharyya, R. Krishnamurthy, J. Appl. Chem., **18** (12), 547 (1963).
3. S. K. Bhattacharyya, N. Venkataraman, J. Appl. Chem., **8**, 728(1958).
4. G. Pop, Studii și Cercetări, Ști. Chim., Timișoara, tom. VI., nr. 3–4, 135 (1959).
5. G. Pop, Studii și Cercetări, Ști. Chim., Timișoara, tom. VII, nr. 3–4, 313 (1960).
6. G. Pop, Studii și Cercetări, Ști. Chim., Timișoara, tom. VIII, nr. 1–2, 137 (1961).
7. P. W. Sherwood, Chimie et Industrie, **81**, 884 (1959).

#### STUDII ASUPRA OXIDĂRII p-XILENULUI PE $V_2O_5$

(R e z u m a t)

În prezenta lucrare se face un studiu asupra oxidării p-xilenului în fază de vapori, utilizându-se un catalizator de  $V_2O_5$  pe un suport de carbură de siliciu. Sunt urmărite în special condițiile optime în care randamentul în acid tereftalic crește. Sunt urmărite conversiile realizate și pentru alți produși de oxidare ca: aldehida tereftalică, anhidrida maleică și aldehidă p-toluică.

## CARACTERISTICELE DE SUPRAFAȚĂ ALE SILICAGELULUI-R CROMATOGRAFIC TRATAT TERMIC ȘI CHIMIC

L. LITERAT, S. GOCAN și ELENA URSU

Structura silicagelului cromatografic poate fi hotărâtă atât în timpul procesului de obținere cât și după aceea. Silicagelul cu structură macroporoasă controlată a fost obținut printr-o reacție de policondensare hidrolitică a polietoxisiloxanului [1,2]. Alte procedee speciale au fost dezvoltate în vederea preparării unor particule sferice cu o structură poroasă dată [3,4].

Modificarea structurii silicagelului poate fi realizată și după obținerea acestuia prin tratament termic [5,6], dar mai cu seamă hidrotermal [7], când se obține o structură macroporoasă. Un astfel de tratament (la 250°, 50 atmosfere, timp de 15–20 ore), aplicat unui silicagel cu mărimea porilor de cca 100Å, a permis obținerea unui silicagel cu pori foarte omogeni cu diametrul de 900 Å [8]. Un tratament hidrotermal la temperaturi mai ridicate (350°) conduce la cristalizarea parțială a silicagelului cu formare de cuarț [9].

**Partea experimentală. Prepararea probelor.** S-au luat șase probe de silicagel-RH acid (de proveniență indigenă), pH = 5,5, suspensie 10% silicagel în apă distilată. Primele trei probe au fost neutralizate prin titrarea cu NaOH a suspensiei de 10% silicagel-RH până la un pH neutru pH = 7,18, în prezența unui electrod de sticlă ca indicator. S-a evaporat suspensia de silicagel sub agitare continuă. Pe urmă probele au fost supuse timp de 4 ore unui tratament termic după cum urmează: SCN120 la 120°; SCN300 la 300° și SCN500 la 500°. Celelalte probe au fost tratate chimic cu NaOH ca mai sus după cum urmează: SCN, pH = 7,18; SCB, pH = 9,20 și SCA netratat, pH = 5,5. După uscarea probele au fost activate termic la 120° timp de 4 ore.

*Caracteristicile texturale* (suprafața specifică, volumul, diametrul și distribuția de pori) au fost evaluate din măsurători de sorbție a azotului la temperaturi scăzute (–195°) utilizând o instalație tip Sorptomatice 1800 Carlo Erba [10].

Din izotermele de adsorbție-desorbție s-au calculat suprafața specifică (metoda B.E.T.) [11], volumul și distribuția porilor în funcție de rază [1]. Calculul a fost condus programat [13].

**Discuția rezultatelor experimentale.** Izotermele de adsorbție ale celor trei sorturi de silicagel manifestă particularități distincte (fig. 1).

Silicagelul acid (SCA) adsorbe după o izotermă Langmuir în timp ce eşantionul bazic (SCB) urmează o izotermă de tip IV după clasificarea BDDT [14]. Silicagelul neutru (SCN) ocupă o poziție intermediară, izotermă tip II [11]. Pentru toate cazurile umplerea porilor se încheie la presiuni relative de echilibru  $0,6 < x < 0,8$ , după care se manifestă o pronunțată condensare capilară în spațiile intergranulare [15].

În privința palierului de formare a stratului monomolecular de adsorbție și de aici valorile suprafeței specifice, deosebirile sînt de asemeni importante existînd și corelații evidente de evoluție. Trecerea de la silicagelul acid la bazic determină o pronunțată restrîngere de suprafață specifică (tabelul I).

Întrucît tratamentul termic al eşantioanelor a fost identic, modificarea de suprafață revine în totalitate schimbului de pH și anume rezultă pentru fiecare unitate de pH în plus o micșorare în medie cu 100 m<sup>2</sup>/g a suprafeței specifice.

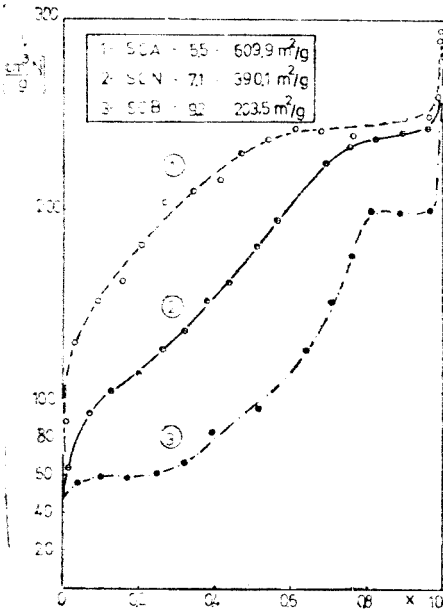


Fig. 1.

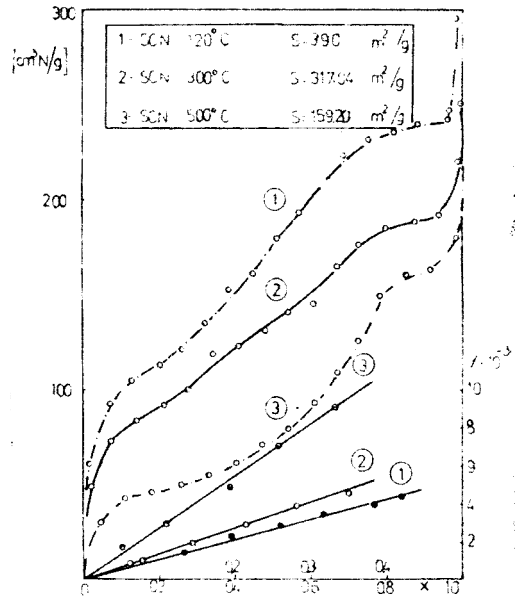


Fig. 2.

Influența tratamentului termic asupra texturii este ilustrată de izotermele din figura 2 pentru silicagelul neutru (SCN). Păstrând în general aceeași alură de izoterme tip IV, înregistrările arată că pe măsura ridicării temperaturii de calcinare înălțimea palierului de adsorbție monomoleculară scade și, corespunzător, scade și suprafața specifică (tabelul 2).

Tabel 1

Caracteristici de textură ale silicagelurilor—R

Eșantion	Suprafață specifică $S$ [m <sup>2</sup> /g]	Volum total de pori $V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	Volum de strat monomolecular $V_m$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\frac{V_m}{V_p}$	Diamentru mediu al porilor $\bar{d}_v$ [Å]
SCA	600	0,387	0,213	0,550	25,59
SCN	400	0,372	0,140	0,376	38,14
SCB	200	0,300	0,072	0,216	61,91

Tabel 2

Influența tratamentului termic asupra caracteristicilor de suprafață ale silicagelului—R

Eșantion	Temperatura de tratament [°C]	Suprafața specifică $S$ [m <sup>2</sup> /g]	Volumul total de pori $V_p$ [cm <sup>3</sup> /g]	Volum strat monomolecular $V_m$ [cm <sup>3</sup> /g]	$\frac{V_m}{V_p}$	Diamentru mediu al porilor $\bar{d}_v$ [Å]
SCN	120	400,5	0,372	0,139	0,374	38,15
SCN	300	317,0	0,295	0,113	0,383	37,24
SCN	500	157,2	0,238	0,057	0,239	60,55

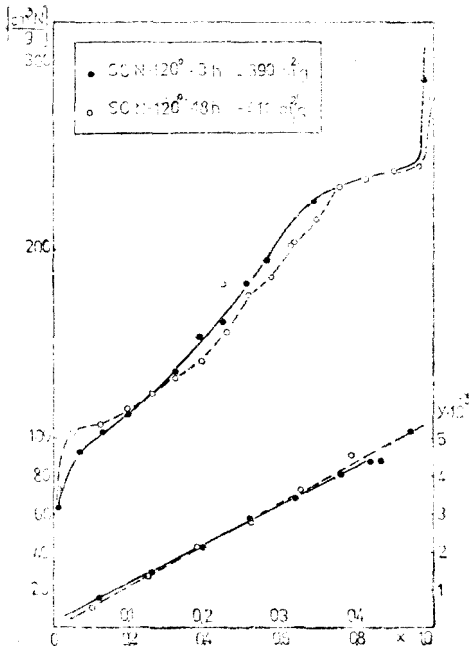


Fig. 3.

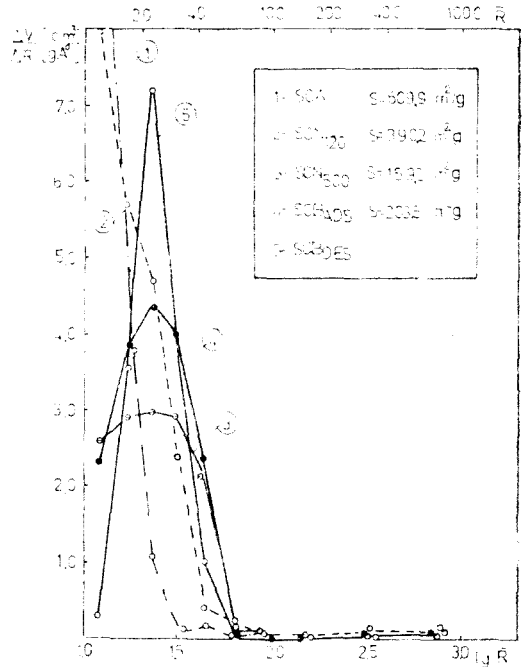


Fig. 4.

Inițializarea BET (coordonate  $y-x$ , fig. 2) dezvăluie prin originea comună, nulă, a izotermelor, existența unor solide înalt porose, iar panta diferită a acestora le fixează mărimea și extinderea, ca urmare a tratamentului termic. Astfel, valoarea suprafeței specifice scade la  $317 \text{ m}^2/\text{g}$  în urma calcinării la  $300^\circ$  și la  $157 \text{ m}^2/\text{g}$  după un tratament identic la  $500^\circ$ . Modificarea suprafeței este mai puțin importantă la  $300^\circ$ , dar esențială la  $500^\circ$ . Evoluția poate fi atribuită unor modificări structurale care implică grupările OH de suprafață în cazul temperaturilor nu prea mari și unor modificări de textură prin sinterizare și lărgirea porilor, la temperaturi ridicate [16]. Că îndepărtarea de apă prin dehidroxilare superficială are loc în mică măsură la temperaturi joase o dovedesc izotermele, practic suprapuse, ale azotului pe eșantioane calcinate în vid ( $10^{-3}$ tori) timp foarte diferit (3 respectiv 18 ore) la  $120^\circ$ . Înregistrarea dezvăluie (fig. 3), în limita preciziei experimentale, valori practic identice pentru suprafața specifică ( $390$  respectiv  $441 \text{ m}^2/\text{g}$ ), diferența ilustrând evacuarea mai avansată a microporilor mai de grabă decât modificarea structurii hidroxilice de suprafață [16].

Evaluarea modificărilor texturale am încercat să o surprindem prin calculul distribuției porilor funcție de rază, prin măsurarea volumului de lichid condensat în pori ( $V_p$ ) și a celui necesar realizării stratului monomolecular ( $V_m$ ). Rezultatele calculelor sînt ilustrate grafic în fig. 4 și tabelele 1 și 2.

Curbele diferențiale  $\Delta V/\Delta R = f(R)$  arată o deplasare a razei medii de la în jur de  $10 \text{ \AA}$  spre  $30 \text{ \AA}$  în ordinea SCA, SCN, SCB, iar pentru același sort SCN o lărgire a porilor corelată cu temperatura de calcinare. Curbele 2 și 3 pentru SCN

subliniază pe lângă creșterea razei porilor și o lărgire a spectrului de distribuție. În sfârșit, pentru un control suplimentar, curbele 4 și 5 redau distribuția, se vede concordantă; dedusă prin calcule efectuate asupra ramurii de adsorbție, respectiv desorbție a izotermei.

În tabele este dat, pentru o corelare suplimentară a datelor, diametrul mediu al porilor, calculat după [17]:

$$\bar{d}_v = 4 V_p/S \quad (1)$$

în care:  $\bar{d}_v$  este diametrul mediu caracteristic, Å,  $V_p$  — volumul total al porilor (la  $x = 0,9$ ),  $\text{cm}^3/\text{g}$  și  $S$  — suprafața specifică,  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Datele confirmă corelația menționată,  $\bar{d}_v$  evoluind de la 25,59 Å (SCA) la 38,14 Å (SCN) și 61,91 Å (SCB) iar funcție de tratamentul termic pentru SCN de la 37–38 Å la 60,55 Å pentru 500°.

Tabelul 2 mai subliniază că sub 300° modificările texturale nu implică o lărgire însemnată a porilor eșantioanelor, valorile pentru  $\bar{d}_v$  fiind practic aceleași.

Pe de altă parte, un calcul al volumului stratului monomolecular comparat cu volumul total al porilor permite evaluarea aportului suprafeței (pelicula monomoleculară) la volum (tabelul 1). Rapoartele arată o participare de 55% (preponderent volumul stratului monomolecular în porii foarte fini) în SCA, 37,6% în SCN și abia 21,6% în SCB. Valorile sînt ilustrate și în cazul SCN (tabelul 2) pentru modificările de textură induse de regimul termic.

**Concluzii.** Silicagelul cromatografic își modifică textura și structura prin tratament hidrotermal controlabil. Alcalinizarea conduce la o creștere a dimensiunii porilor, probabil ca urmare a dizolvării prin spălare a silicatulului format superficial prin schimb ionic cu grupările OH. Calcinarea de asemenea conduce la o creștere a diametrului mediu al porilor.

Tipurile de silicagel-R cercetate sînt comparabile prin valorile caracteristicilor texturale cu sorturi de import din categoria: Sferosil, NOA<sub>600, 400, 200</sub>, Lichrosorb etc. [18].

(Intrat în redacție la 17 martie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. K. Unger, J. Schick-Kalb, K. F. Krebs, J. Colloid Polymer Sci., **253**, 658 (1975).
2. K. Unger, B. Scharf, J. Colloid Interface Sci., **55**, 377 (1976).
3. K. Le Page, A. De Vries, Patent francez, 1.473.239 (31.1.66); Chem. Abstr., **67**, 66123 g.
4. J. J. Kirkland, Patent U.S.A., 242.038 (7.4.71).
5. M. Le Page, A. De Vries, Patent francez, 1.475.929 (24.2.66); Chem. Abstr., **67**, 91236d.
6. K. F. Krebs, H. Heinz, Patent vest german, 2.042.910 (2.3.71); Chem. Abstr., **77**, 22374s.
7. A. V. Kiselev, V. M. Lukyanovich, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian, A. J. Sarakhov, Kolloid. Zh., **31**, 388 (1969).
8. A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian, Kolloid. Zh., **31**, 525 (1969).
9. A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, A. J. Sarakhov, E. B. Oganessian, Kolloid. Zh., **30**, 842 (1968).
10. L. Literat, I. Gros, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **22** (1), 3 (1977).
11. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967, p. 83.



12. E. P. Barrett, L. G. Joiner, P. H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
13. L. Literat, O. Negru, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **23** (1), 61 (1978).
14. J. H. De Boer, *The Structure and properties of Porous Materials*, Butterworth, London, 1958, p. 172.
15. G. Galaţchi, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **22**, 610 (1971).
16. K. Unger, N. Becker, P. Roumeliotis, *J. Chromatog.*, **125**, 115 (1976).
17. Z. El Rassi, C. Gonnet, J. L. Rocca, *J. Chromatog.*, **125**, 179 (1976).
18. R. P. W. Scott, P. Kucera, *J. Chromatog.*, **125**, 251 (1976).

SURFACE CHARACTERISTICS OF THERMALLY AND CHEMICALLY TREATED  
CHROMATOGRAPHIC SILICAGEL R

(S u m m a r y)

Chemical treating of silicagel R with NaOH determines a decrease of the specific surface area from 600 to 200 m<sup>2</sup>/g, and an increase of the pore size from 25 to 62 Å, respectively. A similar effect has been obtained by heating at temperatures between 120 and 500°C.

## INDIRECT POLAROGRAPHIC STUDY OF ACID-BASE EQUILIBRIA OF SOME BENZOIC ACID DERIVATIVES (II)

The use of an electrode with forced detachment of the mercury drop

É. GYÁRFÁS\*, B. TÖKÉS\* and L. KÉKEDY

Our earlier investigations concerning the acid-base equilibria of some benzoic acid derivatives with direct [1] and indirect polarography [2], respectively, showed the applicability of this method to the study of the kinetics of dissociation and recombination reactions of polarographic inactive organic acids. This paper deals with a new variant of the method used earlier [2], based on the application of a dropping electrode with forced detachment of the mercury drop [3]. This electrode offers a larger drop-time scale (0.4–7 s) for the same mercury flow rate, enabling thus the observation of larger current variations. In this case Rüetschi's kinetic current equation [4] has the following form:

$$i/t_1^{2/3} = \text{const.} - 0.87 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}} \sqrt{\frac{K_a k_d}{[A^-]}} i/t_1^{1/6} \quad (1)$$

The dissociation rate constant can be calculated from the slope of the  $i/t_1^{2/3}$  vs.  $i/t_1^{1/6}$  line:

$$k_d = \frac{\text{tg}^2 \alpha [A^-]}{0.87^2 K_a D_{H^+}/D_{HA}} \quad (2)$$

The recombination rate constant is given by the equation:

$$k_r = \frac{k_d}{K_a} \quad (3)$$

$K_a$  being the acidity constant of the organic acid investigated.

The same  $R-C_6H_4-COOH$  acids were investigated as in our previous work [2] in the same conditions:  $2 \times 10^{-3}$  M acid concentration in 1.9 M LiCl in 85% aqueous ethanol in the presence of either azobenzene ( $2.5 \times 10^{-3}$  M), or p-nitraniline ( $2.0 \times 10^{-3}$  M) (mediators), and of  $R-C_6H_4-COONa$  ( $2.3 \times 10^{-2}$  M), respectively. The kinetic waves of the mediators, determined both by the rate of the dissociation of the weak acid present, and diffusion (first wave) have been recorded (Fig. 1). The equations of the regression lines  $i/t_1^{2/3}$  vs.  $i/t_1^{1/6}$  obtained from experimental data are given in Tables 1 and 2 respectively.  $k_d$  and  $k_r$  values were calculated using equations (2) and (3), respectively, the  $D_{H^+}$ ,  $D_{HA}$ , and  $K_a$  values used being determined earlier [2] (Table 3).

\* Laboratory of Physical Chemistry, Medical and Pharmaceutical Institute, Tirgu Mureş.

The data obtained with the present method confirm those obtained with the simple drop-time method [2], namely:

1. The acidity constants of the acids vary parallel with the respective dissociation rate constants:

$$\lg K_a = (1.034 \pm 0.096) \lg k_{d(A)} - r = 0.971$$

$$- (9.31 \pm 0.33)$$

$$S_0 = \pm 0.074$$

$$\lg K_a = (0.926 \pm 0.060) \lg k_{d(N)} - r = 0.985$$

$$- (8.95 \pm 0.24)$$

$$S_0 = \pm 0.053$$

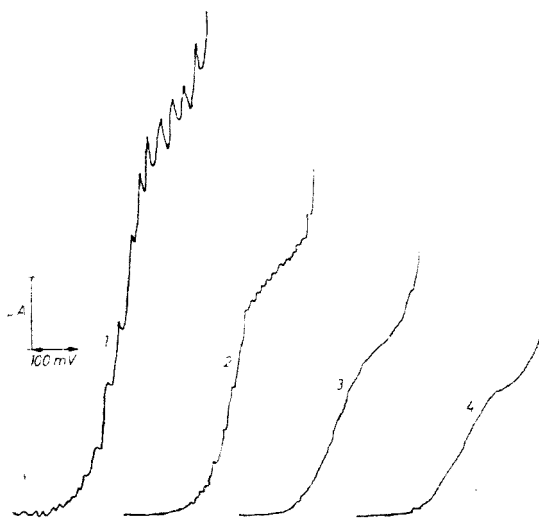


Fig. 1. The kinetic reduction wave of p-nitraniline as a function of drop time in the presence of benzoic acid. Experimental conditions in the text.

Drop times: 1 - 7.1 s; 2 - 2.1 s; 3 - 0.82 s; 4 - 0.40 s.

Table 1

Equations of the  $i/t_1^{2/3}$  vs.  $i/t_1^{1/6}$  regression lines for different benzoic acid derivatives. Mediator: azobenzene

$R-C_6H_3-COOH$ R	Equation (1)
H	$i/t_1^{2/3} = -(0.740 \pm 0.060)i/t_1^{1/6} + (1.611 \pm 0.065)$ $r = -0.993$ $S_0 = \pm 0.034$
2-Cl	$i/t_1^{2/3} = -(1.33 \pm 0.13)i/t_1^{1/6} + (2.12 \pm 0.13)$ $r = -0.990$ $S_0 = \pm 0.054$
4-Cl	$i/t_1^{2/3} = -(1.659 \pm 0.028)i/t_1^{1/6} + (3.39 \pm 0.12)$ $r = -0.9997$ $S_0 = \pm 0.013$
4-Br	$i/t_1^{2/3} = -(1.479 \pm 0.045)i/t_1^{1/6} + (2.620 \pm 0.052)$ $r = -0.9991$ $S_0 = \pm 0.019$
2-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(1.09 \pm 0.17)i/t_1^{1/6} + (1.77 \pm 0.16)$ $r = -0.977$ $S_0 = \pm 0.070$
3-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.720 \pm 0.019)i/t_1^{1/6} + (1.348 \pm 0.018)$ $r = -0.9993$ $S_0 = \pm 0.0095$
4-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.418 \pm 0.024)i/t_1^{1/6} + (0.779 \pm 0.017)$ $r = -0.997$ $S_0 = \pm 0.011$
2-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.437 \pm 0.025)i/t_1^{1/6} + (1.034 \pm 0.025)$ $r = -0.997$ $S_0 = \pm 0.019$

(continued) Table 1

$R-C_6H_4-COOH$ R	Equation (1)
3-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.520 \pm 0.064)i/t_1^{1/6} + (1.160 \pm 0.064)$ $r = -0.985$ $S_0 = \pm 0.037$
4-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.339 \pm 0.019)i/t_1^{1/6} + (0.0976 \pm 0.018)$ $r = -0.997$ $S_0 = \pm 0.012$
3-OH	$i/t_1^{2/3} = -(1.000 \pm 0.073)i/t_1^{1/6} + (2.56 \pm 0.11)$ $r = -0.995$ $S_0 = \pm 0.048$
4-OH	$i/t_1^{2/3} = -(0.317 \pm 0.051)i/t_1^{1/6} + (0.747 \pm 0.039)$ $r = -0.982$ $S_0 = \pm 0.020$
4-OCH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.381 \pm 0.022)i/t_1^{1/6} + (1.058 \pm 0.022)$ $r = -0.985$ $S_0 = \pm 0.014$

Table 2

Equations of the  $i/t_1^{2/3}$  vs.  $i/t_1^{1/6}$  regression lines for benzoic acid derivatives.  
Mediator: p-nitraniline

$R-C_6H_4-COOH$ R	Equation (1)
H	$i/t_1^{2/3} = -(0.815 \pm 0.033)i/t_1^{1/6} + (3.837 \pm 0.080)$ $r = -0.998$ $S_0 = \pm 0.040$
2-Cl	$i/t_1^{2/3} = -(1.372 \pm 0.096)i/t_1^{1/6} + (3.673 \pm 0.016)$ $r = -0.995$ $S_0 = \pm 0.063$
4-Cl	$i/t_1^{2/3} = -(1.78 \pm 0.22)i/t_1^{1/6} + (6.78 \pm 0.85)$ $r = -0.985$ $S_0 = \pm 0.20$
4-Br	$i/t_1^{2/3} = -(1.677 \pm 0.056)i/t_1^{1/6} + (4.059 \pm 0.091)$ $r = -0.9989$ $S_0 = \pm 0.032$
2-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(1.016 \pm 0.099)i/t_1^{1/6} + (2.63 \pm 0.15)$ $r = -0.990$ $S_0 = \pm 0.068$
3-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.589 \pm 0.061)i/t_1^{1/6} + (2.022 \pm 0.094)$ $r = -0.989$ $S_0 = \pm 0.057$
4-CH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.486 \pm 0.028)i/t_1^{1/6} + (1.325 \pm 0.030)$ $r = -0.997$ $S_0 = \pm 0.019$
2-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.448 \pm 0.044)i/t_1^{1/6} + (1.609 \pm 0.092)$ $r = -0.991$ $S_0 = \pm 0.0048$
3-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.510 \pm 0.041)i/t_1^{1/6} + (1.637 \pm 0.054)$ $r = -0.993$ $S_0 = \pm 0.033$
4-NH <sub>2</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.248 \pm 0.054)i/t_1^{1/6} + (1.609 \pm 0.092)$ $r = -0.955$ $S_0 = \pm 0.078$
3-OH	$i/t_1^{2/3} = -(1.019 \pm 0.085)i/t_1^{1/6} + (3.79 \pm 0.18)$ $r = -0.993$ $S_0 = \pm 0.082$
4-OH	$i/t_1^{2/3} = -(0.2302 \pm 0.0063)i/t_1^{1/6} + (1.338 \pm 0.010)$ $r = -0.9992$ $S_0 = \pm 0.0070$
4-OCH <sub>3</sub>	$i/t_1^{2/3} = -(0.3591 \pm 0.0054)i/t_1^{1/6} + (2.197 \pm 0.011)$ $r = -0.9997$ $S_0 = \pm 0.0080$

Table 3

Dissociation rate constants ( $k_d$ ) and recombination rate constants ( $k_r$ ) of different benzoic acid derivatives in the presence of azobenzene (A) or p-nitraniline (N) as mediators

$R-C_6H_4COOH$ R	$D_{HA} 10^6$ $cm^2 s^{-1}$	$K_a 10^6$ M	$k_{d(A)} 10^{-3}$ $s^{-1}$	$k_{r(A)} 10^{-9}$ $M^{-1} s^{-1}$	$k_{d(N)} 10^{-3}$ $s^{-1}$	$k_{r(N)} 10^{-9}$ $M^{-1} s^{-1}$
H	1.888	2.12	3.00	1.42	3.64	1.72
2-Cl	1.854	19.16	1.05	0.055	1.12	0.058
4-Cl	1.853	4.45	7.05	1.58	8.16	1.83
4-Br	1.830	4.28	5.76	1.34	7.40	1.73
2-CH <sub>3</sub>	1.696	1.92	6.41	3.33	5.61	2.92
3-CH <sub>3</sub>	1.714	1.76	3.11	1.76	2.08	1.18
4-CH <sub>3</sub>	1.714	1.27	1.45	1.14	1.96	1.54
2-NH <sub>2</sub>	1.919	6.22	3.70	6.06	3.89	6.37
3-NH <sub>2</sub>	1.924	1.37	2.34	1.70	2.25	1.64
4-NH <sub>2</sub>	1.924	0.28	1.66	5.18	2.27	7.28
3-OH	1.903	2.79	4.20	1.51	4.36	1.56
4-OH	1.890	0.61	1.07	1.76	0.99	1.62
4-OCH <sub>3</sub>	1.805	0.93	1.74	1.88	1.55	1.67

Indices (A) and (N) refer to the mediators used; azobenzene and p-nitraniline, respectively. At the same time the recombination rate constants have practically the same values for all derivatives, regardless the method of investigation used. This emphasizes newly that the meta and para substituted benzoic acid derivatives manifest a normal behaviour [2].

2. Deviations from the  $K_a - k_d$  parallelism appear owing to the orto-effect of some substituents (o-Cl, o-NH<sub>2</sub>), as well as in the case of p-NH<sub>2</sub> benzoic acid.

3. The linear relationship between  $K_a$ ,  $k_d$  or  $k_r$  and the substitution coefficient  $\sigma$  reflects the correlation between the rate constants and constitution (Fig. 2):

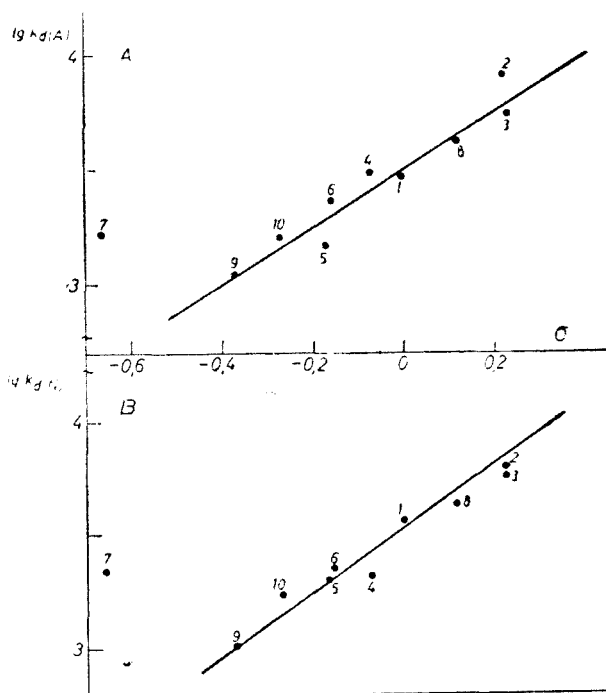


Fig. 2.  $k_d - \sigma$  relationship for different  $R-C_6H_4-COOH$  derivatives in the presence of different mediators. Mediators used: A - azobenzene; B - p-nitraniline  
R: 1 - H; 2 - 4Cl; 3 - 4Br; 4 - 3CH<sub>3</sub>; 5 - 4CH<sub>3</sub>; 6 - 3NH<sub>2</sub>; 7 - 4NH<sub>2</sub>; 8 - 3OH; 9 - 4OH; 10 - 4OCH<sub>3</sub>

$$\lg K_a = (1.329 \pm 0.035) \sigma - (5.677 \pm 0.010)$$

$$r = 0.998 \quad S_0 = \pm 0.026$$

$$\lg k_{d(A)} = (1.26 \pm 0.06) \sigma - (3.509 \pm 0.015)$$

$$r = 0.989 \quad S_0 = \pm 0.043$$

$$\lg k_{d(S)} = (1.42 \pm 0.10) \sigma - (3.530 \pm 0.021)$$

$$r = 0.983 \quad S_0 = \pm 0.060$$

From the slope of these regression lines the corresponding reaction constants are :

$$\rho_{K_a} = 1.33; \rho_{k_{d(A)}} = 1.26; \rho_{k_{d(S)}} = 1.42,$$

which, considering the error limits, practically coincide.

4. Validity of Hammett's equation indicates the predominant effect of the dissociation of the weak acid on the depolarization of the electrode.

(Received April 10, 1979)

#### REFERENCES

1. B. Tökés, É. Gyárfás, L. Kékedy, Z. phys. Chemie, Leipzig, **260**, 1 (1979).
2. É. Gyárfás, B. Tökés, L. Kékedy, Acta Chimica, **102**, 143 (1979)
3. E. M. Skobets, N. S. Kavetski, Zav. Lab., **15**, 1299 (1949).
4. P. Rüetschi, Z. Phys. Chem., Neue Folge, **5**, 323 (1955).

#### STUDIUL POLAROGRAFIC INDIRECT AL ECHILIBRELOR ACIDO-BAZICE ÎN SERIA UNOR DERIVAȚI AI ACIDULUI BENZOIC (II)

*Utilizarea electrodului cu ruperea forțată a picăturii de mercur*

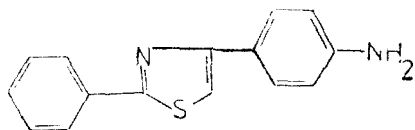
(Rezumat)

S-au determinat constantele de disociere și de recombinare pentru acidul benzoic și 12 derivați prin metoda polarografică indirectă a lui Rüetschi, utilizând drept mediatori azobenzen, respectiv p-nitroanilină și un electrod de mercur cu ruperea forțată a picăturii.

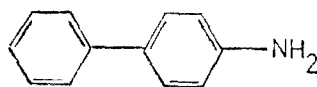
## SCHIFF'S BASES AND BENZYLAMINES FROM 2-PHENYL-4-(4'-AMINO-PHENYL)-THIAZOLE AND 4-AMINOBI-PHENYL. SOME UV DATA

VALER FĂRCĂȘAN and ADRIANA DONEA

In a previous paper [1] we justified our attempts to compare the behaviour of 2-phenyl-4-(4'-aminophenyl) thiazole (I) with that of 4-aminobiphenyl (II). With this aim in view, in the quoted work we prepared some Schiff's bases of amines I and II and analysed their IR spectra.

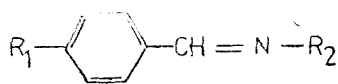
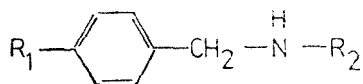
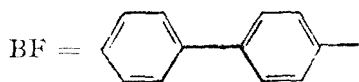
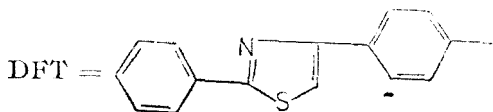


I



II

We now report the preparation of benzylamines III ... VIII listed in table 1, synthesized by reacting the azomethines IX, XI ... XIII, XV and XVI with sodium borohydride and of the new Schiff's base 2-phenyl-4-(4'-(p-methoxy-benzylidenoamino) phenyl]-thiazole (X).

III :  $R_1 = H$ ;  $R_2 = DFT$ IX :  $R_1 = H$ ;  $R_2 = DFT$ IV :  $R_1 = N(CH_3)_2$ ;  $R_2 = DFT$ X :  $R_1 = OCH_3$ ;  $R_2 = DFT$ V :  $R_1 = NO_2$ ;  $R_2 = DFT$ XI :  $R_1 = N(CH_3)_2$ ;  $R_2 = DFT$ VI :  $R_1 = H$ ;  $R_2 = BF$ XII :  $R_1 = NO_2$ ;  $R_2 = DFT$ VII :  $R_1 = N(CH_3)_2$ ;  $R_2 = BF$ XIII :  $R_1 = H$ ;  $R_2 = BF$ VIII :  $R_1 = NO_2$ ;  $R_2 = BF$ XIV :  $R_1 = OCH_3$ ;  $R_2 = BF$ XV :  $R_1 = N(CH_3)_2$ ;  $R_2 = BF$ XVI :  $R_1 = NO_2$ ;  $R_2 = BF$ 

We examined the UV spectra of compounds I ... XVI in dimethylformamide (DMFA) and for some cases also in 1,4-dioxane (see table 2).

Table 1

## Benzylamines obtained by the reduction of Schiff's bases

Benzylamine	Starting Schiff's base	Solvent used for recrystallisation	Melting point °C and colour	Formula (Molecular weight)	Analysis %	
					Calculated	Found
III	IX	Acetone	125.6, white	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S (342.45)	8.18	8.2
IV	XI	DMFA	169-70, cream coloured	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S (385.51)	10.90	11.1
V	XII	DMFA	203.4, orange	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (387.45)	10.45	10.4
VI*	XIII	Acetone	94-4.5, whitegrey			
VII	XV	Toluene	137-8, white	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (302.40)	9.26	9.2
VIII	XVI	DMFA	155-6, yellow	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (304.33)	9.20	9.1

\* Lit. [4] 94-94.50

Table 2

## UV spectra of compounds I... XVI

Compound	$\lambda$ max <sup>nm</sup> ( $\epsilon$ max <sup>l</sup> $\times 10^{-3}$ )		
	Band I	Band II	Solvent
AMINES			
2-Phenyl-4-(4'-aminophenyl)thiazole (I)	294.0 (36.5)	—	DMFA
	285.5 (35.0)	—	1,4-Dioxane
4-Aminobiphenyl (II)*	294.0 (21.6)	—	DMFA
	285.5 (21.5)	—	1,4-Dioxane
BENZYLAMINES			
2-Phenyl-4-(4'-benzylaminophenyl)thiazole (III)	298.5 (37.8)	—	DMFA
	296.0 (58.2)	—	1,4-Dioxane
2-Phenyl-4-/4'-(p-dimethylaminobenzylamino)-phenyl/thiazole (IV)	304.5 (42.0)	—	DMFA
	294.5 (26.7)	—	1,4-Dioxane
2-Phenyl-4-/4'-(p-nitrobenzylamino)phenyl/thiazole (V)	297.0 (45.5)	—	DMFA
	293.0 (43.5)	—	1,4-Dioxane
4-Benzylamino-biphenyl (VI)	299.0 (21.5)	—	DMFA
	294.0 (26.1)	—	1,4-Dioxane
4-(p-Dimethylaminobenzylamino)-biphenyl (VII)	305.5 (27.6)	—	DMFA
	291.0 (22.1)	—	1,4-Dioxane
4-(p-Nitrobenzylamino)-biphenyl (VIII)	297.0 (31.6)	—	DMFA
	287.0 (35.3)	—	1,4-Dioxane
SCHIFF'S BASES			
2-Phenyl-4-(4'-benzylidenaminophenyl)thiazole (IX)	336.0 (26.0)	276.0 (32.5)	DMFA
2-Phenyl-4-/4'-(p-methoxybenzylidenamino)phenyl/thiazole (X)	336.0 (40.5)	297.0 (37.0)	DMFA
2-Phenyl-4-/4'-(p-dimethylaminobenzylidenamino)-phenyl/thiazole (XI)	/~ 336.0**/	377.5 (38.5)	DMFA
2-Phenyl-4-/4'-(p-nitrobenzylidenamino)phenyl/thiazole (XII)	382.0 (14.6)	286.5 (24.0)	DMFA
4-Benzylidenamino-biphenyl (XIII)	335.0 (17.6)	277.5 (24.6)	DMFA
4-(p-Methoxybenzylidenamino)-biphenyl (XIV)	335.0 (46.0)	290.5 (46.0)	DMFA
4-(p-Dimethylaminobenzylidenamino)-biphenyl (XV)	/~ 335.0**/	372.0 (49.5)	DMFA
4-(p-Nitrobenzylidenamino)-biphenyl (XVI)	372.5 (17.0)	280.0 (24.0)	DMFA

\* Lit. (5) (registered in other conditions)

\*\* Inflexion



The spectra of amines I and II show a single band with the same  $\lambda_{max}$  but different  $\epsilon_{max}$ . The change of the solvent from 1,4-dioxane ( $\mu = 0,4$ ) to a more polar one, the DMFA ( $\mu = 3,8$ ) brings about an identical bathochromic shift. These data, as well as the value of the  $\epsilon_{max} > 10.000$ , point out that this band originates from  $\pi - \pi^*$  transitions.

If the spectra of the two amines (I and II) are recorded in the same solvent but in the presence of hydrochloric acid (see fig. 1) they become identical with the one of the parent compounds, 2,4-diphenylthiazole (XVII) and biphenyl (XVIII). Thus the importance of the  $n - \pi$  interaction between the aminogroup and benzene ring in the chromophore generating this band is obvious.

The comparative examination of the spectra I... VIII shows that the N-substitution with the benzylgroup shifts the absorption toward the long wavelength region in both solvents. In DMFA a more important shift is observed for the amines bearing as substituent the p-dimethylaminobenzyl group (IV and VII) while in 1,4-dioxane the shift is the most marked for the amines III and VI, substituted with a benzyl group.

M. Ashraf et al. [2] analyse the electronic spectra of Schiff's bases in terms of two weakly interacting moieties of the molecule, namely the benzal and the aniline parts, owing to the noncoplanar molecular structure. They show that the first and third band are sensitive to substitution in the aniline part while the second and the fourth ones to the substitution in the benzal part. These conclusions were drawn comparing the spectra of compounds XIX, XX and

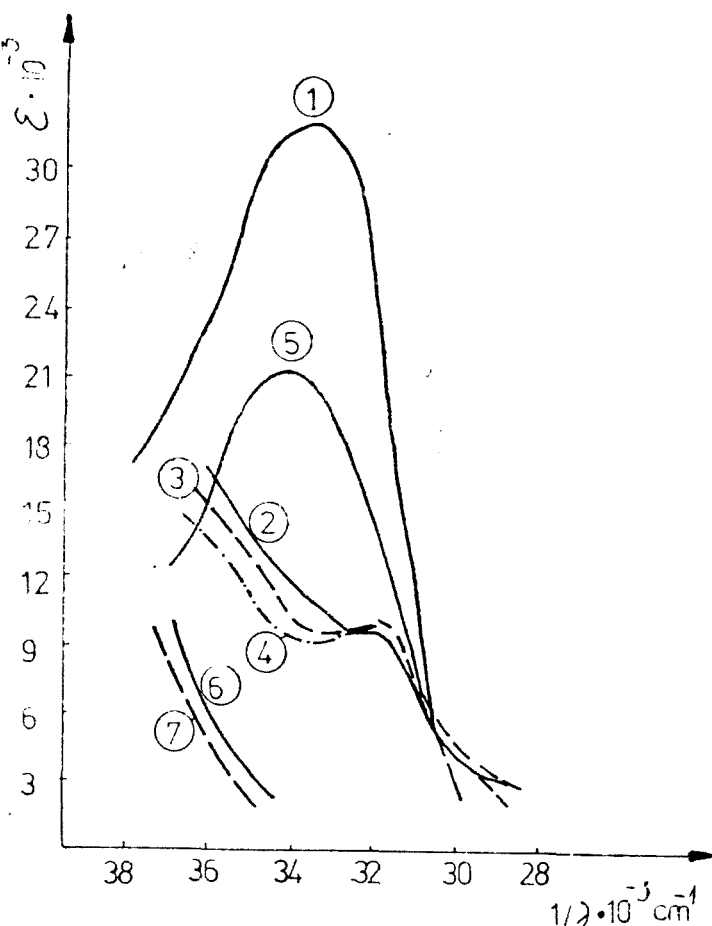
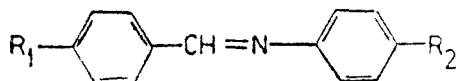


Fig. 1. UV spectra of I, II, XVII, XVIII in DMFA and DMFA + HCl 1 = I; 2 = I + HCl; 3 = XVII; 4 = XVII + HCl; 5 = II; 6 = II + HCl; 7 = XVIII.

XXI in cyclohexane on the one hand, and that of XXII, XIX and XXIII in ethanol on the other hand.



XIX: $R_1 = \text{OCH}_3$ ; $R_2 = \text{H}$	XXII: $R_1 = \text{H}$ ; $R_2 = \text{H}$
XX: $R_1 = \text{OCH}_3$ ; $R_2 = \text{CH}_3$	XXIII: $R_1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; $R_2 = \text{H}$
XXI: $R_1 = \text{OCH}_3$ ; $R_2 = \text{OCH}_3$	XXIV: $R_1 = \text{NO}_2$ ; $R_2 = \text{H}$

We tried to analyse the spectra of our Schiff's bases IX... XVI from the same point of view and to perceive the difference between the 2,4-diphenylthiazole (XVII) and biphenyl (XVIII) as substituents of the azomethine group. With this aim in view we compared the spectra of the pairs IX—XIII, X—XIV, XI—XV and XII—XVI, each with the same substituent in the benzal part of the molecule. One observes (see table 2) that the change of 2,4-diphenylthiazole with the biphenyl, except the last pair, XII—XVI, has a larger influence on the second band than on the first one. That means that by these derivatives the above [2] mentioned behaviour was not confirmed. Unfortunately our compounds are not soluble enough in cyclohexane for running the spectra in the same conditions as Ashraf did and thus to exclude a possible assumption that this non-concordance would be determined by the solvent (DMFA) effect.

By our two series of compounds (IX, X, XI and XIII, XIV, XV) with the same C-substituent of the azomethine group as the Schiff's bases studied by Ashraf et al. [2], namely XXII, XIX and XXIII, the conclusions of the authors were confirmed. Indeed by X and XIV, the presence of the methoxy group influences only the position of the second band shifted to longer wavelength (see table 3). The dimethylamino group (XI and XV) determines a very strong bathochromic shift of the second band which becomes the longest wavelength

band and covers the first one which appears as shoulder. However, in the case of the nitroderivatives XII and XVI both bands are bathochromic shifted. This seems not to be an exception for our compounds, because using the data of Kruss et al. [3] obtained by recording the spectrum of 4-nitrobenzylideneaniline (XXIV) in ethanol — as Ashraf et al. [2] did for their series — a similar behaviour may be observed.

If the influence of the substituents ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  and  $\text{NO}_2$ ) on the position of the second band of the Schiff's bases derived from ami-

Table 3

Influence of the p-substituent from the benzal part of the Schiff's bases on the position of the second band in the UV spectra of compounds IX... XI

Compound	Substituent	$\lambda_{max}$ (in DMFA)	$\Delta\lambda$
<i>2,4-Diphenylthiazole derivatives</i>			
IX	H	276.0	—
X	$\text{OCH}_3$	297.0	+ 21.0
XI	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	377.5	+ 101.5
XII	$\text{NO}_2$	286.0	+ 10.5
<i>Biphenyl derivatives</i>			
XIII	H	277.5	—
XIV	$\text{OCH}_3$	290.5	+ 13.0
XV	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	372.0	+ 94.0
XVI	$\text{NO}_2$	286.5	+ 1.5

nes I and II are compared (see table 3), it is obvious that the bathochromic effect is more intense in the first series (IX ... XII). Thus, a more important interaction between the two moieties of the Schiff's bases molecule is suggested in the case of the derivatives of 2-phenyl-4-(4'-aminophenyl) thiazole (I).

**Experimental.** The m.p.were determined in capillaries and are uncorrected. The electronic spectra were registered with a „SPECORD” spectrophotometer.

*Benzylamines III ... VIII.* To a solution of 0.2 g Schiff's base in 10 ml 1,4-dioxane and 10 ml methanol, 0.1 g sodium borohydride were stepwise added under stirring. The stirring was kept on for one hour. The mixture was allowed at room temperature for 24 hours and then poured into water. The precipitate was filtered and recrystallised from the suited solvent. Additional data were given in table 1.

*2-Phenyl-4-[4'-(p-methoxybenzylidenamino) phenyl]thiazole (X).* From I and anisaldehyde, in the conditions described in another work [1], X was obtained. The crude product was recrystallised from DMFA. Cream-green crystals, m.p. 185–6°.

$C_{23}H_{18}N_2OS$  (370.46). Calcd. N 7.56. Found 7.5.

*4-(p-Methoxybenzylidenamino) biphenyl (XIV).* From II and anisaldehyde, under the conditions described in another work (1), XIV was obtained. The crude product was recrystallized from chloroform. White-cream coloured crystals, m.p. 159–61°.

$C_{20}H_{17}NO$  (287.30). Calcd. N 4.87. Found 4.7. (Lit. (6) 161.5°).

(Received August 1, 1979)

#### REFERENCES

1. V. Fărcășan, A. Donea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (1), 42 (1979).
2. M. Ashraf El-Bayoumi, M. El-Aasser, F. Abdel-Halim, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 586 (1971).
3. W. Krauss, C. G. J. Wagner, Z. Naturforsch., **22a**, 746 (1967).
4. Y. Sprinzak, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3207 (1956).
5. P. Grammaticakis, Compt rend., **241**, 59 (1955).
6. G. W. Gray, J. B. Hartley, A. Ibbotson, J. Brynmor, J. Chem. Soc., **1955**, 4359.

#### BAZE SCHIFF ȘI BENZILAMINE DE LA 2-FENIL-4-(4'-AMINOFENIL)TIAZOL ȘI 4-AMINOBIFENIL. CÎTEVA DATE UV

(Rezumat)

Se prepară benzilaminele III...VIII prin reducerea bazelor Schiff IX, XI...XIII, XV și XVI cu borohidrușă de sodiu. Se sintetizează și azometina X.

Se înregistrează și se analizează aspectrele UV ale compușilor I...XVI.



În cel de al XXV-lea an (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

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

На XXV году издания (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai*, выходит два раз в год со следующими специальностями :

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

Dans sa XXV-e année (1980) *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**