

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1980

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: 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

2

---

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

---

#### SUMAR - CONTENTS - SOMMAIRE - INHALT

L. ONICIU, I. MITRACHE, I. MARIAN, Contribuții la studiul fenomenelor de umectare în câmpuri gravitaționale variabile (III). Configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană, solidă în cimp gravitațional ● Contributions to the study of wetting phenomena in variable gravitational fields (III) . . . . .	3
L. ZADOR, I. MUREȘAN, Variația acidității poliacidului acrilic cu gradul de neutralizare și compoziția solventului apă-etanol ● The effect of the degree of neutralization and solvent composition on the acidity of polyacrylic acid in water-ethanol mixtures . . . . .	6
J. ZSAKÓ, C. ANGHEL, S. MOLIA, D. IUGA, Étude spectrophotométrique sur la stabilité des complexes de cuivre(II) de l'ester méthylique et de l'hydrazide de 4-carboxy-8-hydroxy-2-méthylquinoline ● Studiu spectrofotometric asupra stabilității complexelor de cupru(II) a esterului metilic și a hidrazidei 4-carboxi-8-hidroxi-2-metil-chinolinei . . . . .	11
GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, É. PÉTER, Neue Chelate des Typs [Co(Propox.H) <sub>2</sub> (Amin) <sub>2</sub> ]X ● Noi chelați de tipul [Co(Propox.H) <sub>2</sub> (Amină) <sub>2</sub> ]X . . . . .	17
GH. MARCU, A. DIOMA, Physico-chemical studies on glasses in the SiO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-PbO system obtained from inland raw materials ● Studii fizico-chimice asupra unor sticle din sistemul SiO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-PbO, obținute din materii prime indigene . . . . .	23
I. SIMINICEANU, AL. POP, C. CALISTRU, Studiul precipitării hidroxidului de magneziu cu var dolomitic hidratat din soluții de azotat de magneziu (I). Structura și stoechiometria procesului ● The study of magnesium hydroxide precipitation by hydrated dolomite lime from magnesium nitrate solutions (I). The structure and stoichiometry of the process . . . . .	29
I. OPREAN, I. CRISTEA, V. FĂRCĂȘAN, E.I. mass spectra of some biphenyl and dibenzofuran derivatives ● Spectrele de masă la I. E. ale unor derivați ai bifenilului și dibenzofuranului . . . . .	37
R. MICU-SEMIENIUC, F. VESA, I. HAIDUC, Transition metal complexes of organothio-phosphorus ligands (VII). Amine adducts of nickel(II) and cobalt(II) bis(diphenyl and phenoxyethyl-phosphorodithioates) ● Complecși ai metalelor tranziționale cu liganzi organotio-fosforici (VIII). Aducți cu amine ai bis(difenil- și fenoxi-etilfosforoditioaților) de Ni(II) și Co(II) . . . . .	44
A. DORUȚIU, GH. MARCU, L. CĂLUGĂR-MĂȚIEȘ, Combinații complexe de uraniu cu baze Schiff ● Combinaisons complexes d'uranyle avec des bases Schiff . . . . .	49

GH. MARCU, F. BUȚURCĂ, F. TOLEA, Sticla de protecție împotriva neutronilor termici (II). Studiul stabilității hidrolitice a unor sticle din sistemul $B_2O_3 - CdO - SiO_2$ ● Glass for protection against thermal neutrons (II). A study of the hydrolytical stability of some glasses from the system $B_2O_3 - CdO - SiO_2$ . . . . .	58
M. VAGAONESCU, I. STOICESCU, L. ALDEA PÔMARAC, Molecular complexes of picric acid and their IR spectra ● Complecși moleculari ai acidului picric și spectrele lor IR . . . . .	66
C. GH. MACAROVICI, J. HORÁK, CS. VÁRHELYI, A. BENKÓ, Über $\alpha$ -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (LVII). Beiträge zur spektrophotometrischen und amperometrischen Bestimmung des Nickels mit Heptoxim ● Despre dioximino-complecși metalelor tranziționale (LVII). Contribuții la determinarea spectrofotometrică și amperometrică a nichelului cu heptoxima . . . . .	71

Cronică — Chronicle — Chronique — Chronik

<b>Participări la manifestări științifice în țară</b> . . . . .	76
<b>Participări la manifestări științifice în străinătate</b> . . . . .	76
<b>Vizite din străinătate</b> . . . . .	77
<b>Publicări de tratate și cărți</b> . . . . .	77
<b>Publicări de cursuri universitare</b> . . . . .	77
<b>Lucrări științifice apărute în reviste de specialitate din țară și străinătate</b> . . . . .	77
<b>Susțineri de teze de doctorat</b> . . . . .	79

Recenzii — Books — Livres parus — Buchbesprechung

C. Liteanu, I. Rîcă, Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor (L. KÉKEDY)	80
--	----

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

Configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană, solidă în câmp  
gravitațional

L. ONICIU, I. MITRACHE, I. MARIAN

Ecuția diferențială a lui Euler este dată de expresia:

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

dedusă în [1]

unde:  $W_{lv}$  este energia superficială corespunzătoare unității de arie din suprafața lichidului în contact cu vaporii săi,  $d_l$ ,  $d_v$  — densitățile lichidului și respectiv ale vaporilor săi,  $\lambda$  — multiplicatorul lui Lagrange și  $g$  — intensitatea câmpului gravitațional. Cum  $g \neq 0$ , ecuația (1) devine:

$$\frac{d}{dy} \left( W_{lv} \frac{z'y}{\sqrt{1+z'^2}} \right) = g(d_l - d_v)zy + \lambda y \quad (2)$$

Prin integrarea ecuației (2), se obține:

$$W_{lv} \frac{z'y}{\sqrt{1+z'^2}} = g(d_l - d_v) \int_0^y zy dy + \frac{\lambda}{2} \cdot y^2 \quad (3)$$

Raționalizînd expresia (3), avem:

$$(z'y)^2 = \left[ \frac{\lambda}{2W_{lv}} y^2 + \frac{g(d_l - d_v)}{W_{lv}} \int_0^y zy dy \right]^2 (1 + z'^2) \quad (4)$$

Deoarece câmpul gravitațional este considerat uniform, în spațiul în care se găsește lichidul, oricare ar fi valoarea lui, rezultă  $z'_{y=0}$  finit, astfel că  $z' = dz/dy$  se poate exprima printr-o serie uniform convergentă și anume:

$$z' = \frac{dz}{dy} = \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i \quad (5)$$

Integrînd ecuația (5), obținem:

$$z = C + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i}{i+1} y^{i+1} \quad (6)$$

unde  $C$  este o constantă de integrare.

Dintr-o lucrare precedentă [1], rezultă că:

$$\text{pentru } y = 0, \text{ avem } z = h \quad (7)$$

Din relațiile (6) și (7) rezultă  $C = h$ , astfel că (6) devine :

$$z = h + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i}{i+1} y^{i+1} \quad (8)$$

Cu relația (8), integrala din ecuația (4) se scrie :

$$\int_0^y z y dy = \frac{h}{2} y^2 + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i}{(i+1)(i+3)} y^{i+3} \quad (9)$$

Înlocuind relațiile (5) și (9) în ecuația (4), obținem :

$$\left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^{i+1} \right)^2 = \left\{ \frac{1}{2W_{lv}} \left[ \lambda + g (d_l - d_v) h \right] y^2 + \frac{g (d_l - d_v)}{W_{lv}} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a_i}{(i+1)(i+3)} y^{i+3} \right\}^2 \cdot \left[ 1 + \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i \cdot y^i \right)^2 \right] \quad (10)$$

Identificînd coeficienții din relația (10), se obține :

$$\begin{aligned} a_0 &= 0 \\ a_1 &= \alpha \\ a_2 &= 0 \\ a_3 &= (1/2) (\alpha^3 + \frac{\beta}{4} \alpha) \\ a_4 &= 0 \\ a_5 &= \frac{1}{8} (3\alpha^5 + \frac{5\beta}{3} \alpha^3 + \frac{\beta^2}{24} \alpha); \dots \end{aligned} \quad (11)$$

unde :

$$\alpha = \frac{1}{2W_{lv}} \left[ \lambda + g (d_l - d_v) h \right] \text{ și} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{g (d_l - d_v)}{W_{lv}} \quad (13)$$

Înlocuind relațiile (11) în ecuația (8) a curbei care prin rotație în jurul axei Oz dă configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană, solidă, în câmp gravitațional, se obține :

$$\begin{aligned} z &= h + \frac{\alpha}{2} y^2 + \frac{1}{8} \left( \alpha^3 + \frac{\beta}{4} \alpha \right) y^4 + \frac{1}{48} \left( 3\alpha^5 + \frac{5\beta}{3} \alpha^3 + \frac{\beta^2}{24} \alpha \right) y^6 + \dots = \\ &= f(\lambda, h; y) \end{aligned} \quad (14)$$

Cum  $\alpha$ , conform relației (12) depinde de  $\lambda$  și  $h$ , pentru a determina complet ecuația (14), trebuie calculați parametrii  $\lambda$  și  $h$ . Din fig. 1 prezentată în [1], rezultă că :

$$\text{pentru } y = R, \text{ avem } z = 0 \text{ și } z'_{y=R} = -\text{tg } \theta \quad (15)$$

Din relațiile (14) și (15) rezultă :

$$f(\lambda, h; R) = 0 \quad (16)$$

$$f'(\lambda, h; R) = -\text{tg } \theta \quad (17)$$

Exprimînd parametrii  $\lambda$  și  $h$  funcție de  $R$ , din (16) și (17), rezultă :

$$\lambda = \varphi (R) \quad (18)$$

$$h = \psi (R) \quad (19)$$

Volumul lichidului este dat de expresia [1]

$$V = -\pi \int_0^R y^2 z' dy \quad (20)$$

Utilizînd relațiile (14), (18) și (19), relația (20) devine :

$$-\pi \int_0^R f' (\varphi (R), \psi (R), y) \cdot y^2 dy = V \quad (21)$$

din care rezultă valoarea lui  $R$ . Această valoare introdusă în relațiile (18) și (19) conduce la valorile parametrilor  $\lambda$  și  $h$ . În acest fel ecuația (14) este complet determinată și configurația stabilă a lichidului pe suprafața plană, solidă, în cîmp gravitațional, definită. Reamintim că, în timp ce unghiul de contact este independent de cîmpul gravitațional [1], configurația lichidului este dependentă de acesta.

**Concluzie.** În lucrare se expune o metodă originală de determinare a configurației stabile a lichidului pe suprafața plană-solidă, în cîmp gravitațional.

(Intrat în redacție la 30 iunie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, I. Mitrache, V.A. Topan, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **20**, 77 (1975).
2. M.A. Lavrentiev, L. A. Iusternik, *Curs de calcul variațional*, Ed. tehnică, București, 1955.
3. M.J. Forray, *Calcul variațional în știință și tehnică*, Ed. tehnică, București, 1975.
4. R. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1655 (1959).

#### CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF WETTING PHENOMENA IN VARIABLE GRAVITATIONAL FIELDS (III)

##### (Summary)

The calculations made in this paper give stable configuration of the liquid on a plane solid surface in a gravitational field.

## VARIAȚIA ACIDITĂȚII POLIACIDULUI ACRILIC CU GRADUL DE NEUTRALIZARE ȘI COMPOZIȚIA SOLVENTULUI APĂ-ETANOL

LUCIA ZADOR și IUDITA MUREȘAN

În lucrările noastre anterioare s-a arătat prin măsurători viscozimetrice [1], conductimetrice [2], reologice [3] și fotometrice că poliacidul acrilic (PAA) prin neutralizare în solvent mixt apă-etanol suferă o transformare conformațională de la ghem umflat la globulă compactă. Totodată determinările potențiometrice [4] au indicat o variație surprinzătoare a acidității cu gradul de neutralizare ( $\alpha$ ) și compoziția solventului.

Scopul prezentei lucrări este de a explica dependența tăriei poliacidului acrilic de  $\alpha$  și % EtOH, redată în figurile 1 și 2. Exponentul constantei de aciditate  $pK_a$  s-a determinat pe baza relației

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

Ne-am aștepta ca pe măsură ce crește gradul de neutralizare aciditatea să scadă. Un asemenea comportament se constată la soluțiile apoase și amestecurile

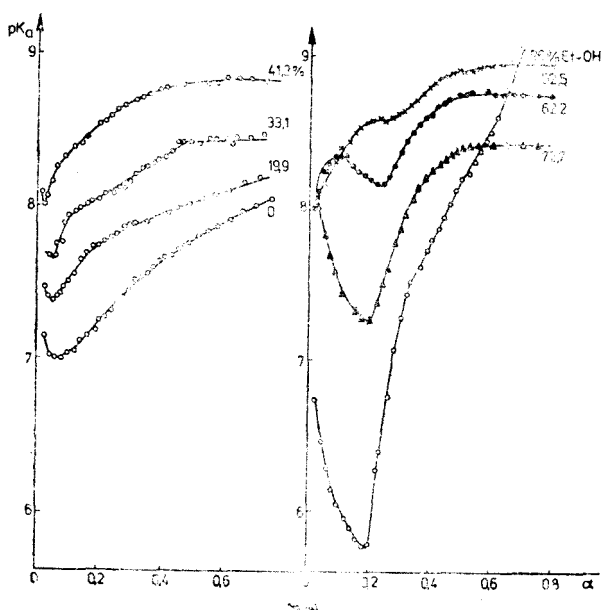


Fig. 1. Diagrame  $pK_a = f(\alpha)$  la PAA  $1,11 \cdot 10^{-2}N$  în  $H_2O-EtOH$ .

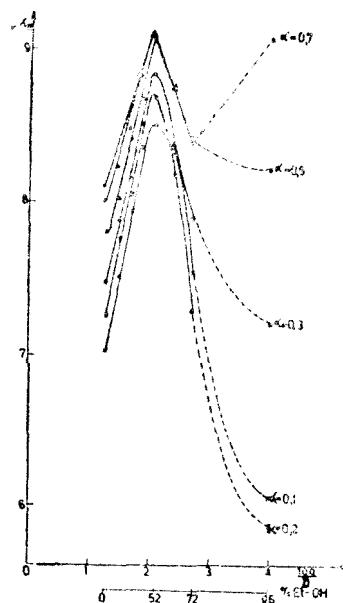


Fig. 2. Variația lui  $pK_a$  cu  $1/D$  la soluții de PAA cu diferite grade de neutralizare:  $\alpha = 0,1(x)$ ,  $\alpha = 0,2(\blacksquare)$ ,  $\alpha = 0,3(\circ)$ ,  $\alpha = 0,5(\blacktriangle)$ ,  $\alpha = 0,7(\Delta)$ ,  $\alpha = 0,8(\bullet)$ .



sărace în etanol (cu excepția gradelor de neutralizare excesiv de mici). La soluțiile bogate în alcool etilic însă (72,7 – 96% g EtOH), aciditatea crește considerabil pînă la  $\alpha \sim 0,2$  și numai după aceea scade, iar la cele cu 62,2% EtOH s-a surprins un comportament intermediar. Astfel, la început  $pK_a$  crește ca la soluțiile apoase și scădere în etanol, după care urmează o scădere și o nouă creștere, în analogie cu soluțiile în care concentrația de EtOH depășește 72%.

Referitor la dependența de compoziția solventului, efectul clasic — de scădere al acidității cu creșterea conținutului de alcool — apare de asemenea doar la soluțiile în care predomină apa. În mediu preponderent alcoolic PAA este un acid cu atît mai puternic cu cît solventul este mai bogat în alcool și are o constantă dielectrică mai redusă. În figura 2 compoziția solventului a fost caracterizată prin valoarea inversă a constantei dielectrice, fapt care permite să se scoată în evidență abaterile efectului de mediu de la liniaritatea și chiar sensul prevăzut de teoria lui Born. După cum se vede creșterea liniară a  $pK_a$ -ului are loc pînă la 52% EtOH după care se schimbă sensul variației.

Dependența acidității poliacidului acrilic de  $\alpha$  și compoziția solventului poate fi explicată după cum urmează.

Poliacizii au un număr mare de grupe carboxilice în catenă și de aceea, pe măsură ce crește gradul de ionizare, disocierea protonului necesită un consum de energie tot mai mare împotriva cimpului electrostatic creat de grupele ionizate și în consecință constanta de disociere va scădea. Micșorarea pantei curbelor  $pK_a = f(\alpha)$  începînd de la o anumită valoare a gradului de neutralizare se datorește ecranării potențialului electrostatic ca urmare a legării contraionilor. Acest comportament tipic pentru poliacizi în soluții apoase îl are PAA și în solvent mixt  $H_2O$ —EtOH pînă la 41% alcool etilic. Minimele care apar la grade mici de neutralizare se pot atribui unor interacțiuni neelectrostatice [5].

Compararea rezultatelor potențimetrice cu cele viscozimetrice și conductimetrice arată că scăderea surprinzătoare a  $pK_a$ -ului cu  $\alpha$  și 1/D apare în domeniul în care are loc modificarea conformației poliacidului acrilic de la ghem umflat la globulă compactă conform schemei din figura 3.

Rezultă că schimbarea de conformație este răspunzătoare pentru comportamentul potențimetric particular constat.

Structura de lanț a poliacidului acrilic permite ca, pe măsură ce crește concentrația alcoolului, interacțiunile nefavorabile din punct de vedere energetic dintre grupele COOK și moleculele de alcool („insolubilitatea” lor în mediu respectiv) să nu ducă la pierderea solubilității lanțurilor, ci la modificarea formei lor. Conformația nouă poate asigura o energie liberă de interacțiune mai scăzută prin „ascunderea” față de solvent a unei fracțiuni mai mari de grupe COOK decît era capabilă conformația parțial îndreptată, umflată. Rolul de a menține lanțurile în soluție revine solvării grupelor carboxilice neneutralizate ( $-COOH$ ) în special prin legături de hidrogen cu moleculele de solvent. Reducerea energiei libere prin împachetarea mai compactă este ușurată de faptul că în interiorul

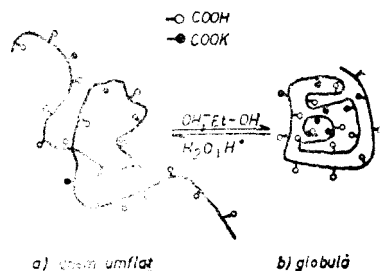


Fig. 3. Transformarea conformațională ghem-globulă compactă la PAA.

globulelor concentrația apei poate să fie superioară celei globale și astfel să favorizeze hidratarea grupelor ionizate. Astfel este posibil ca prin creșterea procentului de EtOH, odată cu schimbarea formei catnelor, travaliul de disociere să scadă și aciditatea să crească (zona descrescătoare a reprezentării  $pK_a - 1/D$ ).

În acord cu acest mecanism porțiunile descendente ale curbelor  $pK_a = f(\alpha)$  pot fi atribuite influenței pozitive a gradului de disociere asupra schimbului de conformație. În noua structură se înlocuiesc parțial contactele de tip  $-\text{COO}^- \text{K}^+ - \text{EtOH}$  cu cele de tip  $-\text{COO}^- \text{K}^+ - \text{H}_2\text{O}$ . Aceasta reduce valoarea entalpiei libere a grupelor ionizate și prin ea a travaliului de disociere, respectiv  $pK_a$ . Porțiunile ascendente care urmează minimumului pot fi cauzate de factorul electrostatic, precum și de intensificarea legăturilor intramoleculare dintre grupele carboxilice ionizate și neionizate.

Explicația bazată pe transformarea conformațională este sprijinită de datele existente în literatură. Astfel, am găsit și alte cazuri de creștere a acidității cu scăderea constantei dielectrice [6]. În figura 4 am reprezentat datele referitoare la albastru de brom fenol (ABF) și acid palmitic (AP) alături de ale noastre pentru PAA cu un grad de neutralizare scăzut și unul mediu.

$\Delta pK$  reprezintă diferența dintre  $pK$ -ul determinat în diferiți solvenți și cel în apă. La acidul palmitic pentru a calcula  $\Delta pK$  am folosit relația

$$\Delta pK = 2 \log \gamma_{\text{ioni}}^{\circ} - \log \gamma_{\text{moleculă}}^{\circ} \quad (2)$$

Drept efecte de mediu  $\gamma^{\circ}$  ( $RT \log \gamma^{\circ}$  reprezintă travaliul de trecere din apă în mediul respectiv la diluție infinită) am utilizat valorile determinate de Izmailov [7]. Prezența maximumului se datorează termenului  $\gamma_{\text{ioni}}^{\circ}$ , întrucât interacțiunile moleculei nedisociate de acid palmitic cu solventul variază monoton cu constanta dielectrică. Izmailov explică prezența maximumului pe curbele factorului  $\gamma_{\text{RCOO}^- \text{H}^+}^{\circ}$  prin aceea că energia ionilor în diferiți solvenți depinde nu numai de interacțiunile lor cu dipolii solventului (care scad când  $1/D$  crește), dar și de interacțiunile părților nepolare cu solventul (care cresc paralel cu  $1/D$ ).

În cazul poliacidului acrilic

$$pK = \log \gamma_{\text{H}^+}^{\circ} + \log \frac{\gamma_{\text{A}^-}^{\circ}}{\gamma_{\text{AH}}^{\circ}} \quad (3)$$

Ultimul termen l-am calculat din măsurătorile de  $pK_a$  efectuate în amestecuri apă-etanol, iar pentru  $\gamma_{\text{H}^+}^{\circ}$  am folosit datele lui Izmailov referitoare la amestecuri  $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$  [7, p. 795]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Constatăm că la poliacidul acrilic variația în două sensuri a lui  $\Delta pK$  e determinată de variația în două sensuri a logaritmului raportului  $\gamma_{\text{A}^-}^{\circ} / \gamma_{\text{AH}}^{\circ}$ , adică de faptul că în funcție de compoziția solventului  $\gamma_{\text{A}^-}^{\circ}$  poate fi mai mare sau mai mic decît  $\gamma_{\text{AH}}^{\circ}$ .

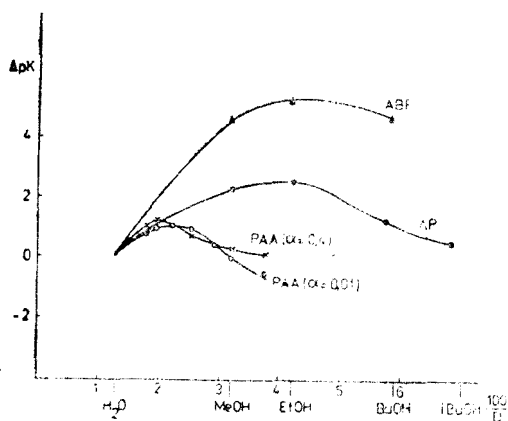


Fig. 4. Influența constantei dielectrice asupra mărimii  $\Delta pK$  la diferiți acizi.

Tabel 1

Valorile  $\log \gamma_{A^-}^{\circ} / \gamma_{AH}^{\circ}$  pentru PAA la  $\alpha = 0,1$ 

% EtOH	$\log \gamma_{H^+}^{\circ}$	$pK$	$\Delta pK$	$\Delta pK - \log \gamma_{H^+}^{\circ}$
0,0	0,00	7,00	0,00	0,00
10,0	0,09	7,23	0,23	0,14
20,0	0,17	7,52	0,52	0,35
72,0	0,87	7,62	0,62	-0,25
88,5	,150	6,50	-0,50	-2,00
93,5	1,86	6,17	-0,83	-2,96
95,8	2,14	6,04	-0,96	-3,10

Comparînd modificările structurale ce survin în soluțiile de AP și PAA, găsim o asemănare care justifică explicația propusă de noi. În ambele cazuri există neuniformități în repartiția componentilor care depinde de constanta dielectrică.

La acidul palmitic repartiția neuniformă constă în structura micelară. În

solvenții cu D mare (ramura stîngă a curbei) sînt favorizate contactele dintre moleculele de solvent și grupele COOH, în timp ce în solvenții cu D mic (ramura dreaptă) contactele dintre solvent și partea alcanică a moleculei. Se poate presupune că spre deosebire de medii cu constantă dielectrică mare, formarea micelilor în medii situate la dreapta maximumului are la bază procesul spontan de asociere a grupelor carboxilice cu menținerea spre exterior a catenelor de hidrocarbură. În condițiile date acesta ar corespunde reducerii entalpiei libere.

Spre deosebire de acizii semicoloidali, la poliacidul acrilic repartiția neuniformă este determinată în primul rînd de legarea grupelor carboxilice pe catene comune de formă variabilă și în al doilea rînd de repartiția componentilor solventului între segmentele catenei și înafara lor.

**Concluzii.** S-a stabilit că creșterea neașteptată a acidității poliacidului acrilic cu gradul de neutralizare și % EtOH în soluții apoase bogate în etanol este determinată de tranziția ghem-globulă compactă și se explică prin influența pozitivă a acestor parametri asupra modificării de conformație.

Se propune o interpretare unitară a fenomenelor constatate care poate fi extinsă și la soluțiile acizilor semicoloidali.

(Intrat în redacție la 19 iulie 1979)

## BIBLIOGRAFIE

1. L. Zador, I. Mureșan, Rev. Roumaine Chim., **19**, 3, 353 (1974).
2. L. Zador, I. Mureșan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (1), 47 (1979).
3. I. Mureșan, L. Zador, Informare documentară selectivă a Institutului Central de Chimie, București, 1978, nr. 3, p. 32.
4. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18** (1) 89 (1973).
5. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23** (1) 29 (1978).
6. N. A. Izmailov, *Elektrokhimiya rastvorov*, Izd. HOTKZ Harkov, 1959 p. 762.
7. N. A. Izmailov, T. A. Ciornii, Zhur. fiz. Khim., **34**, 319 (1960).

THE EFFECT OF THE DEGREE OF NEUTRALIZATION AND SOLVENT COMPOSITION  
ON THE ACIDITY OF POLYACRYLIC ACID IN WATER-ETHANOL MIXTURES

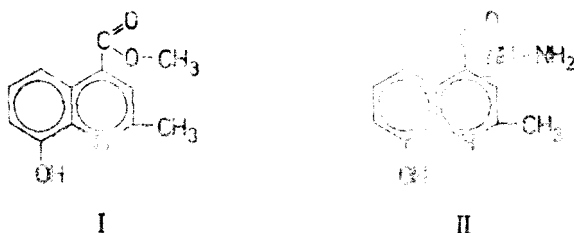
(S u m m a r y)

It is demonstrated that the unexpected increase of the acidity of polyacrylic acid with the degree of neutralization and EtOH content (in  $H_2O$ -EtOH mixtures of high EtOH content) is related to a conformational transition from swollen coil to compact globule, determined by the above-mentioned parameters. Taking into account all our experimental data as well as those existing in the literature concerning the semicolloidal acids, a mechanism for the observed acidity modifications is proposed.

# ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE SUR LA STABILITÉ DES COMPLEXES DE CUIVRE (II) DE L'ESTER MÉTHYLIQUE ET DE L'HYDRAZIDE DE 4-CARBOXY-8-HYDROXY-2-MÉTHYL-QUINOLINE

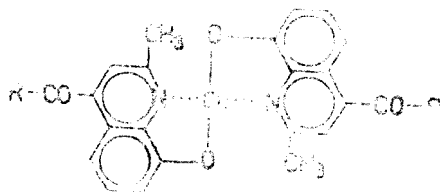
JÁNOS ZSAKÓ, CECILIA ANGHEL, SANDA MOLIA et DOINA IUGA

**Introduction.** Sur la base de la structure de 4-carboxy-8-hydroxy-2-méthyl-quinoline on peut attendre à une capacité chélatante de son ester et de son hydrazide. L'ester méthylique est synthétisé par nous et l'hydrazide était décrite par un des auteurs dans un mémoire précédent [1]:



Les réactions effectuées sur un bout de papier-filtre à l'aide d'une solution alcoolique de l'ester I, respectivement de l'hydrazide II, et d'une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$ , ont montré la formation des complexes, marquée par l'apparition d'une coloration jaune-brune.

Par analogie avec l'oxyne (8-hydroxy-quinoline), en tous les deux cas est très probable la formation des chélates, ayant la structure suivante :



D'autre part, en cas de l'hydrazide II, on ne peut pas exclure la possibilité que l'azote du groupe hydrazidique soit active aussi et puisse jouer le rôle d'un donneur.

L'apparition d'une coloration indique la modification du spectre à la formation du complexe et dans ce mémoire on a essayé de faire une étude spectrophotométrique sur la formation et la stabilité de ces complexes.

**Résultats et discussion.** En vue d'obtenir la longueur d'onde appropriée, permettant d'étudier la formation des complexes, on a enregistré le spectre d'absorption en UV et visible de par 3 solutions pour chaque coordiat L (fig. 1). La première solution contenait une certaine concentration d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  (courbes 1), la deuxième une concentration 3 fois plus grande de coordiat L, (courbes 2) et

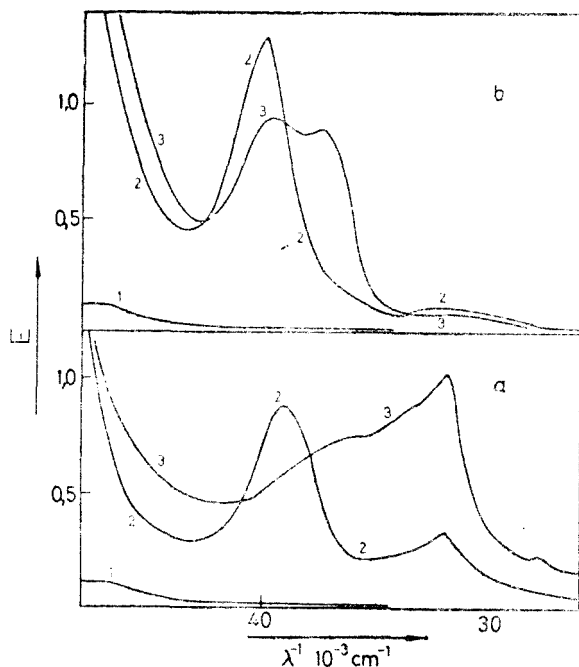


Fig. 1. Spectres d'absorption.  
*a* — ester I, *b* — hydrazide II.  
 1 —  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 —  $3L$ , 3 —  $\text{Cu}^{2+} \cdot 3L$ .

absorbent aussi à la longueur d'onde utilisée, on a fait une représentation graphique de l'extinction corrigée  $E'$ , comme fonction du rapport

$$x = \frac{c_L}{c_{Me} + c_L}$$

L'extinction corrigée représente la déviation de l'extinction  $E$  de la loi d'additivité des extinctions, qui demande que l'extinction soit la somme des extinctions des composantes. On obtient cette extinction „théorique”  $E_t$  très simplement par voie graphique. Si on représente  $E$  comme fonction de  $x$ , la droite qui réunit les extinctions correspondantes à  $x = 0$  et  $x = 1$ , donne  $E_t$  et, par conséquent, on a  $E' = E - E_t$ .

Étant donné que la formation des complexes est influencée par l'acidité, les mesures étaient faites dans des solutions tampon. On a utilisé des solutions tampon acide acétique — acétat de sodium. La valeur approximative du pH était 4,16; 4,64 et 5,12 respectivement en cas du système ester I —  $\text{Cu}^{2+}$ . Comme dans ces conditions la formation du complexe était très faible en cas du système hydrazide II —  $\text{Cu}^{2+}$ , l'extinction était mesurée dans ce système à pH  $\approx 5,24$ . Deux courbes  $E' = f(x)$  sont présentées dans la fig. 2. On peut voir que l'ester I forme un complexe du type  $\text{CuL}_2$ , marqué par un maximum de la courbe *a* à un rapport molaire  $R = c_L : c_{Me} = 2:1$ . L'inflexion de la courbe à une valeur  $R <$

la troisième était un mélange, contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et du coordiat, dans la même concentration chacun, qu'en cas des solutions précédentes (courbes 3).

Les spectres présentés dans la fig. 1 nous montrent clairement la formation des complexes. Pour l'étude spectrophotométrique on a choisi la longueur d'onde correspondante à une bande d'absorption du complexe, où l'absorption du coordiat n'est pas trop grande. Ces longueurs d'onde, sont: 312 nm pour le complexe de l'ester I et 267 nm en cas du complexe de l'hydrazide II.

On a étudié la composition des complexes à l'aide de la méthode des séries isomolaires, dans lesquelles la somme de la concentration du métal  $c_{Me}$  et de la concentration du coordiat  $c_L$  était constante. Étant donné que les composantes pures ab-

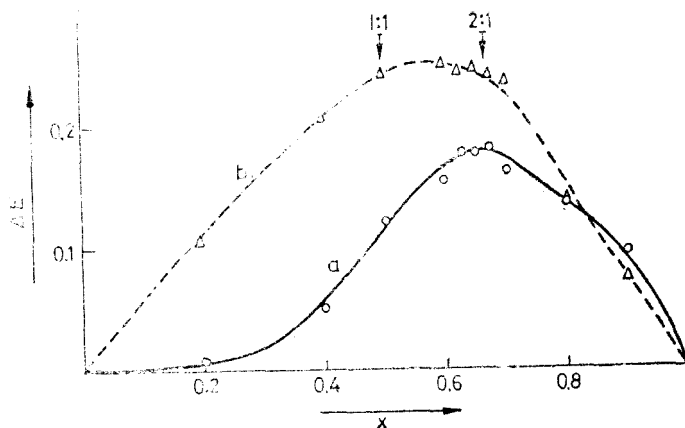


Fig. 2. Courbes Job corrigées. Concentration totale  $5 \cdot 10^{-4}$  M.  
 a — ester I, pH  $\approx$  5,12; b — hydrazide II, pH  $\approx$  5,24.

$< 2$  indique l'existence probable d'un complexe  $\text{CuL}$ , aussi, dont l'absorption molaire doit être plus faible que celle du  $\text{CuL}_2$ .

L'allure de la courbe *b* est complètement différente, caractérisée par l'absence de l'inflexion et ayant son maximum à  $1 < R < 2$ . Ainsi, sur la base de la courbe Job on ne peut pas tirer des conclusions sûres, concernant la composition du complexe de l'hydrazide II, qui pourrait être soit 1:1, soit 2:1.

On a étudié la stabilité des complexes à l'aide de la méthode des rapports molaires. On a maintenu la concentration  $c_{Me}$  à une valeur constante et on a varié le rapport molaire à partir de  $R=1$  jusqu' à  $R=60$ . Une courbe typique  $E = f(R)$  est présentée dans la fig. 3. On constate une variation linéaire de  $E$  à partir d'une certaine valeur  $R$ . En supposant qu' à cette valeur  $R$  tous les ions cuivriques sont pratiquement complexes, on peut attribuer l'augmentation de l'extinction au coordiat libre. En construisant une droite, parallèle à la partie linéaire de la courbe expérimentale, passant par le point  $R = 2$ ,  $E = 0$ , celle-là représente en première approximation l'extinction du coordiat libre. En soustrayant ces valeurs de l'extinction mesurée, l'extinction corrigée  $E'$  obtenue donne pratiquement l'extinction du complexe. La courbe  $E' = f(R)$  construite sur la base de la courbe précédente, à l'aide de cette méthode, est donnée dans la même fig. 3. La courbe s'approche asymptotiquement d'une valeur constante, que l'on notera  $E'_\infty$ .

Si dans le système se forme un seul complexe  $\text{CuL}_r$ , la fraction  $\alpha$  des ions cuivriques transformés en complexe  $\text{CuL}_r$ , l' on peut donner comme

$$\alpha = \frac{[\text{CuL}_r]}{c_{Me}} = \frac{E'}{E'_\infty} \quad (1)$$

et la constante de stabilité sera

$$\beta_1 = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]} = \frac{\alpha c_{Me}}{(1 - \alpha) c_{Me}(c_L - \alpha c_{Me})} = \frac{E'E'_\infty}{c_{Me}(E'_\infty - E')(RE'_\infty - E')} \quad (2)$$

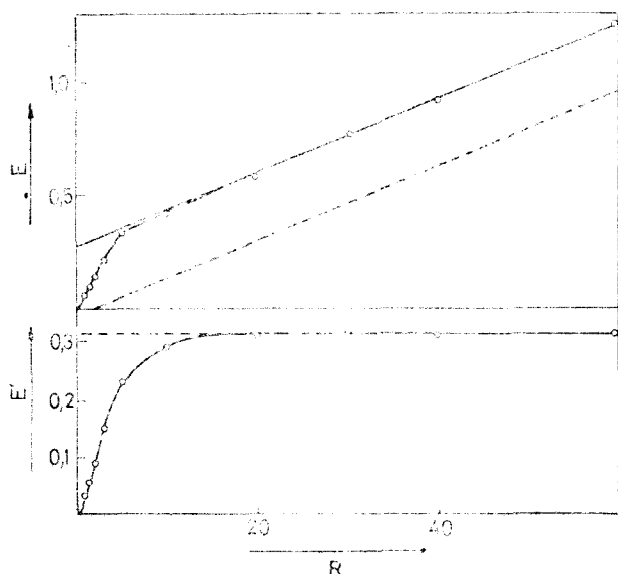


Fig. 3. Extinction et extinction corrigée dans le système ester I —  $\text{Cu}^{2+}$  comme fonction du rapport molaire.  $c_{Me} = 10^{-5} \text{M}$ .  $\text{pH} \approx 5,12$ .

sont présentées dans le tab. 1. Chaque valeur représente la moyenne obtenue de l'extinction de 3 échantillons, ayant la même composition.

En utilisant les données du tab. 1, on a calculé  $\beta_2$  à l'aide de la formule (3). Les résultats sont présentés dans le tab. 2. On peut voir que la constance de  $\log \beta_2$  est remarquable dans le cas de l'ester I. Dans ce système se forme donc un complexe  $\text{CuL}_2$  très stable, dont on peut déterminer facilement la constante de stabilité à l'aide de la méthode exposée. La stabilité de ce complexe augmente avec la croissance du pH. Celui-ci suggère l'idée que c'est l'anion du coordat qui participe effectivement à l'équilibre de formation.

En cas de la formation du complexe  $\text{CuL}_2$  la constante globale de stabilité peut être approximée à l'aide de la formule

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]^2} = \\ &= \frac{\alpha c_{Me}}{(1 - \alpha) c_{Me}(c_L - 2\alpha c_{Me})^2} = \\ &= \frac{E'E'_\infty}{c_{Me}^2(E'_\infty - E')(RE'_\infty - 2E')^2} \quad (3) \end{aligned}$$

si on note  $\alpha = [\text{CuL}_2]/c_{Me}$  et on suppose que la concentration et l'extinction de l'espèce  $\text{CuL}$  sont négligeables devant la concentration et l'extinction de l'espèce  $\text{CuL}_2$ .

Pour le calcul de la constante de stabilité on a utilisé les valeurs  $E'$  satisfaisant à la condition  $0,25 E'_\infty < E' < E'_\infty$ . Les données correspondantes

Tableau 1

Extinctions corrigées.  $c_{Me} = 10^{-5} \text{M}$ .  $t = 20 \text{C}$  Cuve de 1 cm

R	Ester I, $\lambda = 312 \text{ nm}$			Hydrazide II, $\lambda = 267 \text{ nm}$
	pH			pH
	4,16	4,64	5,12	5,24
2	0,072	0,078	0,095	0,269
3	0,113	0,122	0,153	0,361
5	0,184	0,193	0,231	0,413
10	0,245	0,250	0,290	0,520
20	—	—	—	0,618
$\infty$	0,265	0,270	0,310	0,695



En cas du système hydrazide II—Cu<sup>2+</sup> la valeur de  $\beta_2$  obtenue à l'aide de la formule (3) diminue systématiquement avec l'augmentation de  $R$ . La variation dans le domaine examiné dépasse même un ordre de grandeur. C' est pourquoi on a calculé également la constante  $\beta_1$  à l'aide de la formule (2). La constance des résultats nous montre que dans ce système le vrai rapport de combinaison est  $R = 1$ , ce que signifie soit 1 : 1, soit  $n : n$ .

Constantes de stabilité.  $t = 20\text{ C}$ 

$R$	Ester I			Hydrazide II	
	log $\beta_2$			pH	
	pH			5,24	
	4,16	4,64	5,12	log $\beta_1$	log $\beta_2$
2	9,25	9,30	9,36	4,59	8,62
3	9,21	9,27	9,38	4,64	8,45
5	9,24	9,29	9,37	4,52	8,00
10	9,27	9,28	9,34	4,51	7,49
20	—	—	—	4,62	7,38
moyenne	9,24 ± 0,04	9,29 ± 0,03	9,36 ± 0,03	4,58 ± 0,09	—

Il est évident que les propriétés complexantes de l'hydrazide II sont complètement différentes des celles de l'ester I, en suggérant l'idée de la participation du groupe hydrazidique aussi à la formation du complexe.

**Partie expérimentale. Synthèse de l'ester méthylique de 4-carboxy-8-hydroxy-2-méthyl-quinoline.**

On ajoute graduellement, sous une agitation continue, 7,6 g (0,08 moles) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. à un mélange de 8 g (0,04 moles) de 4-carboxy-8-hydroxy-2-méthyl-quinoline et de 32 ml (0,8 moles) de méthanol. Après une refluxation de 8 heures sur un bain-marie, l'on éloigne en vide l'excès de méthanol et on neutralise le produit déposé avec une solution 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. On lave le précipité avec de l'eau et l'on fait sécher. On obtient 5,6 g de l'ester I. Rendement 65,48%. Le produit est recristallisé du méthanol. p.f. 78–79°C.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N (217) calculé N% 6,45 trouvé N% 6,93

**Préparation des solutions.** Les substances étudiées ne se solvant pas en eau. C'est pourquoi on a dissous l'ester I et l'hydrazide II en éthanol et l'on a dilué la solution alcoolique avec de l'eau de sorte que la solution finale contienne 10% éthanol.

Les solutions de Cu<sup>2+</sup> étaient préparées du CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, dissous dans de l'eau et en y ajoutant de l'éthanol pour assurer la concentration de 10% en alcool.

Les solutions tampon étaient obtenues de la façon suivante: à 100 ml solution aqueuse 0,2 M d'acide acétique on a ajouté 25, 50, 75, respectivement 80 ml solution aqueuse 0,2 M de NaOH, 20 ml éthanol et de l'eau distillée jusqu'à un volume de 200 ml. Le pH de ces solutions tampon en absence de l'alcool serait de 4,16; 4,64; 5,12 et 5,24 respectivement. A cause de la présence de 10% éthanol ces valeurs de pH peuvent être considérées comme des valeurs orientatives seulement.

Les échantillons utilisés étaient préparés en mélangeant des quantités appropriées des solutions susmentionnées et du solvant pur, contenant également 10% de l'éthanol dans de l'eau. Le volume de la solution tampon était toujours 20% du volume total.

**Mesures spectrophotométriques.** Les spectres d'absorption étaient enregistrés à l'aide d'un spectrographe enregistreur Specord.

On a mesuré les extinctions des échantillons des séries isomolaires et en cas de la méthode du rapport molaire à l'aide d'un spectrophotomètre VSU-2, en utilisant des cuves en quartz, dont l'épaisseur était 1 cm. L'échantillon témoin aux mesures spectrophotométriques était de la solution tampon dans le même solvant.

Toute mesure était faite à la température de 20°C, maintenue à l'aide d'un ultrathermostat.

## BIBLIOGRAPHIE

- I. A. I. Silberg, C. Anghel, *Omagiu Raluca Ripan*, Ed. Academia R.P.R., București, 1966, p. 519.

## STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC ASUPRA STABILITĂȚII COMPLEXILOR DE CUPRU (II) A ESTERULUI METILIC ȘI A HIDRAZIDEI 4-CARBOXI-8-HIDROXI-2-METIL-CHINOLINEI

(R e z u m a t)

Esterul metilic (I) formează cu  $\text{Cu}^{2+}$  un complex galben-brun, de compoziția  $\text{CuL}_2$ , iar hidrazida (II) unul de compoziția  $\text{Cu}_n\text{L}_n$ . Se determină spectrul UV și vizibil a liganzilor și a complexelor formați în soluții apoase, conținând 10% etanol, la  $20^\circ\text{C}$ , având un  $\text{pH} \approx 4.5$ . Se determină cu o metodă spectrofotometrică valoarea constantelor de stabilitate. Constanta de stabilitate a complexului  $\text{CuL}_2$  al esterului I crește cu creșterea pH-ului. Stabilitatea complexului  $\text{Cu}_n\text{L}_n$  al hidrazidei II este mică în mediu acid. Se dă sinteza esterului metilic al 4-carboxi-8-hidroxi-2-metil-chinolinei.

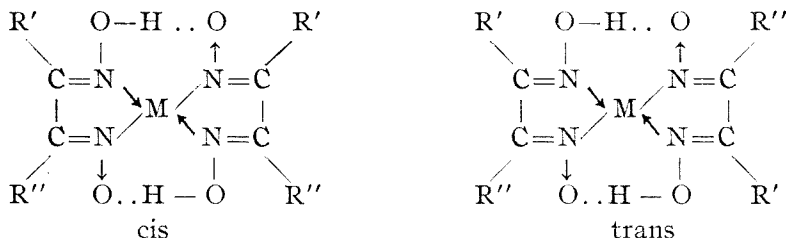
NEUE CHELATE DES TYPES  $[\text{Co}(\text{PROPOX. H})_2(\text{AMIN})_2]\text{X}$ 

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, MAGDA SOMAY und ÉVA PÉTER

Chelatverbindungen der Übergangsmetalle mit unsymmetrischen  $\alpha$  Dioximen  $\text{R}' - \text{C}(=\text{N}-\text{OH}) - \text{C}(=\text{N}-\text{OH}) - \text{R}''$  sind sehr wenig bekannt. Laut Literaturangaben sind die Löslichkeit und die Ausfällungsbedingungen der inneren  $\text{Ni}(\text{Diox. H})_2$  - Komplexe von der Natur der  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  - Radikale stark beeinflusst.

Von den bekannten unsymmetrischen Dioximen wurde von Syrzova und Mitarbeiter [1] zur Synthese von Kobalt (III) - Derivaten das Monomethylglyoxim verwendet.

Die  $[\text{M}(\text{Diox.H})_2]$  - Chelate mit unsymmetrischen Dioximen können in zwei geometrisch isomeren Modifikationen auftreten:



Solche Isomerenpaare wurden bei einigen Nickel-Derivaten nachgewiesen. Eine unsymmetrische Struktur tritt bei mehreren aliphatischen vicinalen Dioximen auf. So z.B. haben von den 6 isomeren Hexandiondioximen 5 Modifikationen eine unsymmetrische Struktur. Diese Derivate wurden durch UV spektroskopische Messungen charakterisiert. [2-4].

Die  $\alpha$  - Hexandiondioxime bilden leicht Chelate mit verschiedenen Übergangsmetallen. Vom koordinationschemischen Standpunkt wurden aus aber diese Chelatbildner sehr wenig untersucht.

In unseren vorhergehenden Arbeiten [5-6] haben wir einige Kobalt (III)-Komplexe des Tetraacido-diamin-Typs:  $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{X}_3]^{n-}$  mit „Diox. H<sub>2</sub>“ = = i - 2, 3-Hexandiondioxim (Methyl-isopropylglyoxim oder „Propoxim“) und mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SO}_3, \text{S}_2\text{O}_3$  beschrieben.

In Fortsetzung dieser präparativen Arbeiten haben wir Diacido-tetramin-Chelate dargestellt und charakterisiert.

Wir haben beobachtet, dass das Propoxim mit Kobalt (II) salzlösungen in Anwesenheit von Oxydationsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Luftsauerstoff) und aromatischen Aminen mit  $\text{pK}_b$ -Werten zwischen 9-12, je nach dem pH-Wert, dem Molarverhältnis und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches verschiedene Chelate bildet. (In schwach alkalischem Medium:  $\text{pH} = 9-10$ :  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{Amin})_2]^+$ ; in schwach sauer Lösung, in Anwesenheit von Ammonium-acetat-pufferlösung,  $\text{pH} = 4,5$ : Nichtelektrolyte des Typs:  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{Amin})\text{X}]$ )

Einige neue Komplexsalze des Typs  $[\text{Co}(\text{Propox. H}_2)(\text{Amin})_2]\text{X}$  wurden bei der Luftyoxydation einer Mischung von  $\text{CoCl}_2$ , Propoxim und aromatischen Aminen in wässriger-alkoholischer Lösung (Molarverhältnis: 1:2:3) erhalten. Aus der Lösung der Chloride wurden die anderen Salze durch doppelten Umsetzungsreaktionen erhalten. Zu diesem Zweck verwendeten wir  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaClO}_4$ , verschiedene Komplexsäuren des Kobalts (III) – und Chroms (III) (z.B.  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ ,  $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ,  $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ , usw.) verwendet. Die  $[\text{Co}(\text{Propox. H}_2)(\text{Amin})_2]\text{X}$ -Komplexsalze sind im allgemeinen in Wasser schwer löslich, lösen sich jedoch leicht in Alkohol. Die besten Lösungsmittel für die Thiocyanato-chrom (III) – derivaten sind Aceton, Dimethylformamid und Dimethylsulphoxid.

Einige neue Komplexsalze sind in der Tabelle 1 charakterisiert.

Die IR-Spektren der  $[\text{Co}(\text{Propox. H}_2)(\text{Amin})_2]\text{J}$ -Komplexe (Abb. 1.) zeigen die Anwesenheit von starken intramolekularen  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken ( $\delta\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ :  $1700-1770 \text{ cm}^{-1}$  (schw) wie im Falle der analogen  $[\text{Co}(\text{Diox. H}_2)\text{X}_2]$ -Komplexen (Diox.  $\text{H}_2 = \text{Dimethylglyoxim, Nyoxim, usw.}$ ) Dieses bestätigt die trans geometrische Konfiguration der  $[\text{Co}(\text{Propox. H}_2)(\text{Amin})_2]^+ - \text{Komplexe}$  [7].

Die  $\nu_{\text{N-H}}$  Valenzschwingungsfrequenzen der in der inneren Koordinationssphäre gebundenen primären Amine erscheinen bei  $3280-3300$ , bzw.  $3070-3100 \text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinierten Amine beträgt um  $200-250 \text{ cm}^{-1}$  nach niederen Wellenzahlen (starke kovalente  $\text{Co-N}$  (Amin)-Bindungen).

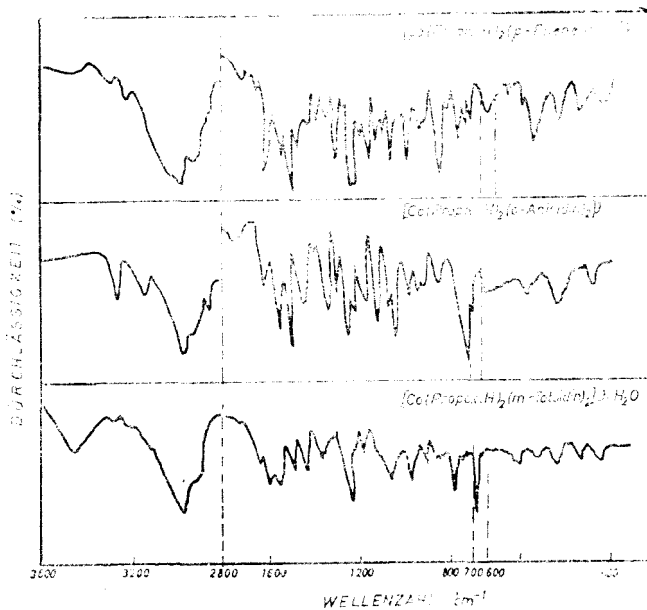


Abb. 1. IR-Spektren einiger Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{Propox. H}_2)(\text{Amin})_2] \cdot \text{J}$

Tabelle 1

Neue Komplexverbindungen des Typs  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ 

No	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristisk	Analyse		
					Ber.		Gef.
1	A · J	718,5	80	Rotbraune Platten	Co 8,20 J 17,66	8,20 17,65	
2	A · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{N}_3)_2]$	964,8	65	Kurze, braune unregelmäss. Prismen	Co 12,22 N 23,23	12,51 23,43	
3	A · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO})_2]_2$	972,7	75	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co 12,12 N 17,29	11,96 17,40	
4	A · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	932,8	60	Gelbbraune Sternen aus rhomb. Prismen	Co 12,64	12,51,	
5	B · J · $\text{H}_2\text{O}$	704,5	85	Unregelmäss, braune Prismen	Co 8,36 J 18,01 $\text{H}_2\text{O}$ 2,55	8,53 18,25 2,74	
6	B · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	940,7	80	Dünne gelbe Platten	Co 12,53 N 17,86	12,20 18,06	
7	B · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	918,8	75	Braune Platten	Co 12,83 $\text{H}_2\text{O}$ 1,96	12,60 2,30	
8	B · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{N}_3)_2]$	937,8	45	Lange, dünne, braune Prismen	Co 12,57 N 23,90	12,41 23,10	
9	B · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$	1058,7	40	Unregelmäss. kleine, braune Prismen	Co 11,15	11,24	
10	C · Br	699,5	25	Goldgelbe, kleine Prismen.	Co 8,42 Br 11,42	8,20 11,65	
11	C · J	746,5	35	Hellbraune Prismen	Co 7,89 J 17,00	7,89 17,08	
12	C · $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	896,7	85	Kleine, gelboranje Prismen	Co 13,15 N 18,75	13,09 18,20	
13	C · $[(\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2)]$	1000,8	30	Glänzende, gelbe, quadratische Plättchen	Co 11,78 N 16,80	11,63 16,20	
14	C · $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	960,8	80	Gelbe Prismen	Co 12,27	12,33	

DH = Dimethylglyoximinrest ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ )A =  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(o\text{-Anisidin})_2]^+$ B =  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(m\text{-Toluidin})_2]^+$ C =  $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(p\text{-Phenetidin})_2]^+$

Tabelle 2

IR Spektraldaten einiger Komplexe des Typs  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$ 

Schwingungs- frequenz	I	II	III
$\nu\text{O}-\text{H}$	—	3380–3440 s	—
$\nu\text{N}-\text{H}$	3275 ss	3295 sch	3295 m
	3140 s	3210–3220 m	3215 ms
$\nu\text{C}-\text{H}$	2980 s	2980 ms	2990 s
	2945 Schult	2940–50 Schult	2950 m
$\delta\text{O}-\text{H}-\text{O}$	1720–1800 sch	1710–1770 sch	1730–1780 ss
$\delta\text{H}_2\text{O}$			1665 m
$\delta\text{NH}_2$		1650–60 nm	
$\nu\text{C}_{Ar}-\text{C}_{Ar}$	1615 ss	1620 sch	1605 ss
		1595 ms	
$\nu\text{C}=\text{N}$	1575 ss	1560 s	1555 ss
$\delta\text{CH}_3$	1465 ss	1465–75 ss	1485 s
	1475 ss		
$\delta\text{CH}_2$	1355 ss	1375 m	1395 s
			1370 s
$\nu\text{N}-\text{OH}$	1245 s	1245 ss	1255 ss
	1230 s		1230 ss
$\nu\text{N}-\text{O} \dots$	1115 s s	1110 s	1120 ss
$\nu\text{OH}$	985 s	958 ss	980 ss
$\nu\text{NH}_2$	830 m	835 m	830 ss
$\nu\text{C}-\text{H}$	755 ss	750 m	765 ss
$\nu\text{C}_{Ar}-\text{C}_{Ar}$	740 m	705 ss	740 m
$\nu\text{Co}-\text{N}$	510 m	510–520 m	510 ss

- I.  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{o}-\text{Anisidin})_2]\text{J}$   
 II.  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{m}-\text{Toluidin})_2]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 III.  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{p}-\text{Phenetidin})_2]\text{J}$



Abb. 2. Lichtabsorption von  
 - - - -  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{m}-\text{Toluidin})_2]\text{J}$   
 —————  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{p}-\text{Phenetidin})_2]\text{J}$   
 - · - · -  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{o}-\text{Anisidin})_2]\text{J}$

Im Vergleich mit den analogen Dimethylglyoximin-derivaten sind die für das koordinierte Propoxim charakteristische  $\nu\text{C}=\text{N}$ ,  $\nu\text{N}-\text{O} \dots$  und  $\nu\text{N}-\text{OH}$ -Frequenzen etwas verschoben:  $\nu\text{C}=\text{N}$ : 1550–1560 (1560–1580)  $\text{cm}^{-1}$  (s),  $\nu\text{N}-\text{OH}$  1230–1235  $\text{cm}^{-1}$  (s.s.) (1240),  $\nu\text{N}-\text{O} \dots$ : 1110–1120  $\text{cm}^{-1}$  (s.s.) (1090)

Die  $\nu\text{C}-\text{N}$ ,  $\delta\text{CH}_3$ , und  $\delta\text{CH}_2$ -Frequenzen treten bei 2980–2900  $\text{cm}^{-1}$  (m-s), 1470  $\text{cm}^{-1}$  (s) und 1370–1380  $\text{cm}^{-1}$  (s), durch den Koordinationseffekt nicht beeinflusst, auf. Die Verschiebung der charakteristischen Oximfrequenzen in den Spektren der  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$  gegen jene des freien, nichtkoordinierten Propoxims bestätigt den stark kovalenten Charakter aller Co-Oxim-Bindungen.

Die Lichtabsorptionsspektren der  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$  zeigen 3 gut ausgeprägte Maxima. (Abb.2).

Die Lage der ersten Absorptionsbande ist von der Natur der Aminligande beeinflusst. Die dritte Bande, im Vergleich mit den analogen Dimethylglyoximin-derivaten, bei denen diese -nach A b l o v und F i l i p p o v [8] — Beziehung zur Atomgruppe  $\text{Co}(\text{DH})_2$  steht, ist nach höheren Wellenzahlen (40.000—45.000  $\text{cm}^{-1}$ ) verschoben.

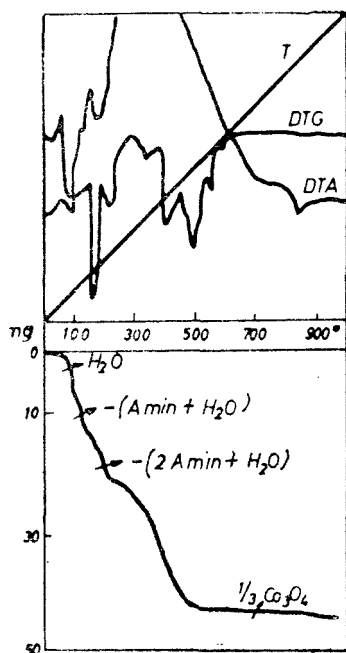
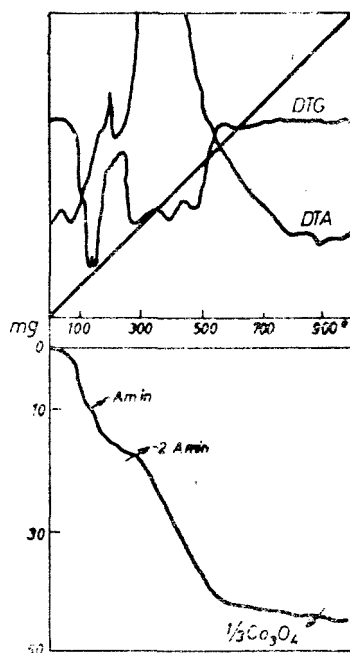
Tabelle 3

UV — Spektraldaten der Komplexe vom Typ  $[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{J}$ 

Verbindung	$\nu_1$	$\log \epsilon_1$	$\nu_2$	$\log \epsilon_2$	$\nu_3$	$\log \epsilon_3$	$\nu_4$	$\log \epsilon_4$
$[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2-$ $(\text{o-Anisidin})_2]\text{J}$	25.200	3,95	32.300	3,97	39—40.000	4,32	45.200	4,63
$[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2-$ $(\text{m-Toluidin})_2]\text{J}\cdot\text{H}_2\text{O}$	27.800	4,10	32.000	4,03	39—40.000	4,35	44.000— 44.500— 48.000	4,68 4,66
$[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2-$ $(\text{p-Phenetidin})_2]\text{J}$	24.800	4,09	32.200	3,89	39—40.000	4,36	44.600	4,65

Die derivatographischen Untersuchungen der Propoxim-derivaten zeigt, dass die thermische Stabilität der  $[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ -salze kleiner als diejenige der  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ -komplexe ist.

Wie aus der Abb. 3. und 4. hervorgeht, tritt kein  $[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2(\text{Amin})\text{X}]$ -Nichtelektrolyt, als stöchiometrisches Abbauzwischenprodukt auf. Der Inflexions-

A b b. 3. Derivatographische Kurven von  $[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2(\text{m-Toluidin})_2]\text{J}\cdot\text{H}_2\text{O}$ A b b. 4. [Derivatographische Kurven von  $[\text{Co}(\text{Propox}\cdot\text{H})_2(\text{p-Phenetidin})_2]\text{J}$

punkt auf den Thermogrammen entspricht wahrscheinlich zu einem unbeständigen pentakoordinierten  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2 \text{X}]$ -Derivate. Das Endprodukt der Pyrolyse um  $850-900^\circ$  ist  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die DTA-Kurven zeigen, dass die Aminabspaltung ein endothermer Prozess ist.

Die Zersetzung der Komplexe über  $200^\circ$  geht durch mehrere simultane, exotherme Redox- und Eliminierungsreaktionen vor sich. (Exotherme Maxima auf den DTA-Kurven.)

**Experimenteller Teil.**  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ -Lösungen wurden durch die klassische Luftoxydationsmethode [9, 10] erhalten.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen es wurden je 10 mMol  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$  in 60–80 ml Wasser oder verd. Alkohol (1:1) und überschüssige 10 proz-e KBr, KJ, – bzw. 2–3 proze  $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$  und  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ -Lösungen verwendet.

Die Lichtabsorption von  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amin})_2] \cdot \text{J}$  wurde in Methanol mit einem Specord – spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen. Die IR Spektren der obenerwähnten Substanzen wurden in KBr-Presslingen untersucht.

Die derivatographischen Messungen [11] wurden mit einem Derivatographen MOM-Budapest, mit einer Heizungsgeschwindigkeit von  $20^\circ/\text{Min}$  ausgeführt. Probemenge: 20 mg.

(Eingegangen am 21 August 1979)

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

1. G. P. Syrzova, Nguen zui Liung, Zhur. neorg. Khim., **15**, 1027 (1970).
2. C. V. Banks, S. Anderson, J. Inorg. Chem., **2**, 112 (1963).
3. R. Heilmann, P. Baret, Compt. rend. hébd. Sé. Acad. Sci. C **267**, 579 (1968).
4. E. Borello, M. Colombo, Gazz. chim. ital., **87**, 615 (1957).
5. Cs. Várhelyi, Z. Pinta, A. Benkő, A. Binder, Monatsh., **105**, 490 (1974).
6. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, A. Koch, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **23** (1), 23 (1978).
7. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 473 (1955).
8. A. V. Ablov, M. P. Filippov, Zhur. neorg. Khim., **3**, 1565 (1958).
9. A. V. Ablov, Bull. Soc. Chim. France (ser. 7), 151 (1940).
10. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, É. Dakó, L. Ráduly, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **21**, 13 (1976).
11. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. analyt. Chem., **160**, 241 (1958).

#### NOI CHELAȚI DE TIPUL $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{Amină})_2]\text{X}$

(R e z u m a t)

S-au obținut trei cationi noi chelatici de tipul  $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{amină})_2]^+$  (unde  $\text{Propox} \cdot \text{H}_2 = \text{metil-izopropil-glioximă}$ , „propoximă”:  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{=N}-\text{OH})-\text{C}(\text{=N}-\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), iar amină: m-toluidină, p-fenetidină și o-anisidină), prin oxidarea componentilor (1:2:3) în soluții apoase-alcoolice.

Pentru caracterizarea chelaților s-au izolat 14 săruri noi complexe și s-au efectuat studii spectroscopice în IR și UV, precum și studii derivatografice.



## PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON GLASSES IN THE $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$ SYSTEM OBTAINED FROM INLAND RAW MATERIALS

GHEORGHE MARCU and ADRIANA DIOMA

The glasses in the  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$  system are of a great importance as they belong to the category of special technical glasses and depending on their oxide composition it is possible to obtain in them desired properties. Different sorts of flint glasses can be produced for instance if starting from the  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$  system and changing the ratio  $\text{SiO}_2/\text{PbO}$ .

By DTA and TG studies of glasses, chemical reactions which take place between raw material components can be identified and the characteristic temperatures (melting, annealing, processing temperatures) can be determined. Some papers describe the identification of vitreous structure type by recording the exothermic effects, which appear at certain temperatures [1,2,3].

The possibility of determining vitreous structure concentration using the differential thermic analysis was demonstrated concerning the scale  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  [4] and the  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  system [5].

In the present paper some characteristics connected with the formation of glasses in the  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$  system are presented, examining the changes caused by different ion substitutions. For this purpose the derivatographic method is used. In the two basic oxide systems two series of substitutions are effected: first the substitution of potassium by sodium until the entire quantity of K is replaced by Na, when a new system:  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-PbO}$  is obtained; second the substitution of Pb by Ba. The effect of the substitutions are put into evidence by thermic analysis.

**Experimental part and discussion.** The raw materials were of adequate purity and granulation: carbonates and minium were used and quartz purified by the habitual method with HCl.

Determinations were performed using an OD-103 type derivatograph in the following conditions:  $m = 900$  mg, sensitivity TG = 100 mg DTG = 1/10, DTA = 1/5.

The oxide compositions of the glasses for the first series of substitutions are given in tables 1 and 2 (glass no. 1 and 8 are the primary glasses which differ according to the ratio  $\text{SiO}_2/\text{PbO}$ ).

The derivatogram of glass no. 1 (fig. 1) presents the principal thermic effects which occur during raw material heating before the glass is formed: Thus the water elimination takes place between  $20^\circ\text{C}-240^\circ\text{C}$ .

Minium decomposition takes place between  $240^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ ; carbonates decomposition and silicates formation between  $600^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ .

The interval between  $600^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$  is the "characteristic range", modified when potassium is substituted with sodium. Thus fig. 2. and fig. 3 respectively present the DTA, DTG and TG curves for glasses no. 2 and no. 7.

It can be seen that the "characteristic range" has shifted towards lower temperatures  $570^\circ\text{C}-710^\circ\text{C}$  and  $560^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ , respectively as K is substituted with Na, while the other effects remain almost unchanged.

The derivatogram of glass no. 8 is illustrated in fig. 4. which relieves similar thermic effects with glass no. 1.

Thus water elimination between  $20^\circ-160^\circ\text{C}$  associated with an endothermic effect and a loss of weight of 2,2%; minium decomposition at  $160^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$  and the "characteristic range" between  $600^\circ\text{C}-880^\circ\text{C}$  accompanied by  $\text{K}_2\text{CO}_3$  decomposition (there is a small difference when compared

Table 1

The oxide composition of glasses of the  
SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-PbO system (I)

Glass no.	SiO <sub>2</sub> %g	PbO %g	K <sub>2</sub> O %g	Na <sub>2</sub> O %g	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %g	CeO <sub>2</sub> %g
1 (primary glass)	41.5	52.2	6.05	—	0.15	0.1
2	41.5	52.2	5.05	1.00	0.15	0.1
3	41.5	52.2	4.05	2.00	0.15	0.1
4	41.5	52.2	3.05	3.00	0.15	0.1
5	41.5	52.2	2.05	4.00	0.15	0.1
6	41.5	52.2	1.05	5.00	0.15	0.1
7	41.5	52.2	—	6.05	0.15	0.1

Table 2

The oxide composition of glasses of the  
SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-PbO system (II)

Glass no.	SiO <sub>2</sub> %g	PbO %g	K <sub>2</sub> O %g	Na <sub>2</sub> O %g	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %g	CeO <sub>2</sub> %g
8 (primary glass)	47.0	46.3	6.4	—	0.2	0.1
9	47.0	46.3	5.4	1.0	0.2	0.1
10	47.0	46.3	4.4	2.0	0.2	0.1
11	47.0	46.3	3.4	3.0	0.2	0.1
12	47.0	46.3	2.4	4.0	0.2	0.1
13	47.0	46.3	1.4	5.0	0.2	0.1
14	47.0	46.3	—	6.4	0.2	0.1

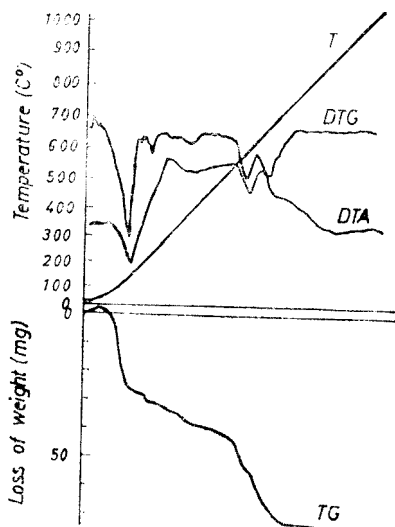


Fig. 2. The derivatogram of glass no. 2

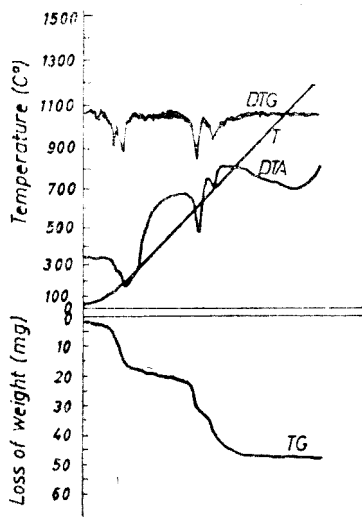


Fig. 1. The derivatogram of glass no. 1

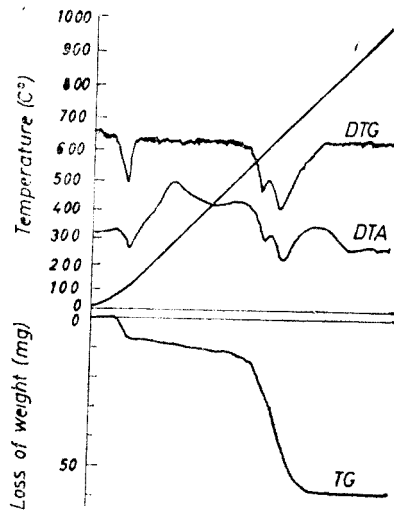


Fig. 3. The derivatogram of glass no. 7

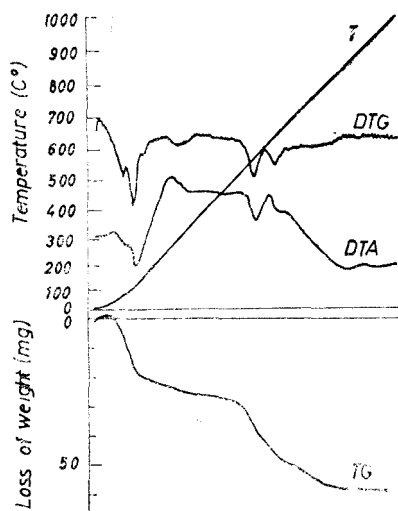


Fig. 4. The derivatogram of glass no. 8

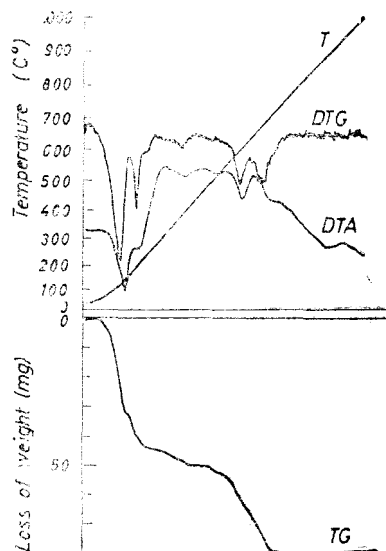


Fig. 5. The derivatogram of glass no. 9

with glass no. 1 because of the identical quantity of K); above 880°C the formation of silicates and glass takes place.

The results of the thermic analysis for glass no. 9 and no. 14 (see table 2) are presented in fig. 5. and fig. 6 and it follows from the curves that the same removal of the "characteristic range" towards lower temperatures: 580°C–700°C (glass no. 9) and 500°C–670°C (glass no. 14) takes place.

After decomposition of the raw materials the loss of weight ceases (as shown by the horizontal line of TG curves) indicating the reactions of silicate formation ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

The modifications of the "characteristic range" for the first series of determinations are presented in table 3.

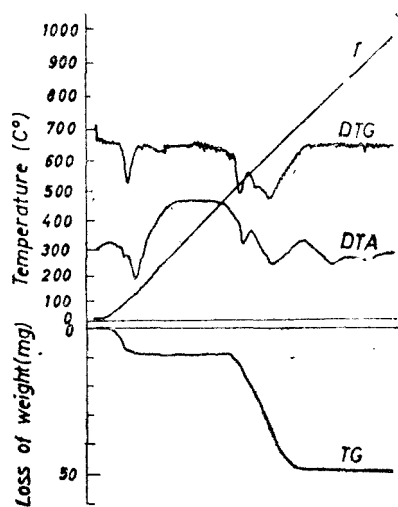


Fig. 6. The derivatogram of glass no. 14

Table 3

The "characteristic range" shifting and the corresponding loss in weight

Glass no.	The "characteristic range" °C	Loss in weight %
System I		
1	600–800	3.15
2	570–780	3.33
7	560–700	5.12
System II		
8	600–880	3.00
9	580–700	3.11
14	500–670	4.60

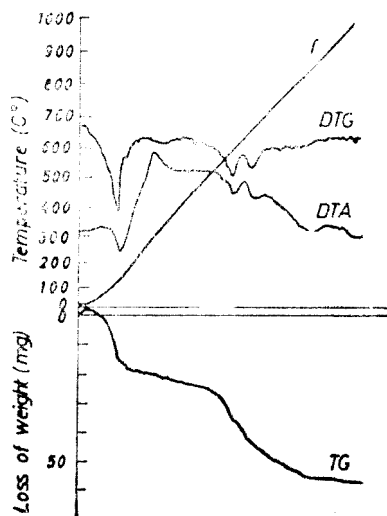


Fig. 7. The derivatogram of glass no. 16

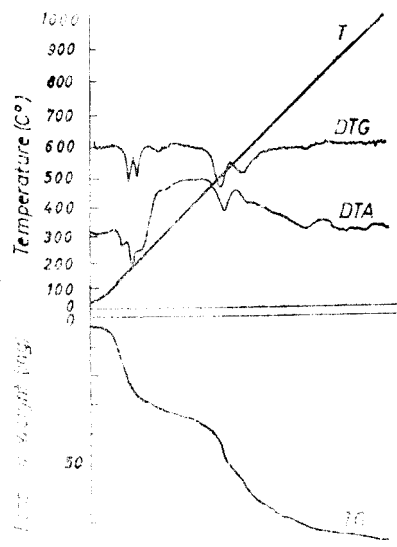


Fig. 8. The derivatogram of glass no. 17

The second series of substitutions are made in order to observe the modifications in the glass forming process when Pb is substituted with Ba. The oxide composition of the raw material is presented in table 4.

The derivatograms of the primary glasses no. 15 and no. 18 were given before (see fig. 1 and fig. 4).

Fig. 7 and fig. 8 show DTA, DTG and TG curves for glasses no. 16 and no. 17 respectively from which an extending of the "characteristic range" is evident, when compared with the first primary glass (see fig. 1); thus the "characteristic range" becomes 560°C–860°C (glass no. 16) and 520°C–860°C (glass no. 17) as Pb is substituted with Ba.

The same extension of the "characteristic range" in comparison with the second primary glass (fig. 4) occurs for glasses no. 19 and no. 20 (fig. 9 and fig. 10).

The results are presented in table 5.

Table 4

The oxide composition of glasses of the  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O--PbO}$  system

Glass no.	$\text{SiO}_2$ % g	$\text{PbO}$ % g	$\text{BaO}$ % g	$\text{K}_2\text{O}$ % g	$\text{As}_2\text{O}_3$ % g	$\text{CeO}_2$ % g
System I						
15	41.5	52.2	—	6.05	0.15	0.1
16	41.5	50.2	2.0	6.05	0.15	0.1
17	41.5	44.2	8.0	6.05	0.15	0.1
System II						
18	47.0	46.3	—	6.4	0.2	0.1
19	47.0	44.3	2.0	6.4	0.2	0.1
20	47.0	38.3	8.0	6.4	0.2	0.1

Table 5

The "characteristic range" shifting and the corresponding loss in weight

Glass no.	The "characteristic range" °C	Loss in weight %
15	600–800	3.15
16	560–860	3.34
17	520–860	4.1
18	600–880	3.00
19	580–880	3.33
20	500–870	4.74

The twenty sorts of the obtained glasses were examined in a T.U.R.—M—60, Dresden apparatus using the X ray diffraction method. No diffraction lines could be identified which plead for the existence of a state of disorder, which is characteristic for the vitreous substance.

**Conclusions.** The substitution of potassium with sodium in a  $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{PbO}$  system (with a low content of K) does not produce essential changes in the glass formation process, only the „characteristic range” is affected. The alkaline ions introduction in the glass determines an increase of the ratio  $\text{O}^{2-}/\text{Si}^{4+}$ ; the oxygen ions which are not included in the  $\text{Si—O—Si}$  bridges will surround the alkaline ions, producing ranges with different vitreous structures.  $\text{BaO}$  determines an extension of the „characteristic range”: theoretically the decomposition temperature of  $\text{BaCO}_3$  is  $1300^\circ\text{C}$ , but the influence of the other raw materials (minium and other carbonates) will decrease the  $\text{CO}_2$  vapour pressure; as a consequence it diminishes the  $\text{BaCO}_3$  decomposition temperature.

The derivatograms relieve the decisive importance of raw material composition in the glass forming process.

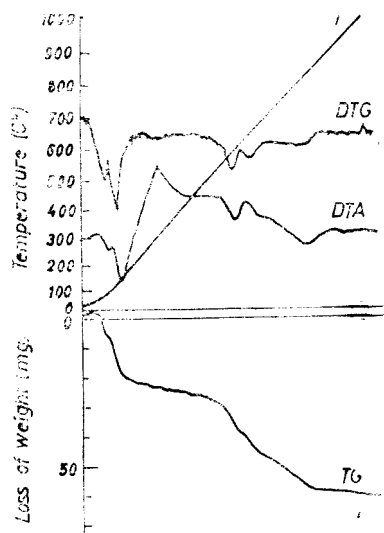


Fig. 9. The derivatogram of glass no. 19

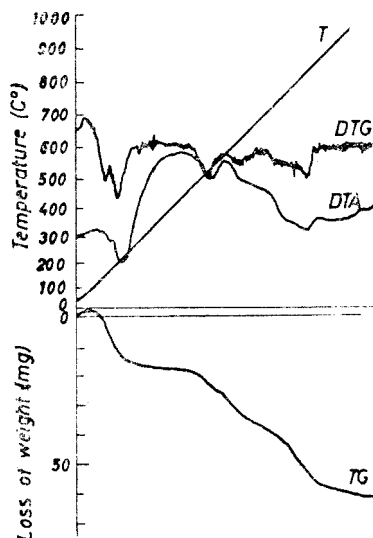


Fig. 10. The derivatogram of glass no. 20

(Received September 29, 1979)

#### REFERENCES

1. S. Solacolu, P. Baltă, Rev. Chim. (București), **13**, 208 (1966).
2. E.T. Bogoslovskaya, E.V. Savina, Sb. Nauch. Tr. Gos. Nauch. Issled Inst. Tsvet. Metal, **34** 158 (1971).
3. I. Kawamoto, Sh. Tsuchihushi, J. Amer. Ceram. Soc. **54**, 526 (1971).

4. P. Baltă, Industria Ușoară, **5**, 294 (1970).
5. V.I. Bukhmastov, V.Z. Petrova, I.I. Yashukova, Stekloobraznoe Sist. Stekla. Ikh. Osn., **1971**, 178.

STUDII FIZICO-CHEMICE ASUPRA UNOR STICLE DIN SISTEMUL  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$ ,  
OBTINUTE DIN MATERII PRIME INDIGENE

(R e z u m a t)

S-au studiat o serie de caracteristici legate de formarea sticlelor din sistemul  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-PbO}$  prin urmărirea schimbărilor ce survin la diferite substituții ale ionilor din sticle, utilizând analiza termică.

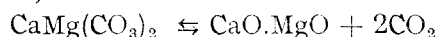
# STUDIUL PRECIPITĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU CU VAR DOLOMITIC HIDRATAT DIN SOLUȚII DE AZOTAT DE MAGNEZIU (I)

## Structura și stoechiometria procesului

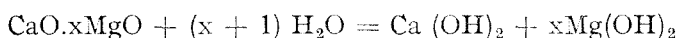
ILIE SIMINICEANU, ALEXANDRU POP și CONSTANTIN CALISTRU

Dintre procedeele de obținere a oxidului de magneziu cu un conținut redus de oxid de calciu, utilizat la fabricarea cărămidilor magneziene, procedeul nitric [1—4] prezintă un interes deosebit datorită avantajelor pe care le oferă. În principiu procedeul se bazează pe reacția de precipitare a hidroxidului de magneziu, din soluții ce conțin azotat de magneziu, cu var dolomitic hidratat. Principalele etape ale procedurii sînt următoarele:

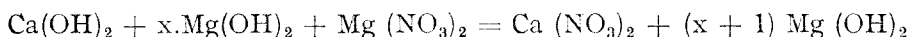
I. Calcinarea dolomitului,



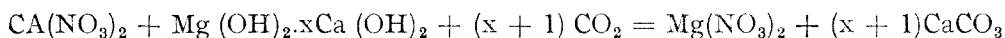
II. Hidratarea varului dolomitic,



III. Precipitarea hidroxidului de magneziu în urma reacției de dublu schimb,



IV. Regenerarea azotatului de magneziu prin carbonatarea suspensiei de var dolomitic hidratat și azotat de calciu,

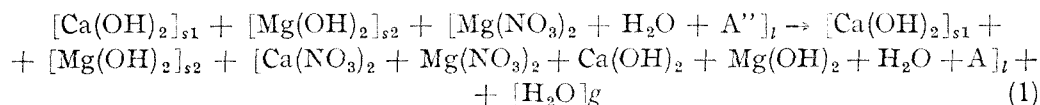


Procesul fundamental al fluxului tehnologic corespunzător procedurii de mai sus îl constituie etapa III deoarece calitatea produsului finit depinde, în primul rînd, de modul cum este condus procesul de precipitare.

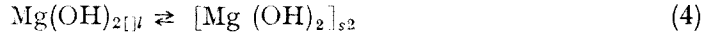
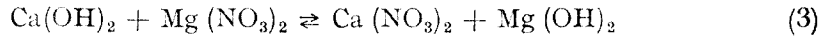
În această lucrare se cercetează procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu din punctul de vedere al ingineriei proceselor chimice în scopul stabilirii parametrilor optimi de operare astfel încît, utilizînd azotatul de calciu și de amoniu din apele reziduale de la fabricarea acidului fosforic după metoda atacului nitric a rocii fosfatice, precipitarea hidroxidului de magneziu să poată fi încadrată în fluxul tehnologic de obținere a acidului fosforic producînd concomitent și oxid de magneziu.

În prima parte a lucrării, prezentată în acest articol, se precizează mecanismul macrocinetic și tipul de proces și se stabilesc ecuațiile de bilanț pe componente și pe faze în procesul de precipitare.

**1. Mecanismul și structura procesului.** Procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu are loc în interiorul unei mase de reacție polifazice. Compoziția fazelor inițiale și la un moment oarecare este evidențiată de următoarea ecuație caracteristică:



Ecuția caracteristică (1) implică procesele componente reprezentate prin ecuațiile stoichiometrice (2)–(5) :

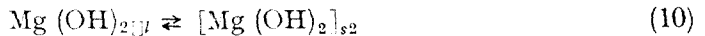
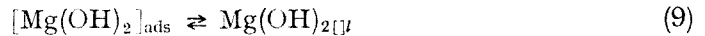
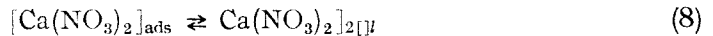
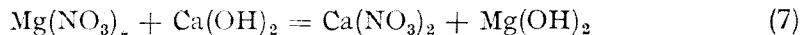
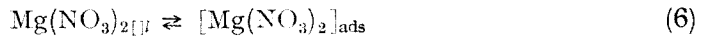


Procesul descris de ecuațiile (2)–(5) este un proces tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni a cărui structură este reprezentată în figura 1.



Fig. 1. Structura procesului tip D–R–FCG

Procesul de precipitare poate avea loc și ca un proces tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni (AD-R-FCG). În acest caz ecuațiile stoichiometrice ale proceselor componente sînt :



În acest caz reacția de dublu schimb (7) are loc în stratul de adsorbție de pe suprafața internă a granulelor de hidroxid de calciu. Structura procesului descris de ecuațiile (1), (6)–(11) este prezentată în fig. 2.

Pe baza datelor din literatură asupra solubilității și vitezei de dizolvare a hidroxidului de calciu [5] considerăm mai probabilă desfășurarea procesului de precipitare în conformitate cu structura din fig. 1 și procesele componente (2)–(5).

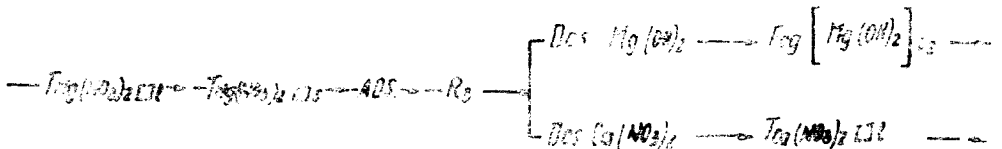


Fig. 2. Structura procesului tip AD–R–FCG

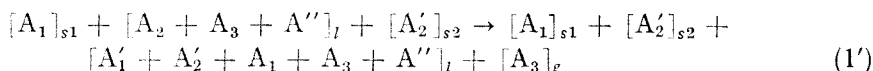


Conform schemei structurale din fig. 1 procesul începe prin dizolvarea hidroxidului de calciu la suprafața de contact solid-lichid ( $-D \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow$ ).

Amestecarea moleculară ( $-AM-$ ) și reacția chimică de dublu schimb ( $-R-$ ) determină transferul hidroxidului de calciu ( $-T_{\text{Ca(OH)}_2[l] \rightarrow}$ ) și a azotatului de magneziu ( $-T_{\text{Mg(NO}_3)_2[l] \rightarrow}$ ) prin faza lichidă. Transferul produsului de reacție este de fapt componentă a procesului complex de formare și creștere a germeilor de hidroxid de magneziu. Prin urmare procesul global include atât procese de transformare de masă : dizolvare, reacție chimică, formarea germeilor, cât și procese de transfer de masă : transferul reactanților și a produșilor de reacție prin faza lichidă, transferul reactanților prin crustă. Crusta se poate forma atunci când viteza reacției  $R_3$  este mult mai mare decât viteza procesului de dizolvare a hidroxidului de calciu. În acest caz reacția și formarea germeilor de  $Mg(OH)_2$  are loc pe suprafața simbului reactant de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Procesele de transformare de masă sînt însoțite de procese de transformare și transfer de căldură în interiorul masei de reacție. În cazul procesului de precipitare efectul termic global al proceselor componente (2)–(5) este slab exoterm iar concentrația reactanților este mică. În consecință, variația temperaturii în procesul din reactorul experimental autoterm poate fi neglijată iar fenomenele termice nu pot deveni trepte determinate ale vitezei procesului global. De aceea, pentru modelarea procesului se va lua în considerație schema structurală a proceselor de masă din fig. 1., ecuația caracteristică (1) și procesele componente (2)–(5).

**2. Stoechiometria procesului.** Pentru stabilirea ecuațiilor algebrice de bilanț de masă ale componentelor și fazelor masei de reacție se consideră ecuația caracteristică (1) și ecuațiile stoechiometrice independente (2)–(5) retranscrise în forma (1') și (2')–(5') :



Corespunzător ecuațiilor stoechiometrice (2')–(5') se definesc gradele de transformare  $\gamma_1 - \gamma_4$  prin ecuațiile (12)–(15).

$$\gamma_1 = \frac{(n_{A_1}^0)_{s1}^1 - (n_{A_1})_{s1}^1}{(n_{A_1}^0)_{s1}^1} = \frac{(n_{A_1})_l^1}{(n_{A_1}^0)_{s1}^1} \quad (12)$$

$$\gamma_2 = \frac{(n_{A_1}^0)_l^2 - (n_{A_1})_l^2}{(n_{A_1}^0)_l^2} = \frac{(n_{A_2}^0)_l^2 - (n_{A_2})_l^2}{(n_{A_2}^0)_l^2} = \frac{(n_{A_1})_l^2 - (n_{A_1}')_l^2}{(n_{A_1}^0)_l^2} = \frac{(n_{A_2}')_l^2 - (n_{A_2}^0)_l^2}{(n_{A_1}^0)_l^2} \quad (13')$$

$$\gamma_3 = \frac{(n_{A_2}^0)_l^3 - (n_{A_2}')_l^3}{(n_{A_2}^0)_l^3} = \frac{(n_{A_2}')_{s2}^3 - (n_{A_2}^0)_{s2}^3}{(n_{A_2}^0)_l^3} \quad (14')$$

$$\eta_4 = \frac{(n_{A_2}^o)_l^4 - (n_{A_2})_l^4}{(n_{A_2}^o)_l^4} = \frac{(n_{A_2})_g^4}{(n_{A_2}^o)_l^4} \quad (15')$$

Pe baza ecuațiilor de concretizare [6] se elimină indicii referitori la numărul ecuației stocchiometrice din ecuațiile (12)–(15). Se obțin astfel ecuațiile generale de bilanț de masă în forma primară, prezentate în tabelele 1 și 2, pentru componentele din fiecare fază. Rezolvarea acestor sisteme de ecuații necesită cunoașterea gradelor de transformare  $\eta_1 - \eta_4$  prin determinarea a patru concentrații oarecare la echilibru sau la un moment dat.

Tabel 1

Ecuațiile de bilanț în forma primară A

Faza	Component	Ecuație de bilanț
[ ] <sub>s<sub>1</sub></sub>	A <sub>1</sub>	$(n_{A_1})_{s_1} = (n_{A_1}^o)_{s_1} (1 - \eta_1)$
	Total	$(n_T)_{s_1} = (n_T^o)_{s_1} (1 - \eta_1)$
[ ] <sub>s<sub>2</sub></sub>	A' <sub>2</sub>	$(n_{A_2}')_{s_2} = (n_{A_2}^o)_{s_2} + (n_{A_1})_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
	Total	$(n_T)_{s_2} = (n_T^o)_{s_2} + (n_T^o)_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
[ ] <sub>l</sub>	A <sub>1</sub>	$(n_{A_1})_l = (n_{A_1}^o)_{s_1} \eta_1 (1 - \eta_2)$
	A <sub>2</sub>	$(n_{A_2})_l = (n_{A_2}^o)_l - (n_{A_1})_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2$
	A <sub>3</sub>	$(n_{A_3})_l = (n_{A_3}^o)_l (1 - \eta_4)$
	A' <sub>1</sub>	$(n_{A_1}') = (n_{A_1}^o)_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2$
	A' <sub>2</sub>	$(n_{A_2}')_l = (n_{A_1}^o)_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2 (1 - \eta_3)$
	A''	$(n_{A''})_l = (n_{A''}^o)_l$
	Total	$(n_T)_l = (n_T^o)_l [1 - X_{A_3}^o \eta_4 - Z \eta_1 (1 + \eta_2 \cdot \eta_3)]$
[ ] <sub>g</sub>	A <sub>3</sub>	$(n_{A_3})_g = (n_{A_3}^o)_l \eta_4$
	Total	$(n_T)_g = (n_T^o)_l X_{A_3}^o \eta_4$

Tabel 2

## Ecuațiile generale de bilanț în forma primară B

Faza	Component	Ecuațiile de bilanț
[ ] <sub>s<sub>1</sub></sub>	A <sub>1</sub>	$(m_{A_1})_{s_1} = (m_{A_1}^0)_{s_1} (1 - \eta_1)$
	Total	$(m_T)_{s_1} = (m_T^0)_{s_1} (1 - \eta_1)$
[ ] <sub>s<sub>2</sub></sub>	A' <sub>2</sub>	$(m_{A'_2})_{s_2} = (m_{A'_2}^0)_{s_2} + \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} (m_{A_1}^0)_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
	Total	$(m_T)_{s_2} = (m_T^0)_{s_2} + (m_T^0)_{s_1} \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
[ ] <sub>l</sub>	A <sub>1</sub>	$(m_{A_1})_l = (m_{A_1}^0)_{s_1} \eta_1 (1 - \eta_2)$
	A <sub>2</sub>	$(m_{A_2})_l = (m_{A_2}^0)_l - \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} m^0 (A'_1)_{s_1} \eta_1 \cdot \eta_2$
	A <sub>3</sub>	$(m_{A_3})_l = (m_{A_3}^0)_l (1 - \eta_4)$
	A' <sub>1</sub>	$(m_{A'_1})_l = (m_{A_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A'_1}}{M_{A_1}} \eta_1 \cdot \eta_2$
	A' <sub>2</sub>	$(m_{A'_2})_l = (m_{A_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot (1 - \eta_3)$
	A''	$((A'')_l = (m_{A''}^0)_l$
	Total	$(m_T)_l = (m_T^0)_l \left[ 1 - X_{A_2}^0 \eta_4 - Z \eta_1 \left( 1 + \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \eta_2 \cdot \eta_3 \right) \right]$
[ ] <sub>g</sub>	A <sub>3</sub>	$(m_{A_3})_g = (m_{A_3}^0)_l \eta_4$
	Total	$(m_T)_g = (m_T^0)_l X_{A_3}^0 \eta_4$

Gradele de transformare la echilibru (teoretice) se pot determina utilizând datele la echilibru existente în literatură referitor la procesele (2)–(5): solubilitatea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (2), echilibrul reacției de dublu schimb (3), solubilitatea  $\text{Mg}/\text{OH})_2$  (4) și presiunea vaporilor de apă deasupra fazei lichide la un moment dat (5).

Sînt deosebit de utile, în special pentru faza cercetării de laborator, ecuațiile bilanțului total pe componente. O formă simplificată a acestora în care se neglijează faza gazoasă, valabile la temperaturi mai mici de  $100^\circ\text{C}$ , este prezentată în tabelul 3 în mărimi extensive și intensive de masă. În aceste ecuații apare un

Tabel 3

Ecuațiile de bilanț ale componentelor în mărimi extensive și intensive de masă

Component	Unități de masă	Fracții de masă
$A_1$	$m_{A_1} = (m_{A_1}^0)_{s_1} (1 - \alpha)$	$\bar{X}_{A_1} = \frac{\bar{Z}}{1 + \bar{Z}} (\bar{X}_{A_1}^0)_{s_1} (1 - \alpha)$
$A_2$	$m_{A_2} = (m_{A_2}^0)_l - (m_{A_2}^0)_{s_1} \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} \alpha$	$\bar{X}_{A_2} = \frac{1}{1 + \bar{Z}} \left[ (\bar{X}_{A_2}^0)_l - \bar{Z} (\bar{X}_{A_2}^0)_{s_1} \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} \alpha \right]$
$A'_1$	$m_{A'_1} = (m_{A'_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A'_1}}{M_{A_1}} \alpha$	$\bar{X}_{A'_1} = \frac{\bar{Z}}{1 - \bar{Z}} (\bar{X}_{A'_1}^0)_{s_1} \alpha$
$A'_2$	$m_{A'_2} = (m_{A'_2}^0)_{s_2} + (m_{A_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \alpha$	$\bar{X}_{A'_2} = \frac{\bar{Z}}{1 + \bar{Z}} \left[ (\bar{X}_{A'_2}^0)_{s_2} + (\bar{X}_{A_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \alpha \right]$
$A''_2$	$m_{A''_2} = (m_{A''_2}^0)_l$	$\bar{X}_{A''_2} = \frac{1}{1 + \bar{Z}} (1 - \bar{X}_{A_2}^0 - \bar{X}_{A''_2}^0)$
$A''$	$m_{A''} = (m_{A''}^0)_l$	$\bar{X}_{A''} = \frac{1}{1 + \bar{Z}} (\bar{X}_{A''}^0)$
Total	$m_T = m_T^0$	$\sum X_i = 1$

grad de transformare global  $\alpha$ , definit prin relația (16) precum și raportul inițial dintre faze,  $\bar{Z}$  definit prin relația (17):

$$\alpha = \eta_1 \cdot \eta_2 \quad (16)$$

$$\bar{Z} = \frac{(m_T^0)_l}{(m_T^0)_s} \quad (17)$$

unde :

$$m_T^0 = (m_T^0)_l + (m_T^0)_s$$

iar

$$(m_T^0)_s = (m^0)_{s_1} + (m^0)_{s_2}.$$

Pe baza ecuației de bilanț a componentului  $A_2$  din tabelul 3, care apare numai în faza lichidă, se poate stabili relația (18) pentru determinarea gradului de transformare global  $\alpha$  din date experimentale :

$$\alpha = \frac{(\bar{X}_{A_2}^0)_l - (1 + \bar{Z}) \bar{X}_{A_2}}{\bar{Z} (\bar{X}_{A_1}^0)_s \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}}} \quad (18)$$

unde :

$$(\bar{X}_{A_2}^0)_l = \frac{(m_{A_2}^0)_l}{(m_T^0)_l} \text{ — fracția de masă a lui } A_2 \text{ în faza lichidă inițială.}$$

$$\bar{X}_{A_2} = \frac{m_{A_2}}{m_T} \text{ — concentrația lui } A_2 \text{ într-o probă de suspensie } l-s.$$

$$(\bar{X}_{A_1}^0)_s = \frac{(m_{A_1}^0)_{s_1}}{(m_T^0)_s} \text{ — concentrația lui } A_1 \text{ în faza solidă inițială.}$$

Ecuația (18) indică mărimile care trebuie determinate pentru trasarea curbelor cinetice primare  $\alpha - \tau$  necesare modelării macrocinetice și matematice procesului.

**3. Concluzii.** În vederea cercetării experimentale și a modelării sale matematice, se stabilește ca procesul de precipitare a hidroxidului de magneziu cu var dolomitic, din soluții de azotat de magneziu, este un proces tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni. Folosind metoda gradelor de transformare se stabilesc ecuațiile algebrice primare de bilanț de masă pe faze și componente. Pentru rezolvarea acestor ecuații sînt necesare patru concentrații reale sau teoretice. Pentru cazul cînd se poate neglija faza gazoasă se stabilesc ecuațiile bilanțului total pe componente. Din bilanțul total al componentului  $A_2$  ( $Mg(NO_3)_2$ ) este derivată ecuația care permite determinarea gradului de transformare global al componentului  $A_1$ ,  $\alpha$ , pe baza mărimilor măsurate inițial:  $(\bar{X}_{A_1}^0)_l$ ,  $(\bar{X}_{A_1}^0)_s$ ,  $\bar{Z}$  și a concentrației  $\bar{X}_{A_2}$  în probă la momentul  $\tau$  din suspensie. În acest fel se pot trasa curbele cinetice primare  $\alpha - \tau$  care stau la baza stabilirii mecanismului macrocinetic și constantelor modelului matematic.

#### Notații și indici

$A_1, A_2, A_3$  — reactanți:  $Ca(OH)_2, Mg(OH)_2, H_2O$ ;  $A''$  — inerte din faza lichidă;  $A', A_3$  — produse de reacție:  $Ca(NO_3)_2, Mg(OH)_2$ ;  $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$  — grade de transformare prin relațiile: (12)–(15);  $\alpha$  — produsul gradelor de transformare  $\eta_1, \eta_2$ ;  $n$  — număr de moli;  $m$  — masa;

$x$  — fracție molară;  $\bar{X}$  — fracție de masă;  $\bar{Z}$  — raportul de masă  $\frac{(m_T^0)_l}{(m_T^0)_s}$ ;  $M$  — masa molară;

[ ] — simbolul fazei;  $l, g, s1, s2$  — indicii pentru fazele: lichid, gaz, solid 1, solid 2;  $\tau$  — timpul

(Intrat în relație la 3 octombrie 1979)

## BIBLIOGRAFIE

1. I. Suci u, Brevet R.S.R., nr. 58 274, 1971.
2. E. Ionescu, Gh. Chira ț ă, Brevet R.S.R., nr. 60 093, 1972.
3. O. Kippe, Brevet R.F.G., nr. 866 340, Chem. Abstr., **52**, 1764r (1958).
4. O. Kippe, Brevet R.F.G., nr. 908 092, Chem. Abstr., **52**, 12345s (1958).
5. V.S. Ramachandan, Nature, **201** (18), 288 (1964).
6. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. did. și pedagog., București, 1972, p. 55.

THE STUDY OF MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATION BY HYDRATED DOLOMITE  
LIME FROM MAGNESIUM NITRATE SOLUTIONS (I)

*The Structure and Stoichiometry of the Process*

(S u m m a r y)

The process of magnesium hydroxide precipitation from magnesium nitrate solutions by hydrated dolomite lime is studied in this work. It was established that this is a process with the following steps: dissolution — chemical reaction — formation and centres growing.

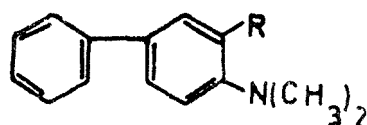
The primary algebraic equation of mass-balance on phases and components are established. A relationship was obtained for the degree of the overall transformation ( $\alpha$ ).

This relationship can be used to follow the timeevolution of the process and to draw the primary kinetic curves  $\alpha - \tau$ .

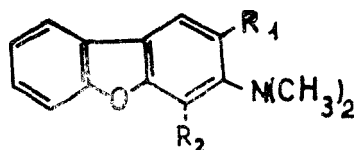
## ELECTRONS IMPACT MASS SPECTRA OF SOME BIPHENYL AND DIBENZOFURAN DERIVATIVES

IOAN OPREAN, IOAN CRISTEA and VALER FĂRCĂȘAN

As a result of our research on the mass spectra of dibenzofuran derivatives [1], this paper deals with the electron impact-induced fragmentation of compounds I ... V.



I : R = H  
II : R = CHO



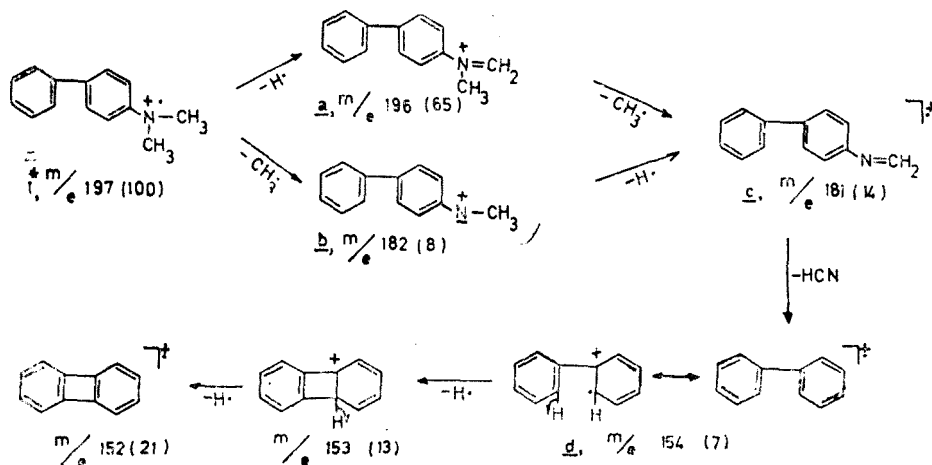
III : R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H  
IV : R<sub>1</sub> = CHO ; R<sub>2</sub> = H  
V : R<sub>1</sub> = H ; R<sub>2</sub> = CHO

taking into account the structural correlation between biphenyl and dibenzofuran:

In the spectrum of 4-dimethylamino-biphenyl (I) the molecular ion  $m/e$  197 is the base peak (scheme I).

By alkyl-arylamines the C-C cleavage next to the nitrogen atom ( $\alpha$ -cleavage) commonly produces very abundant ions [2].

In the case of I, the  $\alpha$ -cleavage is possible only by the loss of hydrogen atom from the methyl group, thus the high abundance of the ion  $m/e$  196 (a) is to be expected (Scheme I).



Scheme 1. Fragmentation of 4-dimethylamino-biphenyl (I).

Another fragmentation path for the molecular ion involves a N-C cleavage, with elimination of a methyl radical, generating the less abundant ion  $m/e$  182 (b).

The fragments a and b, by the loss of a methyl radical and a hydrogen atom respectively, lead to  $m/e$  181 (c) which further eliminates hydrogen cyanide to give the biphenyl ion  $m/e$  154 (d). By a successive expulsion of two hydrogen atoms, ion d affords the biphenylene ion  $m/e$  152 (e), typical for a great number of compounds with two benzene rings in the molecule [3].

The mass spectrum of 4-dimethylamino-3-formyl-biphenyl (II) is more complex as that of I.

The presence of the dimethylamino and formyl groups enables two concurrent fragmentation paths (A and B), thus the molecular ion  $m/e$  225 is not the base peak as in the case of compound I (Scheme 2).

The A fragmentation path involves the loss of a hydrogen atom yielding the ion  $m/e$  224 (f). This one affords more stable ions either by elimination of methane molecule giving the fragment  $m/e$  208 (g), or via  $m/e$  209 (h)  $\rightarrow$  182 (i)  $\rightarrow$  154 (d)  $\rightarrow$  152 (e); the last one (e) is the base peak in the spectrum.

The second fragmentation path (B) concerns the carbonyl group by the same features as the aromatic aldehydes. Loss of carbon monoxide molecule from molecular ion, gives the ion  $m/e$  197 ( $I^*$ ), which decomposes further via  $m/e$  196 (a)  $\rightarrow$  181 (c)  $\rightarrow$  154 (d) and arrives to the ion  $m/e$  152 (e).

The presence of the sequence  $I^* \rightarrow \underline{a} \rightarrow \underline{c} \rightarrow \underline{d} \rightarrow \underline{e}$  also in the fragmentation path of compound I (Scheme 1), proves the structure of the ion  $m/e$  197 ( $I^*$ ).

An elimination of formyl radical from the molecular ion giving directly  $m/e$  196 (a) is not excluded.

Both fragmentation routes (A and B) afford the ion e, generating the base peak in the spectrum, via  $m/e$  154 (d).

In the dibenzofuran series, we registered and analysed the spectra of compounds III ... V, with the same functional groups as I and II, respectively.

The 3-dimethylamino-dibenzofuran (III) behaves similarly to 4-dimethylamino-biphenyl (I).

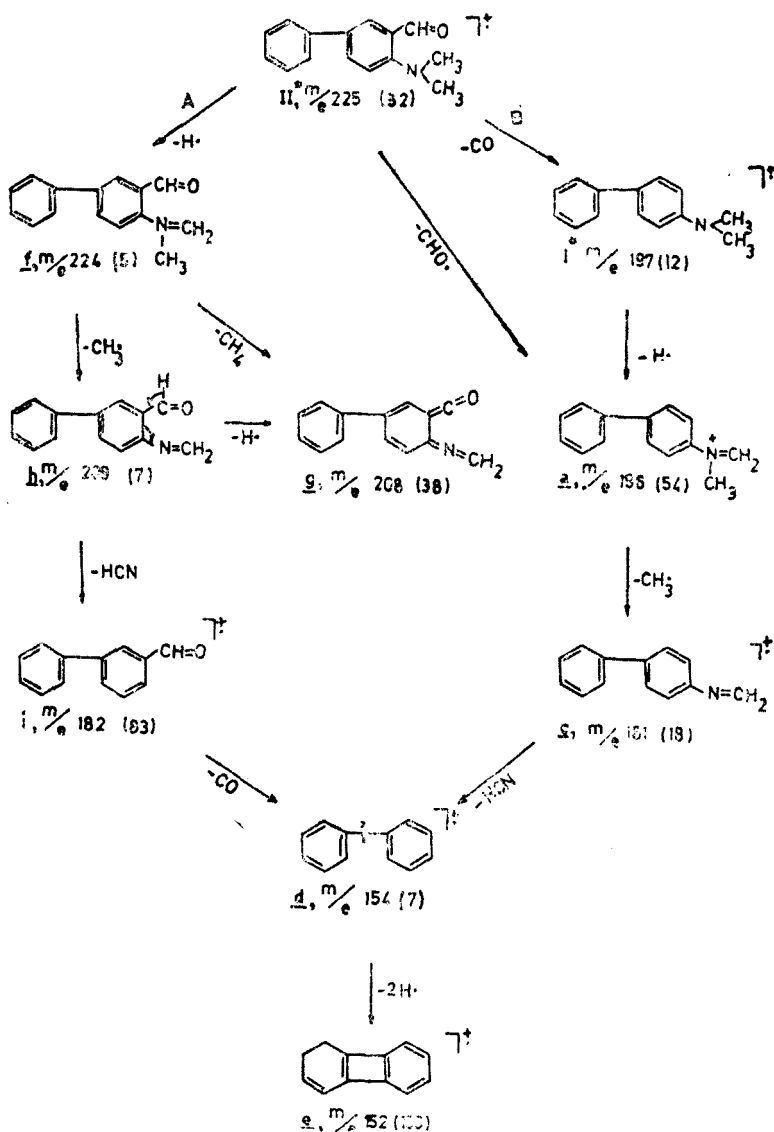
The base peak  $m/e$  211 (molecular ion) is subjected to two concurrent fragmentation modes, namely the cleavage of a methyl radical to give rise to  $m/e$  196 (j) and the ejection of a hydrogen atom producing the abundant ion  $m/e$  210 (k) (Scheme 3). The j and k ions afford the same fragment  $m/e$  195 (l) by the loss of a hydrogen atom and methyl radical, respectively.

By elimination of a hydrogen cyanide molecule, the ion  $m/e$  195 (l) produces the more stable dibenzofuranic ion,  $m/e$  168 (m). The peak generated by this ion is also present in the spectrum of dibenzofuran itself thoroughly analysed by *P r i n g* and *S t j e r n s t r ö m* [4]. In the same work [4] for the ion  $m/e$  139 the structure o is suggested.

The mass spectra of 3-dimethylamino-2-formyl-dibenzofuran (IV) and 3-dimethylamino-4-formyl-dibenzofuran (V) are actually identical but more complex as that of compounds I ... III.

The molecular ion  $m/e$  239 is the base peak for both isomers. The corresponding ion the spectrum of biphenyl derivative (II), (Scheme 2) has only 82%

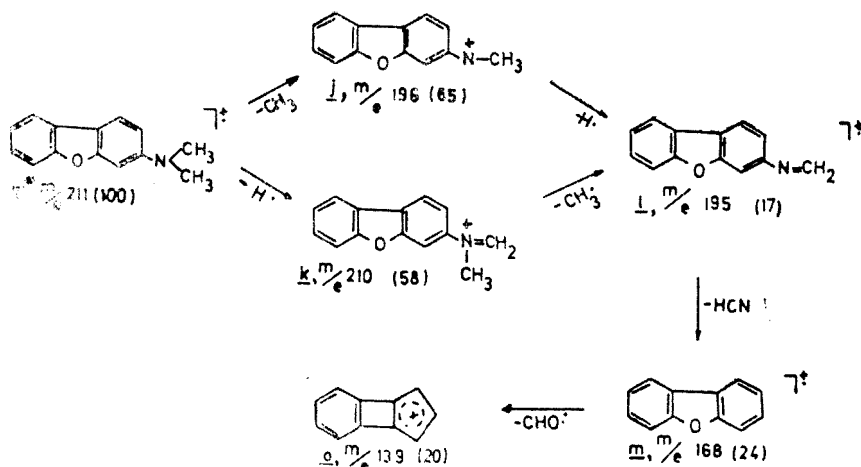




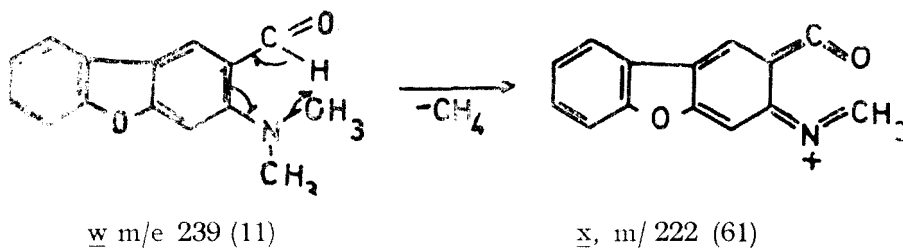
Scheme 2. Fragmentation of 4-dimethylamino-3-formyl-biphenyl (II).

abundance. This difference may be explained by the presence of the oxygen atom, which is able to locate the positive charge and contribute to the extension of the conjugation in the dibenzofuran system.

The fragmentation follows as in the case of compound II, two principal routes. The same sequence of ions as in Scheme 2, shifted up 14 mass units, may be



- observed. It is noteworthy the high abundance of the ion  $m/e$  222 ( $\underline{x}$ ). The genesis of this ion may be explained either by the elimination of a methane molecule from  $m/e$  239 ( $\underline{w}$ ) due to an „ortho effect”, which permits an energetically favoured six-membered transition state or by successive elimination of a methyl radical and hydrogen atom from the same ion ( $\underline{w}$ ).



The same explanation is also valid for the origin of ion  $\underline{g}$  in the spectrum of compound II (Scheme 2), but the intensity of this ion ( $\underline{g}$ ) is lower than that of  $\underline{x}$ , present in the spectra of IV and V.

The dimethylamino group is involved in the fragmentation process of all the compounds (I . . . V) discussed above. For this reason, with the aim to establish the origin of some hydrogen atoms from certain fragments, we studied the mass spectrum of the hexadeuterated compound III  $d_6$ .

By comparing the mass spectra of compounds III and III  $d_6$ , one observes that the molecular ion peak of III  $d_6$  is shifted up 6 mass units, this means that the compound III  $d_6$  is a pure hexadeuterated species (Fig. 1).

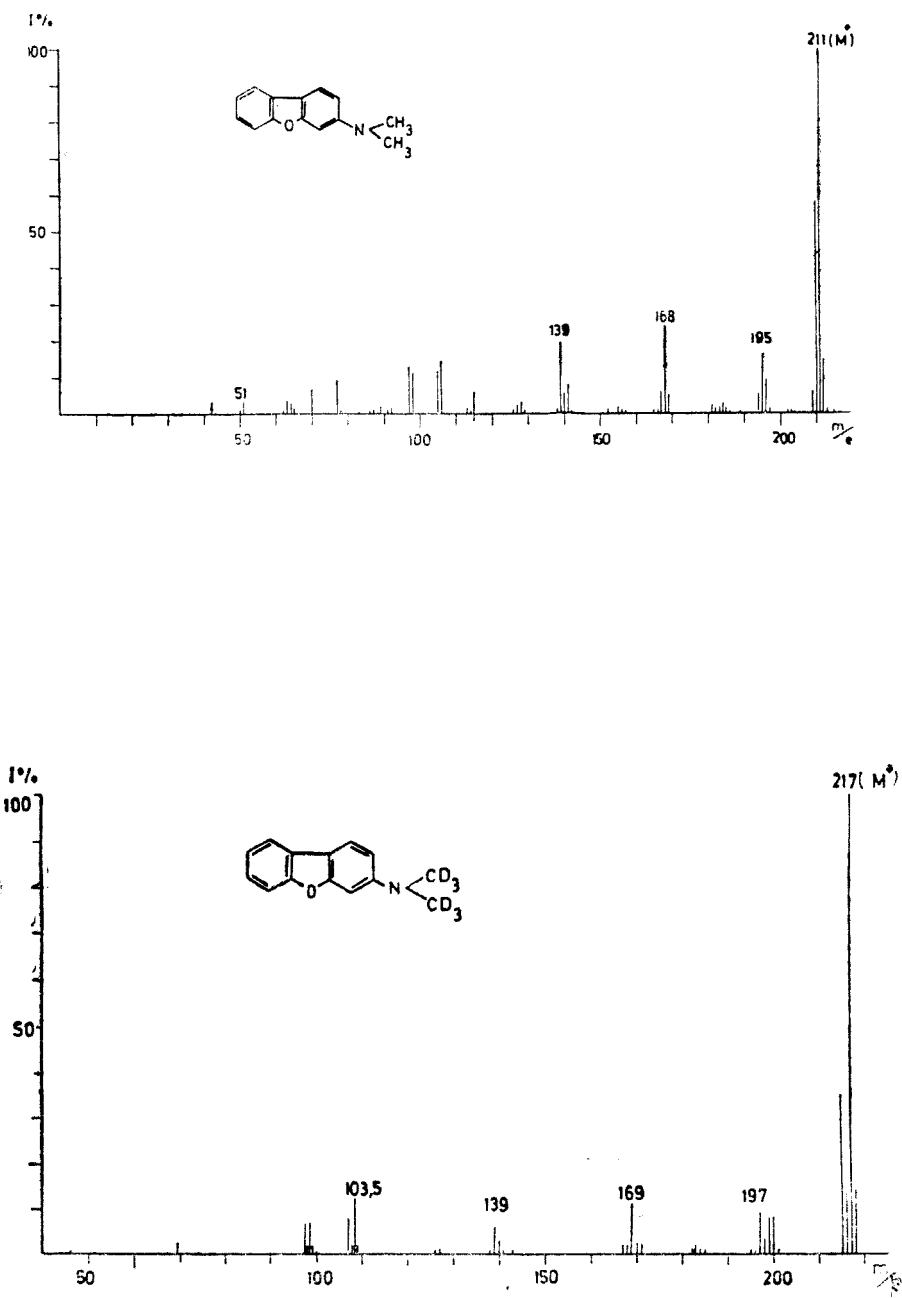
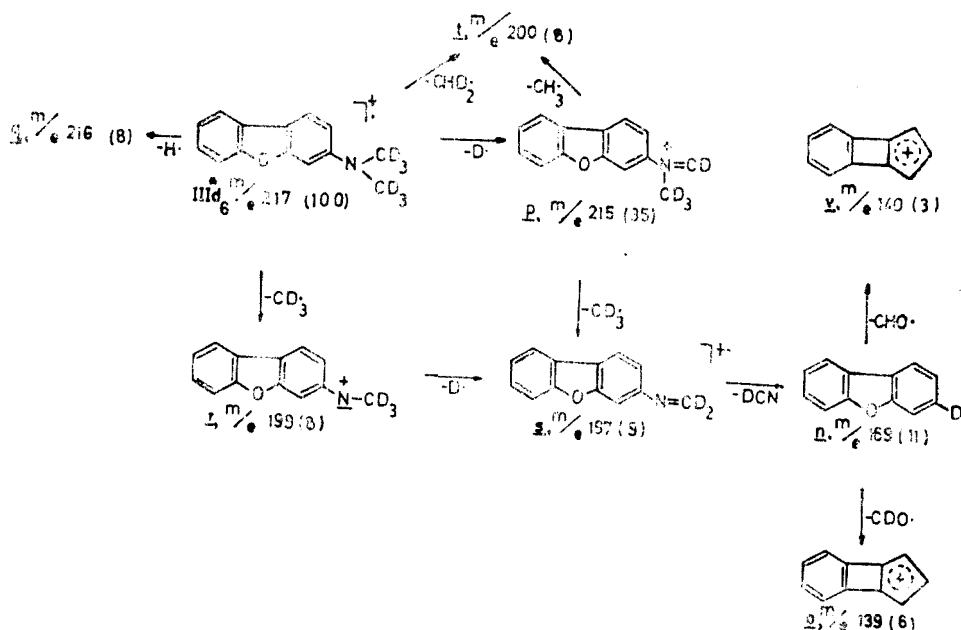


Fig. 1. Mass spectra of 3-dimethylamino-dibenzofuran (III) and 3-dideuteromethylamino-dibenzofuran (IIIId<sub>6</sub>)

The proposed fragmentation pattern of compound IIIId<sub>6</sub> is shown in Scheme 4.



Scheme 4. Fragmentation of 3-dideuteromethylamino-dibenzofuran (IIIId<sub>6</sub>).

If the region of the molecular ion peak is analysed, two fragments generated by the molecular ion can be observed:  $m/e$  215 (p) formed by elimination of a deuterium atom and  $m/e$  216 (q), of lower abundance, generated by the expulsion of a hydrogen atom. The actual intensity of the q peak, after subtraction of the natural isotopic contribution of the p ion, is 8%. From the ratio of p and q peak intensities it results that only 80% of the hydrogen atoms lost by the molecular ion of III to give ion k (Scheme 3) originate from the methyl group and 20% from the dibenzofuran ring.

The peaks  $m/e$  199 (r) and  $m/e$  197 (s) may be easily rationalized by cleavage of a CD<sub>3</sub> fragment from the molecular ion, or from the p one respectively.

The presence of the peak  $m/e$  200 (t) can be explained either by removal of a CHD<sub>2</sub> radical from the molecular ion, or by expulsion of a methyl radical from p. These data point out an isotopic exchange between the hydrogen atoms of the dibenzofuran ring and the deuterium atoms of the CD<sub>3</sub> groups, under electron impact conditions.

The absence a peak at  $m/e$  170, shows that the ion  $m/e$  197 (s) to afford the ion  $m/e$  169 (u), loses DCN instead of HCN. The fact suggests that in this process the deuteromethyl groups are exclusively involved.

The higher intensity of the peak  $m/e$  (o) as compared with that of  $m/e$  140 (v) indicates that the ejection of CDO radical from the ion  $m/e$  169 (u) is preferred to that of CHO.

The data obtained by the analysis of the mass spectrum of the compound IIIId<sub>6</sub> support the fragmentation patterns proposed by us for compounds I . . . V.

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

The purity of the compounds was proved also by gas chromatography.

The mass spectra were recorded on a LKB-9000 mass spectrometer. The ionizing energy was 70eV. The temperature of the inlet system was kept between 50-100°.

The compounds III . . . V were prepared using literature data [5].

*4-Dimethylamino-biphenyl* (I). A mixture of 1 g 4-amino-biphenyl (VI) [6], 1.75 g NaHCO<sub>3</sub>, 4 ml water and 1.6 ml dimethyl sulfate were stirred at room temperature until the evolution of carbon dioxide ceased. The excess of dimethyl sulfate was decomposed with 20 ml concentrated ammonia and 50 ml water were added. The precipitate was filtered and recrystallized from methanol. The pure compound, 1 g (89%) melts at 123°, identical with the one already reported [7].

*4-Dimethylamino-3-formyl-biphenyl* (II). To a mixture of 3 ml ice-cooled dimethylformamide (DMFA) and 1 ml POCl<sub>3</sub> a solution of I (1 g) in 5 ml DMFA was dropwise added. The mixture was heated on a steam-bath for 10 hours and then poured on 25 g ice. The pH was adjusted at 6 with a solution of CH<sub>3</sub>COONa (8 g in 25 ml water) and allowed to stand at room temperature for 2 hours.

The oil which separated was extracted with chloroform and dried on anh. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was then removed and the residue chromatographed on an alumina (Brockmann III) column using toluen as eluent. The yield was 1 g (45%), m.p. 78°. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO (225,28). Calcd. N. 6.22. Found 6.4.

*3-N,N-Di(trideuteromethyl)amino-dibenzofuran* (IIIId<sub>6</sub>). From 3-amino-dibenzofuran (VII) [8] under the conditions described for III [5] using (CD<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> as reagent.

**Acknowledgements:** The authors wish to express their tanks to the University of Pittsburgh, Chemistry Department U.S.A., for financial support of this work and to Mr. John Wood for recording the mass spectra.

For the preparation of II Paulina Iaremschi has collaborated.

(Received November 12, 1979)

## REFERENCES

1. W. Riepe, S. Florea, V. Fărcășan and I. Cristea, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 1046 (1974).
2. I. Oprean, *Spectrometria de masă a compușilor organici* Ed. Dacia, 1974, p. 156.
3. H. Budzikiewicz, H.C. Djerassi and D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden Day, San Francisco, 1967, p. 73.
4. B. G. Pring and N.E. Stjernström, *Acta. Chem. Scand.*, **22**, 549 (1968).
5. V. Fărcășan and I. Cristea, *Rev. Roum. Chim.*, **18**, 469 (1973).
6. A. Osten, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **7**, 171 (1874).
7. F. Bell and I. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2709.
8. V. Fărcășan, S. Florea and L. Beju, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem.* **15** (1) 63 (1970).

## SPECTRELE DE MASĂ LA IMPACT ELECTRONIC ALE UNOR DERIVAȚI AI BIFENILULUI ȘI DIBENZOFURANULUI

(Rezumat)

Se înregistrează și se analizează spectrele de masă ale compușilor I . . . V și IIIId<sub>6</sub>.

Pe baza datelor obținute și pentru compusul hexadeuterat se propun schemele de fragmentare.

## TRANSITION METAL COMPLEXES OF ORGANOTHIOPHOSPHORUS LIGANDS (VIII)

Amine adducts of nickel(II) and cobalt(II) bis(diphenyl and  
phenoxyethyl-phosphorodithioates)

RODICA MICU-SEMENIUC, FLOAREA VESA and IONEL HAIDUC

**Introduction.** The adducts of Ni(II) complexes containing the NiS<sub>4</sub> chromophore, with organic bases, focused our interest for several years [1—8].

Nickel (II)bis(dialkyl and aryl phosphorodithioates form) adducts with aliphatic and aromatic amines. The 0,0-dialkyl esters, their complexes and adducts [1,7,9,10] are not as widely investigated as 0,0-dialkyl derivatives [2,3,8,11]. Thus, Busev *et al* [9] reported the formation of pyridine adducts of M[S<sub>2</sub>P(OPh)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> complexes, where M = Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II). These authors [9] suggested that the phosphorodithioato group is anionic. A more detailed study of Ni(II) bis(diphenylphosphorodithioate) with a series of primary, tertiary [1] and secondary [10] amines showed that the PS<sub>2</sub> group of phosphorodithioato anion forms Ni-S bonds; the phosphorodithioato ion can act either as bidentate or monodentate and/or anionic group.

0,0-Di(phenoxyethyl) phosphorodithioic acid and its Ni(II) and Co(II) complexes were recently obtained [13]. The freshly-prepared solution of the cobalt(II) compound has a blue colour. The electronic spectrum of this solution shows the evidence for a T<sub>d</sub> symmetry chromophore. No adducts were synthesized so far from M(II) bis(diphenoxyethyl) phosphorodithioates.

In this work we report the results of the investigation of some amine adducts of Ni[(PhO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and M[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (where M = Co(II) and Ni(II)).

**Experimental Part.** Part of the chemicals used were prepared according to the literature: 0,0-di(phenyl)phosphorodithioic ester (abbreviated dphdtp) [12]; nickel(II)bis(diphenylphosphorodithioate) (abbreviated Ni(dphdtp)<sub>2</sub>) [1]; di(phenoxyethylphosphorodithioic) ester (abbreviated dphedtp) and nickel(II)bis(diphenoxyethyl)phosphorodithioate (abbreviated Ni(dphedtp)<sub>2</sub>) and cobalt(II)bis(diphenoxyethylphosphorodithioate) (abbreviated Co(dphedtp)<sub>2</sub>) [13]. The organic bases used were: pyridine (py), α-, β- and γ-methylpyridine (α-, β- and γ-pic), *ortho*-phenantroline (*o*-phen) and pyrazineamide (pyr). They were of reagent grade purity and were used as received from the commercial sources.

The adducts were prepared by the usual method [1,7,8], consisting in the reaction of chloroform or acetone solutions of metal phosphorodithioate with the tertiary amines, in stoichiometric amounts of reagents, in 1 M: 1 L (L = *o*-phen) and 1 M: 2 L (L = py, pic, and pyr) molar ratio.

The adducts have been characterized by elemental analysis, electronic and infrared spectra. The nickel content was determined as Ni(II)dimethylglyoximate, phosphorus as ammonium 12-molybdophosphate and nitrogen by combustion. Analytical data and some properties of the adducts are listed in Table 1.

The electronic spectra were recorded on a Specord UV-VIS Carl Zeiss-Jena instrument, and the infrared spectra on a UR-20 Carl Zeiss-Jena spectrophotometer, in the range 4,000–400 cm<sup>-1</sup>.

The adducts of Co(dphedtp)<sub>2</sub> were obtained only in CCl<sub>4</sub> solution. Their formation was proved by electronic spectra. The blue solution of freshly-prepared Co(dphedtp)<sub>2</sub> was treated with pyridine and α-, β- and γ-picoline. Air-stable pink solutions were obtained with all amines. With pyridine, a reddish solid adduct, could also be isolated, but this was unstable.

**Results and discussion.** The combination ratios for the adducts prepared in this work are 1 Ni(dtp)<sub>2</sub> : 2 L (L = py, β - and γ -pic and pyr) and 1 Ni (dtp)<sub>2</sub> : 1 L (L = o-phen). They separated as green microcrystalline solids from solutions (L = py, γ-pic and pyr) or were extracted, from the oily products obtained by mixing the reagents, with petroleum ether or acetone (L = β-pic and o-phen).

Table 1

Elemental Analysis and Some Properties of the Adducts

Compound	Composition			Yield %	M.P. °C
	% Ni found calcd	% P found calcd	% N found calcd		
1. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	5.88	6.11	2.80	85	118
	6.14	6.47	2.93		
2. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·β-pic <sub>2</sub>	5.65	6.62	2.72	79	90
	5.96	6.27	2.84		
3. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·γ-pic <sub>2</sub>	5.68	5.92	2.69	78	96
	5.96	6.27	2.84		
4. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·o-phen	5.80	6.02	2.67	70	110
	6.01	6.32	2.86		
5. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>2</sub>	5.50	5.90	7.80	90	160–170
	5.63	5.92	8.05		
6. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	8.20	8.68	3.92	80	180–190
	8.66	9.10	4.11		
7. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·β-pic <sub>2</sub>	8.02	8.32	3.70	75	150–160
	8.32	8.74	3.94		
8. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·γ-pic <sub>2</sub>	8.15	8.41	3.52	76	170–180
	8.32	8.74	3.94		
9. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>2</sub>	7.35	7.69	10.80	90	197–200
	7.65	8.04	10.89		

The adducts of Ni(II) bis(diphenylphosphorodithioate) decompose at temperatures higher than 150°C, while the adducts of Ni(II) bis(diphenoxyethylphosphorodithioate) exhibit sharp melting points (Table 1). The compounds obtained are soluble in common organic solvents, but insoluble in water.

The electronic spectra were recorded for both the Co(II) and Ni(II) adducts.

Electronic spectra of pink solutions containing the pyridine and picoline adducts of Co(II)bis(diphenoxyethylphosphorodithioate) exhibit a band at around 17,000 cm<sup>-1</sup> and a well-defined shoulder on this band, at lower energies. As a result of the change in the coordination sphere of the central ion under the influence of the ligands, the shapes and positions of these bands differ from those

of parent Co(II) bis(diphenoxyethylphosphorodithioate) [13]. The spectral parameters were approximated from spectra with the aid of the graphical method [14]: Dq ( $\sim 8,100 \text{ cm}^{-1}$ ), B' ( $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\beta$  ( $\sim 0.65$ ).

Table 2

Electronic Spectra and Ligand Field Parameters of the Co(II)bis(diphenoxyethylphosphorodithioate) Adducts ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound	${}^4A_{2g}(F) \leftarrow \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_{1g}(F) \leftarrow \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	B'	$\beta$	10 Dq
1. Co(dphedtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	16,200	17,700	737	0.65	8100
2. Co(dphedtp) <sub>2</sub> · $\alpha$ -pic <sub>2</sub>	16,300	17,700	737	0.65	8100
3. Co(dphedtp) <sub>2</sub> · $\beta$ -pic <sub>2</sub>	16,250	17,700	737	0.65	8100
4. Co(dphedtp) <sub>2</sub> · $\gamma$ -pic <sub>2</sub>	16,000	17,800	757	0.67	8320

Co(dphedtp) <sub>2</sub>	15,600 16,000	( ${}^4T_1(P) \rightarrow {}^4A_2(P)$ )
--------------------------	------------------	---

Table 3

Electronic Spectra and Ligand Field Parameters of Ni(II)phosphorodithioate Adducts ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	B'	$\beta$	10Dq
<i>Absorption Spectra</i>						
1. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>		14,500	25,300	848	0.80	9,330
2. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> · $\beta$ -pic <sub>2</sub>		13,900	22,500	696	0.67	9,050
3. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> · $\gamma$ -pic <sub>2</sub>		14,000	22,400	654	0.65	9,150
Ni(dphedtp) <sub>2</sub> (see ref. 13)	$\nu_1 = 14,400$	$\nu_2 = 19,500$				
4. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>		13,800	22,000	654	0.65	9,150
5. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> · $\beta$ -pic <sub>2</sub>		13,200	23,000	860	0.82	9,460
6. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> · $\gamma$ -pic <sub>2</sub>		13,200	22,000	753	0.72	9,260
7. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>2</sub>		14,000	25,000	893	0.85	9,380
Ni(dphdtp) <sub>2</sub> (see ref. 1)		$\nu_1 = 14,500$	$\nu_2 = 19,000$			
<i>Diffuse Reflectance Spectra</i>						
1. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	8,700	14,700	26,300			
4. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	9,100	14,500	25,700			
7. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>2</sub>	9,700	14,000	28,000			

Electronic spectra of the green chloroform solutions containing the adducts of Ni(II) bis(phosphorodithioates) exhibit two bands in the visible range of the spectrum (Table 3), differing from those of the parent Ni(II) bis(phosphorodithioates) [1, 13]. The spectral parameters were calculated with the aid of the same method [14]. The data in Table 3 show that interelectronic repulsion pa-



parameter  $B'$  has much lower values than in the free ion, consequently the  $\beta$  parameter suggests an appreciable degree of covalent bonding in the adducts ( $\beta$  lies between 0.65–0.85). The 10 Dq parameters are in the range 9,000–9,500  $\text{cm}^{-1}$  (Table 3) in good agreement with the values where the first transition ( ${}^3T_{2g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ ) of the hexacoordinated Ni(II) ion is expected to appear.

The diffuse reflectance spectra recorded for some adducts exhibit the first band in the same range as the 10 Dq value calculated from absorption spectra of the same compounds (Table 3).

*Infrared spectra* were recorded in order to obtain some information about the coordination of the phosphorodithioate ligands and pyrazineamide, which exhibit typical group frequencies. The results are summarized in Table 4.

In the adducts, the stretching vibrations of the  $\text{PS}_2$  groups are subject of some changes compared with the parent Ni(II) phosphorodithioates. Thus,  $\nu_{as}(\text{PS}_2)$  increases with  $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ , while  $\nu_s(\text{PS}_2)$  does not suffer important changes, for diphenoxyethyl-phosphorodithioato derivatives. This behaviour is quite similar to that of Ni(II) bis(dialkylphosphorodithioates) previously investigated [8]. This means that in diphenoxyethylphosphorodithioic anion, the influence of the phenoxy group upon the spectroscopic behaviour of the  $\text{PS}_2$  group is diminished by the  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -group, intercalated between the PhO group and phosphorus.

Table 4

Infrared Spectra of the Adducts ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compound	$\nu_{as}(\text{PS}_2)$	$\nu_s(\text{PS}_2)$	$\nu\text{NH}_2$	$\nu\text{CO}$
Ni(dphedtp) <sub>2</sub> (see ref. 13)	642	544	—	—
1. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	670	544	—	—
2. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> · $\beta$ -pic <sub>2</sub>	670	545	—	—
3. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> · $\gamma$ -pic <sub>2</sub>	670	545	—	—
4. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> · <i>o</i> -phen	650	540	—	—
5. Ni(dphedtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>3</sub>	665	545	3435 3200	1708 1602
Ni(dphdtp) <sub>2</sub> (see ref. 1)	667	595	—	—
6. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·py <sub>2</sub>	685	594	—	—
7. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> · $\beta$ -pic <sub>2</sub>	688	585	—	—
8. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> · $\gamma$ -pic <sub>2</sub>	690	585	—	—
9. Ni(dphdtp) <sub>2</sub> ·pyr <sub>2</sub>	697	574	3430 3240 3190	1705 1605
Pyrazineamide	—	—	3430 3300 3180	1710 1610

For the Ni(II) bis(diphenylphosphorodithioate) adducts, it can be seen that  $\nu(\text{PS}_2)$  frequencies increase with 18–30  $\text{cm}^{-1}$ , while  $\nu(\text{PS}_2)$  frequencies decrease with 10–20  $\text{cm}^{-1}$  comparatively with Ni(dphdtp)<sub>2</sub> [1] (Table 4). The adducts of Ni(II)bis(diphenylphosphorodithioate) with primary and some tertiary amines [1] have a similar behaviour of  $\text{PS}_2$  stretching vibrations.

It can be noticed that the group frequencies of  $\text{-NH}_2$  and  $\text{C=O}$  vibrations of pyrazineamide ligand are the same as in the uncoordinated ligand (Table 4). Therefore, the amide group is not coordinated to the nickel atom, so the donor atom is one of the two annular tertiary nitrogens. Consequently, the pyrazineamide ligand has a coordination ability similar to that of the pyridine and picoline ligands.

The experimental data show that the phosphorodithioato groups investigated in this work, act as bidentate ligands, forming two types of chromophores: *trans*- $\text{NiS}_4\text{N}_2$  ( $\text{L} = \text{py}$ ,  $\text{pic}$  and  $\text{pyr}$ ) and *cis*- $\text{NiS}_4\text{N}_2$  ( $\text{L} = o\text{-phen}$ ).

(Received November 19, 1979)

#### REFERENCES

1. R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, 5 (1976).
2. D.B. Sowerby, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, **17**, L15 (1976).
3. R. Constantinescu, F. Martinaş, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, **19**, 105 (1976).
4. D.B. Sowerby, I. Haiduc, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 791 (1976).
5. I. Gergen, R. Micu-Semeniuc, I. Haiduc, *Synt. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, **7**, 183 (1977).
6. S.P. Bone, D.B. Sowerby, R. Constantinescu, I. Haiduc, *J. Chem. Research (S)*, **1979**, 69.
7. R. Micu-Semeniuc, C. Opriş, I. Haiduc, *Rev. Roum. Chim.*, in press.
8. R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, N. Chirilă, I. Haiduc, *Rev. Roum. Chim.*, **25**, 1025 (1980).
9. A.I. Busev, M.I. Ivaniutin, M.F. Turchinski, *Vest. Moskov. Univ.*, **2**, 177 (1957).
10. R. Constantinescu, I. Haiduc, *unpublished results*.
11. J.R. Wasson, G.M. Volterman, H.J. Stoklosa, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **35**, 65 (1973).
12. L.T. Seraztdinova, V.I. Isagulyants, *Nauch. Tekh. Konf. Moskov. Neftekhim. i Gaz. Prom. Inst.*, **1956-57**, 215; *C.A.*, **55**, 13345 e (1961).
13. R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, **33**, 281 (1979).
14. A.B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New-York, 1968.

#### COMPLECŞI AI METALELOR TRANZIŢIONALE CU LIGANZI ORGANOTIOFOSFORICI (VIII)

*Aducţi cu amine ai bis(difenil- și fenoxietilfosforoditioaţilor) de Ni(II) și Co(II)*

(Rezumat)

Bis(difenil- și fenoxietilfosforoditioații) de Ni(II) și bis(difenoxietilfosforoditioatul) de cobalt (II) formează aducți hexacoordinați cu diferite amine terțiare (piridină, picoline, *o*-fenantrolină și pirazinamidă). În timp ce piridina, picolinele și pirazinamida formează cromoforul *trans*- $\text{NiS}_4\text{N}_2$ , *o*-fenantrolina formează un cromofor *cis*- $\text{NiS}_4\text{N}_2$ . Derivații de cobalt(II) manifestă aceeași comportare. Anionul fosforoditioat acționează ca ligand bidentat în toți aducții studiați. Cei doi liganzi fosforoditioați prezintă o comportare diferită în privința vibrațiilor de întindere  $\nu\text{PS}_2$ , datorită influențelor electronice diferite ale grupărilor organice asupra fragmentului  $\text{PS}_2$ .

## COMBINAȚII COMPLEXE DE URANIL CU BAZE SCHIFF

AUREL DORUȚIU, GHEORGHE MARCU și LETIȚIA CĂLUGĂR-MĂȚIȘ

În continuarea studiului combinațiilor complexe cu baze Schiff [1,2,3,4], în această lucrare sînt prezentate noile combinații de uranil obținute cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă (2,4-dihidroxibenzaldehidă, 2,4-DHBA) și protocatechualdehidă (3,4-dihidroxibenzaldehidă, 3,4-DHBA) cu următoarele diamine aromatice: 4,4'-diaminodifenil (p,p'-DDF), 3,3'-diaminodifenil (m,m'-DDF), 2,2'-diaminodifenil (o,o'-DDF), 1,2-fenilendiamină (o-FDA), 4-4'-diaminodifenil-metan (p,p'-DDFM) și 2,7-diaminofluoren (2,7-DAF). De asemenea se prezintă și complecșii de uranil obținuți cu baze Schiff de la aceleași hidroxialdehide aromatice și o-, m- și p-aminofenol (o-, m-, și p-AF).

Pentru a primi unele indicații asupra structurii noilor complecși sintetizați, s-au înregistrat și studiat spectrele lor de absorbție în IR.

S-au făcut și unele încercări preliminare de separare a ionului uranil dintr-un amestec de acetati de  $UO_2^{2+}$ ,  $La^{3+}$  și  $Ce^{3+}$  sub forma unui complex cu o bază Schiff și dozarea lui ca  $U_3O_8$ .

**Partea experimentală. Sinteza substanțelor.** Sintezele combinațiilor complexe obținute s-au efectuat plecînd de la un mol de  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (cca 0,25 g), în cazul complecșilor cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă (2,4-DHBA), respectiv doi moli (cca 0,42 g), în cazul complecșilor cu baze Schiff de la protocatechualdehidă (3,4-DHBA), dizolvat în 20 ml metanol, un mol de diamine aromatice (cca 0,1 g), respectiv 1-2 moli de aminofenoli și doi moli de hidroxialdehide aromatice, dizolvate în cite 10 ml metanol. Volumul total de solvent folosit a fost între 40-50 ml.

Amestecurile de reacție s-au refluxat sub agitare, timp de cca 30 minute. Complecșii apar chiar la rece după 1-2 minute de la amestecarea soluțiilor, sub forma unor precipitate. Precipitatele microcristaline formate după încălzire se separă prin filtrare, se spală apoi cu puțin metanol, după care se usucă în vid.

Unele dintre substanțele obținute cristalizează cu două molecule de apă, pe care le pierd prin încălzire în vid pe  $P_2O_5$ , timp de 2-3 ore, devenind anhidre. Complecșii obținuți cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă și o-fenilendiamină, precum și toți complecșii obținuți cu baze Schiff de la protocatechualdehidă și diamine aromatice, conțin și cite un anion acetat pentru fiecare ion uranil.

Solubilitatea complecșilor obținuți este mică în apă, metanol, etanol și ceva mai mare în benzen, cloroform, acetonă, nitrobenzen și piridină.

Complecșii cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă au culori ceva mai deschise decît cei cu baze Schiff de la protocatechualdehidă.

Prin încălzire, se observă schimbarea culorii complecșilor în brună-neagră, dar ei nu se topesc pînă la 360°C, temperatură pînă la care s-a făcut observația.

În tabelul 1 sînt prezentate noile combinații complexe de uranil cu baze Schiff obținute, aspectul, masa moleculară calculată și rezultatele analizelor efectuate.

Dintre toți complecșii sintetizați, unul dintre cei mai greu solubili este cel obținut cu baza Schiff de la protocatechualdehidă (3,4-DHBA) și o,o'-diaminodifenil. De aceea s-au efectuat unele încercări preliminare de separare și dozare a uraniului dintr-un amestec de acetat de uranil, azotat de lantan (III) și azotat de ceriu (III) prin complexare cu această bază Schiff. Pentru verificarea rezultatelor obținute, s-a dozat mai întîi uraniul din  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  cu acid p-aminobenzoic (P.A.B.) și apoi prin complexare cu baza Schiff amintită. Din aceste încercări preliminare s-a constatat că uraniul este precipitat aproape cantitativ atît din soluția de acetat de uranil, cît și din amestecul cu azotații de  $La(III)$  și  $Ce(III)$ . Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Tabel 1

Nr. crt.	Combinatii	Aspectul combinațiilor	Masa moleculară calculată	Analize		
				Calculat %	Găsit %	
<b>I. Combinatii complexe de uranil cu baze Schiff de la 2,4-DHBA</b>						
1	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(2,4\text{-DHBA})_2\text{-o-FDA}$	Microcristale portocalii	736,53	U N $\text{CH}_3\text{COO}^-$	32,32 3,80 16,03	33,26 3,90 15,85
2	$\text{UO}_2(2,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDF}$	Microcristale portocalii-roșietice	692,52	U N	34,38 4,04	33,09 3,95
3	$\text{UO}_2(2,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDFM}$	Microcristale brune-roșietice	706,54	U N	33,69 3,96	34,16 3,62
4	$\text{UO}_2(2,4\text{-DHBA})_2\text{-2,7-DAF}$	Microcristale roșii-portocalii	704,53	U N	33,79 3,97	33,60 4,15
5	$(\text{UO}_2)_2(2,4\text{-DHBA-m-AF})_2$	Microcristale roșii-portocalii	994,59	U N	47,87 2,82	46,68 2,90
6	$\text{UO}_2(2,4\text{-DHBA-p-AF})_2$	Microcristale portocalii-roșietice	726,53	U N	32,77 3,86	33,58 3,56
<b>II. Combinatii complexe de uranil cu baze Schiff de la 3,4-DHBA</b>						
7	$\text{UO}_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-o-FDA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Microcristale brune-roșietice	652,45	U N $\text{H}_2\text{O}$	36,49 4,29 5,52	37,17 4,73 6,21
8	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (3,4\text{-DHBA})_2\text{-o,o'-DDF}$	Microcristale brune-roșietice	1080,68	U N	44,06 2,59	44,10 2,95
9	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (3,4\text{-DHBA})_2\text{-m,m'-DDF}$	Microcristale roșii-brune	1080,68	U N	44,06 2,59	44,22 3,15
10	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (3,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDF}$	Microcristale roșii-brune	1080,68	U N	44,06 2,59	44,11 2,36
11	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (3,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDFM}$	Microcristale brune-roșietice	1094,71	U N $\text{CH}_3\text{COO}^-$	43,49 2,56 10,78	44,56 3,08 11,25
12	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (3,4\text{-DHBA})_2\text{-2,7-DAF}$	Microcristale roșii-brune	1092,69	U N	43,57 2,56	42,49 3,18
13	$(\text{UO}_2)_2(3,4\text{-DHBA-o-AF})_2$	Microcristale brune-roșietice	994,59	U N	47,87 2,82	46,89 2,95
14	$(\text{UO}_2)_2(3,4\text{-DHBA-m-AF})_2$	Microcristale brune-roșietice	994,59	U N	47,87 2,82	46,01 2,95
15	$(\text{UO}_2)_2(3,4\text{-DHBA-p-AF})_2$	Microcristale roșii-brune	726,53	U N	32,77 3,86	33,50 3,36

Tabel 2

## Determinarea uraniului din acetat de uranil

Nr. probei	g U determinat cu acid P.A.B.	U % determinat cu acid P.A.B.	g U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> găsit	g U găsit	U%
a) Acetat de uranil în soluție apoasă.					
1	0,05682	56,82	0,0670	0,05680	56,80
2	0,05682	56,82	0,0667	0,05656	56,56
3	0,05682	56,82	0,0669	0,05675	56,75
b) Acetat de uranil în metanol					
1	0,0781	56,82	0,0917	0,07776	56,75
2	0,0781	56,82	0,0919	0,07794	56,70
3	0,1562	56,82	0,1832	0,15540	56,59
c) Acetat de uranil în amestec cu La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> și Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					
1	0,05682	56,82	0,0690	0,05851	58,51
2	0,05682	56,82	0,0681	0,05775	57,75

**Spectrele IR și unele considerații asupra structurii complecșilor de uranil cu baze Schiff.** În oxocationul  $UO_2^{2+}$  cei doi atomi de oxigen sînt legați coliniar de o parte și de alta a atomului de uraniu, la distanțe foarte scurte comparativ cu distanțele  $L-U$  și cu raza atomului de uraniu, astfel că acest oxocation poate fi considerat din punct de vedere geometric drept o singură particulă [5, 6, 7]. Stabilitatea acestui oxocation și distanța redusă dintre atomul de U și atomii de O axiali (1,71 Å), se datorește participării electronilor 5f la formarea legăturilor, ceea ce face ca experimental legăturile să apară triple.

Energia orbitalilor de valență ale atomului de uraniu, care are configurația electronică  $5f^3, 6d^1, 7s^2$ , crește în ordinea :

$$5f < 6d < 7s (< 7p)$$

Atomul de uraniu poate coordina 4,5 sau 6 atomi donori de oxigen sau azot de la liganzi în planul ecuatorial, structura ionului complex rezultat fiind octaedrică, de bipiramidă pentagonală, respectiv de bipiramidă hexagonală. Legăturile  $\pi$  ecuatoriale fiind cu mult mai slabe decît legăturile  $\sigma$ , rezultă că orbitalii implicați în legăturile ecuatoriale sînt numai următorii [8] :

$$f_{xy^2}, f_{yz^2}, f_{xz^2}, f_{yz^2}; d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{z^2}; s$$

În spectrele IR și Raman ale oxocationului  $UO_2^{2+}$ , apar trei frecvențe:  $\nu_3$  (vibrația de alungirea antisimetrică) între 1000–800  $cm^{-1}$ ,  $\nu_2$  (vibrația de deformare dublă degenerată) între 250–200  $cm^{-1}$  și  $\nu_1$  (vibrația de alungire simetrică) între 900–800  $cm^{-1}$ .

Influența directă a liganzilor ecuatoriali asupra frecvenței vibrațiilor U—O din grupul  $UO_2^{2+}$  este mică și ea se datorește constantei de forță  $f$  a legăturii U—O legate de variații mici ale distanței U—O conform formulei lui B a d g e r [8]:

$$R_{U-O} = af^{-1/3} + b$$

unde  $a$  și  $b$  sînt constante a căror valoare s-a determinat prin studii cu raze X.

Pentru obținerea unor date asupra structurii complexelor de uraniu, s-au înregistrat și studiat spectrele lor de absorbție în IR în comparație cu spectrele  $\beta$ -resorcaldehidei, protocatechualdehidei, ale diaminelor aromatice, ale amino-fenolilor și ale bazelor Schiff utilizate în sinteze. Spectrele IR s-au înregistrat cu un aparat UR—20 Zeiss Jena, pentru domeniul  $3600-400\text{ cm}^{-1}$ , pe substanțe solide pastilate în KBr. Benzile de absorbție caracteristice în IR sînt trecute în tabelul 3.

Tabel 3

Benzile caracteristice de absorbție în IR ale complexelor de  $UO_2^{2+}$ 

Nr. crt.	Combinatii	$\nu NH_2$ $\nu sNH_2$	$\nu C=O$ $\nu C=N$ $\delta NH_2$	$\nu aCOO^-$ $\nu sCOO^-$	$\nu U-O$
a) Combinatii complexe de $UO_2^{2+}$ cu baze Schiff de la 2,4-DHBA și diamine aromatice, respectiv aminofenoli					
1	2,4-DHBA		1678 (u) b.largă		
2	2,4-DHBA-p,p'-DDF	3367i 3293i	1616 fi 1631 fi		
3	(2,4-DHBA) <sub>2</sub> -p,p'-DDFM		1632 fi		
4	(2,4-DHBA) <sub>2</sub> -2,7-DAF		1630 fi		
5	$UO_2(2,4-DHBA)_2$ -p,p'-DDF		1637— 1603 fi		880 m 910 i
6	$UO_2(2,4-DHBA)_2$ -p,p'-DDFM		1635— 1605 fi		908 m 860ms
7	$UO_2(2,4-DHBA)_2$ -2,7-DAF		1635 (u)— 1603 fi	1558 i	
8	$UO_2(CH_3COO)_2(2,4-DHBA)_2$ -o-FDA		1620 (u)i 1603 i	1585 m 1442 m	
9	2,4-DHBA-m-AF		1640 i		
10	2,4-DHBA-p-AF		1630 i		
11	$(UO_2)_2(2,4-DHBA-m-AF)_2$		1640 i(u)		
12	$UO_3(2,4-DHBA-p-AF)_2$		1638 i(u)		
b) Combinatii complexe de $UO_2^{2+}$ cu baze Schiff de la 3,4-DHBA și diamine aromatice, respectiv aminofenoli					
1	3,4-DHBA		1650 fi		
2	p,p'-DDF	3390 i 3320 i	1615 i		
3	m,m'-DDF	3469 m 3378 mi	1622 fi		

Tabel 3 (continuare)

Nr, crt.	Combinații	$\nu_{\text{NH}_2}$ $\nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ $\delta_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{S}=\text{O}}$ $\nu_{\text{S}=\text{O}}$	$\nu_{\text{UO}}$
4	o,o'-DDF	3470 m 3378 mi	1628 i		
5	o-AF	3390 i 3320 i	1610 i		
6	m-AF	3380 i 3325 i	1617 fi		
7	p-AF	3355 fi 3295 i	1620 i		
8	3,4-DHBA-o-AF		1618 m (1646 m)		
9	3,4-DHBA-m-AF		1622 m (1650 m)		
10	3,4-DHBA-p-AF		1612 i (1652 m)		
11	$(\text{UO}_2^{2+})_2(3,4\text{-DHBA-o-AF})_2$		1640 i		820 i 928 i
12	$(\text{UO}_2^{2+})(3,4\text{-DHBA-m-AF})_2$		1650 i		
13	$\text{UO}_2^{2+}(3,4\text{-DHBA-p-AF})_2$		1648 i		
14	p,p'-DDFM	3446 i 3415 i 3338 i	1630 i		
15	2,7-DAF	3394 fi 3378 fi 3310 fi	1618 fi 1632 i		
16	3,4-DHBA-p,p'-DDF	3372 i 3290 i 3295 i	1628 (u) 1616 fi		
17	$(3,4\text{-DHBA})_2\text{-m,m'-DDF}$		1647 i		
18	$(3,4\text{-DHBA})_2\text{-o,o'-DDF}$		1638 i		
19	$(3,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDFM}$		1629 i		
20	$(3,4\text{-DHBA})_2\text{-2,7-DAF}$		1621 fi		
21	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDF}$		1648 fi	1588 fi 1408 i	830 i 880(u)m 925 i
22	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-m,m'-DDF}$		1650 fi	1585 fi 1448(u)i	875m 921 i
23	$(\text{UO}_2\text{CH}_3\text{COO})_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-o,o'-DDF}$		1650 fi	1588 fi 1448 i 1410(u)i	875m 925 fi
24	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-p,p'-DDFM}$		1650 fi	1588 fi 1408 i	880 (u)m 920mi
25	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-2,7-DAF}$		1638 i	1588 i 1408 (u)i	875m 925 i
26	$\text{UO}_2(3,4\text{-DHBA})_2\text{-o-FDA}$		1638 m		

În spectrele bazelor Schiff și ale complexilor nu mai apar benzile  $\nu$   $\text{NH}_2$  și  $\nu$   $\text{NH}$  din regiunea  $3470-3290 \text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare vibrațiilor grupărilor aminice libere din diaminele aromatice și din aminofenoli cu care s-a lucrat. Excepție fac monobazele Schiff obținute de la *p,p'*-diaminodifenil (benzidină), cu ambele dihidroxialdehide menționate, la care apar în acest domeniu benzi de absorbție intense. În cazul complexilor, a bazelor Schiff și a hidroxialdehidelor aromatice, apar în domeniul  $3400-3200 \text{ cm}^{-1}$  doar benzi largi de absorbție atribuite vibrațiilor de valență  $\nu$  OH ale grupărilor fenolice libere sau legate intramolecular prin punți de hidrogen.

Studiind spectrele complexilor, comparativ cu cele ale liganzilor, se observă o modificare a frecvenței vibrației  $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ . La bazele Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă cu diamine aromatice sau cu aminofenoli, aceste vibrații apar în domeniul  $1640-1630 \text{ cm}^{-1}$ , iar în complexii de uranil sînt deplasate spre numere de undă ceva mai mici, între  $1640-1620 \text{ cm}^{-1}$ . Deplasările nu sînt însă prea accentuate, datorită unei stabilități mai mici a legăturii coordinative între ionul  $\text{UO}_2^{2+}$  și atomul de azot din gruparea azometinică. Poziția benzii  $\nu$   $\text{C}=\text{N}$  este destul de greu de precizat, din cauza prezentei în regiunea  $1600 \text{ cm}^{-1}$  și a vibrațiilor  $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  fenilic și  $\delta$   $\text{C-H}$  fenilic.

În complexii de uranil cu baze Schiff de la protocatechualdehidă cu diamine aromatice sau cu aminofenoli se constată o deplasare a frecvenței vibrației  $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ , care apare în bazele Schiff în domeniul  $1647-1612 \text{ cm}^{-1}$ , la  $1650-1638 \text{ cm}^{-1}$ , deci spre numere de undă mai mari. Acest lucru se explică foarte probabil prin faptul că prin substituirea atomului de hidrogen din gruparea  $-\text{OH}$  din poziția para cu ionul  $\text{UO}_2^{2+}$ , crește și tăria legăturii  $\text{C}=\text{N}$ .

În complexii de uranil cu baze Schiff de la protocatechualdehidă cu diamine aromatice, care conțin și anioni acetat, vibrațiile de valență antisimetrice ale ionului carboxilat  $\nu$   $\text{COO}^-$  apar în regiunea  $1588-1585 \text{ cm}^{-1}$ , iar benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență simetrice  $\nu$   $\text{COO}^-$  în regiunea  $1410-1408 \text{ cm}^{-1}$  fiind însă suprapuse cu vibrațiile  $\delta$   $\text{CH}_2$  și cu alte vibrații.

Desigur în spectrele IR ale compuşilor studiați apar și alte benzi de vibrație, dintre care menționăm: vibrațiile  $\nu$   $\text{C}-\text{N}$  între  $1250-1220 \text{ cm}^{-1}$ , în bazele Schiff și în regiune  $1300 \text{ cm}^{-1}$  în complecși și vibrațiile  $\nu$   $\text{C}-\text{O}$  (fenolic) care apar în domeniul  $1232-1162 \text{ cm}^{-1}$  și care n-au fost trecute în tabel.

În regiunea  $1000-800 \text{ cm}^{-1}$  apar la complecși două benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de alungire antisimetrică  $\nu_3$  ( $\text{U} \equiv \text{O}$ ) și  $\nu_1$  (vibrația de alungire simetrică  $\nu_1$  ( $\text{U} \equiv \text{O}$ )). Vibrația de deformare  $\nu_2$  apare la  $250-200 \text{ cm}^{-1}$ , fiind activă în spectrul Raman.

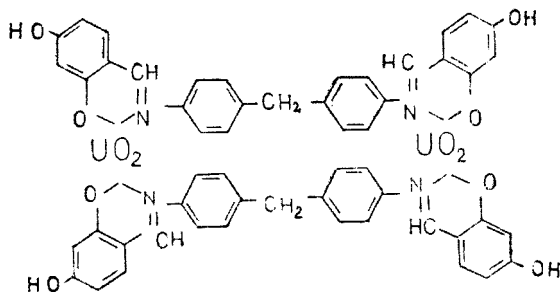
În domeniul spectral  $700-400 \text{ cm}^{-1}$  sînt situate benzile de absorbție datorate vibrațiilor ion  $\text{UO}_2^{2+}$  — atomi donori de N și O din liganzi, dar care nu au fost trecute în tabel.

După cum se poate observa din tabelul 1, s-au obținut complecși cu diferite rapoarte de combinare  $\text{UO}_2^{2+}$ : ligand: 1 : 1 și (2 : 2), 2 : 1 și 1 : 2. Complecșii cu baze Schiff de la protocatechualdehidă și diamine aromatice, conțin și cîte unul sau doi anioni acetat pentru fiecare cation  $\text{UO}_2^{2+}$  și chiar molecule de apă.

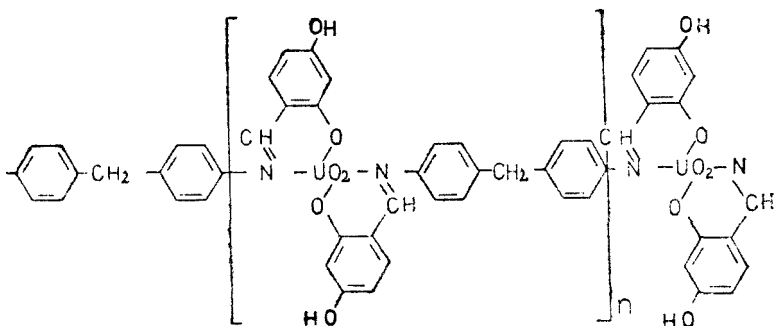
Structurile cele mai probabile propuse pentru unii din acești complecși, ținîndu-se seama de datele analitice, spectrele IR și datele din literatură [1,2,3, 4,8,9,10] sînt următoarele :



(I) combinațiile complexe de uranil cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă și diamine aromactice, în care raportul de combinare  $UO_2^{2+}$ -ligand este 1 : 1 (sau 2 : 2), sînt foarte probabil dimere sau polimere [10]; ionul  $UO_2^{2+}$  fiind tetracoordinat. De ex.  $UO_2^{2+}$  (2,4-DHBA)<sub>2</sub>-p, p'-DDFM:

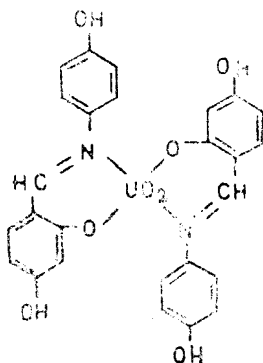


(IA)



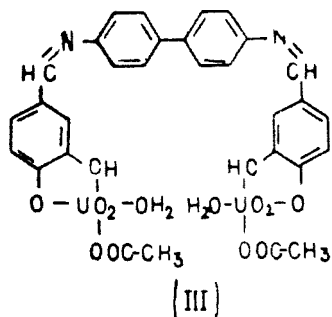
(IB)

(II) În complecșii cu baze Schiff de la  $\beta$ -resorcilaldehidă și aminofenoli raportul de combinare  $UO_2^{2+}$ -ligand este 2 : 2 și 1 : 2. De ex.  $UO_2^{2+}$  (2, 4-DHBA-p-AF)<sub>2</sub>:

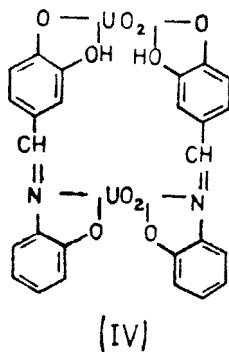


(II)

(III) Bazele Schiff de la protocatechualdehidă și diamine aromatice funcționează ca liganzi tetradențați. Raportul de combinare  $UO_2^{2+}$ -ligand este 2 : 1. Cationul  $UO_2^{2+}$  coordinează și o moleculă de apă și un anion acetat, fiind astfel tetracoordinat în planul ecuatorial. Dacă anionul acetat este bidentat, numărul de coordinare este egal cu 5 în planul ecuatorial. De ex.  $(UO_2CH_3COO)_2(3,4-DHBA)_2 \cdot p,p'-DDF \cdot (2H_2O)$ .



(IV) În complexii de uranil cu baze Schiff de la protocatechualdehidă și aminofenoli, raportul de combinare  $UO_2^{2+}$ -ligand este 2 : 2 sau 1 : 2. De ex. complexul  $(UO_2)_2(3,4-DHBA-o-AF)_2$  are următoarea structură cea mai probabilă :



(Intrat în redacție la 20 noiembrie 1979)

#### BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. 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. A. Doruțiu, I. Löchli, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **25**(1), 56 (1980).
5. L. Cattalini, U. Croatto, S. Degetto, Inorg. Chem. Acta, **5**(1971).
6. P. Spacu, M. Stan, C. Gheorghiu, *Tratat de Chimie anorganică*, vol. III, Ed. tehnică, București, 1978.

7. C.D. Nenițescu, *Chimie generală*, Ed did. și ped., București, 1972.
8. M.R. Badger, *J. Chem. Phys.*, **3**, 710 (1935).
9. Teyssie P.L. Charette I.I., *Spectrochim. Acta*, **19**, 1407 (1963).
10. V.V. Rode, E.G. Ruhadze, A.P. Terent'ev, *Uspeli Khimii*, **32**, 1488 (1963).

## COMBINAISONS COMPLEXES D'URANYLE AVEC DES BASES SCHIFF

(R é s u m é)

On présente les conditions de synthèse de 15 combinaisons complexes nouvelles, obtenues avec l'acétate d'uranyle et les bases Schiff de la 2,4-dihydroxybenzaldéhyde ( $\beta$ -résorcylaldéhyde) et de la 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (protocatechualdéhyde) avec les diamines aromatiques suivantes: 4,4'-diaminodiphényl, 3,3'-diaminodiphényl, 2,2'-diaminodiphényl, 1,2-phénylènediamine, 4,4'-diaminodiphénylméthane et 2,7-diaminofluorène. On présente aussi les complexes d'uranyle obtenues des mêmes hydroxyaldéhydes aromatiques et o-, m- et p-aminophénol.

Les rapports de combinaison entre l'uranyle et les bases Schiff sont de 1:1 (et 2:2), 1:2 et 2:1.

Pour obtenir quelques indications sur la structure de nouveaux complexes synthétisés on a enregistré et étudié leurs spectres d'absorbtion en IR en comparaison avec les spectres des bases Schiff respectives.

## STICLA DE PROTECȚIE ÎMPOTRIVA NEUTRONILOR TERMICI (II)

Studiul stabilității hidrolitice a unor sticle din sistemul  $B_2O_3-CdO-SiO_2$ 

GHEORGHE MARCU, FLAVIU BUȚURCĂ, FLORIAN TOLEA

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că plecând de la materii prime indigene s-au obținut pentru prima dată la noi în țară sticla pentru absorbția radiațiilor gama și sticla pentru absorbția și ecranarea neutronilor termici, comparabile ca performanțe cu sticlele obținute în străinătate de firme cu tradiție în acest domeniu.

După cum se știe, faptul că neutronii nu au sarcină electrică face ca ei să fie considerați o clasă aparte de particule nucleare, atât în privința producerii și a detecției, cât și a protecției împotriva lor [2]. Neutronii rapizi trebuie să fie moderati, trecându-i printr-un strat de apă sau de parafină, în practică punându-se deci problema absorbției neutronilor epitermici și termici.

Printre elementele cu secțiune mare de captură a neutronilor termici se numără borul, dysprosiul, cadmiul și gadoliniul. Sticlele care se vor folosi pentru absorbția și ecranarea neutronilor termici trebuie să conțină în compoziția lor asemenea elemente cu valoarea ridicată a secțiunii eficiente, dar considerente de ordin economic limitează utilizarea doar a oxizilor de bor și de cadmiu.

Pe lângă o bună capacitate de absorbție a neutronilor termici și o transmisie ridicată a luminii, sticlele trebuie să prezinte și o stabilitate chimică ridicată, pentru a rezista la acțiunea apei (rece sau caldă), a atmosferei umede (la temperaturi dintre cele mai variate), acizilor și a vaporilor acestora, a alcaliilor și a altor agenți chimici [3], [4], [5], [6]. În urma acestor interacții, suprafața sticlei trebuie să rămână intactă, pentru ca fenomenele ce se petrec în spatele ei precum și operațiile efectuate să poată fi urmărite în condiții optime un timp cât mai îndelungat.

În lucrarea de față sunt prezentate o parte din rezultatele cercetărilor efectuate privind studiul stabilității hidrolitice a unor sticle de protecție neutronică, din sistemul  $B_2O_3-CdO-SiO_2$ , sticle a căror compoziție oxidică este redată în tabelul 1.

Tabel 1

Compoziția oxidică a unor sticle din sistemul  $B_2O_3-CdO-SiO_2$ 

Sticla nr.	Compoziția oxidică, % greutate							
	$B_2O_3$	CdO	$Li_2O$	$CeO_2$	$As_2O_3$	MgO	$SiO_2$	$ZrO_2$
I	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	2,0	10,0	—
II	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	—	12,0	—
III	30,0	35,0	10,0	1,5	1,5	—	11,5	0,5
IV	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	—	11,0	1,0
V	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	—	10,5	1,5
VI	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	—	10,0	2,0
VII	30,0	45,0	10,0	1,5	1,5	—	9,5	2,5

Se observă că sînt menținute constante cantitățile de  $B_2O_3$ ,  $CdO$ ,  $Li_2O$ ,  $CeO_2$ ,  $As_2O_3$ , cantități care așa cum s-a arătat [1] au rezultat ca fiind corespunzătoare atît în privința capacității de absorbție a neutronilor termici, cît și în ceea ce privește obținerea propriu-zisă a sticlei, modificîndu-se în schimb cantitățile de  $SiO_2$  și  $ZrO_2$ .

Pentru determinarea stabilității hidrolitice a sticlelor, principial există două posibilități: fie cercetarea comportamentului chimic al unei suprafețe proaspăt obținute, fie al unei suprafețe în starea ei la un moment dat [7]. Prima variantă, în care se utilizează sticla proaspăt măcinată sub forma unui griș, oferă o suprafață mai mare, permițînd studiarea mai completă a comportamentului chimic al unei sticle, la care rolul jucat de modificările intenționate sau neintenționate ale suprafeței ei este practic foarte redus. Cea de-a doua variantă permite studiarea comportamentului suprafeței sticlei în ansamblul ei, așa cum rezultă ea după fasonare și recoacere.

Gama procedurilor de studiere a stabilității chimice în general, și a celei hidrolitice în special, poate fi extinsă și la alte metode, cum ar fi măsurarea modificării pH-ului apei după fierberea sticlei, determinarea reziduului provenit după evaporarea ei, determinarea individuală a componentelor sticlei trecuți în soluție, măsurarea modificării conductibilității electrice a apei în care s-a fiert sticla și încă alte cîteva metode [7], [8], [9].

Standardul românesc privind determinarea stabilității față de apă [10] prevede utilizarea metodei de fierbere a sticlei adusă sub forma unui griș, existînd cinci clase de stabilitate, caracterizate prin cantitatea de alcalii extrase, exprimată în mg  $Na_2O$  pentru un gram de sticlă [10].

Avînd în vedere că în sticlele noastre oxidul de sodiu este înlocuit cu oxid de litiu, tabelul de clasificare a stabilității față de apă [10] s-a recalculat, așa cum se vede în tabelul 2.

Tabel 2

Clasificarea sticlei cu  $Li_2O$  din punctul de vedere al stabilității față de apă

Clase de stabilitate față de apă	Consum de HCl 0,01n, $cm^3/g$	Cantitatea de alcalii extrasă	
		$\mu$ val/g	( $Li_2O$ ) mg/g
1	pînă la 0,10	pînă la 1,0	pînă la 0,015
2	peste 0,10...0,20	peste 1,0... 2,0	peste 0,015...0,030
3	peste 0,20...0,85	peste 2,0... 8,5	peste 0,030...0,127
4	peste 0,85...2,0	peste 8,5...20	peste 0,127...0,300
5	peste 2,0...3,5	peste 20...35	peste 0,300...0,525

Procedurul de lucru este cel indicat în standard [10], iar pentru calculul stabilității se utilizează, în cazul de față, formula:

$$(Li_2O) \text{ extras} = 0,15 (V-v) \quad [mg/g]$$

în care:  $V$  este volumul de HCl 0,01n folosit la titrarea probei, în  $cm^3$ ;  
 $v$  — volumul de HCl 0,01n folosit la titrarea probei martor, în  $cm^3$ ;  
 0,15 — cantitatea de  $Li_2O$ , în mg, corespunzătoare la un  $cm^3$  HCl 0,01 n.

În studiul de față s-a urmărit stabilitatea hidrolitică a sticlelor indicate în tabelul 1, la diferite temperaturi cuprinse între 30 și 100°C, utilizând în acest scop un ultratermostat U—10. Rezultatele sînt centralizate în tabelul 3.

Tabel 3

## Stabilitatea hidrolitică în funcție de temperatură

Temp. °C	Stabilitatea hidrolitică, (Li <sub>2</sub> O) mg/g						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
30	0,1138	0,114 1	0,1077	0,0993	0,0441	0,0075	0
40	0,1155	0,1162	0,1057	0,1008	0,0444	0,0078	0
50	0,1161	0,1158	0,1092	0,1020	0,0465	0,0081	0
60	0,1192	0,1176	0,1137	0,1038	0,0516	0,0081	0
70	0,1377	0,1350	0,1269	0,1188	0,0597	0,0168	0,0081
80	0,1917	0,1905	0,1897	0,1605	0,0922	0,0225	0,0144
90	0,2194	0,2172	0,2053	0,2022	0,1206	0,0291	0,0177
100	0,2280	0,2272	0,2203	0,2115	0,1395	0,0315	0,0207

Reprezentînd grafic stabilitatea hidrolitică, în (Li<sub>2</sub>O) mg/g, în funcție de temperatura de lucru, se obțin, pentru fiecare din cele șapte tipuri de sticlă, curbele reprezentate în figura 1. Se poate vedea cum creșterea cantității de oxid de zirconiu mărește stabilitatea față de apă a sticlelor respective, cea mai stabilă fiind proba care conține 2,5% ZrO<sub>2</sub>. Se mai constată că pînă la temperatura de 60°C acțiunea apei este relativ lentă în decurs de trei ore de menținere la temperaturile respective, pentru ca între 60 și 90°C extracția de Li<sub>2</sub>O să prezinte o creștere bruscă la sticlele nr. I—V și mai puțin bruscă la sticla nr. VI. La sticla nr. VII, pînă la temperatura de 70°C consumul de acid clorhidric 0,01n este egal cu consumul pentru proba martor (apă distilată).

Din punctul de vedere al stabilității față de apă, la temperatura de 100°C, sticlele nr. I—V fac parte din clasa a patra de stabilitate, iar sticlele nr. VI—VII din clasa a doua.

Reprezentînd grafic stabilitatea hidrolitică, în (Li<sub>2</sub>O) mg/g, pentru fiecare temperatură de la 30 la 100°C, în funcție de conținutul procentual de ZrO<sub>2</sub>, rezultă curbele din figura 2.

În această figură curba 1 reprezintă cantitățile de Li<sub>2</sub>O în mg/g din sticlele I, III, IV, V, VI și VII corespunzătoare temperaturii de lucru de 100°C, curba 2 cantitățile de Li<sub>2</sub>O pentru aceleași sticle la 90°C și așa mai departe, curba 8 reprezentînd cantitățile de Li<sub>2</sub>O pentru temperatura de 30°C.

Reiese și din această familie de curbe că sticla nr. VII, cu 2,5% ZrO<sub>2</sub> este cea mai stabilă din seria preparată de noi. Se mai poate constata că pînă la temperatura de 60°C (curba nr.5) sticlele cu cantitate mai mică de ZrO<sub>2</sub> intră în clasa a treia de stabilitate hidrolitică, putînd fi eventual folosite în medii a căror temperatură nu depășește valoarea de 50—60°C. În condiții de lucru la temperaturi mai mari, este necesară utilizarea sticlelor cu 2,0—2,5% ZrO<sub>2</sub>, deci cele mai stabile.

S-a urmărit în continuare stabilitatea față de apă a celor șapte tipuri de sticlă prin pierderea în greutate în funcție de timpul de menținere la temperatura

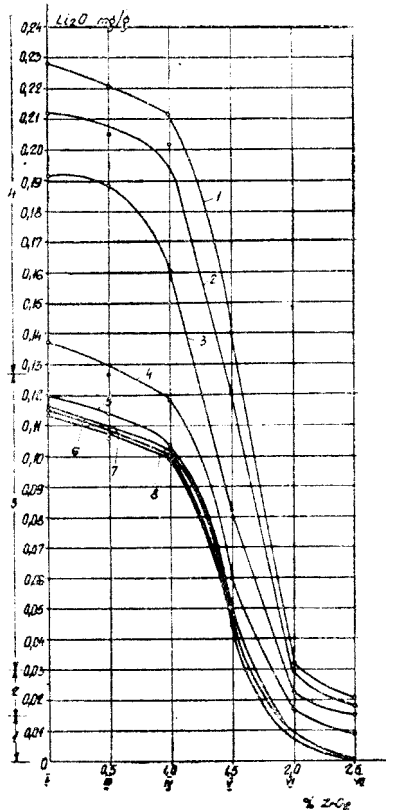
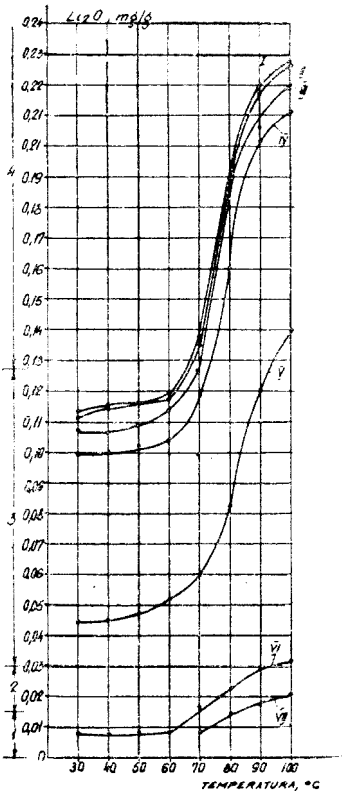


Fig. 1. Stabilitatea hidrolitică în funcție de temperatură.

Fig. 2. Stabilitatea hidrolitică în funcție de conținutul de  $ZrO_2$ .

de 100 °C. De această dată s-a lucrat pe probe de sticlă de formă geometrică regulată, de obicei paralelipipedică, la care s-a putut calcula cu precizie aria. Ele au fost cântărite cu o precizie de  $1 \cdot 10^{-4}$  grame atât înainte, cât și după menținerea în apă. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 4.

Tabel 4

**Stabilitatea hidrolitică în funcție de timpul de menținere la temperatura de 100 C**

Sticla nr.	Pierderea în greutate, mg/dm <sup>2</sup>						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	6,568	5,581	2,514	2,476	0,942	0,795	0
2	14,262	11,854	6,022	4,106	2,066	1,522	0
3	23,742	20,042	8,478	6,104	2,931	2,050	0
4	30,361	26,411	12,571	7,269	3,405	2,305	0,124
5	38,826	33,674	14,142	9,579	4,091	2,592	0,155
6	41,049	39,547	18,225	9,401	4,316	2,758	0,329
7	47,492	43,466	20,606	10,475	4,736	2,783	0,347
8	52,548	47,617	23,430	10,520	4,993	3,018	0,409
9	55,521	51,119	24,777	10,978	4,842	3,075	0,407
10	60,029	55,058	26,074	11,927	5,094	3,105	0,512

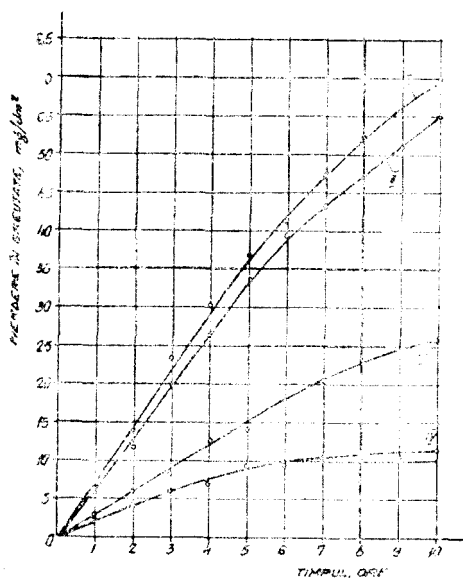


Fig. 3. Pierderea în greutate,  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , în funcție de timpul de reacție, pentru sticlele nr. I—IV.

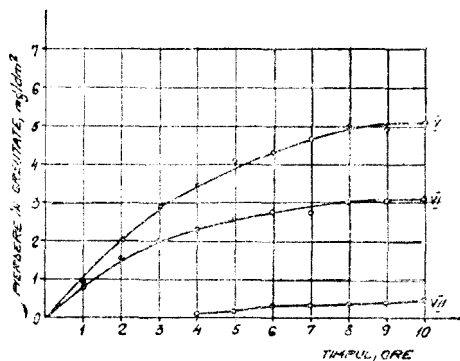


Fig. 4. Pierderea în greutate,  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , în funcție de timpul de reacție, pentru sticlele nr. V—VII.

În figura 3 este reprezentată grafic pierderea în greutate, în  $\text{mg}/\text{dm}^2$ , în funcție de timpul de reacție la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  pentru sticlele nr. I—IV iar în figura 4, pentru sticlele nr. V—VII. Așa cum se vede, sticlele I și II suferă un atac continuu și relativ constant crescător cu timpul de fierbere. La sticla III, unde începe adaosul de  $\text{ZrO}_2$ , se observă o oarecare scădere a reacției față de apă. După circa cinci ore de fierbere, curbele IV, V, VI și VII încep să prezinte un ușor palier. Și determinarea în acest fel a stabilității față de apă, pe probe de sticlă recoapte timp de 20 de ore, indică, cum era de așteptat, că sticla nr. VII ce conține 2,5%  $\text{ZrO}_2$  este cea mai stabilă din seria de sticle obținute de noi, la atacul superficial al apei. Considerăm că pentru domeniul de utilizare al acestor sticle și anume ca ecrane de protecție, acest fel de determinare al stabilității față de apă, pe probe nemăcinate, este cel ce reflectă mai real comportarea suprafeței sticlei în contact cu apa. Evident, în această situație, starea suprafeței precum și timpul de recoacere a sticlei respective are o influență hotărâtoare asupra rezultatelor obținute.

În continuare s-a urmărit influența atmosferei umede asupra suprafeței unor probe de sticle boro-cadmice, lucrând în instalația din figura 5.

S-a utilizat în acest scop un vas de sticlă cu trei orificii, care s-a umplut mai mult de jumătate cu apă distilată. Prin unul din orificii s-a introdus un tub de sticlă cu robinet, care s-a racordat la o sursă de aer comprimat, prin orificiul din mijloc s-a suspendat deasupra nivelului apei proba de sticlă, iar prin ultimul orificiu s-a evacuat, tot printr-un tub de sticlă prevăzut cu robinet, aerul din vas. Debitul de aer s-a reglat, cu ajutorul robinetului tubului de admisie, la un



număr constant de 50–60 bule/minut, iar prin deschiderea corespunzătoare a robinetului tubului de evacuare s-a creat în vas o ușoară suprapresiune.

Probele de sticlă cu compozițiile redată în tabelul 1, mai puțin sticla nr.II, au fost măsurate cu precizie pentru calcularea ariei, apoi spălate cu alcool, uscate în etuvă la 105–110°C și cântărite cu o precizie de  $1 \cdot 10^{-4}$  grame.

Vasul conținând apa și proba de sticlă suspendată deasupra ei, s-a introdus în cuva unui ultratermostată U–10. S-a lucrat la temperaturile de 30, 50, 70 și 100°C, timpul de menținere fiind de trei, cinci și zece ore. La timpii respectivi probele de sticlă au fost scoase din vas, după oprirea prealabilă a aerului, s-au spălat cu alcool, s-au uscat în etuvă la 105–110°C și s-au cântărit. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 5.

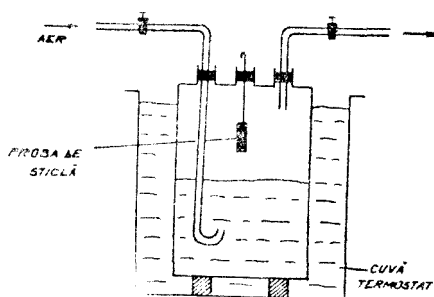


Fig. 5. Schema de principiu a instalației pentru urmărirea influenței atmosferei umede asupra suprafeței sticlei.

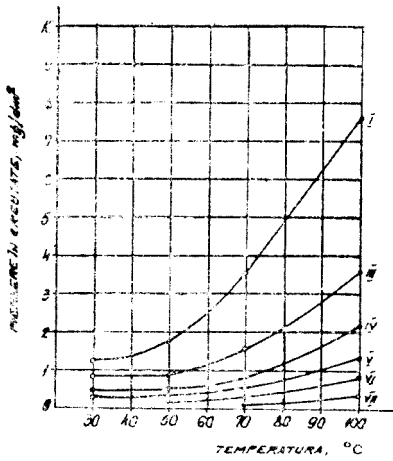
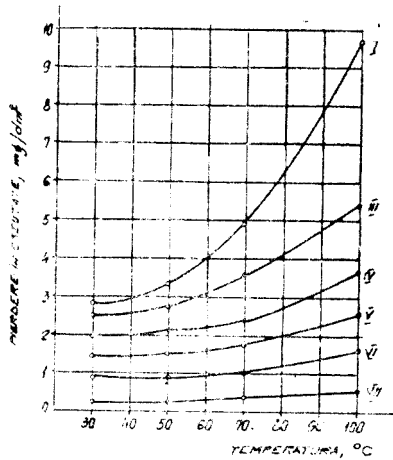
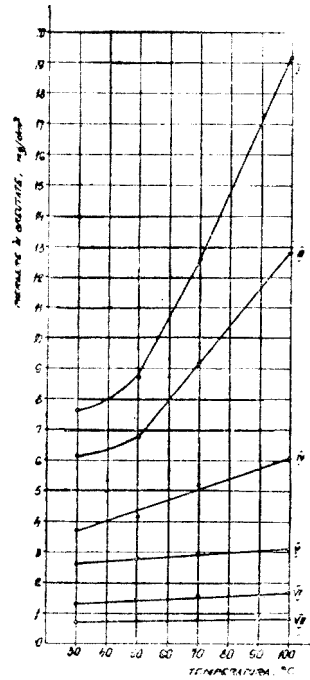
Tabel 5

Pierderea în greutate în funcție de temperatură, după trei, cinci și zece ore de reacție

Timpul, ore	Temperatura, °C	Pierderea în greutate (mg/dm <sup>2</sup> ) pentru sticla nr.					
		I	III	IV	V	VI	VII
3	30	1,289	0,858	0,496	0,306	0	0
	50	1,717	0,877	0,568	0,434	0,213	0
	70	3,613	1,620	0,800	0,526	0,315	0,148
	100	7,698	3,615	2,201	1,366	0,892	0,375
5	30	2,835	2,507	1,984	1,448	0,886	0,204
	50	3,341	2,708	2,114	1,503	0,909	0,265
	70	4,911	3,641	2,385	1,715	1,003	0,385
	100	9,690	5,409	3,680	2,598	1,604	0,586
10	30	7,642	6,103	3,725	2,610	1,309	0,701
	50	8,707	6,720	4,183	2,809	1,413	0,750
	70	12,618	9,146	5,095	2,905	1,531	0,803
	100	19,226	12,806	6,106	3,144	1,700	0,817

În figurile 6, 7 și 8 s-a reprezentat grafic pierderea în greutate, exprimată în mg/dm<sup>2</sup>, în funcție de temperatura la care s-a efectuat încercarea, timp de trei, cinci și respectiv zece ore.

Se observă că o dată cu creșterea conținutului de ZrO<sub>2</sub>, a temperaturii de lucru și a duratei de menținere în atmosfera umedă, influența umidității acesteia asupra suprafeței sticlei începe să scadă, probabil din cauza formării pe suprafața ei a unei pelicule protectoare. Suprafața sticlei nr. VII rămîne și după cele zece

Fig. 6. Pierderea în greutate, mg/dm<sup>2</sup>, în funcție de temperatură, după trei ore de reacție.Fig. 7. Pierderea în greutate, mg/dm<sup>2</sup>, în funcție de temperatură, după cinci ore de reacție.Fig. 8. Pierderea în greutate, mg/dm<sup>2</sup>, în funcție de temperatură, după zece ore de reacție.

ore de menținere în atmosferă umedă la 100°C intactă, pe cînd sticla nr. I va prezenta o opacizare a suprafeței sale.

**Concluzii.** 1. S-a efectuat un studiu la temperaturi cuprinse între 30 și 100°C a unui număr de șapte sticle boro-cadmice la care s-a mărit progresiv cantitatea de ZrO<sub>2</sub> pe seama SiO<sub>2</sub>, stabilindu-se că sticlele cu procent mai mare de oxid de zirconiu prezintă o stabilitate hidrolitică bună.

2. Totodată s-a făcut și un studiu al influenței umidității atmosferice, la diferite intervale de timp și la diferite temperaturi, constatîndu-se că la 100°C timp de zece ore, suprafața sticlei conținînd 2,5% ZrO<sub>2</sub> rămîne neatcată.

3. Sticla nr. VII, conținând 2,5%  $ZrO_2$ , poate fi utilizată cu succes drept ecran împotriva neutronilor termici, în condiții de lucru în apă și umiditate atmosferică dintre cele mai dure.

(Intrat în redacție la 12 decembrie 1979)

## BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu, Fl. Buțurcă, F. Tolea, I. Duca, A. Dioma, S. Boca, V. Roșu, Lucrare prezentată la a VIII-a Consfătuire tehnico-științifică „Tehnologii noi în industria sticlei”, Mediaș, 1978.
2. Gh. Marcu, *Chimia elementelor radioactive*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, p. 43.
3. P. Baltă, *Tehnologia sticlei*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966, p. 89.
4. R. Ruggierrri, *Bolletino chimico-farmacaceutico*, **100**, 585 (1961).
5. H. V. Walters, P. B. Adams, J. Non-Cryst. Solids, **19**, 183 (1975).
6. Skirgajllo Jadviga, *Szko Ceram.*, **21** (6), 168 (1970).
7. K. Rehm, *Beiträge zur angewandten Glasforschung*, Stuttgart, 1959.
8. D. Tențulescu, E. Popovici, G. Hlevca, *Industria ușoară*, **2**, 56 (1960).
9. V. V. Bardin, L. A. Kolmakova, *Steklo Keram.*, **27** (1), 32 (1970).
10. *Sticlă. Materii prime și produse finite* (Colecția STAS), Ed. tehnică, București, 1970, p. 163 și 112.

## GLASS FOR PROTECTION AGAINST THERMAL NEUTRONS (II)

*A study of the Hydrolytical Stability of some Glasses from the system  $B_2O_3-CdO-SiO_2$*

(Summary)

A study concerning the influence of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) on the hydrolytic stability of some glasses from the system  $B_2O_3-CdO-SiO_2$  is given in this work. These glasses are used for thermal neutron capture.

## MOLECULAR COMPLEXES OF PICRIC ACID AND THEIR IR SPECTRA

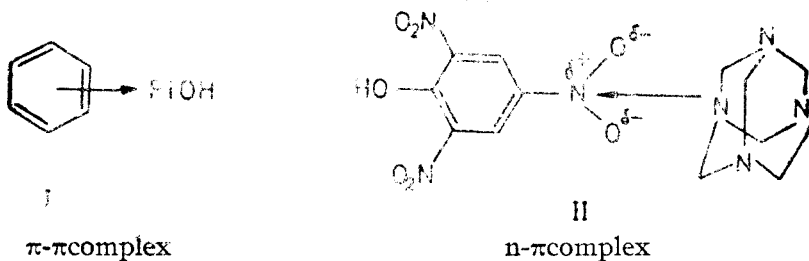
MARIA VAGAONESCU, LAURA STOICESCU and LUCREȚIA ALDEA POMARAC

It has been long recognized that picric acid (PiOH) is able to react with different substances, giving two kind of combinations: picrates, with relatively strong bases and molecular complexes with weaker bases, or neutral substances [1–5]. The complexes have their molecules united by means of molecular rather than atomic forces. Molecular complexes of PiOH can be recognized through their deeper colour than that of the components, as well as through their higher melting points [4–6]. The PiOH molecular complexes can be of two different types: hydrogen bond (H.b.) complexes in the case of high basicity amines, and electron donor-acceptor (EDA) complexes in the case of weaker basicity or neutral substances [3,6–14]. The EDA complex formation is due to one weak covalent interaction between the  $\pi$  electrons of the donor compound *D* (aromatic molecule or amine) and that of the acceptor one *A* (nitro compound). According to the molecular orbitals theory, the formation of molecular complexes from two aromatic molecules can arise from the transfer of one electron from a  $\pi$  – molecular orbital of a Lewis base to a vacant  $\pi$ -molecular orbital of a Lewis acid, with a resonance between this dative structure and the no-bond structure stabilizing the complex ( $\pi$ - $\pi$  interaction). There is also the possibility of complex formation through the donation of an electron from a non-bonding molecular orbital in a Lewis base to a vacant  $\pi$ -orbital of an acceptor ( $n$ - $\pi$  interaction) with resonance stabilisation of the compound. When the two molecules approached each other closely enough so as to be in the effective  $\pi$ -electron fields of each other, the electron transfer could then occur [6,15,16,]. The intermolecular charge transfer gives rise to intense electronic absorption bands in many complexes; the IR spectra can be utilized to examine the result of the charge transfers. Since the stability of these complexes arises from a shift of electron density from the *D* to the *A* molecule, the IR region should record the effect of the change of electron density in the components upon the vibrations of the atoms within the individual molecules. The IR spectra study may also reveal which parts of the molecules play an active role in complex formation [16, 17, 18].

The PiOH compounds being well crystallised substances with clear melting points, can be utilized for isolation, identification, and purifying of many substances [4]. According to the importance of these complexes, in this paper we have studied some compounds of PiOH with neutral, as well as with basical substances. In order to clear up the structure of these complexes, we have investigated their IR spectra, as compared to that of the components. One can see that depending on the type of complex, in the IR spectra appear different frequencies shifts as well as new frequencies. The frequencies of these vibrations can be correlated with the type of formed complex ( $\pi$ - $\pi$ , or  $n$ - $\pi$  type). Thus in the case of  $n$ - $\pi$  complex formation in which a  $\text{NO}_2$  group from the PiOH is involved, one can notice the appearance of two frequencies, instead of one nitro asymmetric

stretching vibration. One band is stronger than the other. The more intensive band is located in the region in which the nitro asymmetric vibration is found in PiOH and the weaker band appears at considerable higher frequencies (around  $1545\text{ cm}^{-1}$ ) (Table 1).

It can also be seen shifts in the out-of-plane  $\nu$  C-H bending vibration, which invariably appears at higher frequencies than in PiOH [17]. According to the IR spectra analysis PiOH can give  $\pi$ - $\pi$  type complexes with neutral compounds, as aromatic hydrocarbons, in the spectra of which the  $\text{NO}_2$  asym. vibration appears at  $1535\text{ cm}^{-1}$ ; in the formation of these complexes participate the  $\pi$  electrons of the aromatic molecule and not that of the nitro group (I). PiOH with basical character substances gives n- $\pi$  complexes. Their IR spectra show two nitro asymmetric stretching frequencies, indicating that the charge transfer is located at this group. The additional nitro band suggests that these complexes contain an additional localized intermolecular interaction, in addition to the general charge transfer, localized between the electron donating group on the donor and one of the nitro group on the acceptor. It can also be seen a slight shift in the out-of-plane  $\nu$  C-H bending vibration. The donor molecules of these complexes, containing nitrogen atoms, can act as n-bases, and form strong localized n- $\pi$  complexes. The nitro group of PiOH available to be involved in the complex formation is that in the para, coplanar with the benzene ring, one nitro group ortho to the phenolic OH being involved in a H.b. with that group, and the other non-bonded ortho nitro group, being rotated out of the plane of the ring, because of the steric effect of OH group. In this way the union takes place through the aminic N atom and the N atom of the nitro group, this structure being stabilized by the fact that each charge has near it an opposite charge on an adjacent atom (II) [19, 20].



There are cases where H.b. may stabilize  $\pi$ - $\pi$  or n- $\pi$  complexes. The H.b. formation, between the amino hydrogens of the amine and the nitro oxygens of PiOH, is also evident in the IR spectra of complexes, through the pronounced shift of the  $\text{NH}_2$  stretching vibration to lower frequencies (from  $3420\text{ cm}^{-1}$  in amine to  $3207\text{ cm}^{-1}$  in complex). Some complexes show a noteworthy behaviour, as that of urea, where the spectrum shows a pronounced shift of the  $\nu\text{C}=\text{O}$  stretching vibration to lower frequencies, (from  $1687\text{ cm}^{-1}$  to  $1415\text{ cm}^{-1}$ ), due to the contribution of the polarized structure  $(\overset{+}{\text{N}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{O}^-)$  in the complex formation. It is the same case with the complex PiOH — thiourea, in which the spectrum

Analytical data for molecular complexes of picric acid

Complex of PiOH with	Molec. formula	N%		m.p. °C	IR spectral bands cm <sup>-1</sup>				Complex type
		calc.	found		$\nu\text{NO}_2$ asym.	$\delta\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{NH}_2$	$+\nu\text{NH}$	
Benzene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	13.68	13.40	84.3	1535	789			$\pi-\pi$
Naphthalene	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	11.76	11.36	149	1575	790			$\pi-\pi$
Anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	10.31	10.36	138	1575	790			$\pi-\pi$
Phenanthrene	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	10.31	10.18	143	1575	785			$\pi-\pi$
Toluene	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	13.08	13.10	98	1580	790			$\pi-\pi$
o.Xylene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	12.53	12.07	110-115	1575	790			$\pi-\pi$
p.Xylene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	12.53	12.80	148-150	1575	790			$\pi-\pi$
Chlorobenzene	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> Cl	12.29	12.50	87	1535	790			$\pi-\pi$
Bromobenzene	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub> Br	10.88	11.27	135	1580	755			$\pi-\pi$
p.Nitrotoluene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	15.29	15.63	95	1580	792			$\pi-\pi$
2.4-Dinitrobromobenzene	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>11</sub> N <sub>5</sub> Br	14.71	14.50	154	1580	735			$\pi-\pi$
2.4-Dinitroiodobenzene	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>11</sub> N <sub>5</sub> I	13.38	13.85	99.5	1545	755			$\pi-\pi$
Dimethylaniline	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	16.00	16.22	160	1560	790			$\pi-\pi$
o.Chloraniline	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Cl	15.70	16.00	129-132	1528	795			$\pi-\pi$
o.Bromaniline	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> Br	13.97	14.40	110	1520	790			$\pi-\pi$
Pyridine	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	18.17	18.29	153.5	1525 ; 1560	790			$\pi-\pi$
$\alpha$ -Methylpyridine	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	17.38	17.20	166	1560-1580	795	3070-3140		$\pi-\pi$ ; H.b.*
Quinoline	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	15.63	15.40	203	1490-1562	790			$\pi-\pi$
Piperidine	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	17.82	17.53	150	1510 ; 1575	798			$\pi-\pi$
Morpholine	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	17.71	17.58	145	1575	789	2990-3100	2400-2500	H.b.
N-Methylmorpholine	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	16.96	16.58	224	1575	798	2980-3060	2590-2800	H.b.
Hexamethylene-tetramine	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>7</sub>	26.55	26.45	177-178	1530 ; 1565	798	3110-3120	2920-2970	$\pi-\pi$ ; H.b.
Chloramphenicol	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12.68	13.04	144-145	1530 ; 1575	798			$\pi-\pi$
Brucine	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> N <sub>5</sub>	11.23	10.92	280	1510 ; 1570	798			$\pi-\pi$
Coffeine	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	23.16	22.80	139-141	1555	798	3190		H.b.
Nicotine	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>14</sub> N <sub>3</sub>	18.05	17.82	218	1515 ; 1545	798	3090-3160		$\pi-\pi$ ; H.b.
Nicotinic acid	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	15.90	16.20	215-216	1560 ; 1570				$\pi-\pi$
Urea	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	24.22	24.00	141	1550	790	3120		H.b.
Thiourea	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	22.94	22.68	163	1538	785	3100-3200		H.b.

\* steric hindrance

shows the shift of the  $\nu\text{C}=\text{S}$  stretching vibration from  $1480\text{ cm}^{-1}$  to  $1435\text{ cm}^{-1}$ , due to the polarized structure  $(\overset{+}{\text{N}}=\text{C}-\text{S}^-)$  in the complex formation.

PiOH with strong bases gives picrates, in the spectra of which typical bands can be seen, between  $2550-2900\text{ cm}^{-1}$ , which could be attributed to the stretching vibration  $\nu\text{NH}$ , due to ionic bond formation,  $\text{>C-O}^- \dots \overset{+}{\text{N}}\text{H}<$ , including also H.b. [20].

Some heterocyclic compounds should lead, considering their structure, to  $n-\pi$  complexes but the appearance of only a single nitro symmetric stretching vibration indicates the  $\pi-\pi$  complex formation. In these compounds steric factors may inhibit the formation of an  $n-\pi$  complex in favor of a  $\pi-\pi$  complex.

**Conclusions.** — PiOH complexes have been prepared with neutral and basical substances.

— The type of EDA complex,  $n-\pi$  or  $\pi-\pi$ , has been identified from the data of IR spectral analysis.

— The  $\pi-\pi$  complexes show a single broad band for the nitro asymmetric stretching vibration.

— The  $n-\pi$  complexes show two nitro asymmetric stretching frequencies, one is equal or greater than the frequency of the single band found in PiOH and the additional band is located at higher frequencies, indicating that the charge transfer takes place at this group.

— The  $\delta\text{C}-\text{H}$  out-of-plane bending frequencies scatter rather around the frequency of PiOH.

— Some EDA complexes are stabilized through H.b. formation.

**Experimental.** Molecular complexes were prepared from a hot saturated solution of PiOH in ethanol, or chloroform to which the ethanolic solution of the second component was added. The separated complexes were purified by recrystallisation from water and ethanol. The complex was identified by microanalysis and melting point determination, as show in Table 1.

The IR spectra were recorded in KBr pellets with an UR 10 C. Zeiss-spectrometer.

(Received 19 December, 1979)

#### REFERENCES

1. A. Werner, Ber. dtsh. Chem. Ges., **42**, 4324 (1909).
2. P. Pfeiffer, Liebigs Ann. Chem., **440**, 265 (1924).
3. G. Macdonald Bennett, G. H. Willis, J. Chem. Soc., **1929**, 256.
4. E. Hertel, J. Mischnat, Liebigs Ann. Chem., **451**, 179 (1926).
5. H. Moschatos, B. Tollens, Liebigs Ann. Chem., **272**, 271 (1892).
6. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
7. E. Hertel, J. Cleef, Ber. dtsh. chem. Ges., **61**, 1545 (1928).
8. A. Koffler, Z. phys. Chem., A, **187**, 201 (1940).
9. E. Hertel, K. Schneider, Z. phys. Chem., **13**, 387 (1931).
10. B. Puri, R. C. Sahucy, J. Indian Chem. Soc., **24**, 409 (1947).
11. K. Brass, K. Fanta, Ber. dtsh. chem. Ges., **69**, B, 1 (1936).
12. S. Krish, R. Krishana, J. Indian Chem. Soc., **6**, 665 (1929).
13. K. Weygand, T. Siebemark, Ber. dtsh. chem. Ges., **73**, 765 (1940).
14. B. R. Brown, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., **1948**, 1935.

15. R.S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 600 (1950).
16. R.S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
17. R.D. Kross, V.A. Fassel, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 38 (1957).
18. T. Gramstad, Acta Chem. Scand., **16**, 807 (1962).
19. M. Vagaonescu, M. Ionescu, Rev. Roumaine Chim., **16**, 105 (1971).
20. M. Vagaonescu, S. Mager, L. Munteanu, Rev. Roumaine Chim., **23**, 63 (1978)

## COMPLECȘI MOLECULARI AI ACIDULUI PICRIC ȘI SPECTRELE LOR IR

(R e z u m a t)

S-au studiat complecși moleculari ai acidului picric (PiOH) cu substanțe cu caracter neutru și bazic, stabilindu-se tipul de complex prin analiză spectrală IR pe baza modificărilor apărute în vibrația de valență  $\nu\text{NO}_2$  asim. Complecși EDA ai PiOH cu substanțe neutre sînt de tip  $\pi-\pi$ , iar cei cu substanțe bazice de tip  $n-\pi$ .



## ÜBER $\alpha$ - DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (LVII)

Beiträge zur spektrophotometrischen und amperometrischen Bestimmung  
des Nickels mit Heptoxim

**CONSTANTIN GH. MACAROVICI, JÓZSEF HORÁK, CSABA VÁRHELYI und ANDRÁS BENKŐ**

Die alycyclicen  $\alpha$ -Dioxime zeigen aus analytischem Standpunkt eine Reihe Vorteile gegen die aliphatischen und aromatischen Dioxime [1]. Wegen ihrer erheblichen Löslichkeit in Wasser, verunreinigen sie nicht die  $[M(\text{Diox.H})_2]$  Niederschläge ( $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) bei den gravimetrischen Analysenverfahren. Die quantitative Ausfällungsbedingungen mit diesen Chelatbildnern sind auch günstigere, als mit anderen Dioximen. Von diesen Chelatbildnern wurden das 1,2-Cyclopentandiondioxim, 1,2-Cyclohexandiondioxim und seine Alkylderivate für analytischen Zwecke verwendet [2–7]. Von den höheren Homologen wurde auch 1,2-Cycloheptandiondioxim (Heptoxim), insbesondere für die gravimetrische Bestimmung von sehr kleinen Nickelmenen geeignet. Das  $[\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2]$  fällt sich quantitativ in einem sehr weiten pH Bereiche: 2,7–12 [8,9].

Die analytischen Bestimmungsmöglichkeiten des Nickels in An- und Abwesenheit von Oxydationsmitteln wurden nicht eingehend untersucht, deshalb haben wir die Bildung der Ni (II) – und Ni (IV) Chelate mit Heptoxim auf spektrophotometrischem, bzw. amperometrischem Wege verfolgt und neue Analysenmethoden ausgearbeitet.

**Resultate und Diskussion.** Das Nickelchelate des Heptoxims wurde aus einer Acetat-Pufferlösung mit überschüssigem, 0,5 Proz-tem Heptoxim ausgefällt und an der Luft getrocknet.

Das IR-Spektrum des  $\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2$  ist in Abb. 1. wiedergegeben. Die wichtigsten IR Absorptionsbanden:  $\nu\text{O-H}$ : 2280–2330 sch-m,  $\nu\text{C-H}$ : 2940 ss, 2870 ss,  $\delta\text{O-H}\dots\text{O}$ : 1760–1790 sch,  $\nu\text{C=N}$ : 1570 ss,  $\delta\text{CH}_2$  k: 1450 ss,  $\delta\text{CH}_2$  w: 1340 s,  $\delta\text{CH}_2$  tw 1280 m, 1210 ss,  $\nu\text{N-OH}$ : 1245 ss,  $\nu\text{N-O}\dots$  1095 m,  $\gamma\text{CH}_2$  r: 1185 sch, 1150 s,  $\gamma\text{CH}_2$  r 920 ss,  $\text{O-H}$ : 960 m,  $\nu\text{C-C}$  850 s, 800s,  $\gamma\text{CH}_2$ r 750 s,  $\delta\text{C-C-C}$  580 sch,  $\nu\text{Ni-N}$  515m.

*Heptox.H<sub>2</sub>*  $\nu\text{O-H}$ : 3120–3450 ss,  $\nu\text{C-H}$  2945 s, 2875 m,  $\nu\text{C=N}$  1655 ss,  $\delta\text{CH}_2$  k 1465 ss, 1455 ss,  $\delta\text{O-H}$  1435 ss,  $\delta\text{CH}_2$  w 1345 ss, 1330 ss, 1320 m,  $\delta\text{CH}_2$  tw 1260m, 1225m, 1155sch, 1130 ss,  $\gamma\text{CH}_2$  r 1060 ss, 1040 ss, 935 s, 906 s,  $\nu\text{N-OH}$  1020 ss, 985 ss, 965 m,  $\nu\text{C-C}$  860 s, 835m,  $\gamma\text{O-H}$  790 sch,  $\gamma\text{CH}_2$ r 710ss

Die charakteristischen IR-Absorptionsbanden des Heptoxims:  $\nu\text{O-H}$ , und  $\nu\text{N-O}$  verschieben sich erheblich bei Komplexbildung. Das Auftreten der  $\nu\text{O-H}$  – Frequenzen bei 2280–2330  $\text{cm}^{-1}$  und derjenigen der  $\delta\text{O-H}\dots\text{O}$  bei 1760–1790  $\text{cm}^{-1}$  bestätigt die Anwesenheit von sehr starken, kurzen intramolekularen O-H ..O Wasserstoffbindungen im  $[\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2]$  und die planare geometrische Konfiguration des Komplexes, wie im Falle der analogen  $[M(\text{Diox.H})_2]$  Komplexe mit aliphatischen und aromatischen Dioxime [10–12]. Die verschiedene Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen der  $\text{CH}_2$  -Gruppen sind von Koordinationseffekt wenig beeinflusst.

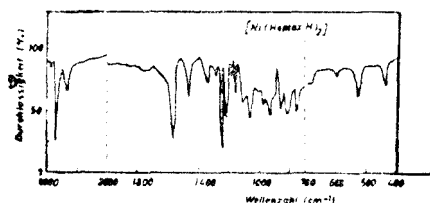


Abb. 1. Das IR-Spektrum des  
[Ni(Heptox.H)<sub>2</sub>]

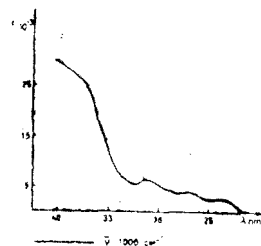


Abb. 2. Das UV-Spektrum des [Ni(Heptox.H)<sub>2</sub>]  
in Chloroform

Das UV-Spektrum des [Ni (Heptox. H)<sub>2</sub>] und die spektrophotometrische Bestimmung des Nickels in apolaren Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu den niedrigeren Homologen (z.B. [Ni (Niox. H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), löst sich das [Ni(Heptox.H)<sub>2</sub>] in apolaren organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>. Die Verteilungskoeffiziente des [Ni (Heptox. H)<sub>2</sub>] in apolares Lösungsmittel-Wasser-Systeme sind sehr günstig für analytische Zwecke. Die gelbe Lösungen in der organischen Phase können zur extraktions-spektrophotometrischen Bestimmung des Nickels verwendet werden.

Das UV -Spektrum des obenerwähnten Chelates in Chloroform ist in Abb. 2. wiedergegeben.

Spektraldata: 30,000 cm<sup>-1</sup> (log ε<sub>1</sub> 3,60), 35,300 cm<sup>-1</sup> (log ε<sub>2</sub> 4,60) 38,000 cm<sup>-1</sup> (log ε<sub>3</sub> 4,81).

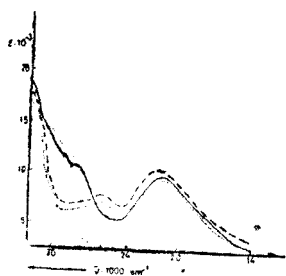
Die Absorptionskurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Die spektrophotometrischen Messungen können bei 30.000 cm<sup>-1</sup> ausgeführt werden in einem Konzentrationsbereiche 1–15 x 10<sup>-5</sup> Mol Ni<sup>2+</sup>/l. Von den Begleitselementen Cu und Co, welche mit Heptoxim gut extrahierbare Chelate bilden, stören nicht in 10–100 fachen Konzentrationsverhältnissen.

Spektrophotometrische Bestimmung des Nickels als [Ni (Heptox)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> in alkalischem Medium, in Anwesenheit von Oxydationsmitteln. In stark alkalischen Lösungen, in Anwesenheit von Oxydationsmitteln ((Luftsauerstoff, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Persulfat, PbO<sub>2</sub>, NaOBr, NaOCl bildet das Nickel mit aliphatischen Dioximen rotgefärbte, lösliche Chelate mit der Zusammensetzung: [Ni (Diox)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Wie aus magnetochemischen und ESR- Messungen hervorgeht ist die Valenzstufe des Metalls in diesen Komplexen Ni (IV). [13–15].

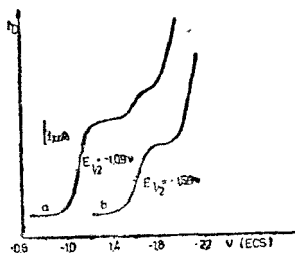
Wir haben beobachtet, dass die sehr verdünnte Nickelsalzlösungen mit Heptoxim in 1 Mol NaOH, in Gegenwart non NaOBr, NaOJ, bzw. von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eine rote lösliche Verbindung bilden.

Die Absorptionsspektren sind Abb. 3. dargestellt.

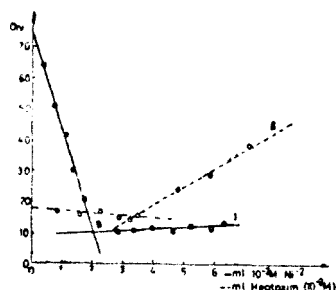
Die erste Absorptionsbande bei 21,000 cm<sup>-1</sup> tritt unverändert, unabhängig von der Natur des verwendeten Oxydationsmittels, die zweite und dritte Banden im UV-Bereiche zeigen einige Abweichungen. Wir können annehmen, dass die Zusammensetzung des Komplexes dem Formel [Ni (Heptox)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> entspricht. („Heptox“-zweimal deprotoniertes Heptoxim). Die rote Lösungen folgen dem Beerschen Gesetz in einem Überschuss von Oxydationsmittel und sind sehr bestän-



A b b. 3. Das sichtbare und UV-Spektrum des  $[\text{Ni}(\text{Heptox})_3]^{2-}$  in 1 Mol NaOH in Anwesenheit von a: — NaOBr, b: ... NaOJ, c: - - -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$



A b b. 4. Polarographische Kurve des Heptoxims I) Stammlösung: 0,5 Mol  $\text{CH}_3\text{-COONa}$  + 0,5 Mol  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  II) Stammlösung: 0,2 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,2 Mol  $\text{NH}_3$  Conc. :  $10^{-3}$  Mol Heptox. $\cdot\text{H}_2$



A b b. 5. Amperometrische Titrierungskurven für das System  $\text{Ni}^{2+}$  - Heptox. $\cdot\text{H}_2$  I) Stammlösung: 0,5 Mol  $\text{CH}_3\text{-COONa}$  + 0,5 Mol  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  II) Stammlösung: 0,2 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 0,2 Mol  $\text{NH}_3$

dig. Nach 24 stündigem Stehenlassen bleibt die Extinktion der Lösungen unverändert. Man kann  $2 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$  Ni Konzentrationen auch in Anwesenheit von 100 fachen Co und annähernd 15 fachen Cu Mengen zu bestimmen.

*Amperometrische Bestimmung des Nickels als  $[\text{Ni}(\text{Heptox} \cdot \text{H})_2]$ .* Das Ni (Heptox. H) $_2$  fällt sich quantitativ in einem weiten pH-Bereiche und deshalb können die amperometrischen Bestimmungsmöglichkeiten des Nickels mit diesem Chelatbildner in schwach sauren und auch in schwach bazischen Lösungen untersucht werden.

Das Heptoxim, wie die anderen alycyclischen und aliphatischen  $\alpha$ -Dioxime, ist eine polarographisch aktive Substanz und reduziert sich an der Quecksilbertropfelektrode in einem 8 electronischen Electrodevorgang zu 1,2-Cycloheptandion. Die Polarogramme des Heptoxims in verschiedenen Stammlösungen sind in Abb. 4. dargestellt.

Der  $E_{1/2}$ -wert des Heptoxims beträgt 1,09 in Acetat, bzw. 1,6 V in ammoniakalischer Pufferlösung (gegen gesätt. Kalomelektrode). Die polarographischen Kurven sind reversibel in beiden Fällen und der Diffusionsstrom erreicht seinen Grenz bei 1,1 Volt, bzw. bei 1,7 Volt, und deshalb können die amperometrischen Titrationen der Nickel (II)- Salze in Acetat bei 1,3 V, bzw. in  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$  bei 1,8 ausgeführt werden.

Im Falle von Acetat-stammlösungen haben die Titrierungskurven eine I-Form, bzw. in ammoniakalischen Lösungen eine V-Form. Im Letzten Falle reduziert sich auch der Chelatbildner und diese Erscheinung führt zur Steigerung des Diffusionsströmes nach dem Äquivalenzpunkt. Das Heptoxim kann zur Bestimmung von  $10^{-4} - 10^{-2}$  Mol  $\text{Ni}^{2+}/1$  verwendet werden. Die Präzision der Analyse  $\pm 0,4 - 0,5 \%$ . Von den Begleitelementen stören: Zn, Cd, Cu, Co, Mn, Cr, welche auch im Spannungsbereiche 0,7-1,0 V (gegen gesätt. Kalomelekt.) reduziert werden und deshalb sollen vor der Analyse entfernt werden.

**Experimenteller Teil.** Das 1,2-Cycloheptandiondioxim wurde aus Cycloheptanon erhalten. Durch selektive Oxydation des Ketons mit  $\text{SeO}_2$  in heissem Athanol wurde zuerst 1,2-Cycloheptandion (S.p.<sup>12</sup> 100–110°C,  $n_D^{25}$ : 1,468) präpariert, (Ausb. 70–75%) dann wurde das Dion mit überschüssiger Hydroxylaminlösung ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{KOH}$  (1:1) in das 1,2-Cycloheptandiondioxim übergeführt. [18]. Ausb. 35%. Das Rohprodukt wurde aus heissem Wasser umkristallisiert. Schmp. 224°C (Zers.).

*Extraktionsphotometrische Bestimmung als  $[\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2]$  in Chloroform.* 15–20 ml wässrige Probelösung in Anwesenheit von 0,1–0,2 g Natriumcitrat (für die Makierung der Begleitelemente) und 0,2–0,5 g Natriumacetat werden in einem Scheidetrichter mit 1–2 ml 0,5%-ige Heptoximlösung behandelt und nach 10–15 Min Stehenlassen dreimal mit je 5 ml Chloroform extrahiert, und in einem Messkolbe von 25 ml zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion der Lösungen wird bei  $30.000\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Eichkurve:  $1-10\cdot 10^{-5}\text{ M}[\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2]$  in Chloroform bei Schichtdicke: 1 cm. (Präzision:  $\pm 0,1-1,0\%$ ).

*Spektrophotometrische Bestimmung als  $[\text{Ni}(\text{Heptox.})_3]^{2-}$ .* 10–15 ml Probelösung wird mit 1–2 ml 0,5%-ige Heptoxim in 1 M NaOH, 25 ml 2 M NaOH und mit 0,2–0,5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bzw. 2–3 ml 1 M NaOJ behandelt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Extinktion der Lösungen wurde nach 5–10 Minuten bei  $21.000\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Eichkurve:  $1-10^{-5}\text{ M Ni}$  in 1 M NaOH bei Schichtdicke: 1 cm. (Präzision:  $\pm 0,5-0,8\%$ ).

*Amperometrische Bestimmung als  $[\text{Ni}(\text{Heptox.H})_2]$ .* Zu den amperometrischen Titrationen wurden  $10^{-2}$  M Heptoxim und  $10^{-4} - 10^{-2}$   $\text{NiSO}_4$  in 0,5 M Natriumacetat + 0,5 M Essigsäure, bzw. in 0,2 M  $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,2$  M  $\text{NH}_3$  – Stammlösung benützt. Zur Beseitigung der Maxima wurden 2–3 ml 0,2%-ige Gelatine zu den untersuchenden Lösungen zugesetzt. Der gelöste Sauerstoff wurde aus den Probelösungen mit durchblasen von einem gereinigten, kräftigen Methanstrom 5–10 Minuten lang entfernt. Das Gleichgewicht im  $\text{Ni}^{2+}$  – Heptoxim System stellt sich rasch ein und die Bestimmung der Stromwerte kann nach 1/2–1 Min, nach dem Zugabe des Reagenzes durchgeführt werden.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Radelkis OH–102–MOM–Budapest durchgeführt.

(Eingegangen am 9 Januar 1980)

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

1. H. Diehl, *The Application of the Dioximes to Analytical Chemistry*, The Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1940, S. 10.
2. E. Johnson, E. Newman, *Analyst*, **81**, 318 (1956).
3. P.D. Blundy, M.R. Simpson, *Analyst*, **83**, 558 (1958).
4. P. Collins, H. Diehl, *Analyt. Chim. Acta*, **18**, 384 (1958).
5. C.V. Banks, D.T. Hooker, *Analyt. Chem.*, **28**, 79 (1956).
6. R. Ferguson, C.V. Banks, *Analyt. Chem.*, **23**, 1486 (1951).
7. C.V. Banks, D.V. Barnum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3579, 4767 (1958).
8. E.K. Astachova, V.M. Savostina, V.M. Peshkova, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 80, 817 (1964).
9. J. Gillis, J. Hoste, J. Moffaert, *Chim. analyt.*, **36**, 43 (1954).
10. R.D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 6041.
11. K. Burger, J. Ruff, *Talanta*, **10**, 329 (1963).
12. R. Blinc, D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4536.
13. A. Faust, R.H. Soderberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5507 (1967).
14. M.K. Boreiko, J.J. Kalinichenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **20**, 31 (1965); **23**, 1662 (1968); **24**, 766 (1969).
15. A. Okác, M. Simek, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **15**, 447, 977 (1950); **24**, 2699, 2709 (1954).

16. V.M. Peshkova, Z.A. Gallai, Zhur. analit. Khim., **7**, 152 (1952).
17. M. Ishibashi, T. Fujinaga, K. Kawamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 513 (1953).
18. A. Harr, R.C. Voter, C.V. Banks, J. Org. Chem., **14**, 836 (1949).

## DESPRE DIOXIMINO-COMPLECȘII METALELOR TRANZIȚIONALE (LVII)

*Contribuții la determinarea spectrofotometrică și amperometrică a nichelului cu heptoxima*

(R e z u m a t)

S-a efectuat un studiu spectroscopic asupra complecșilor  $[\text{Ni(II)(Heptoox.H)}_2]$  și  $[\text{Ni(IV)(Heptoox)}_3]^{2-}$  ( $\text{Heptoox.H}_2 = 1,2\text{-cicloheptandiondioximă}$ ) și asupra condițiilor de determinare spectrofotometrică a nichelului sub aceste forme. S-a elaborat și o metodă amperometrică pentru dozarea acestui metal sub formă de  $[\text{Ni(Heptoox.H)}_2]$  în diferite soluții de bază.

## CRONICĂ

### Participări la manifestări științifice în țară

● La invitația Comisiei Inginerilor și Tehnicienilor, prof. dr. I. Haiduc a ținut o conferință, *Perspective ale industriei de catalizatori. Catalizatori de generația III-a*, la Centrala industrială de produse anorganice, Rm. Vilcea, 27 apr. 1979.

● La a Cincea sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vilcea, din 10–12 mai 1979, cadrele didactice ale facultății noastre s-au prezentat cu următoarele comunicări:

I. Haiduc, *Stabilizatori organostanici pentru policlorura de vinil*;

Gh. Marcu, *Rolul și importanța compușilor coordinați în cadrul preocupărilor de valorificare superioară a materiilor prime*;

N. Almási, E. Cîmpean, J. Zsakó, J. Mathé, I. Mureșan, F. Kaesó, N. Dulămiță, *Mecanismul reacției de carbonilare la acid acetic cu catalizator de rodii*;

I. Mureșan, L. Zador, M. Stanca, F. Kaesó, E. Cîmpean, Al. Otea, N. Almási, I. Haiduc, *Hidroformulare cu catalizator de rodii de generația II și III*;

V. Fărcășan (în colaborarea cu T. Docean-Monaș, E. Cristoloveanu, a Domitru, S. Ionescu și T. Bechea), *Derivați din clasa imidazolului cu proprietăți de aditivi în industria petrolieră* (comunicările I și II).

● La a IX-a Consfătuire tehnico-științifică, Mediaș 24–25 mai 1979, prof. dr. Gh. Marcu și colectivul au prezentat următoarele lucrări: *Studii fizico-chimice asupra unor sticle din sistemele  $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O—PbO}$ , obținute din materii prime îndigene* (col. A. Dioma) și *Studiul stabilității chimice a unor sticle din sistemul  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—CdO—SiO}_2$  cu utilizări în tehnica nucleară*, (col. Fl. Burturcă).

● La „Simpozionul Național de Fizică și Chimia fenomenelor interfaciale”, organizat de Societatea de Științe Fizice și Chimice a R.S.R., Baia-Mare, 5–6 octombrie 1979, cadrele didactice de la Catedra de chimie fizică au participat cu următoarele comunicări:

E. Chifu, I. Stan, Z. Finta, E. Gavrila, H. Drotloff, *Efectul Marangoni pe o picătură lipsită de flotabilitate*;

E. Chifu, I. Stan, Z. Finta, E. Gavrila *Miscarea de translație a picăturii libere sub acțiunea scurgerii superficiale*; M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, *Filme de adsorbție și etalare cu pigmenți carotinoidici*;

I. Albu, E. Chifu, *Tensiunea interfacială și extracția lichid-lichid*;

● La Simpozionul Societății de Științe Fizice și Chimice, din oct. 1979, profesorul dr. doc. L. Oniciu a prezentat o conferință *Despre electrocataliză* și o comunicare în colaborare cu V. Topan, *Electrooxidarea hidrazinei*.

● Prof. dr. E. Chifu a prezentat comunicarea *Proprietăți de suprafață ale lichidelor în absența gravitației*, la Consfătuirea organizată de Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie cu tema „Astronomia, Astrofizica și Cercetările spațiale în lumina proiectelor de directive ale Congresului al XII-lea al P.C.R.” Cluj-Napoca, 21–23 oct. 1979.

● La Congresul Național VIII de Farmacie, din 25 oct. 1979, C. Liteanu, M. Cosma, D. Breazu, I. Rusu, au prezentat lucrarea: *Determinarea polarimetrică a unor cationi prin utilizarea azometinelor optice active*.

● În zilele de 26–27 octombrie 1979 au avut loc lucrările Sesiunii științifice a cadrelor didactice, cercetătorilor și studenților de la Universitatea „Babeș-Bolyai”. La Facultatea de tehnologie chimică lucrările s-au desfășurat în 4 secții și au fost prezentate 116 comunicări.

● La Simpozionul național „Schimb de experiență al laboratoarelor de construcții”, din 25–27 oct. 1979, Tg. Mureș, prof. dr. L. Lierat a prezentat următoarele comunicări: *Cercetări asupra pietrei de ciment din betoane ușoare cu granuli* (în colaborare cu L. Marta de la I.P.N.C.N.) și *Cercetări experimentale privind unele posibilități de caracterizare a texturii corpurilor poroase și pulverulente utilizând date cinetice de sorbție* (în colaborare cu M. Langa, Lab. Trust. Constr. Montaj, Tg. Mureș).

● La Simpozionul „Valorificarea substanțelor nemetalifere”, din 26 nov. 1979, Cluj-Napoca, un colectiv de chimie analitică (C. Sărbu, T. Ho-dișan, C. Liteanu, C. Măruțoiu) a prezentat lucrarea *Utilizarea tufului vulcanic ca fază staționară în cromatografie pe strat subțire*.

### Participări la manifestări științifice în străinătate.

● Pe baza unei invitații, prof. dr. L. Kékedy a făcut o vizită la Institutul de probleme fundamentale ale chimiei al Universității din Varșovia, între 5–9 sept. 1979. A ținut o conferință cu titlul: *Use of pretreatment effects in electroanalytical chemistry*.

● Chimist I. Silaghi-Dumitrescu a participat la Conferința Internațională de Chimia Fosforului ("International Conference on Phosphorus Chemistry"), Halle, R.D.G., 17–22 sept. 1979, unde a prezentat lucrările: (1) *Bonding in Organophosphorus Dithio Acids. A CNDO/2 Calculation of Electronic Structure* și (2) *Vibrational Characteristics of Ni(II) dithiophosphinato Chelates. Normal Coordinate Analysis and Urey-Bradley Force F Field Calculation of Ni[S<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>*. (Autori: I. Silaghi-Dumitrescu și I. Haiduc).

#### Vizite din străinătate

● Prof. dr. W. P. Fehlhammer de la Institutul de Chimie anorganică al Universității Erlangen-Nürnberg (R. F. Germania) a făcut o vizită la Catedra de chimie anorganică și analitică (10–12 aprilie 1979) ținând o conferință cu titlul *Complecși metalici ai izonitrililor funcționali și compuși înrudiți*.

● Dr. Peter Farago de la Societatea de Chimie, Londra, editor la revista *Chemistry in Britain*, a făcut o vizită de documentare (28 mai 1979).

● În sept. 1979 profesorul Regina I. Bacon de la Universitatea Queen din Belfast a făcut o vizită la Catedra de chimie organică și a ținut o conferință legată de problema sintezelor de heterocicli cu 3 și 4 atomi de azot.

● În cadrul contractului de colaborare între Univ. din Leningrad și Univ. „Babeș-Bolyai”, conf. dr. E. G. Tventarnii a făcut un schimb de experiență cu colectivul de electrochimie de la Catedra de chimie fizică. A ținut conferința *Teoria transferului de proton în medii alcaline*.

● Dr. E. N. Zaharova, asistent la Catedra de fizica polimerilor de la Univ. din Leningrad, a efectuat o specializare de 4 săptămâni (dec. 1979) la colectivul de macromolecule pentru însușirea metodelor de studiu al conformației macromoleculor prin dubla refracție în sistem dinamic, ținând și o conferință cu titlu: *Studiul conformației macromoleculor prin dubla refracție în sistem dinamic*.

#### Publicări de tratate și cărți

● K. J. Wynne, I. Haiduc, *Carbon-Sulfur (IV) Compounds*, în tratatul *Methodicum Chemicum*, vol. 7B, *Main Group Elements and their Compounds*, Academic Press, New York, London, 1979, pag. 652–669.

● I. Haiduc, K. J. Wynne, *Carbon-Sulfur (VI) Compounds*, în același volum, pag. 670–734.

● I. Haiduc, *Cyclic Sulfur-Nitrogen Compounds*, în același volum, pag. 789–809.

L. Kékedy, *Fejezetek a korszerű analitikai kémiaiából* (Capitole din chimia analitică modernă), Ed. Dacia, 1979, 246 p.

C. Liteanu, I. Rică, *Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979, 620 p.

S. Mager, *Analiza structurală organică*, Ed. științifică și enciclopedică, 1979, 315 p.

G. H. Marcu, *Chimia metalelor*, Ed. didactică și pedagogică, 1979, 620 p.

Máthé J., *Az anyag szerkezete*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979, 447 p.

#### Publicări de cursuri universitare

În cursul anului 1979 la Universitatea „Babeș-Bolyai” au fost multiplicare următoarele cursuri de chimie:

Cecilia Anghel, *Sinteză organică*, 240 p.

Z. Andrei, *Chimie fizică*, 416 p.

S. Mager, *Stereochimia, partea I, Enantiomeria*, 142 p.

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

Ș. Agachi, V. A. Topan, L. Oniciu, Determinarea modelului matematic de funcționare a unei coloane cu umplură în scopul automatizării, *Rev. Chim. (București)*, **30**, 1230 (1979).

R. V. Bucur, A. Barbeș, Kinetics measurements on a stationary disk electrode in a uniformly rotating fluid (II), *Electrochim. Acta*, **24**, 173 (1979).

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Z. Andrei, E. Banciu, β-Apo-8'-carotenoic acid ethyl ester films at fluid interfaces, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 365 (1979).

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, A. Ioanette, Mixed insoluble monolayers of cholesterol and β-apo-8'-carotenal, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 397 (1979).

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Insoluble monolayers of lecithin and carotenoid pigments, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 979 (1979).

E. Chifu, I. Albu, Variația tensiunii interfaciale și a potențialului chimic în timpul extracției lichid-lichid, *Revista de Chimie (București)*, **30**, 1004 (1979).

C. Efstathion, E. Cordoș, H. V. Malmstadt, Multisample rotating disc module for spectrometric methods, *Analyt. Chem.*, **51**, 58 (1979).

E. Cordoș, L. N. Kékedy, V. Muntean, Temperature profile for a methane-air-oxygen flame and the atomic fluorescence signal, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 43 (1979).

N. Dulămiță, M. Coldea, A. Pop, V. Crișan, Cercetarea proprietăților fizico-chimice de alumine promovate cu dioxizi metalici (II). Studiul de rezonanță magnetică nucleară a protonilor, *Rev. Chim. (București)*, **30**, 536 (1979).

L. Ghizdavu, Gh. Marcu, The behaviour of decatungstatedimobiosilicic acid in aqueous solution, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 569 (1979).

- S. Gocan, C. Konner, Separarea unor fenoli polihidroxilici prin cromatografie în strat subțire de pulbere de sticlă impregnată cu poliamidă, *Rev. Chim.* (București), **30**, 82 (1979).
- S. P. Bone, D. B. Sowerby, Rodica Constantinescu, I. Haiduc, The preparation and crystal structure of bis-(O-bis-propylethyl-dithiophosphato) nickel(II), *J. Chem. Research*, **1979** (S)69, (M)0933-0963.
- K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. Van der Helm, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, Crystal and molecular structure of (o,o'-Diethyldithiophosphato) triphenyltin(IV) at 138 K. A Unique Monodentate Dithiophosphate derivative, *Inorg. Chem.*, **18**, 3507 (1979).
- I. Hoșârtean, I. Panea, Procedeu de preparare a 2,3 și 4-amino-acridinei, *Brevet de invenție* Nr. 71 068 din 4 mai 1979.
- L. Kékedy, F. Kormos, Zero-current bipotentiometric end point indication with pretreated electrodes (V). Use of pretreated tin-oxide electrode, *Talanta*, **26**, 584 (1979).
- B. Tökés, É. Gyárfás, L. Kékedy, Polarographic study of acid-base equilibria of benzoic acid and some derivatives in aqueous alcoholic solutions, *Z. physik. Chem.*, **260**, 1 (1979).
- É. Gyárfás, B. Tökés, L. Kékedy, Indirect polarographic study of acid-base equilibria of some benzoic acid derivatives, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **102**, 143 (1979).
- L. Kékedy, Determinarea oxigenului de ordinul ppb. *Rev. Chim.* (București), **30**, 269 (1979).
- L. Kékedy, F. Kormos, Electrocul semiconductiv pe bază de bioxid de staniu, *Rev. Chim.* (București), **30**, 139 (1979).
- L. Kékedy, F. Kormos, Electrocul tubular în controlul analitic continuu, *Rev. Chim.* (București), **30**, 787 (1979).
- L. Kékedy și col., Senzor pentru măsurarea conținutului de oxigen, *Brevet* nr. 73 629 din 30.10.1979.
- C. Liteanu, I. Rică, Utilization of the amount of information in evaluation of analytical methods, *Analyt. Chem.*, **51**, 1986 (1969).
- L. Literat, L. Marta, Cercetări asupra pietrei de ciment din betoane ușoare cu granulit, în vol. Simpozionul Național „Perfecționarea activității în laboratoarele de încercări în construcții”, Tg. Mureș, vol. 1., p. 110 (1979).
- L. Literat, M. Langa, Cercetări experimentale privind unele posibilități de caracterizare a texturii corpurilor poroase și pulverulente utilizând date cinetice de sorpție, în vol. Simpozionul Național „Perfecționarea activității în laboratoarele de încercări în construcții”, Tg. Mureș, vol. 1., p. 215 (1979).
- H. Demian, S. Mager, I. Schwartz, I. Simiti, Contributions to the study of some heterocycles, *Chem. Zvesti.*, **33**, 289 (1979).
- Gh. Marcu, I. Ciogolaș, I. Todoruț, New heteropolytungstates with Ni(II) as central atom (I). Synthesis and physico-chemical investigations of the formation  $K_{10}(NiW_{17}O_{55}F_4) \cdot 33H_2O$  *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 615 (1979).
- Gh. Marcu, I. Ciogolaș, Darstellung und Charakterisierung der Rh(III) heteropolywolframate, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 1049 (1979).
- Gh. Marcu, A. Botar, M. Rusu, Darstellung und Charakterisierung der In(III)-Heteropolywolframate, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 1465 (1979).
- Gh. Marcu, Gh. Pop, C. Nașcu, I. Pop, Gh. Morar, Ascorbic acid as reducing agent (VI) Kinetics of reduction of Ag(I) ions by ascorbic acid, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 411 (1979).
- Gh. Marcu, Gh. Pop, I. Pop, Cr. Nașcu, Acidul ascorbic ca agent reducător (VII), Cinetica reducerii ionilor de Te(IV) cu acid ascorbic, *Rev. Chim.*, (București), **30**, 1101 (1979).
- Gh. Marcu, Gh. Pop, I. Pop, Cr. Nașcu, Acidul ascorbic ca agent reducător (VIII). Cinetica reducerii Se(IV) cu acid ascorbic, *Rev. Chim.* (București), **30**, (1979).
- Gh. Marcu, G. Schmidt, A. Doruțiu, I. Pîrvu, C. Bartel, Procedeu pentru stabilizarea sulfului insolubil și de preparare a stabilizatorului, *Brevet* nr. 71 648 din 30.01.1979.
- Gh. Marcu, G. Schmidt, A. Doruțiu, I. Pîrvu, I. Lăchli, Procedeu pentru obținerea sulfului insolubil. *Brevet* nr. 71 649 din 30.01.1979.
- Gh. Marcu, M. Paniti, Mase de porțelan fosfatic, *Brevet* nr. 97 664 din 29.05.1979.
- R. Micu-Semeniuc, L. Dumitrescu-Silaghi, I. Haiduc, Transition metal complexes of organothiophosphorus ligands (V). Some aryl esters and adducts of dithiophosphoric acid and their nickel(II) and cobalt(II) and (III) complexes, *Inorg. Chim. Acta*, **33**, 281 (1979).
- L. Oniciu, Ș. Agachi, E. Schmidt, E. Suciuc, V. A. Topan, Hydrazine-hydrogen peroxide fuel cells, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 145 (1979).
- L. Oniciu, E. Rus, I. Bochiș, Electrozi activați cu ftalocianină de fier, utilizați la reducerea oxigenului, *Rev. Chim.* (București), **30**, 62 (1979).
- L. Oniciu, M. Constantinescu, V. A. Topan, Ș. Agachi, F. Florea, Procedeu de obținere a unei membrane eterogene, schimbătoare de ioni, *Brevet* nr. 71 154 din 24.04.1979.
- L. Oniciu, E. Schmidt, A. Soț, V. A. Topan, Electrocul de metanol constituind anodul pilei de combustie, metanol-oxigen, *Brevet* nr. 71 215 din 27.03.1979.
- L. Oniciu, M. Lungu, E. M. Suciuc, Electrocul gaz difuziv de oxigen-aer pe bază de cărbune pentru pile de combustie și celule de electroliză a apei, *Brevet*, R. S. R., nr. 71 216 din 27 martie 1979.



M. Rusu, Gh. Marcu, E. Perțe, Thermal behaviour of potassium bis-(phospho-11-tungsto-uranate), *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 159 (1979).

M. Rusu, Gh. Marcu, Investigation of the stability of  $K_{10}U(PW_{11}O_{39})_2 \cdot 22H_2O$  in aqueous solution, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 351 (1979).

I. Siminiceanu, C. Calistratu, A. Pop, Modellierung, Identifizierung und Simulierung der primären Reformierung des Methans, *Hung. J. Eng. Chemistry (Veszprém)*, **3**, 279 (1979).

A. Pop, M. Stanca, Studiul chemosorpției oxigenului pe catalizator de vanadiu, *Rev. Chim. (București)*, **30**, 868 (1979).

M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, Mixed insoluble monolayers with  $\beta$ -Apo-8'-carotenoic acid ethyl ester, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 371 (1979).

M. Harsányi, I. Harsanyi, E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Zincarea lucioasă slab acidă în practică, *Industria ușoară (București)*, **26**, 218 (1979).

E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Electrodepunerea aliajelor Ag-Sb în prezența unor compuși organici cu conținut de stibiu, *Industria ușoară (București)*, **26**, 122 (1979).

E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Die galvanische Abscheidung von Silber-Antimon-Legierungen in Anwesenheit einiger organischer Antimonverbindungen, *Galvanotechnik*, **70**, 437 (1979).

Cs. Várhelyi, M. Somay, G. Ádámosy, Über alfa-Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle, LIV. Mitt. Neue gemischte Dimethylglyoximinkomplexe des Kobalts mit Sulphito-Ligand, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 423 (1979).

L. Korecz, A. Saghier, Cs. Várhelyi, K. Burger, Mössbauer spectroscopic study of the electron structure of iron dioxime mixed complexes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **101**, 27 (1979).

J. Zsakó, S. Jitian, Cs. Várhelyi, M. Lungu, Cinétique et mécanisme des Réactions de substitution des complexes, LVI. Olation de l'ion trans-[Co(en)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 257 (1979).

J. Zsakó, Kinetic analysis of thermogravimetric data XII. A nomogram method of deriving kinetic parameters, *J. Thermal Anal.*, **15**, 369 (1979).

J. Zsakó, J. Horák, Z. Finta, Cs. Várhelyi, I. Miřrache, Acidity constants of 1,2-cycloheptane- and cyclo-octanedione dioximes, *Mikrochim. Acta*, **1979**, 405.

J. Zsakó, Correlation diagram for homonuclear diatomic molecules and the non-crossing rule, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 523 (1979).

J. Zsakó, Factors controlling the shape and position of the absorption curves at the electrothermal rod atomizer. (Exchange of comments with G. Torsi and G. Tersao), *Analyt. Chem.*, **51**, 2039 (1979).

J. Zsakó, M. Várhelyi, Cs. Várhelyi, Kinetic analysis of thermogravimetric data, XIII. Thermal decomposition of complexes of type

[Co(en)<sub>2</sub>(pyridine)Cl]X<sub>2</sub>, *J. Thermal Anal.*, **17**, 123 (1979).

J. Zsakó, E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Rotating rigid plate model of carotenoid molecules and the behaviour of their monolayers at air/water interface, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 663 (1979).

#### Suștineri de teze de doctorat

În anul 1979 la Facultatea de tehnologie chimică au fost susținute 14 teze în vederea obținerii titlului de doctor în chimie:

Rodica Popescu, *Sinteza, structura și proprietățile fizico-chimice ale sulfonamidelor tiofosfororganice*, conducător științific prof. dr. Ionel Haiduc (26 ianuarie 1979).

Muzsnay Csaba, *Conductometrie în curent continuu cu electrozi externi nepolarizabili. Contribuții la conductometria soluțiilor apoase*, conducător științific prof. dr. Kékedy Ladislau (2 martie 1979).

Constantin Ungureanu, *Rolul elementelor anorganice prezente în cenușa huilelor din Valea Jiului. Studiul radiometric al determinării conținutului de cenușă și puterii calorice din cărbune*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (9 martie 1979).

Magdalena Feticu, *Relații biochimice între unele oligoelemente (microelemente) în enzime în patologia hepatică*, conducător științific prof. dr. doc. Ioan Manta (4 mai 1979).

Arnold Kraus, *Studii asupra uleiului Foeniculum vulgare românesc*, conducător științific prof. dr. doc. Maria Ionescu (12 iunie 1979).

Gabriela Aurelia Suciu, *Studiul polarografic al reacției unor nitroderivați aromatici cu aldehide prin formare de nitrone*, conducător științific prof. dr. Kékedy Ladislau (24 iulie 1979).

Silvia Dușa, *Utilizarea electrozilor de platină pretratați la indicarea titrărilor complexometriche*, conducător științific prof. dr. Kékedy Ladislau (25 iulie 1979).

Mihálka Ștefan, *Analiza frecventometrică prin fluorescență de raze X*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (25 iulie 1979).

Maria Petcovici, *Studiul fizico-chimic al unor antigene bacteriene (cu referire la antigenul comun enterobacterian)*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (10 septembrie 1979).

Adriana Barteș, *Metode de voltametrie hidrodinamică pentru studiul suprafețelor semi-conductoare oxidice*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (12 noiembrie 1979).

Mărioara Olariu, *Studiul platinei ca electrod indicator redox în funcție de pretratament*, conducător științific prof. dr. Kékedy Ladislau (16 noiembrie 1979).

Augustin Nicolae Opincariu, *Cercetări referitoare la semnificația biochimică a reacției de aciltransferaze (lecitin-colesterol-acil-transferază) în ateroscleroză*, conducător științific prof. dr. doc. Ioan Manta (30 noiembrie 1979).

Maria Tomoaia-Cotișel, *Studiul unor filme de pigmenți naturali și lecitine*, con-

ducător științific prof. dr. Emil Chifu (12 decembrie 1979).

Constantin Moisa, *Contribuții la studiul catalizatorilor pentru reacțiile de transesterificare*, conducător științific prof. dr. doc. Augustin Pop (20 decembrie 1979).

## RECENZII

C. Liteanu, I. Rică, **Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor**. Editura „Scrisul românesc” Craiova, 1979.

Apariția lucrării menționate în titlu marchează un eveniment în viața noastră științifică din mai multe puncte de vedere. În primul rând lucrarea este importantă prin subiectul ei, detecția și determinarea unor elemente aflate în concentrații foarte mici în diferite probe constituie în zilele noastre o problemă centrală a cercetărilor de chimie analitică, metode corespunzătoare fiind solicitate din ce în ce mai mult de foarte variate ramuri ale producției sau a științei. Ori în prezent este, în general, recunoscut faptul că elaborarea de metode noi, cu performanțe ridicate, chiar definirea și testarea acestei performanțe sînt imposibile fără investigarea teoretică, prin metode adecvate ale sistemului analitic. Autorii își propun ca pe baza literaturii moderne, inclusiv și o seamă de cercetări proprii și rezultate originale, să prezinte cele mai importante aspecte ale investigării informaționale ale sistemelor analitice, raportate la metodologia analizelor de urme. Titlurile capitolelor principale ne orientează asupra problemelor abordate: Elemente de statistică aplicate la prelucrarea rezultatelor analitice. Elemente de prelucrare informațională a rezultatelor de măsură în analiza chimică, Stabilitatea sistemelor analitice, Dependența semnal-concentrație în analiza

de urme, Elemente de teoria detecției semnalelor analitice, Limița de detecție în analiza chimică, Probleme statistice ale determinării urmelor, Ridicarea raportului semnal-zgomot în chimia analitică. Materialul abordat este deci foarte bogat, selectarea făcîndu-se cu mult discernămint, inspirată favorabil și de practica analitică îndelungată a autorilor.

Cartea este semnificativă și prin modul de prezentare și discutare a problemelor la cel mai înalt nivel științific, într-o formă matematică riguroasă, elegantă, într-o concepție unitară, de multe ori originală a autorilor. În lucrare se expun o serie de metode și procedee care în această formă apar pentru prima dată în literatura de specialitate din țara noastră, unele chiar și în literatura mondială. Aceste calități deosebite motivează faptul că paralel cu ediția în limba română a apărut și o ediție în limba engleză la o prestigioasă editură din Anglia.

Unele cărți — spunea Francis Bacon — trebuie doar gustate, altele înghițite, dar sînt cîteva, puține, care trebuie bine mestecate și digerate. Cartea lui C. Liteanu și I. Rică aparține fără îndoială acestei categorii din urmă. Nu este o lectură ușoară, ea trebuie studiată cu hîrtia și creionul în mînă. Ea va contribui cu siguranță la cunoașterea și răspîndirea unor idei moderne, stimulînd atît practica analitică de toate zilele, cît și gîndirea științifică.

L. KÉKEDY



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

matematică (4 fascicule)  
fizică (2 fascicule)  
chimie (2 fascicule)  
geologie-geografie (2 fascicule)  
biologie (2 fascicule)  
filozofie (2 fascicule)  
științe economice (2 fascicule)  
științe juridice (2 fascicule)  
istorie (2 fascicule)  
filologie (2 fascicule)

На XXV году издания (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai*, выходит по следующим специальностям:

математика (4 выпуска)  
физика (2 выпуска)  
химия (2 выпуска)  
геология-география (2 выпуска)  
биология (2 выпуска)  
философия (2 выпуска)  
экономические науки (2 выпуска)  
юридические науки (2 выпуска)  
история (2 выпуска)  
филология (2 выпуска)

Dans sa XXV-e année (1980) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* paraît dans les spécialités

mathématiques (4 fascicules)  
physique (2 fascicules)  
chimie (2 fascicules)  
géologie-géographie (2 fascicules)  
biologie (2 fascicules)  
philosophie (2 fascicules)  
sciences économiques (2 fascicules)  
sciences juridiques (2 fascicules)  
histoire (2 fascicules)  
philologie (2 fascicules)

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**