

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1

1981

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. I. KÉKEDY, prof. C. LITEANU,
prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU, conf. Z. ANDREI (redactor responsabil),
conf. S. MAGER, conf. E. VARGHA (secretar de redacție)**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

1

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

SUMAR - CONTENTS - INHALT

Chimia clujeană la a 60-a aniversare a Partidului Comunist Român ● Chemistry in Cluj at the 60 th Anniversary of the Romanian Communist Party (GH. MARCU)	3
D. C. CÖRMÖŞ, E. FOGAŞ, Electroful de PbS monocristal sintetic (III). Determinarea zincului în prezența aluminiului prin titrare potențiomtrică cu sulfură de sodiu ● The synthetic single crystal PbS electrode (III). The determination of zinc in the presence of aluminum by potentiometric titration with sodium sulfide	6
I. VODNĂR, R. PÎRIU, A. BIRÓ, L. GHIZDAVU, I. HOPĂRTEAN, Contribuții la îmbunătățirea procesului tehnologic de fabricare a acetilenei prin piroliza oxidativă a metanului ● Contributions to improving the process of acetylene production, based on the oxidative pyrolysis of methane	11
T. HODIȘAN, C. SĂRBU, [M. LUNGU], Utilizarea tufului vulcanic ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire (II). Separarea unor compuși 1,4-benzodiazepinici ● Utilization of the volcanic tuff as a stationary phase in thin-layer chromatography (II) The separation of some 1,4-benzodiazepin compounds	15
S. GOCAN, M. MIHALI, Un nou criteriu pentru estimarea performanței separării în cromatografia pe strat subțire ● A new criterion for the estimation of the separation performance in thin layer chromatography	18
I. BALÁZS, V. FĂRCĂȘAN, C. SĂRBU, Dibenzofurani (III). On the nitration of 3-acetyl-amino-2-bromo-dibenzofuran ● Dibenzofurani (III). Asupra nitrării 3-acetilamino-2-brom-dibenzofuranului	24
I. CRISTEA, V. FĂRCĂȘAN, Dibenzofurani (IV). 3-Pirimidinilamino (2')-dibenzofurani ● Dibenzofurani (IV). 3-Pirimidinilamino(2')-dibenzofurani	28
S. MAGER, I. HOPĂRTEAN, M. HORN, Cyclische Acetale vom 1,3-Cyclohexandiol ● Acetali ciclici ai 1,3-ciclohexandiolului	34
I. SIMINICEANU, C. CALISTRU, AL. POP, Controlul selectivității catalizatorului de oxidare a amoniacului pe baza modelelor matematice de bilanț ● The control of selectivity of ammonia oxidation catalyst: on the base of mathematic balance models	40
G. SCHMIDT, P. HĂRĂNGUȘ, E. SCHMIDT, Über neue Phosphazenderivate mit N,P,K - Düngereigenschaften ● Despre noi derivați fosfazenici cu proprietăți de îngrășă-mint N, P, K	49
J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, S. MAGYARÓSI, Kinetic analysis of thermogravimetric data (XVII). Thermal deamination of [Co(en) ₂ (aniline)Br]Br ₂ and [Co(en) ₂ (β-picoline)	

	Cl]I ₂ ● Analiza cinetică a datelor termogravimetrice (XVII). Dezaminarea termică a complexilor [Co(en) ₂ (anilină)Br]Br ₂ și [Co(en) ₂ (β-picolină)Cl]I ₂	52
M. RUSU, AL. BOTAR, C. TROCAN,	Noi heteropoliwolframați cu ion central toriu (IV) ● New heteropolytungstates with thorium (IV) as central ion	58
J. HORÁK, J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI,	On the α-dioximine complexes of transition metals (LVIII). Spectrophotometric study of some tris-dione dioximine-nickel (IV) type complexes ● Despre complexii alfa-dioximici ai metalelor tranziționale (LVIII). Studiu spectrofotometric asupra unor complecși de tipul tris-diondioximați de nichel (IV)	65
L. ONICIU, I. MITRACHE, I. MARIAN,	Contribuții la studiul unor parametri electrici ai electrozilor din pile de combustie ● Contributions to the study of electrical parameters of the fuel cells electrodes	71
S. GOCAN, A. IOANETE. L. KÁDÁR,	Caracterizarea citorva compoziții de parfumare prin cromatografia de gaze. Notă de laborator ● Characterization of some compositions of the perfume by gas chromatography	76

CHIMIA CLUJEANĂ LA A 60-A ANIVERSARE Ă PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

Aniversând împlinirea a șase decenii de la făurirea Partidului Comunist Român, eveniment de importanță crucială în transformarea revoluționară, democratică și socială a societății noastre, constatăm cu deosebită satisfacție că în elaborarea întregii sale politici P.C.R. a pornit de la știința despre lume și societate, pe care a aplicat-o în mod creator la condițiile noastre concrete.

Construind noua societate în epoca celor mai mari descoperiri ale științei și tehnicii, a revoluției tehnico-științifice contemporane, P.C.R. a înțeles că această mare operă constructivă nu se poate realiza decât pe baza științei celei mai înaintate, care a devenit o însemnată forță de producție, un factor hotărîtor al mersului înainte al economiei și culturii, al întregii societăți socialiste.

Știința românească, care a dat și în trecut rezultate bune în diferite domenii de activitate, s-a dezvoltat pe baza unor bogate tradiții de gîndire și creație științifică care au adus o remarcabilă contribuție la îmbogățirea tezaurului științei naționale și universale.

Totodată, sînt bine cunoscute condițiile materiale deosebit de grele cărora trebuia să le facă față cercetarea științifică și învățămîntul din țara noastră, mai ales nepăsarea, lipsa de organizare, îndrumare, de valorificare a potențialului științific precum și subaprecierea rolului cercetării proprii, manifestate decenii de-a rîndul de regimurile trecute pentru destinele științei și învățămîntului românesc.

Pe drumul ascendent al devenirii patriei noastre, epoca inaugurată de Congresul al IX-lea al P.C.R. este cea mai densă, mai semnificativă și bogată în realizări, o strălucită afirmare a științei și tehnologiei românești, marcînd an de an o legare tot mai adîncă de producție și de viață.

Acordînd o atenție deosebită învățămîntului de toate gradele, activității de cercetare științifică și tehnologică, științei în general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, a ridicat la rang de principiu unitatea organică dintre învățămînt-cercetare și producție, pe care a definit-o ca pe concepția cea mai avansată, o nouă optică a dezvoltării multilaterale a învățămîntului și cercetării, subliniind necesitatea ca actuala etapă să devină etapa revoluției tehnico-științifice, a afirmării largi a cuceririlor celor mai avansate ale cunoașterii în toate ramurile și sectoarele economiei românești.

Știința cu vechi tradiții și știința cu trăsături moderne, chimia clujeană s-a adaptat permanent nevoilor actuale și de perspectivă ale economiei naționale, abordînd cu curaj și hotărîre, probleme de vîrf ale cercetării științifice și tehnologice de avangardă.

Punînd în valoare spiritul de creație și talentul celor care cu pasiune și hărnicie materializează gîndirea creatoare în soluții tehnice moderne, unele cu caracter de premieră pe plan național, activitatea cadrelor didactice, cercetătorilor și studenților chimiști înregistrează rezultate pozitive

în efortul general de promovare și accelerare a progresului economico-social al țării.

În actuala conjunctură de creștere a penuriei de materii prime și energie, componente principale ale crizei globale mondiale, știința și tehnica este chemată să rezolve urgent o serie de probleme cheie cum sînt: găsirea mijloacelor practice de diversificare a surselor energetice, perfecționarea tehnologiilor în sensul utilizării cît mai depline a energiei, crearea de tehnologii care să folosească surse practic inepuizabile și regenerabile de energie și asigurarea stocării energiei.

Aceasta presupune însă nu numai perfecționarea tehnologiilor, ci crearea unor tehnologii cu totul noi neconvenționale, cu alte cuvinte crearea unei noi civilizații tehnologice, a unui nou tip de creștere economică pentru satisfacerea necesităților umane științific determinate.

Trăim într-o epocă de tranziție de la energetica bazată în principal pe hidrocarburi la cea bazată pe surse inepuizabile și regenerative, cînd omenirea se adaptează cu greu la noua situație care necesită investiții mari și față de care există încă o rezervă ca în general față de noul încă necunoscut.

În aceste împrejurări criteriul energetic determină mutații structurale în tehnologie, schimbări caracterizate mai ales prin dezvoltarea prioritară a ramurilor, produselor și tehnologiilor cu consumuri reduse de energie înglobată, inclusiv de materiale energointensive.

Chimia organică, considerată simbolul modernității unei industrii dezvoltate, după cîteva decenii de ofensivă mai ales prin producția de mase plastice și a altor materiale sintetice obținute din hidrocarburi, capabile să înlocuiască numeroase produse de proveniență vegetală sau animală, avînd tehnologii energointensive, se confruntă cu criteriul energetic.

Într-o situație similară se găsesc și alte produse indispensabile economiei cum sînt: sticla, cimentul, vata minerală, vata de sticlă, unele metale printre care: aluminiul, zirconiu, titanul, siliciul monocristalin, precum și unele substanțe anorganice cum sînt: carbura de calciu, hidroxidul de sodiu obținut pe cale electrolitică, carbonatul de sodiu etc.

Din păcate se constată că tocmai produsele de bază se obțin utilizînd tehnologii care consumă energie multă, că odată cu progresul tehnic consumurile energetice au crescut.

Pînă nu demult unele tehnologii cu consumuri mari de energie treceau neobservate. În condițiile de față se impune folosirea cu discernămint și justificare a tuturor materialelor cu performanțe de vîrf și totodată să se reexamineze toate tehnologiile sub raport energetic, căutîndu-se ameliorarea sau înlocuirea lor cu altele mai eficiente.

Se pare că în viitor ponderea cea mai mare în balanța energetică o vor avea cărbunile, energia nucleară și energia hidro, în paralel cu eforturile de recuperare și valorificare a resurselor secundare energetice. La aceasta se mai adaugă energia solară, eoliană, a oceanelor, hidrotermală, șisturile și nisipurile bituminoase, biomasa, biogazul și altele. Totodată, hidrogenul ar putea deveni un combustibil pentru totdeauna, existînd din abundență.

Dar, dezvoltarea în ritmuri înalte a tuturor ramurilor economiei impune, ca o necesitate de prim ordin, lărgirea bazei proprii de materii prime, valo-

rificarea superioară cu înalt spirit de răspundere și gospodărire cu maximă eficiență a tuturor materiilor prime și materiale.

Dacă pînă nu de mult specialiștii acceptau deșeurile, resturile, zgurile, șlamurile etc. ca un efect firesc și un factor obiectiv al procesului de producție, care trebuiau aruncate, în prezent pe plan mondial se tinde la valorificarea completă a materiei prime, căutîndu-se să se creeze produse utile chiar din partea sterilă a materiei prime, din nonvaloarea ei.

În acest context, criteriul esențial care va sta la baza dezvoltării chimiei românești în cincinalul 1981—1985 constă din restructurarea acestei ramuri prin accentuarea ritmurilor de creștere a fabricației produselor și a grupelor cu o mare valoare de întrebuințare, cu consumuri reduse de materii prime și energie, produse care să încorporeze o cît mai mare muncă de înaltă calificare.

Realizarea acestui deziderat presupune concentrarea forțelor de cercetare spre ramurile care asigură cea mai mare valorificare a resurselor indigene cum sînt cele producătoare de medicamente, lacuri, vopsele, cosmetice, materiale foto, produse de înaltă puritate necesare industriei electronice și de calcul, catalizatori etc.

În înfăptuirea acestor programe, chimiștii clujeni sînt angajați în elaborarea pe bază de tehnologii proprii, originale, a unor materiale și produse noi cu caracteristici fizice, chimice și biologice superioare, competitive și eficiente, prin valorificare la cote înalte a bazei de materii prime indigene în paralel cu reducerea cheltuielilor materiale (în special a consumurilor de materii prime, materiale și energie).

Prof. dr. GH. MARCU

ELECTRODUL DE PbS MONOCRISTAL SINTETIC (III)

Determinarea zincului în prezența aluminiului prin titrare potențiometrică cu sulfură de sodiu

D.C. CORMOȘ și ELEONORA FOGAȘ

Necesitatea determinării zincului în prezența aluminului apare la analiza materialelor ceramice (emailuri, frite, glazuri), a unor catalizatori și aliaje etc. În unele din aceste cazuri, soluția obținută după dezagregarea materialelor conține zincul alături de cantități mari de aluminiu și sulfat de sodiu.

Titarea cu $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ a zincului și indicarea chimică a echivalenței, dintr-o astfel de soluție, nu furnizează rezultate corecte [1]. Zincul a mai fost determinat, prin titrare potențiometrică, cu sulfură de sodiu utilizând electrozi de Ag_2S [2,3] sau PbS [4]. Aceste determinări au fost efectuate în absența aluminiului. Zincul s-a mai titrat potențiometric indirect cu $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ utilizând electrozi ion-sensibili de $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ [5], Cu_2S [6], Ag_2S [7], sau diferiți alți electrozi [8–13]. De asemenea s-au mai utilizat electrozi de platină pe bază de sisteme redox ca $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [14–18].

Intrucât ionii Al^{3+} au efect puternic depresor de potențial față de electrozii de PbS , fapt ce împiedică titrarea zincului, lucrarea de față se ocupă de stabilirea condițiilor de titrare potențiometrică a zincului cu un electrod de PbS și sulfură de sodiu fără separarea prealabilă a acestuia.

Partea experimentală. Electrocul confecționat dintr-un singur cristal sintetic de PbS [19] este sensibil la ionii S^{2-} în domeniul de concentrație $\text{pS}^{2-} = 1-6$, cu o pantă a funcției de electrod de 30 mV/unitate pS^{2-} . Valorile potențialelor de electrod s-au măsurat față de electrodul saturat de calomel. Ca instrument de măsură s-a folosit un potențiomtru PRACITRONIC—MV—85, cu sensibilitate maximă de 1 mV.

Soluțiile s-au preparat cu reactivi p.a. și apă distilată. Astfel, soluția de sulfură de sodiu s-a preparat din $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, iar soluția de zinc din $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Soluția de aluminiu s-a preparat din $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, iar ca electrolit neutru s-a folosit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Etalonarea soluției de sulfură de sodiu 0,1 M a fost făcută potențiometric față de o soluție de zinc de concentrație cunoscută, utilizând electrodul de PbS . Soluția de zinc a fost etalonată gravimetric.

Rezultate și discuții. *Influența Na_2SO_4 asupra titrării Zn^{2+} .* Imposibilitatea titrării cu Na_2EDTA a Zn^{2+} , cu indicarea chimică a echivalenței, este cauzată de prezența sulfatului în concentrație mare.

Pentru a stabili influența concentrației sulfatului de sodiu asupra titrării potențiometrice a Zn^{2+} cu sulfură de sodiu, s-au titrat probe de 50 ml soluție cu un conținut constant de zinc (33,955 mg) în prezența unor cantități crescînde de sulfat de sodiu (0 ; 1 ; 2 și 3 g Na_2SO_4). Titrările au fost conduse sub agitare continuă cu un agitator magnetic.

Datele titrărilor au fost reprezentate în figura 1.

Valorile volumelor de echivalență calculate din datele titrărilor cu metoda Hostetter-Roberts [20], indică pentru toate cazurile mărimi identice ($V_e = 10,75 \pm \pm 0,02$ ml).

Din curbele de titrare și valorile volumelor de echivalență se vede că prezența sulfatului de sodiu, în concentrație mare, nu influențează titrarea potențiometrică a Zn^{2+} cu sulfură de sodiu. Sulfatul de sodiu prezent în concentrația mare se manifestă prin stabilirea ceva mai lentă a potențialelor de echilibru pe parcursul titrării.

În tabelul 1 sînt cuprinse rezultatele a 12 determinări cu cantitatea de zinc cuprinsă între 13,58–67,91 mg.

Conform datelor tabelului 1, cantitatea de Zn^{2+} găsită, față de cea luată în lucru, nu diferă cu mai mult de 0,15 mg.

Influența Al^{3+} asupra titrării Zn^{2+} . Pentru a constata influența Al^{3+} asupra titrării potențiometrică a Zn^{2+} cu sulfură de sodiu, s-au pregătit probe test de soluție de zinc la care s-au adăugat cantități crescînde de Al^{3+} .

În figura 2, curba 3, este reprezentată o curbă de titrare obținută la titrarea a 50 ml soluție cu un conținut de 33,955 mg Zn^{2+} și 6,8 mg Al^{3+} .

Comparativ cu curba 1, figura 2, obținută la titrarea aceleiași cantități de Zn^{2+} în absența Al^{3+} , se vede efectul puternic depresor asupra saltului de potențial în jurul echivalenței. Dacă se titrează aceeași cantitate de zinc, în prezența unei cantități de două ori mai mari de Al^{3+} (13,6 mg), saltul de potențial la echivalență dispăre practic total.

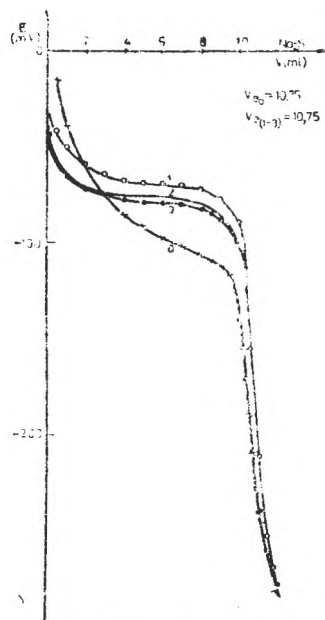


Fig. 1.

Tabel 1

Titarea Zn^{2+} cu sulfură de sodiu și electrod indicator de PbS în prezența unor cantități crescînde de Na_2SO_4

Nr. probei	Zn^{2+} mg. luat	Na_2SO_4 g/50 ml adăugat	Zn^{2+} mg. găsit	Diferența Δ mg	Eroarea %
1	2	3	4	5	6
1	13,582	0	13,705	+0,123	+0,90
2	13,582	1	13,486	-0,096	-0,70
3	13,582	2	13,560	-0,020	-0,14
4	13,582	3	13,605	+0,023	-0,17
5	33,955	0	33,810	-0,145	-0,43
6	33,955	1	34,005	+0,050	+0,15
7	33,955	2	34,061	+0,106	+0,31
8	33,955	3	33,875	-0,080	-0,24
9	67,91	0	67,84	-0,07	-0,10
10	67,91	1	68,02	+0,11	+0,16
11	67,91	2	67,77	-0,14	-0,20
12	67,91	3	67,81	-0,10	-0,15

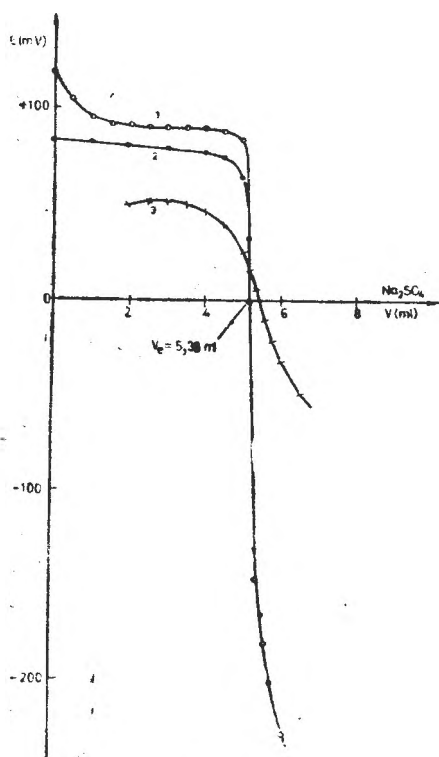


Fig. 2.

arătat că tartratul prezent în concentrație pînă la 0,5 g/50 ml nu influențează asupra valorii volumului de echivalență și nici asupra saltului de potențial în jurul echivalenței, așa cum se vede din figura 2, curba 2.

Pe baza observațiilor și a condițiilor de lucru stabilite, s-a trecut la determinarea Zn^{2+} în prezența unei cantități mari de Na_2SO_4 (aprox. 6%) și a unor cantități crescînde de Al^{3+} .

Titrawea Zn^{2+} în prezența Al^{3+} și Na_2SO_4 . Pentru titrawea Zn^{2+} în prezența Al^{3+} și a unei cantități mari de Na_2SO_4 , s-au pregătit și titrat probe a cîte 50 ml soluție test, cu un conținut de 33,955 mg Zn^{2+} și 3 g Na_2SO_4 , la care s-au adăugat cantități crescînde de Al^{3+} și anume: 6,8; 17,0 și 34,0, mg Al^{3+} . Pentru mascarea Al^{3+} , probele au fost tratate cu soluție 1% tartrat de sodiu și potasiu adăugată în picături și sub agitare continuă. Mascarea complectă a Al^{3+} s-a urmărit pH-metric cu un electrod de sticlă, considerînd complexarea terminată cînd pH-ul soluției nu a mai scăzut.

Aciditatea soluției, apărută în urma complexării Al^{3+} s-a neutralizat cu o soluție 0,1M de NaOH adăugată în picături și sub agitare, pînă la atingerea pH-ului 6,5—7,0 urmărit cu electrodul de sticlă.

În figura 3 sînt reprezentate curbele obținute la titrawea cu Na_2S a 3 probe de 50 ml soluție test, cu un conținut de 33,955 mg Zn^{2+} , 34 mg Al^{3+} și 3 g Na_2SO_4 ,

Pentru eliminarea efectului depresor de potențial al ionilor Al^{3+} s-a procedat la mascarea acestora. În acest scop, la 50 ml soluție test de Zn^{2+} care conține și Al^{3+} s-a adăugat 0,5 g tartrat de sodiu și potasiu. Ionii de H^+ eliberați în urma reacției de complexare a Al^{3+} , cu exponentul constantei de formare $pK_3 = 8,7$ [21], s-au neutralizat prin adaos de hidroxid de sodiu. Domeniul optim de pH care trebuie realizat este 6,5—7,0.

Neutralizarea acidității apărute în urma formării tartratului de aluminiu, este necesară atît pentru anularea efectului ionilor H^+ asupra potențialelor electrodului de PbS, cît mai ales pentru evitarea pierderii unei părți din Na_2S sub formă de H_2S , fapt ce duce la erori în plus. Adăugarea la neutralizare a unui mic exces de NaOH, duce la formarea $Zn(OH)_2$ și sustragerea acestuia de la reacția cu Na_2S , de unde erori în minus.

Influența tartratului de sodiu și potasiu asupra titrării Zn^{2+} . Întrucît ionii tartnici manifestă acțiune complexantă și asupra zincului, exponentul constantei de formare fiind $pK_2 = 5,64$ [22], s-au efectuat titrări separate ale zincului în prezența tartratului de sodiu și potasiu. Aceste titrări au

tratate cu 0,5 g tartrat de sodiu și potasiu și neutralizate cu NaOH. Valorile volumelor de echivalență indică o bună reproductibilitate a titrării

Valorile diferite ale potențialelor înainte de echivalență ale celor trei curbe se datoresc în cea mai mare parte stării diferite a suprafeței electrodului la pornirea titrării.

Rezultatele obținute la titrarea unor probe cu un conținut de 33,955–67,91 mg Zn^{2+} , în prezența a 3 g Na_2SO_4 și a Al^{3+} cuprins între 3,4 și 34,0 mg/50 ml, sînt trecute în tabelul 2.

Din datele coloanei 6 a tabelului 2, se vede că erorile procentuale, pentru cantitățile de zinc luate în lucru, nu depășesc 0,5%. Rezultatele nu sînt influențate de cantitatea de Al^{3+} prezentă, dacă acesta este complexat.

Concluzii. Zincul poate fi determinat în prezența aluminiului și a unei cantități mari de sulfat de sodiu (6%) prin titrare cu sulfură de sodiu, pe cale potențiomtrică, în prezența electrodului indicator de PbS,

Efectul depresor de potențial al aluminiului poate fi îndepărtat prin complexarea acestuia cu tartrat de sodiu și potasiu. Ionii de H^+ eliberați în urma complexării se neutralizează cu NaOH pînă la pH 6,5–7, 0. Durata unei titrări nu depășește 10 minute, iar eroarea de titrare este sub 0,5%, în cazul titrării unor probe cu un conținut de zinc pînă la 68 mg/50 ml și Al^{3+} pînă la 34 mg.

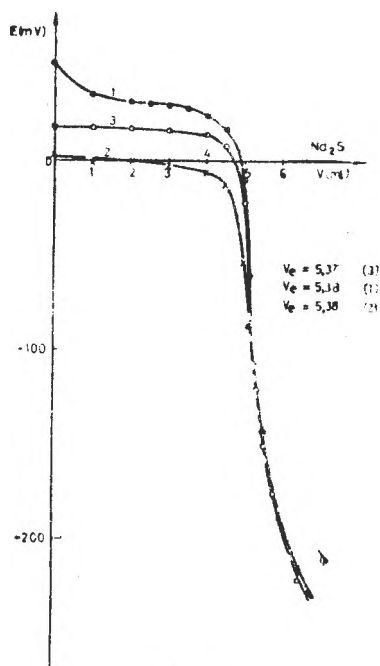


Fig. 3.

Tabel 2

Titrarea Zn^{2+} cu sulfură de sodiu în prezența Al^{3+} și a 3g Na_2SO_4 , folosind electrodul de PbS

Nr. probei	Zn^{2+} mg luat	Al^{3+} mg prezent	Zn^{2+} mg găsit	Diferența Δ mg	Eroarea %
1	2	3	4	5	6
1	33,955	3,4	33,96	+0,005	+0,01
2	"	6,8	34,10	+0,14	+0,41
3	"	10,2	34,06	+0,10	+0,30
4	"	17,0	33,88	-0,08	-0,24
5	"	34,0	33,79	-0,17	-0,50
6	67,91	3,4	68,19	+0,28	+0,41
7	"	6,8	67,72	-0,19	-0,29
8	"	10,2	67,80	-0,11	-0,16
9	"	17,0	68,12	+0,21	+0,31
10	"	34,0	68,23	+0,32	+0,46

(Intră în redacție la 11 ianuarie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, *Standardele de stat*, R.S. România, STAS nr. 9585/2—1974.
2. Y. J. Birger, *Analyt. Chim. Acta*, **76**, 279 (1975).
3. V. A. Kremer, E. I. Vail, F. P. Frizuk, L. S. Suchik, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 1440 (1958).
4. V. A. Kremer, E. I. Vail, *Zavodskaya Lab.*, **23**, 146 (1957).
5. J. M. Van der Meer, G. den Boef, W. E. Van der Linden, *Analyt. Chim. Acta*, **79**, 27 (1975).
6. A. Hulanicki, M. Trojanovicz, M. Cichy, *Talanta*, **23**, 47 (1975).
7. E. Hopârtean, M. Cherecheş, C. Liteanu, *Chemia Analit.*, **20**, 965 (1975).
8. A. Hulaniczki, M. Trojanovicz, J. Domanska, *Talanta*, **20**, 1117 (1973).
9. H. Khalifa, M. M. Khater, *J. Chem. U.A.R.*, **11**, 311 (1968); *Ref. Zhur. Khim.*, **1970**, 2G45.
10. J. S. Fritz, M. J. Richard, S. K. Karraker, *Anal. Chem.*, **30**, 1347 (1958).
11. C. N. Wang, P. J. Kinlen, D. D. Scholler, C. O. Huber, *Anal. Chem.*, **44**, 1152 (1976).
12. F. Frenzel, *Z. analyt. Chem.*, **276**, 23 (1976).
13. M. Taga, M. Mitzuguchi, H. Yoshida, S. Hikime, *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, **25**, 362 (1976); *Analyt. Abstr.*, **32**, 1B49 (1977).
14. F. Strafelda, J. Matousek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 2334 (1965).
15. F. Sierra, C. Lozano Martinez, T. Perez, Ruiz C. Sanchez Pedreno, *Inform. Quim. Anal.*, **26**, 209 (1972); *Chem. Abstr.* **78**, 118888 (1973).
16. P. Sanchez Batanero, S. Escalado Padias, F. Burriel-Marti, *Quim. Analit.*, **30**, 63 (1976); *Analyt. Abstr.* **31**, 6B56 (1976).
17. S. Jaroslav, *Chem. prumysl.*, **15**, 174 (1965).
18. S. Midjazava, F. Oţuka, *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, **13**, 739 (1964); *Ref. Zhur. Khim.*, **1965**, 13G71.
19. D. C. Cörmöş, J. Haiduc, P. Steşiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 259 (1975).
20. J. C. Hostetter, H. S. Roberts, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1341 (1919).
21. I. Cădariu, L. Oniciu, E. Schmidt, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, ser. Chem.*, **12** (2), 118 (1967).
22. L. G. Sillén, A. E. Martell, *Stability Constants of Metall-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, London, 1964, p. 413.

THE SYNTHETIC SINGLE CRYSTAL PbS ELECTRODE (III)

The determination of zinc in the presence of aluminum by potentiometric titration with sodium sulfid

(S u m m a r y)

The paper describes the determination of zinc in the presence of aluminium and a large amount of sodium sulfate, without preliminary separation. Zinc is determined by potentiometric titration with sodium sulfide, using a synthetic single-crystal PbS as indicating electrode. Zinc is titrated directly, after masking aluminium with sodium-potassium tartrate and neutralization of the solution with sodium hydroxide to pH 6.5–7.0. The duration of a determination is less than 10 min., and the error is less than $\pm 0.5\%$, for amounts of zinc ranging between 10 and 70 mg/sample of 50 ml. in the presence of 34 mg Al^{3+} .

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE FABRICARE A ACETILENEI PRIN PIROLIZA OXIDATIVĂ A METANULUI

I. VODNĂR, R. PÎRÎU, A. BIRÓ, L. GHIZDAVU și I. HOPĂRTEAN

Acetilena este substanța care a stat la baza fabricării multor monomeri de polimerizare în țara noastră: clorură de vinil, acetat de vinil, acrilonitril, cloropren, esteri acrilici, stiren, butadienă etc. Mai mulți din aceștia se obțin pornind de la acetilenă. La scară industrială acetilena se obține prin mai multe procedee, dintre care cel ce are la bază oxidarea parțială a metanului se mai numește și piroliză oxidativă a metanului, deoarece o parte din metanul utilizat drept materie primă de bază este ars în amestec cu oxigen în scopul realizării temperaturii înalte la care restul de metan se descompune termic (se pirolizează), dînd acetilenă. Conținutul gazelor de piroliză în acetilenă este de 6–8%. Restul pînă la 100% sînt CO, H₂, CH₄ netransformat, derivați ai acetilenei, substanțe aromatice etc. Din acest amestec multicomponent trebuie să fie separată acetilena cu o puritate de 98–99%, ceea ce presupune folosirea unei instalații de purificare ce cuprinde un număr mare de absorbere, scrubere, pompe și compresoare etc. În toate instalațiile de această natură, apar depuneri solide care sînt considerate amestecuri de polimeri. Ele au proprietatea de a se autoaprinde în contact cu aerul, iar uneori cauzează explozii distrugătoare. Din aceste motive s-a impus în mod stringent studierea naturii depunerilor solide. Probele supuse analizelor au fost colectate din diferitele aparate și mașini din componența instalației de fabricare a acetilenei din cadrul Combinatului chimic de la Ișalnița-Craiova.

Partea experimentală. În abordarea temei enunțate mai întîi s-a studiat procesul tehnologic pentru a se cunoaște condițiile concrete de exploatare a fiecărui aparat din componența instalației industriale. S-au efectuat următoarele serii de determinări și analize:

- combustia probelor de depuneri solide;
- analiza chimică și spectrală a cenușilor obținute la combustia probelor;
- studierea reacției dintre gazele de piroliză și hidroperoxidul de cumen;
- studierea reacției dintre depunerile solide și peroxidul de hidrogen;
- analiza la derivatograf a sedimentelor solide;
- descompunerea termică a sedimentelor solide în atmosferă de argon;
- analiza cromatografică a gazelor formate la descompunerea termică a probelor.

În vederea unei prezentări mai succinte a materialului, în continuare se dau numerele de ordine precum și denumirile probelor utilizate, pentru ca în continuare să putem face trimitere pe scurt doar la numărul de ordine al probei date.

1. Sediment de la treptele de presiune joasă ale compresoarelor; 2. Sediment de la treptele de presiune înaltă ale compresorului; 3. Sediment din separatorul de cocs; 4. Sediment din scruberele de negru de fum; 5. Sediment din electrofiltre; 6. Sediment de pe pulverizatorul de apă de „călire”; 7. Sediment din coloana de absorbție cu motorină C 106; 8. Sediment cules din conducta care duce spre gazometrul destinat gazelor de piroliză.

Rezultatele obținute la combustia celor 8 probe luate în lucru sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Rezultatele obținute la combustia probelor

Nr. probei	Mărimea probei g	Temp. de combustie, °C	Durata de calcinare, ore	Pierderi de calcinare, %	Reziduu de calcinare, %	Conținut în Fe al cenușii, %
1	21,326	750	10,5	89,18	10,82	2,15
2	15,073	750	4	84,83	15,17	0,94
3	46,090	750	4	54,68	43,32	0,73
4	21,629	750	4	97,22	2,78	0,77
5	33,990	750	4	95,39	4,61	1,25
6	34,892	750	9	30,26	69,74	1,05
7	71,604	750	4	94,28	5,72	0,56
8	45,296	750	4	90,42	9,58	0,57

Dintre rezultatele cuprinse în tabelul 1 poate cea mai semnificativă este prezența fierului în toate probele analizate. Aceasta ne-a făcut să credem că în instalația industrială se formează combinații de fier volatile, care dau cu acetilena și cu derivații acesteia substanțe macromoleculare, organometalice sau de altă natură care se separă din faza gazoasă și lichidă constituind depuneri, sedimente solide. S-a preusupus că aceste sedimente pot fi carbonili de fier superiori (sau carbonili ai altor metale) și diferite combinații organometalice (inclusiv produși macromoleculari de această natură) care se formează din sau sub acțiunea carbonililor metalici, care în majoritatea lor sînt substanțe volatile ce pot trece din aparat în aparat.

În scopul de a se obține argumente în favoarea presupunerii făcute, s-a căutat să se pună în evidență prezența oxidului de carbon în sedimentele solide, deoarece dacă acestea se formează printr-o reacție în care, iau parte și carbonili metalici, atunci în componența lor trebuie să apară și una sau mai multe molecule de CO legate de unul sau mai mulți atomi de fier. Punerea în evidență a oxidului de carbon poate fi făcută prin descompunerea termică a probelor și analiza chimică a gazelor formate. În scopul cunoașterii temperaturilor la care descompunerea are loc cu degajare mai însemnată de gaze, probele au fost supuse analizei derivatografice. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabel 2

Analiza termogravimetrică a probelor cu ajutorul derivatografului

Nr. probei	Treapta I		Treapta II		Treapta III	
	Pierderi, %	Temp. finală, °C	Pierderi, %	Temp. finală °C	Pierderi, %	Temp. finală, °C
1	6	110	26	340	68	640
2	2	130	36	340	56	700
3	22	155	—	—	67	900
4	64	240	—	—	28	565
5	68	220	—	—	24	650
6	—	—	—	—		peste 560
7	7	108	60	350	22	640
8	60	220	—	—	30	680

Datele din tabelul 2 ne arată că la temperaturi de peste 300°C probele se descompun cu viteză mare. Pe temeiul acestor rezultate s-a putut trece la descompunerea termică a probelor, care s-a făcut în atmosferă de argon pentru a se preveni denaturarea compoziției gazelor de descompunere sub acțiunea unor reacții de oxidare cauzate de oxigen. Din motive de securitate a muncii s-a lucrat

cu probe mici, cuprinse între 0,5 și 2 g, deoarece materialul prezintă pericol de explozie. Gazele obținute la descompunere au fost analizate la un cromatograf de gaze cu celulă de conductibilitate termică și cu o coloană de separare pe bază de sită moleculară 5 Å, temperatura de lucru fiind de 60 °C, iar gazul purtător argon. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 3.

Tabel 3

Analiza cromatografică a gazelor de descompunere

Nr. probei	Temp. descompunere, °C	Compoziția chimică a gazelor, % vol.				
		CO	H	CH ₄	O	N
1	600	49,80	45,00	3,33	urme	1,34
2	600	26,70	60,55	6,52	urme	6,21
3	600	19,89	72,36	—	2,01	5,72
4	700	24,85	45,48	15,53	urme	14,12
5	600	43,68	45,78	9,53	0,34	0,68
6	600	2,00	10,20	1,00	1,00	2,01
7	560	67,01	24,20	7,80	urme	1,01
8	525	45,50	48,17	5,33	urme	1,00

Se poate constata că gazele formate la descompunerea termică a probelor conțin cantități mari de CO, ceea ce ne face să credem că în compoziția probelor trebuie să fie prezenți carbonilii metalici, îndeosebi cei de fier, fie în stare liberă fie în stare complexată.

În favoarea presupunerii făcute mai pledează și rezultatele obținute la interacțiunea probelor cu peroxid de hidrogen. S-a constatat că la un astfel de tratament se formează bioxid de carbon în cantități apreciabile (una din reacțiile caracteristice carbonililor metalici). De exemplu, la tratarea a 20 g din proba nr. 1 cu 40 ml H₂O₂ de 30%, la temperatura de 22°C, se formează 106 ml gaz care conține 41% CO₂.

În urma analizelor efectuate și a constatărilor făcute, putem conchide că în sedimentele solide formate în instalația de fabricare a acetilenei prin piroliza oxidativă a metalului pot apărea carbonilii de fier (precum și ai altor metale prezente în corpul mașinilor și aparatelor ce constituie instalația industrială) atât în stare liberă cât și în stare complexată sub forma unor combinații complexe care pot avea structuri foarte complicate [1—3] cât și în componența unor polimeri necunoscuți [2], la formarea cărora joacă rol de inițiator de polimerizare.

Concluzii. Pe baza studiului și a experimentărilor făcute, s-a ajuns la concluzia că în instalația de purificare a acetilenei de ceilalți componenți ai gazelor formate la piroliza oxidativă a metanului apar o serie de impurități, printre care și carbonilii de fier (eventual și alți carbonili metalici), datorită cărora se pot crea situații în care persistă pericolul de incendiu și de explozie, se formează cantități relativ mari de sedimente solide care cauzează repetate opriri, reduc randamentul produsului urmărit, măresc consumul specific de materii prime și energie etc.

În lumina constatărilor făcute se pot lua măsurile necesare în vederea reducerii pericolelor și neajunsurilor semnalate, creînd condiții adecvate de exploatare cât mai judicioasă a instalației industriale. În acest scop se propune mai ales înlocuirea unor absorbere clasice cu cele cu peliculă turbulentă de lichid [4—6], depozitarea în atmosferă inertă sau chiar arderea sedimentelor care se formează în orice condiții, și prevenirea utilizării absorbantilor pînă la atingerea unui grad de epuizare inadmisibil de mare.

(Intrat în redacție la 7 februarie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. N. A. Belozerskij, *Karbonil Metall*, Metallurghizdat, Moscova, 1958.
2. Gy. Bor, *A fémkarbonilok és származékaik kémidja*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966, p. 21, 146, 148.
3. L. Wender, P. Pino, *Organic Synthese via Metal Carbonyls*, Interscience Publishers, New York, 1968, p. 274, 284, 366.
4. I. Vodnár, *Brevet de invenție* al R.S.R., Nr. 68 331, București, 1978.
5. I. Vodnár, V. Anastasiu, G. Bondor, N. Katona, *Brevet de invenție* al R.S.R., Nr. 64 613, București, 1978.
6. I. Vodnár, *Brevet de invenție* al R.S.R., Nr. 63 145, București, 1978.

CONTRIBUTIONS TO IMPROVING THE PROCESS OF ACETYLENE PRODUCTION,
BASED ON THE OXIDATIVE PYROLYSIS OF METHANE

(Summary)

This paper presents the experimental data and the conclusions obtained by multilateral analysis of the solid sediments from industrial equipment used in a plant of acetylene production by means of the oxidative pyrolysis of the methane. Proofs are provided in favour of the hypothesis that metal carbonyls are formed, in the industrial equipment which cause the polymerization of the acetylene and its derivatives, with formation of several organometallic compounds with intricate structures. All these substances appear in the form of solid sediments, representing fire and explosion danger, and cause many stopping of the plant, reduce the yield of acetylene, increase the specific consumption of the raw materials and of energy. We make proposals to eliminate these shortcomings.

UTILIZAREA TUFULUI VULCANIC CA FAZĂ STAȚIONARĂ ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE (II)

Separarea unor compuși 1,4-benzodiazepinici

T. HODIȘAN, C. SÂRBU și **MARIANA LUNGU**

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat posibilitatea separării unor compuși 1,4-benzodiazepinici prin cromatografie pe strat subțire, utilizând ca suport silicagelul. În unele din sistemele de solvenți utilizate, separarea anumitor componenți din amestecul studiat nu era satisfăcătoare, de aceea s-a utilizat teoria informației [2] în scopul determinării compoziției optime a sistemului de solvenți pentru care se obține o rezoluție maximă. Pe de altă parte, s-a constatat că cantitatea de informație I nu este o mărime adecvată pentru caracterizarea gradului de separare a unui amestec complex de componenți, întrucât acest parametru nu face nici o discriminare între două zone complet neseperate, precum și în cazul când între aceleași zone există un grad de separare mai mic decât condiția impusă ca zonele să facă parte din două grupuri net distincte. De aceea s-a introdus mărimea $I \cdot \bar{R}_{s,min}$, unde I este cantitatea de informație furnizată pentru fiecare sistem, iar parametrul $\bar{R}_{s,min}$ este media rezoluțiilor tuturor zonelor adiacente. Această mărime aduce informații privind separarea componenților în interiorul unui grup oarecare.

Într-un alt studiu efectuat recent [3] s-a experimentat pentru prima dată tuful vulcanic, ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire, la separarea unui amestec complex de aminoacizi. Studiul efectuat, comparativ cu cel pe silicagel și celuloză, a scos în evidență calitățile, deloc inferioare, ale tufului față de cele două faze staționare atât de frecvent utilizate pe plan mondial în cromatografia pe strat subțire.

Pentru a testa calitățile acestei noi faze staționare și pe alte clase de substanțe, în prezenta lucrare s-a efectuat un studiu privind capacitatea de separare a tufului vulcanic în cazul unor compuși 1,4-benzodiazepinici, comparativ cu silicagelul R UV fluorescent [4], care permite detecția compușilor în ultraviolet. Pentru a exploata în întregime calitățile acestei noi faze staționare, s-a utilizat teoria informației [2, 3] în vederea determinării compoziției optime a sistemelor de fază mobilă utilizate, pentru cazurile când sistemul de solvenți respectiv nu realiza o separare corespunzătoare.

Modul de lucru. S-a studiat posibilitatea de separare a următorului amestec de benzodiazepine: oxazepam (Ox), clordiazepoxid (Cl), nitrazepam (Nitra), diazepam (Dia). Din acești componenți s-a făcut o soluție 0,05% în cloroform. Din această soluție s-au pipetat 10 μ l pe placa cu suport.

Faza staționară s-a pregătit în felul următor: tuful vulcanic, spălat cu HCl pînă la reacție negativă a ionilor Fe^{3+} , s-a măcinat și s-au sortat particulele cu granulația 10–70 μ m. Cu acest sort s-au tras plăci cu grosimea de 0,5 mm, folosindu-se ca liant un amestec de medasol cu amidon, 1% din fiecare.

Identificarea componenților s-a făcut prin stingerea fluorescenței la 254 nm. Eluțiile s-au efectuat în cameră N nesaturată.

Ca fază mobilă s-au utilizat 2 sisteme bicomponente: cloroform-acetonă (5:3 v/v), benzen-acetonă (9:2 v/v) și un sistem tricomponent (toluen-acetonă-amoniac), în care s-a variat, cu un anumit increment, compoziția unui component al acestui sistem.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Nr. crt.	Faza mobilă (v/v)	Faza staționară	h · R _f			
			Ox	Cl	Nitra	Dia
1	Cloroform-acetonă (5:3)	Silicagel	60	48	70	76
2	Cloroform-acetonă (5:3)	Tuf vulcanic	58	60	72	80
3	Benzen: acetonă (9:2)	Silicagel	10	3	16	28
4	Benzen: acetonă (9:2)	Tuf vulcanic	10	8	38	66
5	Toluen: acetonă: amoniac (25:50:1)	Silicagel	45	44	55	64
6	Toluen: acetonă: amoniac (25:50:1)	Tuf vulcanic	46	59	70	78
7	Toluen: acetonă: amoniac (75:50:1)	Silicagel	16	15	33	45
8	Toluen: acetonă: amoniac (75:50:1)	Tuf vulcanic	20	36	51	67
9	Toluen: acetonă: amoniac (75:25:1)	Silicagel	7	4	15	32
10	Toluen: acetonă: amoniac (75:25:1)	Tuf vulcanic	8	21	39	65

Din analiza tabelului 1 se constată că pentru sistemele de eluție bicomponente se obține un grad de separare mai bun în cazul utilizării silicagelului ca fază staționară. Pentru sistemul tricomponent, în toate cele trei variante, tuful vulcanic dă rezultate mai bune decît silicagelul.

Trebuie însă menționat faptul că compoziția celor două sisteme bicomponente de fază mobilă au fost optimizate [1], pentru componenții studiați, în cazul utilizării silicagelului ca suport. Transpunînd, pur și simplu, aceste compoziții pe tuf, rezultatele sînt necorespunzătoare. Procedînd în mod asemănător și pentru cazul utilizării tufului ca fază staționară, s-au determinat compozițiile optime ale celor două sisteme bicomponente [1], iar rezultatele sînt redată în tabelul 2.

Tabel 2

Nr. crt.	Sistemul de fază mobilă (v/v)	h · R _f			
		Ox	Cl	Nitra	Dia
1	Cloroform: acetonă (62,5:30)	34	45	64	76
2	Benzen: acetonă (45:12,5)	13	20	47	43

Din tabelul 2 se constată că se obțin separări excelente, mai bune chiar decît în cazul silicagelului.

În concluzie, prin acest studiu s-a dovedit că și în cazul acestei clase de substanțe tuful vulcanic poate fi utilizat cu succes ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire.

(Intrată în redacția la 9 februarie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. T. Hodişan, C. Sârbu, H. Naşcu, Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, 383 (1980).
2. J. Simon, M. Lederer, J. Chromatog., **63**, 448 (1971).
3. C. Sârbu, T. Hodişan, C. Liteanu, C. Măruţoiu, Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, 288 (1980).
4. C. Sârbu, Zs. Hegedüs, C. Măruţoiu, Lucrare în curs de brevetare.

UTILIZATION OF THE VOLCANIC TUFF AS A STATIONARY PHASE IN THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY (II)

The separation of some 1,4-benzodiazepin compounds

(Summary)

In the present paper we studied the possibility of utilizing the volcanic tuff as a stationary phase in thin-layer chromatography for separating some 1,4-benzodiazepin compounds, as compared to Silica Gel.

In the aim of improving the composition of the mobile phase systems, the information theory was used. Very good results, even better than those obtained with Silica Gel were reached, which allows the introduction of this new stationary phase in thin-layer chromatography of benzodiazepin compounds.

UN NOU CRITERIU PENTRU ESTIMAREA PERFORMANȚEI SEPARĂRII ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

SIMION GOCAN și MARIA MIHALI

Problema aprecierii cantitative a separabilității unui sistem multicomponent prin metode cromatografice a constituit subiectul mai multor lucrări.

Primul criteriu a fost propus de G i d d i n g s [1], cunoscut sub denumirea *suprapunerii totale a picurilor*. Acest criteriu poate fi aproximat printr-o funcție de forma :

$$\emptyset = \Sigma \exp(-2R_s) \quad (1)$$

în care R_s se calculează cu expresia clasică a rezoluției a două picuri vecine i și j , suma se referă la toate perechile de picuri. Optimizarea separării se face în sensul micșorării valorii funcției \emptyset .

Al doilea criteriu utilizează *funcția cromatografică de răspuns* [2], FCR, pentru toate cele k perechi de picuri adiacente :

$$\text{FCR} = \sum_{i=1}^k \log_e(P_i) \quad (2)$$

unde P_i este o măsură a separabilității a două picuri adiacente [3].

Al treilea criteriu aplică teoria informației [4] la evaluarea separării [5—8]. *Puterea de informație* a unei cromatograme este dată de relația :

$$P_{inf} = \sum_{i=1}^k \log_2(S_i) \quad (3)$$

unde $S_i = 1/(2 \times \text{fracția de separare})$ pentru perechile de picuri respective.

L i t e a n u și R î c ă [9] utilizînd trei sisteme cromatografice ipotetice (8 componenți și 3 sisteme de eluenți) demonstrează că sistemului căruia îi corespunde cea mai mare valoare a *cantității de informație*, îi corespunde de fapt și separarea cea mai bună.

Pentru aprecierea cît mai obiectivă a separării s-a propus utilizarea produsului $IR_{s, \min}$ [10] în care I este cantitatea de informație [11] iar $R_{s, \min}$ este media rezoluției tuturor picurilor neseperate. Separarea va fi cu atît mai bună cu cît valoarea produsului va fi mai mare.

Aplicarea criteriilor enumerate mai sus la aprecierea globală a separabilității componenților este destul de laborioasă. De aceea în prezenta lucrare se propune un criteriu mai simplu și care satisface pe deplin cerințele impuse de cromatografia pe strat subțire.

Să presupunem separarea a n componenți prin cromatografia pe strat subțire. Toți cei n componenți sînt complet separați și distribuiți echidistant pe întreaga lungime a stratului subțire. Această situație reprezintă un caz ideal limită.

Pentru caracterizarea echidistanței între spoturi considerăm distanța start-front echivalentă cu 100 de unități R_f . Atunci, în cazul celor n componenți, există $(n - 1)$ intervale egale, avînd fiecare valoarea :

$$\Delta \bar{R}_f = 100/(n - 1) \quad (4)$$

Această valoare constituie intervalul teoretic dintre doi componenți vecini în cazul unei separări ideale.

Fie valorile R_f experimentale ale celor n componenți, aranjate în ordine crescătoare: $R_{f1}, R_{f2}, \dots, R_{fi}, \dots, R_{fn}$. Cu ajutorul acestor valori se calculează intervalele experimentale :

$$\Delta R_{fi} = R_{f(i+1)} - R_{fi} \quad (5)$$

Se propune drept criteriu de apreciere a performanței separabilității prin cromatografia pe strat subțire *abaterea medie pătratică a mediei de selecție*, s_M , a valorilor intervalelor experimentale, ΔR_{fi} , față de valoarea intervalului teoretic, $\Delta \bar{R}_f$:

$$s_M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n-1} (\Delta \bar{R}_f - \Delta R_{fi})^2}{(n - 1)(n - 2)}} \quad (6)$$

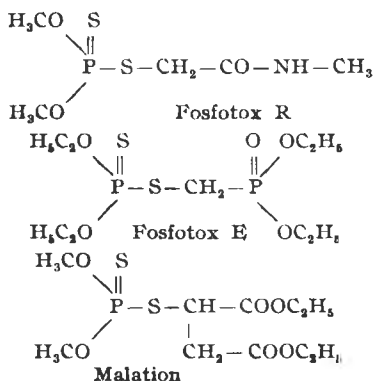
O separare va fi considerată cu atît mai bună cu cît valoarea obținută pentru s_M va fi mai mică. Acest criteriu are însușirea de a fi simplu și totodată cu ajutorul lui putem să apreciem, numai pe baza valorilor R_f tabelate, care dintre separări este cea mai bună. Evident, se presupune că spoturile sînt fără cozi, dealtfel aceasta fiind o cerință elementară ce trebuie respectată în cromatografia pe strat subțire.

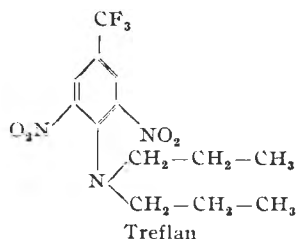
Pentru verificarea celor de mai sus s-a ales ca model experimental separarea unor pesticide în diferite sisteme de eluenți.

Partea experimentală. S-au folosit plăci cromatografice cu silicagel și indicator de fluorescență 254 nm gata preparate (Merck) și plăci cromatografice cu silicagel-R cu indicator de fluorescență 254 și 364 nm gata preparate (Institutul de chimie, Cluj-Napoca).

Ca eluent s-a folosit eterul de petrol și benzenul în diferite proporții cu acetat de etil și acetona.

Sistemul de componenți a fost alcătuit din trei compuși organofosforici și unul organofluorurat :





Primii trei compuși sînt întrebuințați ca insecticide iar ultimul ca ierbicid. Probele au fost aplicate pe placa cu strat subțire în volume de 3 μ l/spot dintr-o soluție de concentrație de 0,05% din fiecare component.

Developarea plăcilor s-a făcut ascendent în cameră-N saturată.

Deteția componenților s-a făcut prin iradierea plăcii cu radiații UV la 254 și 366 nm. Zonele unde s-au găsit componenții au apărut sub forma unor spoturi închise la culoare, datorită fenomenului de stingere a fluorescenței.

Rezultate și discuții. Rezultatele privind separarea componenților pe cele două tipuri de plăci cromatografice sînt redată prin valorile hR_f în tabelele 1 și 2.

Tabel 1

Valorile hR_f ale unor pesticidePlăci cromatografice gata preparate cu silicagel F₂₅₄ (Merck)

Nr. crt.	Component	Eluent	hR_f	ΔR_f	s_M
0	1	2	3	4	5
1	Malation	Eter de petrol	0	19	13,2
	Fosfotox R		19		
	Fosfotox E		56		
	Treflan		62		
2	Malation	Eter de petrol	0	22	9,7
	Fosfotox R	benzen-acetat de	22	33	
	Fosfotox E	etil (1 : 8 : 1, v/v)	55	12	
	Treflan		67		
3	Malation	Eter de petrol	6	24	6,5
	Fosfotox R	acetat de etil	30	33	
	Fosfotox E	(50 : 50, v/v)	63	20	
	Treflan		83		

(continuare)

0	1	2	3	4	5
4	Fosfotox R	Eter de petrol- acetona (95 : 5, v/v)	0	6	15,2
	Malation		6	28	
	Fosfotox E		34	16	
	Treflan		50		
5	Malation	Benzen	0	11	13,2
	Fosfotox R		11	39	
	Fosfotox E		50	10	
	Treflan		60		
6	Malation	Benzen-acetona (95 : 5, v/v)	6	4	17,0
	Fosfotox R		10	48	
	Fosfotox E		58	7	
	Treflan		65		
7	Fosfotox R	Benzen-eter etilic (9 : 2, v/v)	30	15	13,4
	Malation		45	30	
	Treflan		75	5	
	Fosfotox E		80		

Tabel 2

Valorile hR_f ale unor pesticidePlăci cromatografice gata preparate cu silicagel $F_{254,366}$ (Institutul de chimie Cluj-Napoca)

Nr. crt.	Component	Eluent	hR_f	R_{fi}	s_M
0	1	2	3	4	5
1	Malation	Eter de petrol	0	15	10,2
	Fosfotox R		15	35	
	Fosfotox E		50	14	
	Treflan		64		
2	Fosfotox R	Eter de petrol-acetat de etil (75 : 25, v/v)	30	30	13,4
	Fosfotox E		60	12	
	Malation		72	8	
	Treflan		80		

(continuare)

0	1	2	3	4	5
3	Malation	Benzen	0		
	Fosfotox R		12	12	
	Fosfotox E		48	36	12,8
	Treflan		58	10	
4	Malation	Benzen-acetonă (95 : 5, v/v)	5		
	Fosfotox R		9	4	
	Fosfotox E		60	51	17,3
	Treflan		68	8	

În acest caz numărul componenților este $n = 4$, iar pe baza relației (4) s-a calculat $\Delta\bar{R}_f = 33$. În continuare s-au calculat intervalele experimentale ΔR_{fi} cu relația (5). Rezultatele sînt redată în tabelele 1 și 2 coloana 4. În final, s-a calculat abaterea medie pătratică a mediei de selecție s_M , cu relația (6). Rezultatele sînt redată în tabelele 1 și 2 coloana 5.

Într-adevăr, separarea cea mai bună în cazul plăcilor cromatografice (Merck) s-a constatat pentru eluentul format din eter de petrol-acetat de etil (50 : 50, v/v) pentru care s_M are valoarea cea mai mică, adică 6,5 (v. tabelul 1, coloana 5). Pentru plăcile cromatografice produse la Institutul de chimie Cluj-Napoca, rezultatele cele mai bune s-au obținut în cazul folosirii ca eluent a eterului de petrol, $s_M = 10,2$ (v. tabelul 2, coloana 5).

S-a determinat și limita de detecție pentru componentul treflan, prin metoda diluției succesive, și s-a găsit: $6 \cdot 10^{-7}$ g/spot pentru plăcile cromatografice Merck și $8,9 \cdot 10^{-7}$ g/spot pentru plăcile cromatografice produse de Institutul de chimie Cluj-Napoca.

În concluzie, criteriul propus corespunde pe deplin cerințelor experimentale în cazul cromatografiei pe strat subțire.

(Intrat în redacție la 19 februarie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. J. C. Gidding, *Analyt. Chem.*, **32**, 1707 (1960).
2. S. L. Morgan, S. N. Deming, *J. Chromatog.*, **112**, 267 (1975).
3. R. Kaiser, *Gas Phase Chromatography*, vol I, Butterworths, London, 1963, p. 39.
4. H. Kaiser, *Analyt. Chem.*, **42**, (2) 24A (1970).
5. D. L. Massart, R. Smits, *Analyt. Chem.*, **46**, 283 (1974).
6. D. L. Massart, *J. Chromatog.*, **79**, 157 (1973).
7. R. Smits, C. Vanroelen, D. L. Massart, *Z. Analyt. Chem.*, **273**, 1 (1975).
8. P. Cleij, A. Dijkstra, *Z. Analyt. Chem.*, **294**, 361 (1979).
9. C. Liteanu, I. Rîcă, *Analyt. Chem.*, **51**, 1986 (1979).
10. T. Hodișan, C. Sârbu, H. Nașcu, *Rev. Chim. (București)*, **31**, 383 (1980).
11. J. Simon, M. Lederer, *J. Chromatog.*, **63**, 448 (1971).

A NEW CRITERION FOR THE ESTIMATION OF THE SEPARATION PERFORMANCE
IN THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

(S u m m a r y)

A new criterion for the estimation of the separation of n components by thin layer chromatography is proposed, namely the average square deviation of the selection average:

$$s_M = \sqrt{\Delta \bar{R}_f - \Delta R_{f_i}^2 / [(n-1)(n-2)]}$$

where $\Delta \bar{R}_f = 100/(n-1)$ is the theoretical interval for the ideal case and $\Delta R_f = R_{f_{(n+1)}} - R_{f_i}$ are the experimentally determined intervals, after the R_{f_i} values of the components having been arranged in the increasing order.

The separability of the n components is the best when the s_M value is the smallest.

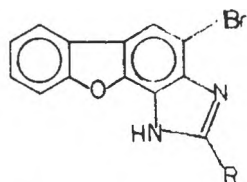
This criterion has been confirmed in the case of the pesticide separation using some eluent systems.

DIBENZOFURANS (III)*

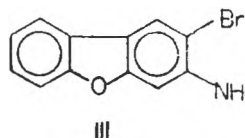
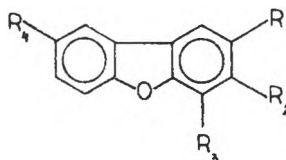
On the nitration of 3-acetylamino-2-bromo-dibenzofuran

ILEANA BALÁZS, VALER FĂRCĂȘAN and COSTEL SÂRBU**

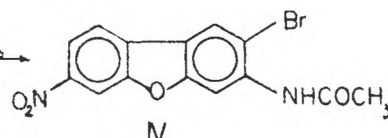
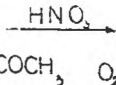
As a part of our research in benzofurobenzimidazole series we were interested to prepare the 4-bromo-benzofuro-[2,3-h]-benzimidazole(I). A possible way to I, via 2-bromo-2,3-diamino-dibenzofuran(II) involves the nitration of 3-acetylamino-2-bromo-dibenzofuran(III). This last reaction is the topic of the present paper.



I. R=H

II. R₁=Br, R₂=R₃=NH₂, R₄=HVII. R=CH₃XI. R₁=R₃=H, R₂=NH₂, R₄=NO₂XII. R₁=R₃=H, R₂=R₄=NO₂

III



IV

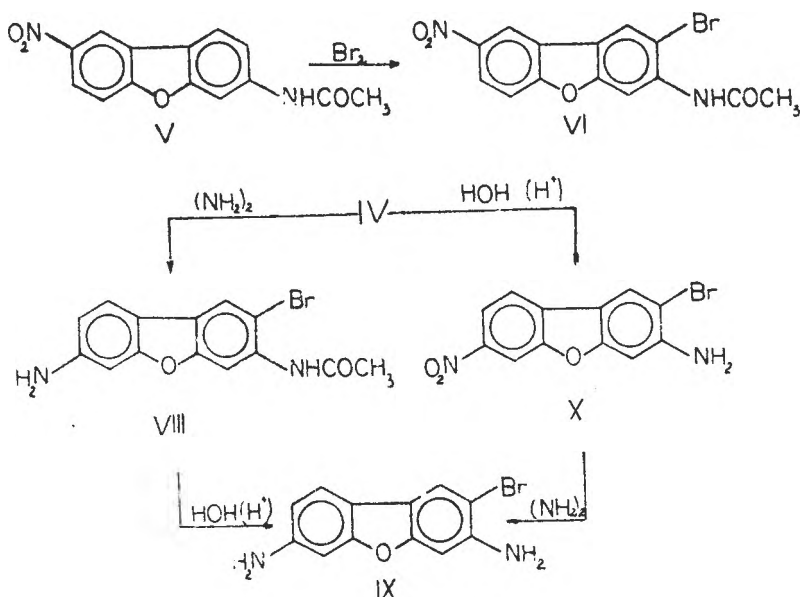
Treatment of III with nitric acid in the conditions described in the experimental section, gave a mononitroderivative (IV) as the main product.

Taking into account the reactivity of the dibenzofuran nucleus (e.g.[2]), the more suited positions for an electrophilic substitution in 3-acetylamino-2-bromo-dibenzofuran(III) are 4,7 and 8.

By the bromination of 3-acetylamino-8-nitrodibenzofuran(V) we obtained 3-acetylamino-2-bromo-8-nitro-dibenzofuran(VI). The melting point and the electronic spectrum of this substance differs from those of compound IV. Thus the position 8 was excluded.

* Part II see [1].

** The author of the chromatographic analyses.



If nitro-group would be in position 4, by reduction in neutral medium (hydrazine hydrate in ethanol) followed by boiling with hydrochloric acid, 4-bromo-2-methyl-benzofuro [2,3-h]-benzimidazole (VII), would be formed having in mind the behaviour of monoacetylated o-phenyldiamine (e.g. [3]). In the same situation, if IV is first hydrolysed and afterwards reduced with hydrazine hydrate, 2-bromo-3,4-diaminodibenzofuran(II) must be obtained. But in our case the two routes afforded the same amine. Thus the position 4 was also excluded.

All these data suggest that the nitro-group is in position 7 and consequently IV is the 3-acetylamino-2-bromo-7-nitro-dibenzofuran. This also means that the compounds obtained in the reactions series of IV with hydrochloric acid and hydrazine hydrate, described above, are VIII, IX and X.

It is noteworthy that the reduction of IV with stannous chloride in a boiling mixture of glacial acetic acid and concentrated hydrochloric acid is not advisable. In these conditions a complex reaction mixture was obtained in which by t.l.c. besides VIII also IX, X and unreacted IV were detected.

It also may be pointed out that compounds IV and VI have actually the same Rf. in the conditions used by us. Thus a very close polarity of the two substances was suggested, which is to be expected for two isomers with the nitro-group in 7 respectively 8 position.

Experimental. The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected. The electronic spectra were recorded in ethanol on an „Specord” spectrophotometer. Only the two more intense maxima were reported. The purity of the compounds was checked by thin layer chromatography on silica gel with magnesium fluorogermanate, using as eluent benzene-acetone 5:3

3-Acetylamino-2-bromo-7-nitro-dibenzofuran (IV). To a warm solution of 1 g III [4] in 9ml glacial acetic acid, 0,85 ml nitric acid ($d = 1,52$) were stepwise added. After 2 hours the precipitate was filtered and recrystallized from 150 ml glacial acetic acid. The pure product, 0,55 g (48%),

melts at 297–298°. UV-spectrum: λ max 225 and 343 nm. $C_{14}H_8BrN_2O_4$ (349.13). Calcd. N 8.03. Found N 8.0.

3-Acetyl-amino-7-amino-2-bromo-dibenzofuran (VIII). a) To a solution of 0.2 g IV in 15 ml ethanol 1 ml hydrazine hydrate and a small quantity nickel (from formiate) were added, the mixture boiled for 1 hour and then filtered hot. The solution was cooled and the precipitate was separated. Thus 0.12 g (66%) pure VIII, m.p. 227°, were obtained. UV-spectrum: λ max 225 and 332 nm. $C_{14}H_{11}BrN_2O_3$ (319.16). Calcd. N 8.77. Found N 8.7.

b) To a hot solution of 0.27 g IV in 2 ml ethanol and 5 ml glacial acetic acid, 0.2 ml concentrated hydrochloric acid and a solution of 0.31 g stannous chloride in 0.35 ml concentrated hydrochloric acid were added. The mixture was boiled for 20 min., then a solution of 0.2 stannous chloride in 0.2 ml concentrated acide was once more added and boiling carried on for another 30 min. After cooling, the precipitate was filtered and warmed on the steam-bath with 2 ml 10% sodium hydroxide for 30 min. The precipitate was filtered, washed with water and dried.

By t.l.c. near the main product (VIII), IV, IX and X were detected.

2-Bromo-3,7-diamino-dibenzofuran (IX). a) To a biling solution of 0.1 g VIII in 10 ml ethanol and 2.5 ml dimethylformamide, 2.5 ml concentrated hydrochloric acid were added and the boiling carried on for 1 hour. After cooling was alkalinised with concentrated ammonia. The precipitate 0.05 g (57%) was recrystallized from ethanol-water. M.p. 178°. UV-spectrum: λ max 223 and 340 nm. $C_{12}H_8BrN_2O$ (277.13) Calcd. N 10.11. Found N 10.3.

b) A solution of 0.2 g 3-amino-2-bromo-7-nitrodibenzofuran (X) and 2 ml hydrazine hydrate* in 10 ml ethanol to which a small quantity of nickel (from formiate) was added, was boiled for 1 hour. To the hot filtered solution, water was added and the mixture cooled. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol. M.p. 176–177°. $C_{12}H_8BrN_2O$ (277.13). Calcd N. 10.11. Found N 9.8. The mixed m.p. with the product obtained by method a) shows no depression.

3-Amino-2-bromo-7-nitro-dibenzofuran (X). A mixture of 0.5 g IV, 25 ml dioxane and 20 ml concentrated hydrochloric acid was boiled for 1 hour. Then the same quantity of acid was added and the boiling continued for 1½ hours. After cooling the precipitate was filtered, washed with diluted ammonia and recrystallized from dioxane. The yellow-orange crystals, 0.25 g (58%) melt at 276–277°. UV-spectrum: λ max 223 and 396 nm. $C_{12}H_7BrN_2O_3$ (307.13). Calcd. N. 9.12. Found N 9.0.

3-Amino-8-nitro-dibenzofuran (XI). To a boiling mixture of 0.3 g 3,8-dinitrodibenzofuran (XII) [5] and 5 ml ethanol, 3 ml solution of natrium polisulfide were added, boiling continued for 15 min. and then allowed for 2 hours at room temperature. The yellow-orange precipitate was filtered washed with water and ethanol. After recrystallization from dioxane, 0.2 g (75%) crystals m.p. 266–268° (lit. [5] 268°) were obtained.

For the preparation of natrium polisulfide solution, 1.5 g anhydrous natrium sulfide were dissolved in 7.5 ml boiling water, filtres and to the solution 0.45 g sulfur added. The boiling was continued until the red-brown colour appears.

3-Acetyl-amino-8-nitro-dibenzofuran (V). A mixture of 0.8 g XI, 25 ml anhydrous benzene and 3 ml acetic anhydride was gently warmed until no more yellow precipitate was formed. Then it was filtered and the precipitate was recrystallized from dioxane. The pure substance, 0.65 g (65%) melts at 250–252°. $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.22). Calcd N 10.36. Found N 10.8.

3-Acetyl-amino-2-bromo-8-nitro-dibenzofuran (VI). To a warm mixture of 0.6 g V and 4 ml glacial acetic acid, a solution of 0.1 ml bromine in 2 ml glacial acetic acid were stepwise added under stirring. The mixture was warmed some minutes until the colour of the bromine vanished and then kept at room temperature for 2 hours. The precipitate was filtered, washed with water and recrystallized from dimethylformamide. The pure substance, 0.25 g (32%) melts at 281°. The mixed m.p. with IV shows depression (m.p. of the mixtur ~ 240°). UV-spectrum: λ max 225 and 285 nm. $C_{14}H_8BrN_2O_4$ (349.13). Calcd. N 8.03. Found N 8.1.

(Received March 6, 1980)

REFERENCES

1. V. Fărcășan, I. Cristea, S. Florea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem., **22** (2), **72** (1977).
2. R. Taylor, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 1559.
3. M. A. Phillips, J. Chem. Soc., **1928**, 172.

4. H. Gilman, G. E. Brown, W. G. Bywater, W. H. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2473 (1934).
5. N. M. Cullinane, J. Chem. Soc., 1932, 2365.

DIBENZOFURANI (III)

Asupra nitrării 3-acetilamino-2-brom-dibenzofuranului

(R e z u m a t)

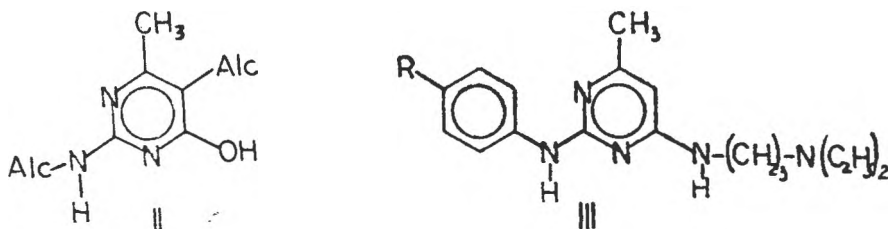
Se cercetează comportarea la nitrare a 3-acetilamino-2-brom-dibenzofuranului (III). Prin reacții de hidroliză și reducere în mediu neutru, care au dus la obținerea compușilor VIII, IX și X, pe de o parte, și prin comparație cu produsul de bromurare (VI) al 3-acetilamino-8-nitro-dibenzofuranului (V), pe de altă parte, se demonstrează că principalul produs la nitrarea lui III este un 7 nitroderivat (IV).

DIBENZOFURANS (IV)*

3-Pyrimidinylamino (2')-dibenzofurans

I. CRISTEA and V. FĂRCĂȘAN

The biological activity of 3-aminodibenzofuran (I) [2] and some of its derivatives, [e.g. 3, 4, 5], as well as that of 5-alkyl-2-alkylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidines (II) [6, 7] were described. Moreover F.H.S. Curd and F. L. Rose [8] have synthesized 2-arylamino-pyrimidines (III) which show a good antimalarial action.



To the best of our knowledge so far no pyrimidinylamino-dibenzofurans have been reported.

On this basis we considered appropriate to synthesize this type of compounds (IVa ... d).

We prepared the 3-[4'-hydroxy-6'-methyl-pyrimidinylamino-(2')]-dibenzofuran (IVa) by three different methods:

A) The reaction of 3-guanidinodibenzofuran (V) with ethylacetoacetate (VI).

B) The condensation of 3-aminodibenzofuran (I) with 4-hydroxy-6-methyl-2-methoxy-pyrimidine(VIIa).

C) The reaction of I with 4-hydroxy-6-methyl-2-methylthio-pyrimidine(VIIIa).

The yields obtained (42%, 59% and 96%) as well as some difficulties encountered in the preparation of V, determined us to use the last two methods for the synthesis of the other 3-pyrimidinylamino-dibenzofurans (IVb ... d). The data concerning substances IVa ... d are listed in table 1.

These data show that in each case, C is the method of choice, the methylthio-group being more available for a nucleophilic substitution as the methoxy one.

Pyrimidines with halogen substituent in the 4 position undergo a great variety of reactions [9] and thus are valuable starting-compounds in syntheses.

* Part III See [1].

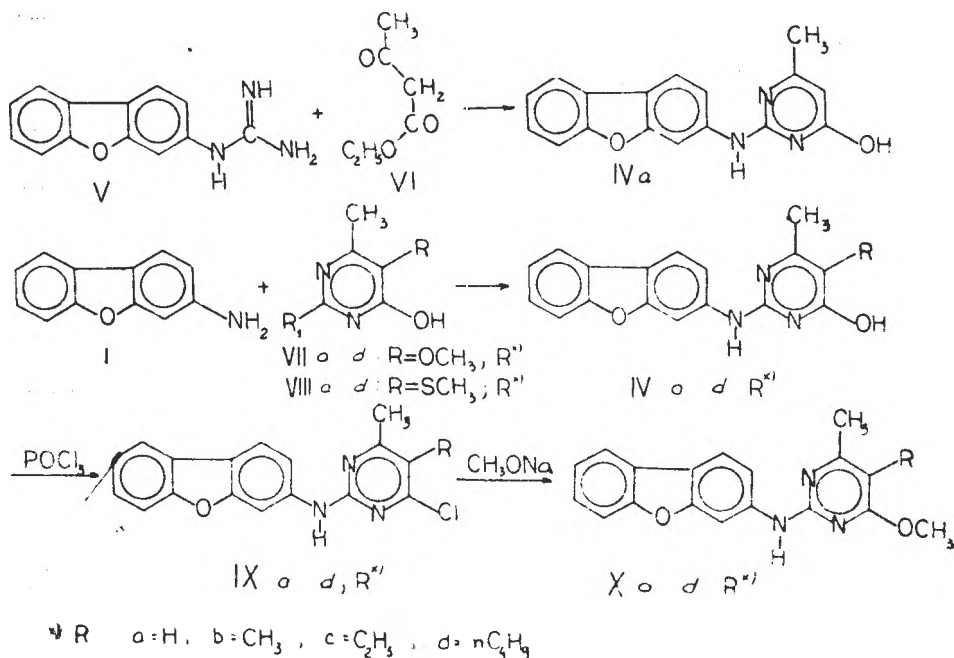


Table 1

3-Pirimidinylamino (2')-dibenzofurans (IVa...d, IXa...d and Xa...d)

Substance	Method of obtention	Yield %	Solvent used for recrystallization.	Melting point °C	Formula (Molecular weight)	Analyses	
						Calculated %	Found %
IVa	A	42.3	Glacial acetic acid-ethanol (1 : 2)	279—280	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₂ (291.30)	N 14.43	N 14.2
	B	59.0					
	C	96.0					
IVb	B	54.0	"	296	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₂ (305.33)	N 13.77	N 13.6
	C	89.0					
IVc	B	60.0	"	283	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₂ (319.35)	N 13.16	N 12.9
	C	90.0					
IVd	B	57.0	"	265	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (347.40)	N 12.10	N 12.3
	C	89.0					
IXa	D	78.0	Ethanol-water	153	C ₁₇ H ₁₂ N ₃ OCl (309.50)	Cl 11.47	Cl 11.2
	D	72.0					
IXb	D	72.0	"	165	C ₁₈ H ₁₄ N ₃ OCl (323.75)	Cl 10.97	Cl 11.1
	D	66.0					
IXc	D	66.0	Dioxane	147	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ OCl (337.56)	Cl 10.52	Cl 10.4
	D	65.0					
IXd	D	65.0	Methanol	145	C ₂₁ H ₂₀ N ₃ OCl (365.68)	Cl 9.71	Cl 9.4
	D						

Table 1 (continued)

Sub- stance	Method of obtain- tion	Yield %	Solvent used for recrystalli- zation	Melting point °C	Formula (Molecular weight)	Analyses	
						Calculated %	Found %
Xa	E	94.0	Dioxane- water	141	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (305.32)	N 13.77	N 14.0
Xb	E	92.0	..	176	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₂ (319.35)	N 13.16	N 13.0
Xc	E	95.0	..	154	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (333.37)	N 12.61	N 12.6
Xd	E	96.0	..	151	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ (361.42)	N 11.63	N 11.9

For this reason we reacted the 4'-hydroxy-derivatives IVa ... d with phosphorous oxychloride to prepare the 4'-chloro-compounds IXa ... d. The substances IXa ... d were then used to obtain the 4'-methoxy-derivatives Xa ... d.

With the aim to characterize the new compounds, the IR and ¹H-NMR spectra were recorded.

Some data are given in table 2.

In the IR spectra it is worth to mention that each of the 4'-hydroxy-compounds (IVa...d) has a very strong band in the 1600–1700 cm⁻¹ region, which has no counterpart in the spectra of the 4'-chloro-(IXa ... d) or 4'-methoxy-derivatives (Xa ... d) and must be due to the carbonyl bond stretching vibration (see fig 1) proving that in the solid state these compounds exist predominantly in the lactam-form, as was also observed by another 4-hydroxy-pyrimidines [10].

A common feature of the ¹H-NMR spectra of compounds IXa ... d and Xa ... d, with chloro-respectively methoxy-group in the position 4 is the presence of a peak with the chemical shift 8.10–8.27 δ (ppm).

This peak may be assigned to the proton of the aminogroup (NH) binding the dibenzofuran and pyrimidine rings, taking into account-among other things-the researches of Gronowith and Hoffman [11] on tautomeric forms of the 2-amino-pyrimidine which suggests the amino structure as the most probable.

Indeed in the spectra of dibenzofuran (XI) and some of its derivatives substituted in the 3-position with amino groups, namely 3-dimethylamino-dibenzofuran (XII) and 3-(N-methyl-N-p-tosylamino)-dibenzofuran (XIII), registered by us in the same conditions, the most deshielded proton peak may be observed at δ 7.80–7.70. For all our compounds (IXa ... d and Xa ... d) the seven dibenzofuran ring protons show peaks in the δ 7.70–7.00 range, as the eight ones of the compound XI.

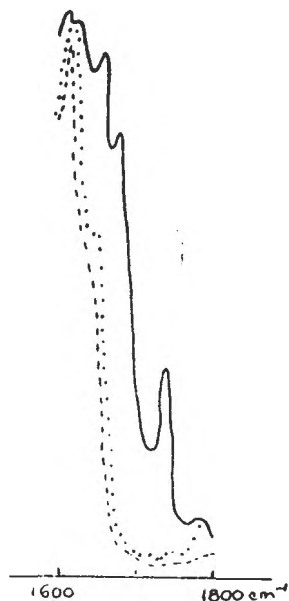


Fig. 1. IR spectra of IVa, IXa and Xa in the 1600–1800 cm⁻¹ range. — IVa; IXa; - - - - Xa

Table 2

Some IR and ¹H-NMR data of compounds IVa...d, IXa...d and Xa...d

Sub- stance	IR Spectra					¹ H-NMR spectra Chemical shifts δ (p.p.m)			
	The first fifteen strongest bands in the 700-3300 cm ⁻¹ range*								
IVa	1730(12)	1675(5)	1620(2)	1610(1)	1585(3)	DBF-H: 7.72 - 6.95; 6'-CH ₃ : 2.22; - -NH: 8.10; 5'-H: 6.41;			
	1520(11)	1460(4)	1440(6)	1315(8)	1290(7)				
	1265(10)	1215(9)	1200(13)	820(15)	750(14)				
IVb	1735(13)	1630(1)	1610(2)	1590(3)	1520(12)				
	1468(5)	1435(6)	1400(9)	1380(10)	1368(11)				
	1318(7)	1295(4)	1260(8)	1215(15)	1140(14)				
IVc	1655(3)	1630(5)	1615(7)	1580(9)	1560(8)				
	1520(2)	1500(1)	1465(4)	1430(6)	1410(12)				
	1360(11)	1345(13)	1320(10)	810(14)	750(15)				
IVd	2965(12)	2935(13)	2865(15)	1660(5)	1630(3)				
	1580(8)	1565(6)	1520(2)	1490(1)	1470(4)				
	1430(7)	1360(14)	1320(9)	1285(15)	800(10)				
IXa	3115(15)	1620(4)	1570(1)	1515(6)	1470(2)		DBF-H: 7.75 - 6.97; 6'-CH ₃ : 2.27; -NH: 8.21; 5'-CH ₃ : 2.06;		
	1430(3)	1375(8)	1315(14)	1300(12)	1280(7)				
	1260(9)	1165(10)	1140(13)	1130(5)	750(11)				
IXb	3290(15)	1612(5)	1590(1)	1570(2)	1530(4)				
	1465(6)	1430(3)	1380(9)	1355(12)	1330(14)				
	1280(10)	1260(11)	1175(7)	1140(8)	750(13)				
IXc	2990(14)	1650(15)	1620(5)	1585(1)	1535(3)	DBF-H: 7.71 - 6.94; 6'-CH ₃ : 2.25; -NH: 8.13; 5'-CH ₂ CH ₂ -CH ₃ : 2.42 (q) -CH ₃ : 1.00(t) DBF-H: 7.74 - 6.95; 6'-CH ₃ : 2.30;			
	1470(4)	1440(2)	1380(9)	1328(7)	1260(10)				
	1175(6)	1140(8)	1080(11)	810(13)	755(12)				
IXd	2960(14)	1610(9)	1580(1)	1560(3)	1530(5)				
	1512(4)	1470(7)	1430(2)	1380(11)	1280(12)				
	1255(13)	1170(8)	1140(10)	1090(15)	750(6)				
Xa	1625(4)	1590(5)	1575(1)	1540(3)	1520(11)			DBF-H: 7.72 - 6.99; 6'-CH ₃ : 2.19; 4'-OCH ₃ : 3.82; -NH: 8.22; 5'-H: 5.92;	
	1490(6)	1465(8)	1445(9)	1430(7)	1380(10)				
	1365(2)	1205(15)	1165(13)	1140(12)	750(14)				
Xb	1620(5)	1590(3)	1545(8)	1510(9)	1480(4)		DBF-H: 7.76 - 6.99; 6'-CH ₃ : 2.21; 4'-OCH ₃ : 3.91; NH: 8.27; 5'-CH ₃ : 1.90;		
	1440(2)	1430(1)	1375(7)	1285(14)	1240(12)				
	1220(13)	1205(11)	1160(15)	1135(6)	750(10)				
Xc	2975(15)	1620(3)	1590(1)	1545(8)	1515(9)				DBF-H: 7.71 - 6.96; 6'-CH ₃ : 2.25; 4'-OCH ₃ : 3.86; NH: 8.25; 5'-CH ₂ -CH ₃ / /-CH ₃ : 2.33 (q); -CH ₃ : 0.95 (t) ; 3.92; DBF-H: 7.77-7.09; 6'-CH ₃ : 2.25; 4'-OCH ₃ :
	1480(7)	1460(6)	1440(2)	1375(4)	1335(13)				
	1320(11)	1280(12)	1235(14)	1205(10)	1130(5)				
Xd	2960(14)	1610(6)	1590(1)	1535(4)	1515(7)	NH: 8.27; 5'-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ / /-CH ₃ : 2.38 -CH ₂ -CH ₂ : 1.34; -CH ₃ : 0.86/**			
	1480(12)	1460(10)	1435(3)	1430(2)	1375(8)				
	1280(15)	1240(13)	1210(11)	1140(5)	750(9)				

* In brackets the position of the band in the decreasing serie of intensity.

** The multiplets are not very sharp resolved.

Abbreviations: DBF-H = the protons of the dibenzofuran ring. (q) = quartet; (t) = triplet.

Moreover if Xd was boiled with acetic anhydride, to obtain N-acetyl-derivative, in the ^1H -NMR spectrum of the reaction product only the peak at δ 8.27, attributed to the NH proton, disappeared.

The biological activity of the new compounds will be the topic of a future paper.

Experimental. The m.p were determined in capillaries and are uncorrected. For the recording of IR spectra a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR - 20 was used, the substances were prepared as KBr pellets. The ^1H -NMR spectra were measured in deuterio-chloroform (HMDS as reference) on a Tesla BS 487 C (80 MHz) apparatus.

5,6-Dimethyl-4-hydroxy-2-methoxy-pyrimidine (VIIb). To a solution of sodium methoxyde in methanol (obtained from 4 g sodium and 50 ml methanol), a solution of 13 g 2-methylacetoacetic ethyl ester [12] and 12 g O-methyl izourea hydrochloride [13] were dropwise added with stirring. The mixture was stirred 10 hours at room temperature and then refluxed for one hour. The methanol was distilled off, the residue was dissolved in water and the pH adjusted at 6 with hydrochloric acid. The precipitate was filtered and washed with 15 ml water. Thus 9.8 g (63.3%), m.p. 196°, substance were obtained. After recrystallization from water, m.p. 197°.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (154.14) Calcd. N 18.18, Found N 18.1.

5-Ethyl-4-hydroxy-6-methyl-2-methoxy-pyrimidine (VIIc). From 14 g 2-ethylacetoacetic acid ethyl ester [14] under the conditions described above, 8.7 g (52%) crude product, m.p. 210°, were obtained. After recrystallization from ethanol m.p. 214°.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (168.16) Calcd. N. 16.66, Found N 16.4.

3-[4'-hydroxy-6'-methyl-pyrimidinylamino (2')]-dibenzofurans (IVa...d). Method A. A mixture of 0,01 mole of 3-guanidinodibenzofuran (V) [5] and 0,3 mole ethylacetoacetate (VI) were refluxed for 4 hours. Then 15 ml ethanol were added, the mixture boiled on the steam-bath for 5 min. and filtered hot. The precipitate was recrystallized.

Method B. A mixture of 0,01 mole of I and 0,01 mole of the suited 2-methoxy-pyrimidine (VIIa [15], VIIb-c, VIId [16]) was heated in an oil bath at 150°-160° for 10-16 hours. The product was boiled on the steam-bath with 15-20 ml ethanol for 15 min., filtered hot and the precipitate recrystallized.

Method C. A mixture of 0,01 mole of I and 0,01 mole of the suited 2-methylthio-pyrimidine (VIIIa [15], VIIIb...d [17]) was heated for 3-6 hours in an oil bath at 150-160°. After cooling 15 ml ethanol were added, boiled for 5 min. on the steam-bath and filtered hot. The precipitate was recrystallized.

3-[4'-chloro-6'-methyl-pyrimidinylamino (2')]-dibenzofurans (IXa...d).

Method D. A mixture of 0,015 mole of the hydroxy-derivative (IVa...d) and 16 ml phosphorous oxychloride was boiled for 30 min. The excess of phosphorous oxychloride was then removed under reduced pressure. The residue was poured on ice, alkalized with ammonia under stirring, left for one hour and extracted with ether. The organic layer was separated and dried over anhydrous sodium sulphate. The ether was removed and the crude product recrystallized.

3-[6'-methyl-4'-methoxy-pyrimidinylamino (2')]-dibenzofurans (Xa...d).

Method E. To a suspension of 0,002 mole of the chloroderivative (IXa...d) in 25 ml ether, a solution of sodium methoxyde in methanol (obtained from 0,2 g sodium and 8 ml methanol) was added. The mixture was boiled for one hour and then poured into 50 ml water. The methoxy-derivative was extracted with ether, the ether layer separated and dried over anhydrous sodium sulfate. After distillation of the solvent, the crude product was recrystallized.

Acetylation of 3-[5'-n-butyl-6'-methyl-4'-methoxy-pyrimidinylamino (2')]-dibenzofuran (Xd). A solution of Xd in an excess of acetic anhydride was boiled for 2 hours. The mixture was poured into water and kept at room temperature for 24 hours. The precipitate was filtered, washed thoroughly with water, dried in dessicator and used thus for ^1H -NMR spectrum.

3-(N-methyl-N-p-tosylamino)-dibenzofuran (XIII).

To a solution of 10% KOH (10 ml), 1 g of 3-N-p-tosylaminodibenzofuran and 0,6 ml dimethyl sulphate were added. The mixture was stirred at room temperature for 2 hours, then the excess of dimethyl sulphate was decomposed with concentrated ammonia. The crude product was filtered, washed with water, dried (0.93 g. 89%) and recrystallized from methanol m.p. 116°.

$C_{20}H_{17}NO_2$ (319,14) Calcd. N 4.39 Found N 4.2.

The compound XII was prepared using literature data [18].

(Received April 19, 1980)

REFERENCES

1. I. Balázs, V. Fărcășan, C. Sîrbu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem, **26** (1) 1981.
2. S. Natori, Pharm. Bull. (Tokio), **5**, 539 (1957).
3. S. Shibata, S. Natori, J. Sumi, J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 1333 (1952).
4. S. Shibata, S. Natori, T. Kawakami, Pharm. Bull. (Tokio), **2**, 45 (1954).
5. V. Grinsteins, G. Cema, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestia Kim. Serv., (4), 519 (1962).
6. D. H. Tedeschi, Belg. 657, 135; Chem. Abstr., **64**, 19637 d (1966).
7. D. R. Parry, Ger. Offen. 2,400, 608; Chem. Abstr., **81**, 120679 x (1974).
8. F. H. S. Curd, F. L. Rose, J. Chem. Soc., **1964**, 343.
9. D. J. Brown, *The Pyrimidines in the Chemistry of Heterocyclic Compounds*. A. Weissberger. Interscience Publishers. John Wiley and Sons. New-York London, 1962, p. 183.
10. See [9] p. 494.
11. S. Gronowitz, A. Hoffman, Arkiv Kemi, **16**, 459 (1960).
12. L. Vanino. *Handbuch der preparativen Chemie*, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1937, p. 158.
13. H. Janus, J. Chem. Soc., **1955**, 3551.
14. See [12] p. 159.
15. W. Hofer, F. Maurer, H. J. Riebel, L. Rohe, W. Berenz, I. Hammann, W. Stendel, B. Homeyer, Ger. Offen. 2, 343, 931; Chem. Abstr., **83**, 92408d (1975).
16. M. B. Green, Ger. Offen. 2,008, 875; Chem. Abstr., **73**, 98975b (1970).
17. E. Brady, R. M. Herbst, J. Org. Chem., **24**, 922 (1959).
18. V. Fărcășan, I. Cristea, Rev. Roum. Chim., **18**, 469 (1973).

DIBENZOFURANI (IV)

3-Pirimidinilamino(2')-dibenzofurani

(Rezumat)

Se prepară 3-pirimidinilamino (2')-dibenzofurani substituiți în poziția 4' cu gruparea hidrox (IVa...d), clor (IXa...d) și metoxi (Xa...d). Pentru obținerea hidroxiderivaților se utilizează trei căi (A, B și C) dintre care ultimele două se dovedesc mai avantajoase.

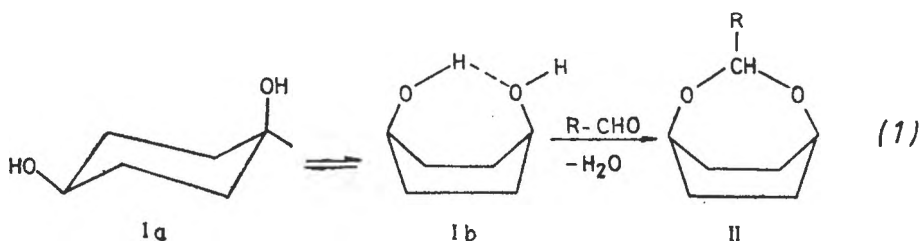
Se înregistrează spectrele IR și ^1H -RMN ale compuşilor obținuți pe baza cărora se fac și unele considerații legate de tautomeria componentei pirimidinice.

CYCLISCHE ACETALE VOM 1,3-CYCLOHEXANDIOL

SORIN MAGER, IONEL HOPĂRTEAN und MIHAI HORN

In Fortführung früherer Arbeiten bezüglich stereochemischer Aspekte der Acetalisierung von Hydroxyderivaten des Cyclohexans [1, 2, 3] sowie von Diolen die zu 2,5-substituierten 1,3-Dioxanen führten [4, 5, 6] wurde auch die Acetalisierung des 1,3-Cyclohexandiols untersucht.

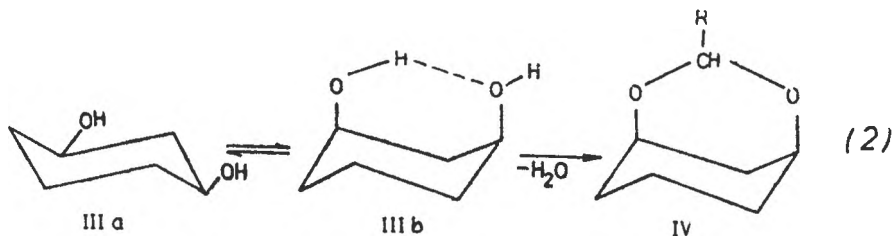
In einer früheren Arbeit [3] erhielten wir vom *cis*-1,4-Cyclohexandiol (Ia, b) ein bicyclisches Acetal, das 2,4-Dioxabicyclo[3,2,2]nonan (II), in welchem der Cyclohexanring eine Wannenform einnimmt (1).



Ein isomeres Acetal mit einem 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonangerüst konnten wir jetzt unter Verwendung von 1,3-Cyclohexandiol erhalten.

Die Versuche wurden sowohl anhand eines Gemisches von *cis* und *trans* 1,3-Cyclohexandiol, welches durch die katalytische Hydrierung von Resorcin erhalten wurde, als auch mit dem reinen *cis* Isomeren durchgeführt.

Im Falle des *cis-trans* Isomerengemisches wird durch die Acetalisierung lediglich das *cis* Isomere (IIIa, b) verbraucht, dessen — durch intramolekulare Wasserstoffbrücken begünstigte — diaxiale Konformation (IIIb) die Bildung des cyclischen Acetals ermöglicht (2):

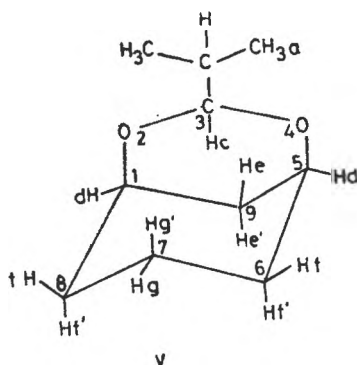


In Anwesenheit eines entsprechenden Reagens, ein Aldehyd oder Keton, das in der Lage ist ein cyclisches Acetal (IV) zu bilden, wird das Gleichgewicht IIIa \rightleftharpoons III b nach rechts verschoben.

Zur Darstellung des cyclischen Acetals verwendeten wir Isobutyraldehyd und ein Gemisch von *cis* und *trans* 1,3-Cyclohexandiol sowie das reine *cis* Iso-

mere. Die Acetalisierung wurde durch die allgemeine Methode der azeotropen Entfernung des Reaktionswassers durchgeführt. Als alternative Synthesemöglichkeit betrachteten wir auch die von A n t e u n i s und B é c u [7] beschriebene Methode der "gemischten Acetale". Mit Isobutyraldehyd konnte auf die Weise das gewünschte Acetal nicht erhalten werden. Es sei bemerkt, dass Anteunis und Bécú nur mit Formaldehyd überbrückte Acetale in guter Ausbeute erhielten. Das erhaltene Acetal, ein 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonan wurde vom stereochemischen Gesichtspunkt aus untersucht; desgleichen wurde ein massenspektrometrischer Fragmentierungsweg vorgeschlagen und mit dem Fragmentierungsverhalten des Isomeren 2,4-Dioxabicyclo[3,2,2]nonans [3] verglichen.

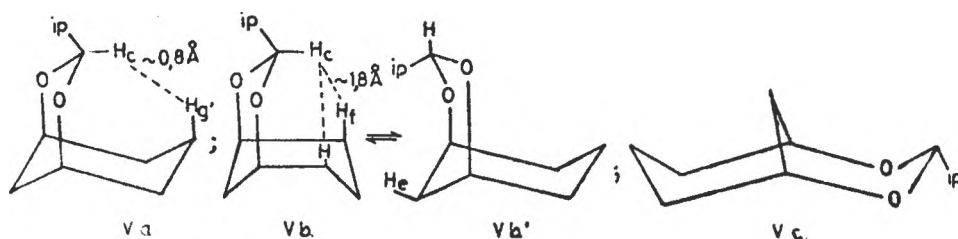
Die Struktur des hier erstmalig beschriebenen 3-Isopropyl-2,4-dioxabicyclo[3,3,1]nonans (V) wurde anhand des Protonenrezonanz- und Massenspektrums ($M = 170$) sowie durch Elementalanalyse erwiesen.



Im $^1\text{HNMR}$ Spektrum kann man mühelos die Lage der Signale des am stärksten entschirmten Protons Hc, $\delta = 4,76$ ppm als ein Dublett ($^3J = 4$ Hz) ausmachen. Das Signal der beiden d-Protone, $\delta = 4,19$ ppm erscheint als unaufgelöstes Triplett (anstelle eines komplexeren Kopplungsmusters welches durch Kopplung mit den 4 nichtäquivalenten vicinalen Protonen e, e', f, f' zu erwarten ist) und erstreckt sich über 15 Hz. Das breite Multipllett von 2,30 ppm bis 2,71 ppm mit zwei Maxima ordnen wir Proton e zu. Die beiden Maxima sind der Kopplung mit dem geminalen He' zuzuschreiben ($^2J = 14$ Hz).

Ohne weiteres kann man die Signale der 6 Protone der Methylgruppen des Isopropylrestes als scharfes Dublett mit $^3J = 6,3$ Hz identifizieren; ihre chemische Verschiebung liegt bei 0,84 ppm. Die beiden nicht aufgelösten Banden zwischen 0,69 und 2,30 ppm sind den miteinander gekoppelten Protonen f, f', g, g' zuzuordnen. Im gleichen Bereich liegen auch die chemischen Verschiebungen der Protone b, b'.

Die Stereochemie des 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonangerüsts kann einerseits unter Berücksichtigung der Konformation des 1,3-Dioxangerüsts als gleichzeitiger Bestandteil eines Cyclohexanringes, andererseits aber auch durch den allgemeinen Fall eines überbrückten 1,3-Dioxacyclooctanringes beschrieben werden.



Es ergeben sich für den allgemeinen Fall eines alicyclischen achtgliedrigen Ringes hauptsächlich drei Konformationen: 1) eine Doppel-Sessel (Sessel-Sessel) Konformation Va; 2) eine Sessel-Wannen Konformation, Vb bzw. Vb', in der sich abwechselnd der Dioxanring und der Cyclohexanring in der Sessel (bzw. Wannen) Form befindet; 3) die Kronen Konformation Vc in welcher sich sowohl der Cyclohexanring als auch der Dioxanring in der Wannenform befindet.

Anhand von Dreiding Stereomodellen kann man leicht erkennen, dass in den "starrten" Konformationen Va, Vb und Vb' starke van der Waals Wechselwirkungen zwischen Hc und Hg' (Abstand im Modell $\sim 0,8\text{Å}$) bzw. Hc und Hf (Abstand im Modell $\sim 1,8\text{Å}$) sowie zwischen He und den Wasserstoffatomen des Isopropylrestes auftreten müssen.

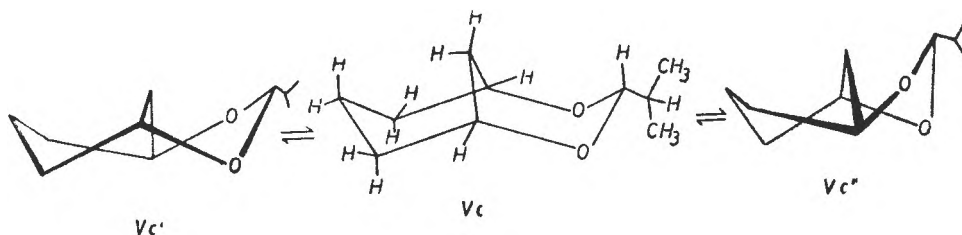
Für 3-Methyl-2,4-dioxabicyclo[3,3,1]nonan wurde anhand von IR und $^1\text{H-NMR}$ Daten eine Doppel-Sessel Konformation vorgeschlagen [8]. Swaenens und Antenuis nahmen anfänglich für das unsubstituierte 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonan eine abgeflachte Doppel-Sessel Konformation an [9]. Die 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektren des unsubstituierten 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonans sowie des 7,7-Dimethylderivates und die Auswertung von Lösungsmittelleffekten führten Antenuis u. Mitarb. schliesslich zu der Annahme, dass für das 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonangerüst folgende Konformationen in Betracht zuziehen sind [10]:

- eine Sessel-Wannen Form Vb bzw. Vb'
- eine Wannen-Wannen Form (Kronen Form) Vc
- eine Doppel-Briefumschlag Form (abgeflachte Doppel-Sessel Form).

Ein Gleichgewicht zwischen Formen Vb und Vb' wird als unwahrscheinlich angenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ Daten ermöglichen keine eindeutige Festlegung auf eine der drei Konformationen. Jüngste NMR-Studien von J. A. Peters u. Mitarb. (11) ordnen anhand der Werte der Kopplungskonstanten, des Nuclear Overhauser Effekts (NOE) sowie der Relaxationszeit T_1 den unsubstituierten 2,4-Dioxabicyclo[3,3,1]nonan eine Sessel-Wannen Konformation des Typs Vb, zu.

Im Falle des von uns untersuchten 3-Isopropyl-2,4-dioxabicyclo[3,3,1]nonans (V) mit einer raumfüllenden Gruppe an C-3, mit erheblichen Wechselwirkungen zwischen Hc und Hg', Hc und Hf oder He und dem Isopropylrest in den "starrten" Formen Va bzw. Vb und Vb' ist die Kronenform Vc wo sich sowohl der Cyclohexanring als auch der 1,3-Dioxanring in der Wannenform befindet, mit dem Isopropylrest in "bow-tie"-Stellung am wahrscheinlichsten. Dank der Flexibilität des gesamten Gerüsts werden die charakteristischen

Wechselwirkungen der Wannenforn gemildert; ein Gleichgewicht zwischen den beiden Doppel-twist Konformationen Vc' und Vc'' ist plausibel. Durch den Ersatz zweier $-CH_2-$ Gruppen durch O-Atome kommt eine Abschwächung der transannularen Wechselwirkung zustande, ein weiterer Umstand der Form Vc' und Vc'' begünstigt.



In Anlehnung an ähnliche Verbindungen aus der Silizium-organischen Chemie [12, 13] — den Silascaphanen — scheint es berechtigt Doppel-wannen-systeme wie Vc als Discaphanformen zu bezeichnen.

Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten des erhaltenen cyclischen Acetals ist jenen cyclischen Acetalen analog die sich vom 1,4-Cyclohexandiol ableiten [3].

Tab. 1 enthält die wichtigsten m/e Werte sowie deren relative Intensitäten.

Tabelle 1

Die wichtigsten m/e Werte und deren relative Intensitäten

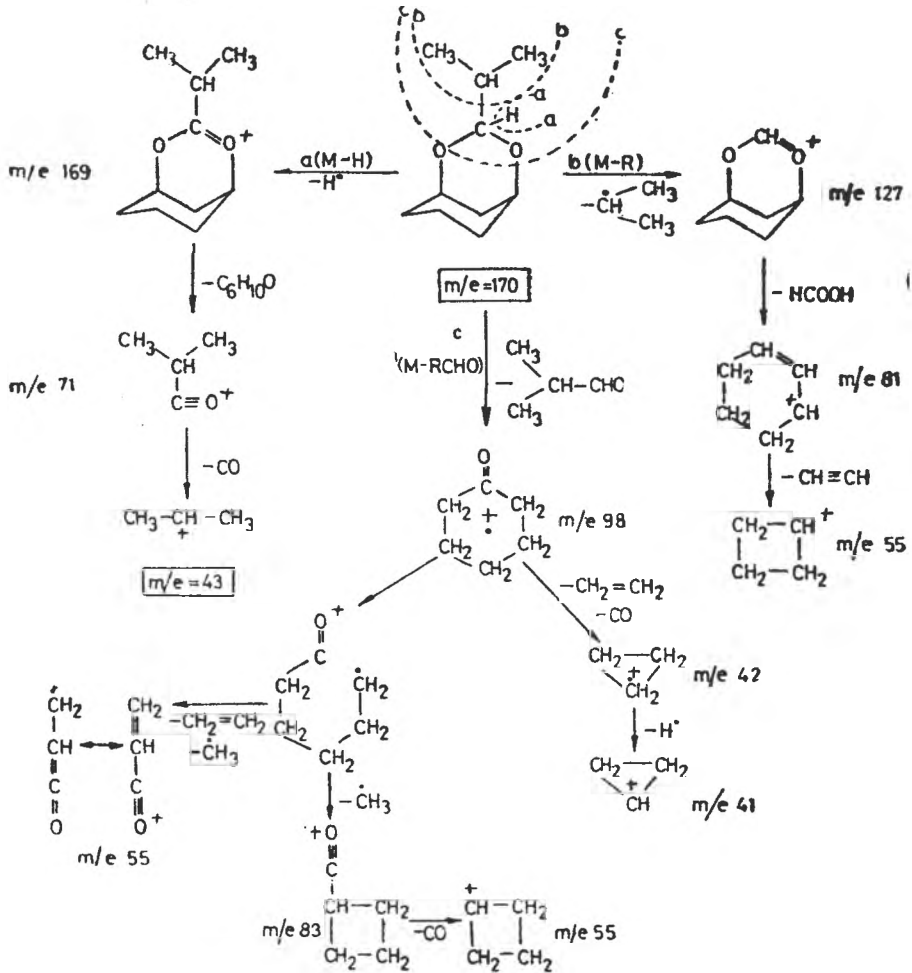
m/e	170	169	127	98	83	81	71	55	43	41
%	4,4	3,9	10	55	37,5	90,2	72	35	100	44

Schema 1 gibt die vorgeschlagenen Fragmentierungsmöglichkeiten des Moleküliions ($M = 170$) wieder.

Er ist ersichtlich, dass der massenspektrometrische Abbau des Moleküliions nach drei Hauptwegen (a, b, c) erfolgt. Dieser Sachverhalt ist kennzeichnend für eine grosse Anzahl von 1,3-Dioxanen mit Substituenten an C-2 [14]. Typische Fragmente der drei Primärzerfallsreaktionen sind: a = $M-H$; b = $M-R$; c = $M-RCHO$.

Das Wasserstoffatom von C-2 wird bevorzugt abgespalten (m/e 169) ebenso wie der Alkylrest R (m/e 127) der dem zur Synthese des 1,3-Dioxanes verwendeten Aldehyd entstammt. Dieses Aldehyd wird selbst als Neutralteil leicht

abgespalten (m/e 98). Das Signal mit der höchsten Intensität (m/e 43) entspricht dem Bruchstück $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ und entstammt dem Isopropylrest aus Isobutyraldehyd.



Experimenteller Teil. Das 1,3-Cyclohexandiol wurde durch katalytische Hydrierung von Resorcin mit Raney Ni nach den Vorschriften von Dimroth u. Resin [15] dargestellt.

cis-1,3-Cyclohexandiol wurde aus dem *cis-trans* Isomeren gemisch durch Überführen in die Phenylurethane getrennt [16].

3-Isopropyl-2,4-dioxabicyclo[3,3,1]nonan. 2,32 g *cis*-1,3-Cyclohexandiol (0,02 Mol), 4,32 g Isobutyraldehyd (0,06 Mol) und 0,02 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 50 ml Benzol unter magnetischem Rühren 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Hinzufügen von weiteren 4 g Isobutyraldehyd wird während 6 Stunden das Reaktionswasser azeotrop entfernt. Nach Verdampfen des Benzols mittels Rotationsverdampfer destilliert man den Rückstand i.V. Eine wiederholte Desti-

llation der Hauptfraktion ergibt 1,2 g cyclisches Acetal vom Siedep. 92°/0,8 torr. Ausbeute 35% d. Th.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170,25) Ber. C 70,55 H 10,65

Gef. C 69,76 H 10,16%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80MHz). $\delta_{\text{Ha}} = 4,76$ ppm (d), $J = 4$ Hz; $\delta_{\text{Hd}} = 4,19$ ppm (m);

$\delta_{\text{Hc}} = 2,51$ ppm (m); $\delta_{\text{Ha}} = 0,84$ ppm (d), $J = 6,3$ Hz

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum wurde mit einem TESLA BS 487C Gerät bei 80 MHz aufgezeichnet. Das Massenspektrum wurde mit einem Perkin-Elmer Spektrometer des Typs RMU6L bei 70 eV, 2×10^{-6} Torr und 180–200°C aufgenommen.

(Eingegangen am 5. April 1980)

L I T E R A T U R

1. I. Tănăsescu, S. Mager, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **13**, 69 (1962).
2. S. Mager, M. Ionescu, Rev. Roumanie Chim., **10**, 649 (1965).
3. S. Mager, I. Hopârtean, V. Cristian Stud, Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23**, (2), 28 (1978).
4. S. Mager, E. Eliel, Rev. Roumaine Chim., **18**, 1379 (1973).
5. M. Kaloustian, N. Dennis, S. Mager, S. Evans, F. Alcudia, E. Eliel, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 956 (1976).
6. S. Mager, I. Hopârtean, M. Horn, I. Grosu, Stud, Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24**, (1), 32 (1979).
7. M. Anteunis, C. Bécu, Synthesis **1974**, (1), 23.
8. E. N. Marvell, St. Provant, J. Org. Chem., **29** (10), 3084 (1964).
9. G. Swaelens, M. Anteunis, Bull. Soc. chim. belges, **78**, 471 (1969).
10. M. Anteunis, C. Bécu, F. Anteunis — De Ketelaere, J. Acta Ciencia Indica, **1**, 1 (1974).
11. J. A. Peters, W. M. M. Bovée, P. E. Peters-van Cranenburg, H. van Kekum, Tetrahedron Letters, **27**, 2553 (1979).
12. G. Fritz, G. Measa, Z. anorg. Chem., **386**, 163 (1971).
13. G. Fritz, G. Marquardt, H. Scheer, Angew. Chem., **85**, 587 (1973).
14. S. Mager, N. Palibroda, I. Hopârtean, M. Horn, I. Grosu, in Vorbereitung.
15. K. Dimroth, K. Resun, Ber. dtsh. Chem. Ges., **75**, 322 (1942).
16. H. Lindemann, H. Baumann, Liebigs Ann. Chem., **477**, 83 (1930).

ACETALI CICLICI AI 1,3-CICLOHEXANDIOLULUI

(R e z u m a t)

A fost obținut, prin acetalizarea cis-1,3-ciclohexandiolului cu aldehida izobutirică, un nou acetal biciclic, 3-izopropil-2,4-dioxabicyclo[3,3,1]nonanul, conținând un ciclu 1,3-dioxanic. S-a atribuit biciclului format prin acetalizarea conformerului diaxial al 1,3-ciclohexandiolului, o structură spațială reprezentată printr-un echilibru conformational între două structuri mobile dublă barcă torsionată. Pe lângă interpretarea spectrului H—RMN, a fost investigat și efectul impactului electronic asupra moleculei, prezentându-se principalele căi de fragmentare ale heterobicyclului.

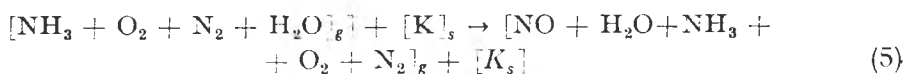
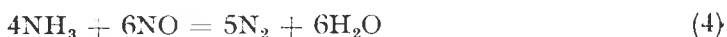
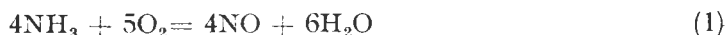
CONTROLUL SELECTIVITĂȚII CATALIZATORULUI DE OXIDARE A AMONIACULUI PE BAZA MODELELOR MATEMATICE DE BILANȚ

ILIE SIMINICEANU, CONSTANTIN CALISTRU, ALEXANDRU POP

Oxidarea catalitică a amoniacului cu aer atmosferic este procesul chimic fundamental din instalațiile industriale de obținere a acidului azotic. Produsul dorit al oxidării este monoxidul de azot. Chiar în prezența catalizatorilor de platină cu selectivitate ridicată, o parte din amoniac se pierde însă transformându-se în azot, datorită unor reacții secundare.

În lucrare se urmărește stabilirea unui model matematic de bilanț care să permită determinarea corectă a gradului de transformare a amoniacului în monoxid de azot pe baza unui număr minim de concentrații măsurate direct în instalațiile industriale.

1. Ecuațiile stoechiometrice independente. Pentru stabilirea modelului matematic de bilanț într-un proces chimic este necesară cunoașterea ecuațiilor stoechiometrice independente ale proceselor de transformare implicate [1]. În procesul de oxidare a amoniacului pot avea loc reacțiile (1)–(4) atunci când masa de reacție are compoziția corespunzătoare ecuației caracteristice (5):



Reacțiile secundare (2)–(4) duc la scăderea gradului de transformare a amoniacului în monoxid de azot. Dintre acestea, reacția (2) poate fi limitată datorită selectivității ridicate a catalizatorului și printr-o proiectare riguroasă a reactorului. Reacția (3) poate fi evitată prin răcirea rapidă a amestecului gazos la ieșirea din zona catalitică iar reacția (4) printr-o amestecare corespunzătoare a masei de reacție inițială și menținerea activă a întregii suprafețe a catalizatorului. Geometria reactorului contribuie, de asemenea, la diminuarea acestor reacții secundare [2].

Toate reacțiile luate în considerare sînt posibile din punct de vedere termodinamic și au constante de echilibru foarte mari în intervalul de temperatură care interesează la scară industrială, așa cum rezultă din fig. 1.

Pentru stabilirea ecuațiilor stoechiometrice independente se aplică metoda ortogonalizării [3, 4, 5].

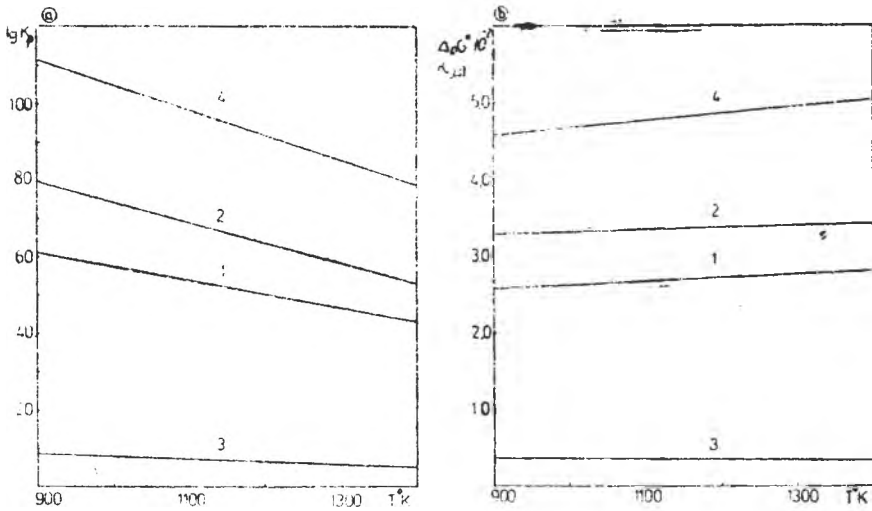


Fig. 1. a) Variația cu temperatura a constantei de echilibru pentru reacțiile 1-4.
 b) Variația entalpiei libere cu temperatura pentru reacțiile 1-4.

Matricea elementelor, Aa asociată speciilor moleculare prezente în masa de reacție la un moment dat, are forma (6) :

$$\begin{matrix}
 & \text{N} & \text{H} & \text{O} \\
 \text{NH}_3 & \left(\begin{matrix} 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{matrix} \right) & = & Aa
 \end{matrix} \quad (6)$$

Se poate deduce ușor că rangul matricei Aa este: $R = 3$. Ca urmare, aplicând relația (7), rezultă numărul de ecuații stoichiometrice independente, L :

$$L = C - R = 2 \quad (7)$$

Pe baza tabelului 1 se poate constata că pentru fiecare din reacțiile (1) - (4) este satisfăcută condiția de independență (8) :

$$A_{R_i}^T \cdot Aa = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (8)$$

Prin urmare, pentru descrierea stoichiometrică a procesului de oxidare a amoniacului poate fi luată una din cele șase perechi ce se pot alcătui din ecuațiile stoichiometrice (1) - (4). În această lucrare se iau în considerație două variante :

- varianta A - ecuațiile (1) și (2) independente
- varianta B - ecuațiile (1) și (3) independente

În varianta A reacțiile sînt paralele, iar în varianta B sînt consecutive.

2. **Modele matematice de bilanț.** Corespunzător variantei A se definesc gradele de transformare a amoniacului η_1 și η_2 pentru reacția (1) și respectiv reacția (2) prin relațiile (9) și (10):

$$\eta_1 = \frac{n_{\text{NH}_3}^{01} - n_{\text{NH}_3}^1}{n_{\text{NH}_3}^{01}} = \frac{n_{\text{O}_2}^{01} - n_{\text{O}_2}^1}{\frac{5}{4} n_{\text{NH}_3}^{01}} = \frac{n_{\text{NO}}^1 - n_{\text{NO}}^{01}}{n_{\text{NH}_3}^{01}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^1 - n_{\text{H}_2\text{O}}^{01}}{\frac{3}{2} n_{\text{NH}_3}^{01}} \quad (9)$$

$$\eta_2 = \frac{n_{\text{NH}_3}^{02} - n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{NH}_3}^{02}} = \frac{n_{\text{O}_2}^{02} - n_{\text{O}_2}^2}{\frac{3}{4} n_{\text{NH}_3}^{02}} = \frac{n_{\text{N}_2}^2 - n_{\text{N}_2}^{02}}{\frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}^{02}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 - n_{\text{H}_2\text{O}}^{02}}{\frac{3}{2} n_{\text{NH}_3}^{02}} \quad (10)$$

Tabel 1

Matricele coloană ale reacțiilor posibile

Component	A_{R_1}	A_{R_2}	A_{R_3}	A_{R_4}
HN_3	-4	-4	0	-4
O_2	-5	-3	1	0
NO	4	0	-2	-6
H_2O	6	6	0	6
N_2	0	2	1	5

Avînd în vedere ecuația caracteristică (5) și faptul că reacțiile (1) și (2) sînt paralele, se pot scrie următoarele relații de concretizare (11):

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{NH}_3}^{01} + n_{\text{NH}_3}^{02} &= n_{\text{NH}_3}^0, & n_{\text{N}_2}^{02} &= n_{\text{N}_2}^0, & n_{\text{N}_2}^2 &= n_{\text{N}_2} \\ n_{\text{O}_2}^{01} + n_{\text{O}_2}^{02} &= n_{\text{O}_2}^0, & n_{\text{NH}_3}^1 + n_{\text{NH}_3}^2 &= n_{\text{NH}_3}, & n_{\text{NO}}^1 &= n_{\text{NO}} \\ n_{\text{NO}}^{01} &= n_{\text{NO}}^0 = 0, & n_{\text{O}_2}^1 + n_{\text{O}_2}^2 &= n_{\text{O}_2}, & & \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^{01} + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0, & n_{\text{H}_2\text{O}}^1 + n_{\text{H}_2\text{O}}^2 &= n_{\text{H}_2\text{O}} & & \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Pe baza relațiilor (9), (10) și (11) se obține modelul matematic de bilanț în forma primară din tabelul 2.

Tabel 2

Modelul matematic de bilanț primar, în varianta A

Component	Debit molar Kmol/s
NH_3	$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^{01} \cdot \eta_1 - n_{\text{NH}_3}^{02} \cdot \eta_2$
O_2	$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 - \frac{5}{4} n_{\text{NH}_3}^{01} \cdot \eta_1 - \frac{3}{4} n_{\text{NH}_3}^{02} \cdot \eta_2$
NO	$n_{\text{NO}} = n_{\text{NH}_3}^{01} \cdot \eta_1$
N_2	$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 + \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}^{02} \cdot \eta_2$
Vapori de H_2O	$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{3}{2} (n_{\text{NH}_3}^{01} \cdot \eta_1 + n_{\text{NH}_3}^{02} \cdot \eta_2)$

În continuare, pe baza relațiilor de concretizare (12), se obțin ecuațiile secundare de bilanț, prezentate în tabelul 3.

Tabel 3

Modelul matematic de bilanț secundar

Component	Debite molare Kmols
NH ₃	$n_{NH_3} = n_T^0 \left[x_{NH_3}^0 + 2x_{N_2}^0 - \left(1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0 \right) \left(\frac{x_{NO} + 2x_{N_2}}{1 - \frac{1}{4} x_{NO} - \frac{1}{2} x_{N_2}} \right) \right]$
O ₂	$n_{O_2} = n_T^0 \left[x_{O_2}^0 - \frac{3}{2} x_{N_2}^0 - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0 \right) \left(\frac{5x_{NO} + 6x_{N_2}}{1 - \frac{1}{4} x_{NO} - \frac{1}{2} x_{N_2}} \right) \right]$
NO	$n_{NO} = n_T^0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0 \right) \left(\frac{x_{NO}}{1 - \frac{1}{4} x_{NO} - \frac{1}{2} x_{N_2}} \right) \right]$
H ₂ O	$n_{H_2O} = n_T^0 \left[x_{H_2O}^0 - 3x_{N_2}^0 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0 \right) \left(\frac{x_{NO} + 2x_{N_2}}{1 - \frac{1}{4} x_{NO} - \frac{1}{2} x_{N_2}} \right) \right]$
N ₂	$n_{N_2} = n_T^0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0 \right) \left(\frac{x_{N_2}}{1 - \frac{1}{4} x_{NO} - \frac{1}{2} x_{N_2}} \right) \right]$
TOTAL	$n_T = n_T^0 \frac{1 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0}{1 - \frac{1}{4} x_{NO}^0 - \frac{1}{2} x_{N_2}^0}$

$$n_{N_2}^0 = n_{NH_3}^{01} \cdot \eta_1; \quad 2(n_{N_2} - n_{N_2}^0) = n_{NH_3}^{02} \cdot \eta_2 \dots \quad (12)$$

Pentru varianta B se definesc gradele de transformare η_1' și η_2' prin relațiile (13) și respectiv (14):

$$\eta_1' = \frac{n_{NH_3}^{01} - n_{NH_3}^1}{n_{NH_3}^{01}} = \frac{n_{O_2}^{01} - n_{O_2}^1}{\frac{5}{4} n_{NH_3}^{01}} = \frac{n_{NO}^1 - n_{NO}^{01}}{n_{NH_3}^{01}} = \frac{n_{H_2O}^1 - n_{H_2O}^{01}}{\frac{3}{2} n_{NH_3}^{01}} \quad (13)$$

$$\eta_2' = \frac{n_{NO}^{02} - n_{NO}^2}{n_{NO}^{02}} = \frac{n_{N_2}^2 - n_{N_2}^{02}}{\frac{1}{2} n_{NO}^{02}} = \frac{n_{O_2}^2 - n_{N_2}^{02}}{\frac{1}{2} n_{NO}^{02}} \quad (14)$$

Relațiile de eliminare a indicilor intermediari au, de această dată, forma (15):

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{NH}_3}^{01} &= n_{\text{NH}_3}^0 & n_{\text{NO}}^{02} &= n_{\text{NO}}^1 & n_{\text{NH}_3} &= n_{\text{NH}_3}^2 \\ n_{\text{O}_2}^{01} &= n_{\text{O}_2}^0 & n_{\text{O}_2}^{02} &= n_{\text{O}_2}^1 & n_{\text{O}_2} &= n_{\text{O}_2}^2 \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^{01} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^0 & & & n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \\ n_{\text{N}_2}^{02} &= n_{\text{N}_2}^0 & & & n_{\text{N}_2} &= n_{\text{N}_2}^2 \\ & & & & n_{\text{NO}} &= n_{\text{NO}}^2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Introducând notațiile: $\eta'_1 = \alpha$ și $\eta'_1 \cdot \eta'_2 = \beta$, se obțin în continuare ecuațiile algebrice primare de bilanț în varianta B, prezentate în tabelul 4.

Tabel 4

Modelul matematic de bilanț primar, în varianta B

Component	Debite molare Kmol/s
NH ₃	$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{NH}_3}^0 - n_{\text{NH}_3}^0 \cdot \alpha$
O ₂	$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 - \frac{1}{4} n_{\text{NH}_3}^0 (5\alpha - 2\beta)$
NO	$n_{\text{NO}} = n_{\text{NH}_3}^0 (\alpha - \beta)$
H ₂ O	$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{6}{4} n_{\text{NH}_3}^0 \cdot \alpha$
N ₂	$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}^0 + \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}^0 \cdot \beta$
TOTAL	$n_T = n_T^0 \left(1 + \frac{1}{4} x_{\text{NH}_3}^0 \cdot \alpha \right)$

Dacă se face apel la relațiile de concretizare (16) și (17), pentru înlocuirea gradelor de transformare α și β în mărimi măsurate direct (x_{NO} și x_{N_2}), se obțin ecuațiile secundare de bilanț identice cu cele prezentate în tabelul 3 pentru varianta A.

$$n_{\text{NH}_3}^0 \cdot \beta = 2(n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0) \quad (16)$$

$$n_{\text{NH}_3}^0 \cdot \alpha = n_{\text{NO}} + 2(n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0) \quad (17)$$

Faptul că pentru ambele variante luate în considerație se obțin aceleași ecuații secundare de bilanț demonstrează, odată în plus, că bilanțul procesului de oxidare a amoniacului poate fi elaborat pe baza unei perechi oarecare din ecuațiile stoichiometrice (1)–(4).

3. Verificarea experimentală a modelului de bilanț. Pentru verificarea ecuațiilor secundare de bilanț din tabelul 3, care sînt cele mai generale, s-a făcut determinări experimentale pe un reactor de oxidare a amoniacului. Compozițiile măsurate la intrare și la ieșirea din reactor, exprimate în debite volumetrice și fracții de volum (molare) sînt prezentate în tabelul 5.

Tabel 5

Bilanțul reactorului de oxidare a amoniacului

Component	Compoziția inițială măsurată		Compoziția finală măsurată		Compoz. finală calculată	
	V°[m³/h]	x°	V[m³/h]	X	V[m³/h]	X
NH ₃	2094,0	0,1100	—	—	—	—
O ₂	3340,0	0,1753	750,0	0,0384	750,17	0,03831
NO	—	—	2033,0	0,1040	2034,61	0,10400
H ₂ O	966,0	0,0507	4108,0	0,2100	4107,01	0,20995
N ₂	12640,0	0,6640	12671,0	0,6476	12672,45	0,64775
TOTAL	19040,0	1,0000	19562,0	1,0000	19564,24	1,00001

Măsurătorile efectuate într-un interval larg de timp au arătat că gazele finale nu conțin amoniac netransformat. În aceste condiții ($n_{NH_3} = 0$) rezultă relația (18) prin care parametrii care trebuie determinați direct se reduc la unul singur, și anume, x_{NO} :

$$n_{N_2} = \frac{n_{NH_3}^s + 2n_{N_2}^0 - n_{NO}}{2} \tag{18}$$

Ecuațiile secundare de bilanț care satisfac relația (18) sînt prezentate în tabelul (6).

Tabel 6

Ecuațiile secundare de bilanț, cînd $n_{NH_3} = 0$

Component	Debite molare Kmols
NH ₃	$n_{NH_3} = 0$
O ₂	$n_{O_2} = n_T^0 \left[x_{O_2}^0 - \frac{3}{4} x_{NH_3}^0 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{4} x_{NH_3}^0 \right) \right]$
NO	$n_{NO} = n_T^0 \left[\left(1 + \frac{1}{4} x_{NH_3}^0 \right) \cdot x_{NO} \right]$
H ₂ O	$n_{R_2O} = n_T^0 \left[\left(x_{H_2O}^0 + \frac{3}{2} x_{NH_3}^0 \right) \right]$
N ₂	$n_{N_2} = n_T^0 \left[x_{N_2}^0 + \frac{1}{2} x_{NH_3}^0 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{4} x_{NH_3}^0 \right) \cdot x_{NO} \right]$
TOTAL	$n_T = n_T^0 \left(1 + \frac{1}{4} x_{NO}^0 \right)$

Înlocuind mărimile măsurate (n_T^0 , $x_{\text{NH}_3}^0$, $x_{\text{O}_2}^0$ și $x_{\text{N}_2}^0$) precum și o singură mărime finală măsurată, x_{NO} , în ecuațiile din tabelul 6 se obțin datele calculate prezentate în ultima coloană a tabelului 5. Se observă concordanța foarte bună a datelor calculate cu cele experimentale. Aceasta confirmă validitatea modelelor de bilanț din tabelele 2, 3, 4 sau 6.

4. Determinarea gradului de transformare a amoniacului în monoxid de azot. În practica operării reactorului de oxidare catalitică a amoniacului, are o deosebită importanță cunoașterea în orice moment a valorii reale a gradului de transformare a amoniacului în monoxid de azot. Această mărime, legată direct de selectivitatea catalizatorului, se definește prin relația (18) :

$$\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}^0}{n_{\text{NH}_3}^0} \quad (19)$$

Pe baza ecuației de bilanț a monoxidului de azot, din tabelul 6, relația (19) devine :

$$\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = \frac{\left(1 + \frac{1}{4} x_{\text{NH}_3}^0\right) x_{\text{NO}}}{x_{\text{NH}_3}^0} \quad (20)$$

Valoarea lui $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}}$, corespunzătoare datelor experimentale din tabelul 5, calculată cu relația (20), este : $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = 0,971454$. Aceasta se situează la limita superioară a intervalului în care variază această mărime conform datelor din literatură : $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = 0,94 - 0,98$ [2]

În cazul în care $n_{\text{NH}_3} \neq 0$, relația de calcul a lui $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}}$ devine :

$$\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = \frac{\left(1 - \frac{1}{2} x_{\text{N}_2}^0\right) x_{\text{NO}}}{x_{\text{NH}_3}^0 \left(1 - \frac{1}{4} x_{\text{NO}} - \frac{1}{2} x_{\text{N}_2}^0\right)} \quad (21)$$

În acest caz sînt necesare două concentrații inițiale ($x_{\text{NH}_3}^0$ și $x_{\text{N}_2}^0$) și două concentrații finale (x_{NO} și x_{N_2}).

Atunci cînd datorită metodei de analiză se impune utilizarea fracțiilor molare raportate la gazul uscat, relația simplificată (20) se modifică astfel :

$$\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}} = \frac{\left(1 - \frac{5}{4} x_{\text{NH}_3}^0\right) x_{\text{NO}}}{x_{\text{NH}_3}^0} \quad (20')$$

Cercetarea termodinamică arată că, în condițiile reactorului industrial, reacția (1) este practic ireversibilă și, ca urmare, gradul de transformare teoretic η_1 este egal cu unitatea. Așadar, bilanțul teoretic este cel stabilit pe baza unei singure ecuații independente și pentru gradul de transformare teoretic al acesteia egal cu unitatea.

Valoarea reală maximă a gradului de transformare η_1 și prin urmare și a lui $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}}$, depinde de selectivitatea catalizatorului. Pentru ca în instalațiile industriale să se realizeze o valoare cât mai mare a lui $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}}$, este necesar să se utilizeze o instalație experimentală pentru testarea catalizatorului și a condițiilor reale de lucru. În afară de natura catalizatorului trebuie să se stabilească în special temperatura de lucru și concentrația oxigenului în masa de reacție inițială.

Concluzii. — Procesul de oxidare catalitică a amoniacului din instalațiile de obținere a acidului azotic poate fi descris stoechiometric de oricare două din cele patru reacții posibile;

— se stabilesc modelele matematice de bilanț primare și secundare plecând de la două variante: varianta A, cu reacțiile paralele (1) și (2) și varianta B, cu reacțiile consecutive (1) și (3). Ecuațiile secundare de bilanț sînt identice pentru cele două variante;

— se testează adecvanța modelelor matematice de bilanț stabilite pe baza măsurătorilor efectuate la un reactor industrial. Concordanța este foarte bună;

— utilizînd ecuații de bilanț stabilite în lucrare se indică relațiile de calcul a gradului de transformare a amoniacului în monoxid de azot, în funcție de concentrații determinate direct în cadrul controlului interfazic.

Determinarea corectă a mărimii $\eta_{\text{HN}_3}^{\text{NO}}$, prin această metodă, permite controlul permanent al selectivității catalizatorului și operarea în condiții optime a reactorului.

Notații și indici. A_a — matricea elementelor; A_{R_i} — matricea reacției i ; $A_{R_i}^T$ — matricea transpusă a reacției i ; C — numărul de componente din masa de reacție gazoasă; H, N, O — simbolurile elementelor chimice; i — numărul de ordine al reacției, $i = 1, 2, 3, 4$; j — formula componentului: $j = \text{NH}_3, \text{O}_2, \text{NO}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$; $[K]_s$ — masa de contact solidă; L — numărul de ecuații stoechiometrice independente; n_j^{os} — moli inițiali de component j care participă la reacția i ; n_j^0 — numărul total de componente j din masa de reacție inițială; n_j^i — moli de component j rezultați din reacția i ; n_j — numărul total de moli de component j din masa reacției finală; n_T^0 — numărul total de moli din masa de reacție inițială; n_T — numărul total de moli din masa de reacție finală; R — rangul matricei elementelor; V^0, V — debite volumetrice la intrarea și respectiv la ieșirea din reactor; x_j^0 — fracție molară inițială a componentului j ; x_j^i — fracție molară finală a componentului j ; X_j^0 — fracție molară inițială a componentului j , raportată la gazul uscat; $[\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2]$ g; X_j — fracția molară finală a componentului j , raportată la gazul uscat $[\text{NO} + \text{O}_2 + \text{N}_2]$ g; α, β — grade de transformare definite prin relațiile: $\alpha = \eta_2'$, $\beta = \eta_1' \cdot \eta_2'$; η_1 — gradul de transformare a amoniacului în reacția (1) pentru varianta A; η_2 — gradul de transformare a amoniacului în reacția (2) pentru varianta B; η_1' — gradul de transformare a amoniacului în reacția (1) pentru varianta B; η_2' — gradul de transformare a monoxidului de azot în reactor (3), varianta B; $\eta_{\text{NH}_3}^{\text{NO}}$ — gradul de transformare a amoniacului în monoxid de azot; $[]$ g — simbol pentru faza gazoasă.

(Intrat în redacția la 7 mai 1980)

BIBLIOGRAFIE

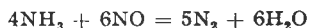
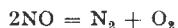
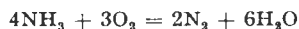
1. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. did. și ped., București, 1972, p. 47.
2. B. G. Mandelik, W. Turner, *Hydrocarbon Processing*, 7, 175 (1977).

3. E. I. Henley, E. M. Tosen, *Material and Energy Balance Computation*, John Wiley, New York, 1968, p. 45.
4. I. Siminiceanu, C. Calistru, C. Petrilă, *Rev. chim. (București)*, **30**, 8, 758 (1979).
5. I. Siminiceanu, Al. Pop. *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **24** (2), 28 (1979).

THE CONTROL OF SELECTIVITY OF AMMONIA OXIDATION CATALYSTE ON THE BASE OF MATHEMATYC BALANCE MODELLS

(S u m m a r y)

It is established a mathematic model of balance sheet of the oxidation process of NH_3 based on the reactions:



On the basis of equation of balance sheet it shows the relation of degrees changes of NH_3 to NO depending on concentrations, determined directly in the industrial process. A very good correlation with measurements made on industrial reactor shows the real established model.

ÜBER NEUE PHOSPHAZENDERIVATE MIT N, P, K – DÜNGEREIGENSCHAFTEN

GERHARD SCHMIDT, PAULINA HÄRÄNGUŞ und EUGENIA SCHMIDT

Durch Austausch der Chloratome im Chlorcyclophosphazen-Molekül mit Aminresten, erhält man Amidophosphazene, eine Substanzklasse mit zahlreichen praktischen Anwendungsmöglichkeiten [1–8].

Dank ihres verhältnismäßig hohen Stickstoff- bzw. Phosphorgehaltes, wurden in letzter Zeit die Düngereigenschaften einer Reihe von Amidophosphazenen von verschiedenen Autoren getestet; so z.B. wurde das Verhalten des Chlorcyclophosphazendiamids als Düngungsmittel bzw. Zusatzstoff zu N, P-haltigen Düngungsmitteln untersucht [9]. Ebenso wurden auch die Verbindungen $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_3$ und $[\text{PN}(\text{NH}_2)_2]_4$ getestet, wobei festgestellt wurde, daß ihre Anwendung zu einer bedeutenden Steigerung der Ernte führte [10]. Alle diese Untersuchungen ergaben, daß kovalent gebundener Phosphor bzw. Stickstoff von den Pflanzen leichter und schneller assimiliert wird als mineralischer Phosphor bzw. Stickstoff.

Ferner wurde beobachtet, daß die Pflanzen größere Dosen Phosphazen-Düngungsmittel als mineralische, vertragen; mit anderen Worten, die maximalen, noch ungiftigen Dosen für die Pflanzen sind bedeutend größer [11].

Diese Ergebnisse berücksichtigend, hielten wir es von Interesse ein Phosphazennmolekül herzustellen, das neben Stickstoff- und Phosphor- auch Kaliumatome enthält und somit die Eigenschaften eines N, P, K-Düngungsmittels besitzt.

Zu diesem Zweck synthetisierten wir die Verbindung:

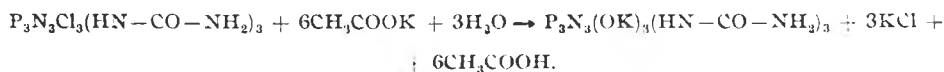
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OK})_3(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$, die folgende elementare Zusammensetzung hat: N% : 26,40, P% : 19,46, K% : 24,57, also ungefähr 70% assimilierbare Elemente enthält.

Die Wirksamkeit dieser Verbindung wurde im Vergleich mit einem Gemisch von klassischen Mineräldüngern bzw. Kaliumtrimetaphosphimat an Frühjahrsweizen getestet.

Um die Verbindung $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OK})_3(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$ zu charakterisieren, wurden neben der chemischen Elementaranalyse auch das IR-Spektrum aufgenommen und untersucht.

Experimenteller Teil. 1. *Herstellung und Charakterisierung des Kaliumsalzes des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens.* Die Herstellung des $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OK})_3(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$ erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden drei Chloratome im $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ -Molekül durch drei Harnstoffreste, nach einer von uns, in einer vorhergehenden Mitteilung [12] beschriebenen Methode, substituiert.

In der zweiten Stufe wird das entstandene $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$ mit Kaliumacetat behandelt, wobei auch die restlichen drei Chloratome ersetzt werden. Dadurch entsteht direkt das Kaliumsalz des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens nach folgender globalen Gleichung:



Experimentell wurde folgendermaßen verfahren:

In einen mit Rührer und Kühler versehenem Rundkolben werden 84 g ($\sim 0,2$ Mol) $P_3N_3Cl_3(HN-CO-NH_2)_3$ mit einer Lösung von 235 g ($\sim 2,4$ Mol) CH_3COOK in 180 ml Wasser und 140 ml Dioxan, 5 Stdn. lang unter ständigem Rühren auf $55-60^\circ C$ erwärmt.

Zwecks Entfernung der Kaliumsalze aus der Lösung, wird diese mit einem Überschuß Methanol behandelt. Unter diesen Bedingungen fällt das Kaliumsalz des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens neben Kaliumchlorid als weißer Niederschlag aus. Dieser wird in einem Extraktionsapparat 20 Stdn. lang mit Methanol extrahiert, wobei der KCl-Gehalt auf unter 1% sinkt. Nach vollendeter Extraktion wird filtriert und der Rückstand über $CaCl_2$ getrocknet. Das so erhaltene Produkt besteht aus $P_3N_3(OK)_3(HN-CO-NH_2)_3$ und stellt eine weiße mikrokristalline Substanz dar, welche bei $250^\circ C$ ohne Zersetzung die Farbe ändert, und bei $360^\circ C$ noch nicht schmilzt. Sie ist in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln wie Äthanol, Äthyläther, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol, unlöslich. Phosphor- bzw. Kaliumbestimmung ergaben folgende Werte:

P ber.: 19,46% gef.: 19,41%

K ber.: 24,57% gef.: 25,30%

Um uns zu überzeugen, daß während den verschiedenen Reaktionsphasen der Phosphazenenring erhalten blieb, nahmen wir die IR-Spektren sowohl des $P_3N_3(OK)_3(HN-CO-NH_2)_3$, als auch diejenige des Harnstoffes und $P_3N_3Cl_3$ mit Hilfe eines UR-20 CarlZeiss Jena Spektrophotometers, in KBr-Presslingen, auf.

Das Auftreten im Spektrum des Kaliumsalzes, bei 1240 cm^{-1} der $\nu P=N$ Frequenz, ist ein Beweis, daß in der Substanz der Phosphazenenring unzerstört vorhanden ist.

Das Spektrum des Harnstoffes weist zwei Kombinationsbanden ($NH_2 + CO$), die erste bei 1680 , die zweite bei 1620 cm^{-1} , auf. Beide Banden sind auch im Spektrum des Kaliumsalzes vorhanden, und zwar die erste bei 1670 , die zweite bei 1620 cm^{-1} in Form einer Schulter.

Im Bereich der NH -Streckschwingungen, tritt im Spektrum des Kaliumsalzes eine breite Bande zwischen 3600 und 2800 cm^{-1} auf, was auf das Vorhandensein von kräftigen Wasserstoffbindungen im Molekül hinweist.

2. *Untersuchung der N, P, K-Düngereigenschaften des Kaliumsalzes des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens.* Die Untersuchung der Düngerwirksamkeit des Kaliumsalzes des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens, wurde in Vergleich mit Mischungen anorganischer Düngemittel einerseits, und Kaliumtrimetaphosphimat andererseits, an Frühjahrsweizen durchgeführt. Es wurden folgende 5 Versuchsgruppen gebildet:

Versuchsgruppe I: Frühjahrsweizen in Ackerboden ohne Düngemittel — Standard-Versuchsgruppe.

Versuchsgruppe II: Frühjahrsweizen in Ackerboden mit 2,5 g Düngergemisch pro 1000 g Boden, folgender Zusammensetzung: 1 g Ammoniumnitrat, 0,5 g Kaliumsulfat, 1 g Superphosphat, was folgendem Prozentsatz entspricht: 0,3500% N; 0,1225% P; 0,2241% K.

Versuchsgruppe III: Frühjahrsweizen in Ackerboden mit 2,93 g Kaliummetaphosphimat pro 100 g Boden, entsprechend folgender elementaren Zusammensetzung: 0,35% N; 0,775% P; 0,975% K

Versuchsgruppe IV: Frühjahrsweizen in Ackerboden mit 1,33 g Kaliumsalz des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens pro 1000 g Boden. Diese Menge entspricht folgendem Verhältnis: 0,35% N; 0,25% P; 0,326% K.

Versuchsgruppe V: Frühjahrsweizen in Ackerboden mit 2,66 g Kaliumsalz des Trihydroxi-triureo-cyclotriphosphazens pro 1000 g Boden, was einer Zusammensetzung von 0,70% N; 0,50% P; 0,65% K entspricht.

Der Boden wurde ein einziges Mal mit den obenangeführten Düngemittellösungen getränkt. Die Saat wurde im Freien gehalten und täglich mit deionisiertem Wasser begossen.

Nach einem Monat konnte eine raschere und kräftigere Entwicklung der Pflanzen der Versuchsgruppe V im Vergleich zu den restlichen Versuchsgruppen festgestellt werden. Während die Pflanzen der Versuchsgruppen I—IV bloß zwei Blätter trugen, waren bei denjenigen der Versuchsgruppe V schon drei vorhanden. Dieser Vorsprung wurde auch weiter beibehalten. Als bei den Pflanzen der Versuchsgruppe I—IV das 4-te Blatt entspross, war dieses bei den Pflanzen der V. Gruppe schon gut entwickelt. Was die Höhe der Pflanzen anbelangt, konnte bei denjenigen der V. Versuchsgruppe eine doppelte Höhe im Vergleich zu den Pflanzen der restlichen Versuchsgruppen festgestellt werden. Die gleiche Menge anorganischen Düngemittelgemisches bzw. Kaliummetaphosphimats, verursacht nur eine halb so kräftige Entwicklung der Pflanzen. An Hand dieser Ergebnisse konnten wir schlüßfol-

gern, daß sich das Kaliumsalz des Trihidroxi-triureo-cyclotriphosphazens als Düngemittel gut bewährt, und den klassischen Düngemitteln zu mindest in biologischer Hinsicht überlegen ist.

Nachstehende Abb. stellt das Entwicklungsstadium der 8 wöchigen Pflanzen der verschiedenen Versuchsgruppen dar.

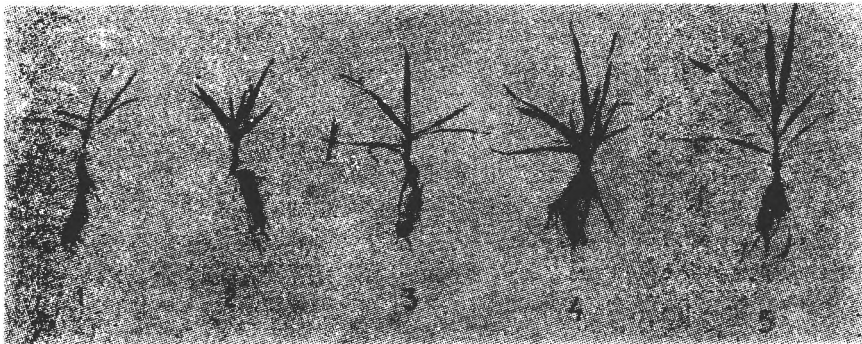


Abb. 1.

(Eingegangen am 21 Mai 1980)

L I T E R A T U R

1. R. M. Perkins, E. L. Drake, L. H. Chance, Dyestuff Report **52**, 521 (1963); Chem. Abstr., **59**, 7699f (1963).
2. X. Bilger; Fr. Pat. 1375029 (1964).
3. M. Becke-Goehring, U. D. Neubauer, D. B. Pat. 1143027 (1963); Chem. Abstr., **59**, 1804b (1963).
4. H. Koopman, J. Daams, U. S. Pat. 3284185 (1966); Chem. Abstr., **66**, 18243d (1967).
5. J. E. Mahan, U. S. Pat. 3214421 (1965); Chem. Abstr. **64**, 8405a (1966).
6. A. Salaun, Fr. Pat. 143736 (1967); Chem. Abstr., **69**, 76883h (1968).
7. S. P. Joffre, U. S. Pat. 3311622 (1967); Chem. Abstr., **67**, 64450 n (1967).
8. E. J. Hansens, J. Econ. Entomol. **58**, 944 (1965); Chem. Abstr., **63**, 15474f (1965).
9. V. V. Illarianov, E. G. Pugudilova, A. S. Lenskii, A. V. Sokolov, T. S. Koritskaya, Yu. A. Azhikina, USSR. Pat. 216760 (1968); Chem. Abstr., **69**, 58614u (1968).
10. H. J. Fiedler, R. Reissbrodt, Chem. Abstr., **80**, 81453b (1974).
11. L. Onráček, I. Hampf, W. Wanek, Biologia plantarum **12**, 71 (1970).
12. G. Schmidt, V. Redis, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **19** (1), 88 (1974).

DESPRE NOI DERIVAȚI FOSFAZENICI CU PROPRIETĂȚI DE ÎNGRĂȘĂMÎNT N, P, K

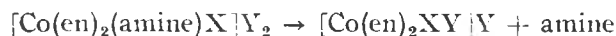
(Rezumat)

Prin înlocuirea atomilor de clor din $P_3N_3Cl_6$ cu trei resturi de uree și hidroliza ulterioară a triclorderivatului obținut, în prezența CH_3COOK , s-a preparat $P_3N_3(OK)_3(NH-CO-NH_2)_3$, substanță cu conținut mare de N, P și K. Substanța — caracterizată prin analiză elementară și spectru IR — a fost testată pe grâu de primăvară în privința eficacității ca îngrășămint, în comparație cu amestecuri de îngrășăminte minerale clasice, respectiv trimetafosfimat de potasiu. Datele experimentale au arătat că $P_3N_3(OK)_3(NH-CO-NH_2)_3$ are proprietăți de îngrășămint superioare îngrășămintelor minerale clasice.

KINETIC ANALYSIS OF THERMOGRAVIMETRIC DATA (XVII)
 Thermal deamination of $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{aniline})\text{Br}]\text{Br}_2$ and $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-picoline})\text{Cl}]\text{I}_2$

JÁNOS ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI and SÁNDOR MAGYARÓSI

Under dynamic temperature conditions the thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{amine})\text{X}]\text{Y}_2$ type complexes (where amine stands for an aromatic amine or pyridine basis, X and Y for halogens), occurs stepwise, and the first stage of the thermolysis frequently seems to be a deamination, viz. the substitution of the amine molecule by an external sphere anion [1, 2]:



In the present paper this deamination reaction has been studied by means of thermogravimetric (TG) measurements, performed by using different constant heating rates (q) and different initial sample weights (m_0) in the case of the following complexes:



From the TG curves kinetic parameters n , E and Z , which will be referred to as reaction order, activation energy and preexponential factor, have been derived by using three computerized integral methods, proposed by one of the authors [3].

The first aim of this paper is to test the possibilities of the above mentioned methods and to compare them with each other. Its second aim is to study the influence of working conditions and of chemical constitution upon the kinetic parameters.

A typical TG curve of each compound studied is given in fig. 1. The horizontal dashed line indicates the sample weight corresponding to the weight loss stop considered in kinetic calculations.

As seen from these curves, no plateau corresponding to a stable intermediate can be observed, only a not well defined weight loss stop appears and even at higher sample weight values than expected. This means that the deamination reaction is not complete. The mean value of the conversion up to the weight loss stop is of $\alpha = 0.76$ in the case of complex (I) and only 0.59 with (II). Never-

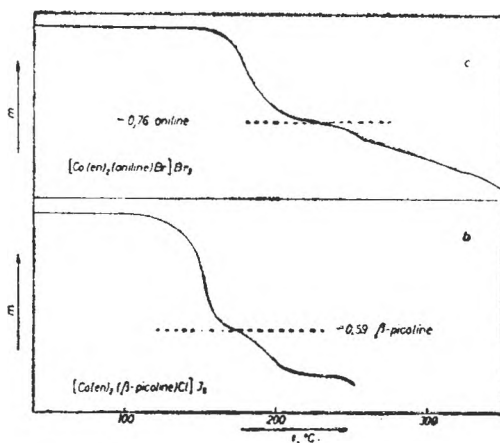


Fig. 1. Typical TG curves of compounds (I) and (II)

a - $m_0 = 25$ mg, $q = 10$ K/min
 b - $m_0 = 75$ mg, $q = 5 = 5$ K/min

theless, it was attempted to derive kinetic parameters for this partial reaction by considering α to be equal to 1 at the weight loss stop.

Deriving of kinetic parameters. The main characteristics of the methods used [3]:

Method 1. Input data: heating rate (q), initial and final sample weights (m_0 , m_1), experimental sample weight (m_i) and temperature (t_i , °C) pairs recorded during the decomposition stage. The computer performs a double minimization of a relative standard deviation by varying n and E and calculates the exponential integral by means of authors approximation formula.

Method 2: Input data are the same as with method 1. The method is based on the Coats-Redfern linearization. The computer calculates the slope of the straight line corresponding to the maximum value of Jaffé's correlation coefficient ρ , by varying n .

Method 3 differs from method 2 only with respect to the input data. By plotting m_i vs. temperature and by tracing the most probable TG curve, nine $\vartheta_\alpha = 10^3/T_\alpha$ values are graphically derived, corresponding to $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 0.9$ (T_α stands for the absolute temperature corresponding to the conversion α). The input data are these nine ϑ_α values and the heating rate.

By using these methods, for the minimum relative standard deviation $\delta < 10^{-4}$, for the maximum correlation coefficients $\rho > 0.99$ values have been found, i.e. the considered portion of the TG curves can be very well characterized by means of the kinetic parameters n , E and Z .

Results obtained are presented in Tables 1 and 2 (Z is calculated in s^{-1})

Table 1

Kinetic parameters of the thermal deamination of $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{aniline})\text{Br}]\text{Br}_2$ derived by means of methods 1, 2, and 3

Heating rate, K/min	Sample weight, mg	n			E , kJ/mol			log Z		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
5	25	2.33	2.33	2.77	233	234	295	24.9	25.2	32.6
	50	3.25	3.25	2.98	330	331	299	36.4	36.5	32.9
	75	2.89	2.89	3.27	285	286	313	31.6	31.6	34.9
	100	3.22	3.22	3.05	278	279	262	30.8	30.9	29.0
	25	2.75	2.73	2.93	239	239	273	25.7	25.8	29.7
10	50	3.92	3.89	2.75	335	335	217	37.5	37.5	23.3
	75	3.42	3.42	3.37	305	306	298	33.6	33.6	32.7
	100	2.33	2.33	2.36	234	235	217	24.9	25.2	23.1
	25	1.91	1.91	2.17	201	202	226	22.3	22.1	25.2
15	50	3.91	3.88	3.55	395	395	332	44.0	44.3	36.9
	75	1.75	1.75	1.80	134	134	131	14.0	13.8	13.4
	100	1.83	1.81	2.27	154	154	186	16.0	15.8	19.6

Table 2

Kinetic parameters of the thermal deamination of $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-picoline}) \text{Cl}] \text{I}_1$ derived by means of methods 1, 2 and 3

Heating rate, K/min	Sample weight, mg	n			E, kJ/mol			log Z		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
5	25	2.47	2.50	2.80	146	144	149	15.5	15.1	16.1
	50	2.48	2.48	2.69	202	200	205	22.6	22.4	23.1
	75	1.22	1.22	0.97	195	194	177	22.2	22.1	20.0
	100	1.66	1.67	1.16	246	244	182	29.2	28.6	21.0
	25	2.61	2.60	2.72	175	176	189	19.7	19.6	21.7
10	50	2.16	2.19	2.50	122	122	130	12.7	12.5	13.8
	75	1.36	1.36	1.56	114	115	129	12.1	12.2	13.9
	100	1.08	1.09	1.11	127	127	133	13.4	13.6	14.2
	25	2.78	2.81	2.97	151	151	155	16.4	16.4	17.0
15	50	2.30	2.31	2.81	121	121	132	13.0	12.8	14.6
	75	1.70	1.72	1.92	96	96	104	9.5	9.6	10.6
	100	2.25	2.25	2.63	127	127	144	13.4	13.3	15.6

It is obvious that kinetic parameter values derived by means of both methods 1 and 2 are practically identical, although these methods are based on two different approximations of the exponential integral, method 1 being more correct from a mathematical point of view. These results show the very large possibilities of the Coats-Redfern method and indicates the equivalency of methods 1 and 2, as far as the numerical values obtained are concerned. On the other hand, due to the double minimization performed with method 1, the computer time is about tenfold as compared to method 2. Thus, our first conclusion is that it is not worth using method 1, although it seems to be more correct, because the same values can be derived in less time, by using method 2.

Influence of working conditions. The kinetic parameters given in Tables 1 and 2 are rather scattered and no clear correlation can be found at first view between these parameters and the working conditions. This is why a statistical analysis of data obtained has been performed, by calculating the mean values of the kinetic parameters separately for each sample weight and heating rate used. Since for methods 1 and 2 the same mean values have been obtained, these are presented together in a single column. The mean values are given in Table 3.

Table 3

Mean values of the kinetic parameters for different sample weight and heating rate values derived by means of 1, 2 and 3

Working conditions	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{aniline}) \text{Br}] \text{Br}_2$						$[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-picoline}) \text{Cl}] \text{I}_2$					
	n		E, kJ/mol		log Z		n		E, kJ/mol		log Z	
	1,2	3	1,2	3	1,2	3	1,2	3	1,2	3	1,2	3
$m_0 = 25 \text{ mg}$	2.33	2.62	225	265	24.3	29.2	2.63	2.83	156	164	17.2	18.3
$m_0 = 50 \text{ mg}$	3.68	3.09	353	283	39.4	31.0	2.32	2.70	148	156	15.7	17.2
$m_0 = 75 \text{ mg}$	2.69	2.81	241	247	26.4	27.0	1.43	1.48	135	137	14.6	14.8
$m_0 = 100 \text{ mg}$	2.46	2.56	221	222	23.9	23.9	1.67	1.63	167	154	18.6	16.9
$q = 5 \text{ K/min}$	2.92	3.02	283	292	30.9	32.3	1.96	1.90	197	178	22.2	20.0
$q = 10 \text{ K/min}$	3.10	2.88	278	277	30.5	27.2	1.94	1.97	134	135	14.5	15.9
$q = 15 \text{ K/min}$	2.35	2.45	221	221	24.0	23.8	2.26	2.58	132	124	13.0	14.4

Both mean E and $\log Z$ values decrease systematically with increasing heating rate. This effect is well known and it has been observed also by other authors [4–8], as well as in our previous papers [1, 2, 9, 10]. These parameters show a decreasing tendency with increasing sample weight. This tendency is much more clearly expressed in the case of values derived by means of method 3, than with method 1 and 2. Similarly the decrease of E and $\log Z$ with increasing heating rate seems to be more uniform if one considers the values derived by means of method 3, as compared to the other two methods. This superiority of method 3, observed in our earlier papers, too [10], might be due on the one hand to the partial elimination of accidental errors by tracing the most probable TG curve on the basis of the experimental points and on the other hand to the more uniform repartition of the points considered (by recording m_t values at equal time intervals, one has ever more points at the beginning of the decomposition stage and less for the high slope portion of the TG curve).

A similar decrease of the activation energy with increasing sample weight has been observed also in our previous papers [1, 2, 9, 10].

The influence of the working conditions upon the apparent reaction order n is not quite clear. It shows a decreasing tendency with increasing sample weight, but with respect to the influence of the heating rate exactly an opposite effect can be observed in the case of compound (I), than with compound (II). Method 3 gives a systematic decrease of n with increasing q for (I), but a systematic increase for (II). From a theoretical point of view both effects seem to be reasonable and both of them have been observed also experimentally [1, 2, 9, 10].

By taking into account the correlation between the shape of theoretical TG curves and the value of the kinetic parameters [11], one can tell that the limitation of the decomposition rate by an effect which becomes more important at higher heating rates, (as heat transfer, diffusion of the gaseous product towards the air phase) what sort of influence will have upon the kinetic parameters.

Such an effect makes the TG curves to be flatter at higher q values (the temperature interval of the thermal decomposition becomes larger), which in terms of kinetic parameters means a lower activation energy E . If this effect becomes important in an earlier stage of the decomposition step (at $\alpha < 0.5$), the shape parameter ∇ defined by us [12] as

$$\nabla = \frac{\vartheta_{0.5} - \vartheta_{0.9}}{\vartheta_{0.1} - \vartheta_{0.9}}$$

might decrease, which in terms of kinetic parameters means decreasing of the n value. If this effect becomes important only later (at $\alpha > 0.5$), the ∇ parameter increases as well as the apparent reaction order.

General mean values of the kinetic parameters and the kinetic compensation effect. Since the above mentioned thermal decomposition reactions have been studied in the same 12 working conditions each one, it seems to be legitimate to compare the general mean values, calculated from all individual values presented in Table 1 and 2, irrespective to the calculation method used. Results are given in Table 4.

Table 4

General mean values of the kinetic parameters, of the position parameter and the kinetic compensation parameters

Compound	<i>n</i>	<i>E</i> kJ/mol	log <i>Z</i>	τ	<i>a'</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
[Co(en) ₂ (aniline)Br]Br ₂	2.79	262	28.1	2.287	0.111	0.116	-1.89
[Co(en) ₂ (β -picoline)Cl]I ₂	2.10	150	16.3	2.448	0.128	0.128	-2.79

As can be seen, the activation energy of (I) is much higher than that of (II). This is in perfect agreement with our earlier observations, which show the substitution of aniline by pyridine [10], as well as the substitution of the external sphere Br⁻ anion by I⁻ [2, 10] to lead to lower values of *E*.

Since from the kinetic parameters given in Table 1 and 2 the decomposition temperatures do not result directly, the mean value of the position parameter of the TG curves, defined by us [12] as $\tau = \vartheta_{0.1}$, is also given in Table 4 ($10^3/\tau$ can be taken for a kind of standard decomposition temperature).

Although the decomposition temperature cannot be directly correlated with the activation energy, in the case of analogous reactions of compounds having very close structure, a parallelism can be observed, viz. the higher the activation energy, the higher the decomposition temperature will be [2, 10]. Data presented in Table 4 show the same parallelism between *E* and τ .

The mean values of *E* and log *Z*, as well as their individual ones, given in Tables 1 and 2, vary in parallel. Generally, for a given reaction these magnitudes are correlated by a

$$\log Z = aE + b$$

type kinetic compensation law [13, 14].

This relation is excellently verified by the *E* and log *Z* values reported in the present paper, as shown by the high values found for Jaffé's correlation coefficient ($\rho > 0.99$), by means of the least square method. The kinetic compensation parameters *a* and *b* are presented in the same Table 4.

Garn [15] presumes the compensation parameter *a* to depend on a certain decomposition temperature (*T_c*). By taking $10^3/\tau$ for *T_c*, Garn's relation becomes

$$a' = \frac{\tau \log e}{R} \times 10^{-3}$$

As seen, the values of this *a'* parameter, also given in Table 4, are very close indeed to the experimentally found *a* parameter values.

Experimental. The [Co(en)₂(aniline)Br]Br₂ and [Co(en)₂(β -picoline)Cl]I₂ were obtained by means of a substitution reaction from trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl and [Co(en)₂Br₂]Br with the corresponding amines, followed by double exchange reactions with NaBr and NaI, respectively. The purities of the complex salts were controlled by determination of the cobalt and of the halide contents.

The thermal decomposition of the complexes has been investigated in the presence of air, by means of a thermobalance constructed on the basis of literature data [16]. Sample weights of *m₀* = 25, 50, 75 and 100 mg and constant heating rates of *q* = 5, 10 and 15 K/min has been used. A platinum crucible has served as sample holder. Kinetic parameter data have been derived by means of a FELIX-25 μ computer.

(Received July 5, 1980)

REFERENCES

1. J. Zsakó, M. Várhelyi, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal. **17**, 123 (1979).
2. J. Zsakó, Gh. Marcu, M. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., in press.
3. J. Zsakó, J. Zsakó jr., J. Thermal Anal., **19**, 333 (1980).
4. R. C. Turner, J. Hoffmann, D. Chen, Canad. J. Chem., **41**, 243 (1963).
5. D. Furnică, I. A. Schneider, Makromol. Chem., **108**, 182 (1967).
6. I. A. Schneider, C. Vasile, D. Furnică, A. Onu, Makromol. Chem., **117**, 41 (1968).
7. C. N. Cașcaval, C. Vasile, I. A. Schneider, Makromol. Chem., **131**, 55 (1970).
8. J. C. Hisatsune, E. C. Beahm, R. J. Kempf, J. Phys. Chem., **74**, 3444 (1970).
9. J. Zsakó, E. Kékedy, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **339** (1969); Rev. Roumaine Chim., **15**, 865 (1970); Thermal Analysis, Proc. of the 3rd ICTA, Davos, 1971, vol. 2. p. 487; Thermal Analysis, Proc. of the 4th ICTA, Budapest, 1974, vol. 1, p. 177.
10. J. Zsakó, J. Horák, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., in press.
11. J. Zsakó, J. Chim. Phys., **66**, 1041 (1969).
12. J. Zsakó, J. Thermal Anal., **15**, 369 (1979).
13. J. Zsakó, M. Lungu, J. Thermal Anal., **5**, 77 (1973) and references therein.
14. J. Zsakó, J. Thermal Anal., **9**, 101 (1976) and references therein.
15. P. D. Garn, J. Thermal Anal., **10**, 99 (1976).
16. L. Kékedy, P. Kröbl, Á. Szurkos, E. Kékedy, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **3**, 99 (1958).

ANALIZA CINETICĂ A DATELOR TERMOGRAVIMETRICE (XVII)

Dezaminarea termică a complexilor $[Co(en)_2(anilină)Br]Br_2$ și $[Co(en)_2(\beta\text{-picolină})Cl]I_2$

(R e z u m a t)

S-a studiat descompunerea termică a complexilor $[Co(en)_2(anilină)Br]Br_2$ și $[Co(en)_2(\beta\text{-picolină})Cl]I_2$ în condițiile analizei termogravimetrice. Parametrii cinetici n , E și Z au fost calculați cu ajutorul a 3 metode integrale computerizate ale autorului. Rezultatele arată superioritatea metodei 3 față de celelalte două. Se discută influența condițiilor de lucru (greutatea probei și viteza de încălzire) și a structurii chimice asupra parametrilor cinetici obținuți, precum și efectul cinetic de compensație.

NOI HETEROPOLIWOLFRAMAȚI CU ION CENTRAL, TORIU(IV)

MARIANA RUSU, AL. BOTAR și CORNELIA TROCAN

Bis-(boro-11-wolframo)toratul(IV) este un heteropolianion nesaturat din seria boro-11-wolframică ce se obține printr-o metodă diferită de cele aplicate în cazul celorlalți membri ai seriilor nesaturate cu ion central toriu(IV).

Utilizarea pe scară industrială a acestor compuși în scopul obținerii pulberilor metalurgice de wolfram, de puritate avansată, necesare industriei electronice și electrotehnice, a deschis noi perspective pentru acești compuși.

Partea experimentală. 1. *Sinteza*: 100 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,303 moli) se dizolvă în 500 ml apă și pH-ul se aduce la valoarea 6–6,5 cu acid acetic glacial. Se adaugă 10 g H_3BO_3 (0,162 moli) ceea ce constituie un exces mare de ioni BO_3^- față de cantitatea stoichiometrică necesară, care se dizolvă în cantitatea minimă de apă. Soluției de wolframat și borat i se adaugă în picături o soluție conținând 8,28 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,015 moli); amestecul se refluxează 30 minute la 80–90°C.

Soluția se răcește, se filtrează și i se adaugă 50 g KCl pulbere. Apoi se păstrează la frigider 24 ore. Produsul separat se recrystalizează dintr-o cantitate minimă de apă distilată, încălzită la 70°C.

Plecând de la sarea de potasiu a heteropolianionului bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV), prin reacții de dublu schimb cu soluții concentrate de NH_4Cl , Cs_2SO_4 și H_3CCOOLi s-au preparat sărurile de amoniu, cesiu și talii ale heteropolianionului respectiv.

Aceste săruri se prezintă sub forma unor cristale albe, bine formate, ușor solubile în apă.

2. *Analiza chimică* a sărurilor de potasiu, amoniu, cesiu și talii ale heteropolianionului bis-(boro-11-Wolframo) toratului (IV) s-a făcut după descompunerea lor prealabilă prin fierbere cu o soluție de NaOH 6M [1].

Wolframul a fost determinat gravimetric cu cinconină în mediu de acid clorhidric concentrat și calcinare la WO_3 [2]. Toriul s-a dozat sub formă de oxalat de toriu, prin precipitare cu acid oxalic în mediu acid, și calcinare la 1200°C pînă la ThO_2 [3]. Borul s-a determinat prin precipitare cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la borat de calciu și calcinare la B_2O_3 [4]. Potasiul și cesiul s-au determinat ca tetrafenil borati de potasiu, respectiv de cesiu [5]. Azotul s-a determinat prin metoda Kjeldahl [6]. Taliul s-a determinat prin precipitare cu KI la TI I [7].

Conținutul în apă a sărurilor sintetizate s-a determinat din derivatograme.

Rezultatele analizelor, care prezintă media mai multor determinări, sînt redată în tabelul 1.

3. *Studiul în soluție*. Bazicitatea s-a determinat pe sarea de potasiu a heteropolianionului bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV) prin titrări conductometrice și potențiometrice.

Măsurătorile conductometrice s-au efectuat cu un conductometru Radelkis tip OK-102 și s-a lucrat cu probe de cîte 25 ml de soluție conținînd sarea de potasiu a bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV) avînd $T_W = 0,003096$, care s-a titrat cu o soluție de CH_3COOLi avînd $T_{\text{TI}} = 0,042795$.

Titrarea potențiometrică s-a efectuat cu un pH-metru MV-11 cu electrodă de sticlă și s-a lucrat pe soluții ale sării de potasiu a bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV) din care s-au luat probe a cîte 25 ml avînd $T_W = 0,003096$ care s-au titrat cu o soluție de NaOH 0,1 N liberă de dioxid de carbon, avînd $T_{\text{NaOH}} = 0,003810$.

Rezultatele titrărilor conductometrice și potențiometrice sînt redată în figurile 1 și 2.

Spectrele electronice în UV. S-au înregistrat pe soluțiile apoase ale sărurilor de potasiu, amoniu, cesiu și talii ale bis-(boro-11-wolframo-toratului (IV) avînd concentrația de $5 \cdot 10^{-6}$ M în complex.

Rezultatele analizei chimice a heteropolivolfraților

Combinăția complexă	Greutatea moleculară	Element	
		M _r	
		calc.	găsit.
$K_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 38H_2O$	6778,324	8,07	8,02
$(NH_4)_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 53H_2O$	5798,358	4,35	4,30
$Cs_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 67H_2O$	7407,022	25,12	24,96
$Tl_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 50H_2O$	8407,558	34,03	33,89

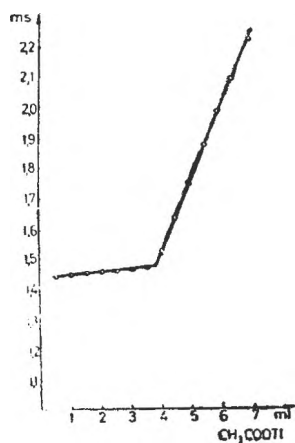


Fig. 1. Titrarea conductometrică a soluției apoase de $K_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 38H_2O$ cu CH_3COOTl .

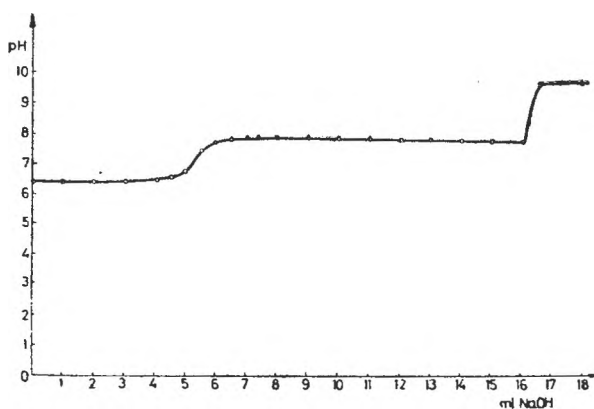


Fig. 2. Titrarea potențiomtrică a soluției apoase de $K_{14}[Th(BW_{11}O_{39})_2] \cdot 38H_2O$ cu $NaOH$ 0,1N.

Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru „Specord UV-VIS” cu înregistrare automată. Spectrele electronice sînt prezentate în figura 3.

4. *Studiul termic* s-a efectuat urmărindu-se acțiunea căldurii asupra heteropolisărurilor sintetizate în domeniul de temperatură cuprins între 20 și 900°C. Măsurătorile s-au efectuat pe probe de cîte 50 mg la un derivatograf Paulik-Erdely tip OD-102, fără menținere în condiții izoterme, imprimînd o viteză de încălzire de 4°/minut și o sensibilitate a balanței $d \approx 100$ mg.

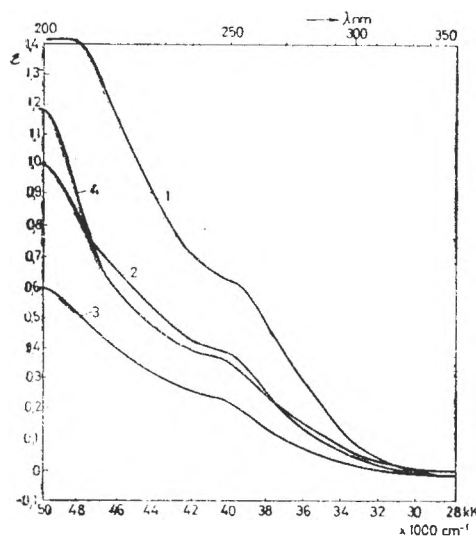
5. *Spectrele IR* s-au înregistrat pe pastile conținînd sărurile de potasiu, amoniu, cesiu și taliu ale bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV) în KBr. Înregistrările s-au făcut la un spectrofotometru UR-10-Zeiss Jena. Valorile atribuite frecvențelor sînt redată în tabelul 2.

6. *Studiul roentigenostructural* s-a efectuat pe sarea de potasiu a bis-(boro-11-wolframo) toratului (IV) aplicîndu-se metoda pulberilor în varianta difractometrică.

Tabel 1

 $M_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unde $M^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$

Th		B		W		H ₂ O	
calc.	găsit.	calc.	găsit.	calc.	găsit.	calc.	găsit.
3,42	3,39	0,31	0,29	59,67	60,04	10,09	9,86
4,00	3,85	0,37	0,35	69,75	69,41	16,46	16,21
3,13	3,00	0,29	0,27	54,60	54,32	16,29	16,30
2,75	2,53	0,25	0,24	48,10	48,20	10,17	10,64

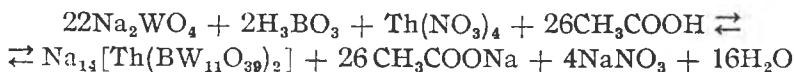

 Fig. 3 Spectrele UV înregistrate pe soluții apoase de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$ M.

1. $\text{K}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$
2. $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 53\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Cs}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 67\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{Tl}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$

Înregistrările s-au efectuat la un difractometru de radiații X „Philips PW-1050” echipat cu un contor proporțional cu xenon și un analizor de înălțime a impulsurilor, utilizându-se radiația CuK monocromatizată, cu filtru β -Ni. În timpul expunerii proba s-a rotit cu 60 radiații pe minut, imaginea de difracție înregistrându-se în mod clasic pe hirtie. S-a lucrat cu o viteză de avans a goniometrului de $1/2^\circ 2\theta/\text{minut}$, ceilalți parametri instrumentali având valori standard.

Valorile difractometrice experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

Rezultate și discuții. Ecuația ce stă la baza reacției chimice de obținere a sării de potasiu a bis-(boro-11-wolframo)toratului(IV) este următoarea :



Analiza chimică efectuată indică pentru heteropoli sărurile sintetizate compozițiile date în tabelul 1.

Tabel 2

Spectrele IR

Compusul	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Atrinuirea	
$\text{K}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$	760	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	875	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	960	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	1240	B-O (ν)	
	1640	H-O-H (δ)	
$(\text{NH}_4)_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 52\text{H}_2\text{O}$	760	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	850	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	930 _u	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	960	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	1240	B-O (ν)	
	1430	N-H (δ)	
$\text{Cs}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 67\text{H}_2\text{O}$	760	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	850	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	930 _u	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	960	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	1640	H-O-H (δ)	
$\text{Tl}_{14}[\text{Th}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	760	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	870	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	960	W-O-W (ν_{sim})	W = 0(ν)
	1240	B-O (ν)	
	1640	H-O-H (δ)	

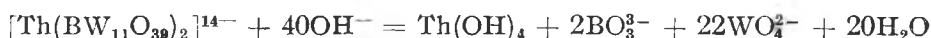
Tabel 3

Datele difractometrice

Nr. crt.	2 θ	$\theta = 1/d^2$	$\bar{N}_{\text{exp.}}$	$N_{\text{teor.}}$	I/I ₀ (100%)
1	8,34	0,008866	3,00	3	66,66
2	9,48	0,011825	3,81	4	26,00
3	11,77	0,023598	7,98	8	34,00
4	16,61	0,035039	11,85	12	14,16
5	18,53	0,047250	15,98	16	60,00
6	21,98	0,056245	19,03	19	14,00
7	22,60	0,059248	20,05	20	28,00
8	23,58	0,071002	24,02	24	16,66
9	25,00	0,078851	26,88	27	33,33
10	28,92	0,094662	32,03	32	100,00
11	30,15	0,105331	35,14	35	17,91
12	31,38	0,106582	36,06	36	4,16
13	31,90	0,118826	40,21	40	10,80
14	32,45	0,131325	44,16	44	16,00
15	33,55	0,140169	47,93	48	68,65
16	34,63	0,149061	50,92	51	69,00
17	35,70	0,153624	51,98	52	21,60
18	36,70	0,167060	56,23	56	20,00
19	37,66	0,175890	59,12	59	47,50
20	38,62	0,189310	63,96	64	45,80
21	39,57	0,197128	66,97	67	10,00
22	40,38	0,200980	68,01	68	28,00
23	41,39	0,212593	71,94	72	4,10
24	42,30	0,221124	74,83	75	7,50
25	43,17	0,227066	76,24	76	8,30
26	44,18	0,236880	80,16	80	2,40

Rezultatele experimentale obținute la titrarea conductometrică a sării de potasiu a bis-(boro-11-wolframo)toratului(IV) cu acetat de taliu sînt redată în figura 1. Punctul în care se intersectează cele două drepte corespunde raportului stoechiometric, numărul de echivalenți de taliu ce revin unui mol de complex fiind egal cu 14. Prin titrarea conductometrică s-a găsit bazicitatea totală egală cu 14, valoare care este în bună concordanță cu bazicitatea prezisă teoretic.

Titarea potențiometrică vine să confirme rezultatele obținute prin titrarea conductometrică, în ceea ce privește punctul de inflexiune ce corespunde substituiri complete a celor 14 ioni de potasiu ionizabili din heteropoli compus, totodată vine să completeze aceste rezultate în ceea ce privește al doilea punct de inflexiune corespunzător degradării în componente conform următoarei reacții chimice :

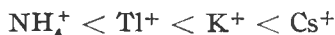


Partea plată și lungă de pe curba titrării potențiometrice indică faptul că heteropoli compusul studiat se degradează în timp sub acțiunea bazelor tari și că acest proces are loc între $\text{pH} = 7,5-8$.

Spectrele electronice în UV efectuate pe sărurile de potasiu, amoniu, cesiu și taliu ale bis-(boro-11-wolframo)toratului(IV) (fig. 3) sînt asemănătoare și prezintă trei benzi caracteristice cuprinse în domeniul $39\,000\text{ cm}^{-1}$ și $41\,000\text{ cm}^{-1}$, benzi ce pot fi atribuite tranziției electronilor legăturii tricentrice $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ din edificiul poliwolframic. Aceste benzi de absorbție mai slabe se găsesc în coada unor benzi de absorbție mai intense, care se conturează și pe spectrele înregistrate, la frecvențe mai mari decît $50\,000\text{ cm}^{-1}$. Aceste benzi din urmă pot fi atribuite tranzițiilor $p_\pi-d_\pi$ din legătura $\text{W}=\text{O}$. Conform datelor din literatură [8, 9] aceste benzi de absorbție sînt specifice heteropoliwolframajilor din clasa boro-11-wolframică care adoptă structura Keggin modificată.

Studiile termice efectuate asupra sărurilor de potasiu, amoniu, cesiu și taliu ale bis-(boro-11-wolframo)toratului(IV) indică un început de deshidratare la 50°C , procesele termice înregistrate pe curba temperaturii diferențiale fiind reprezentate prin trei efecte endotermice și un efect exoterm. Primele trei efecte endotermice marchează trei etape de deshidratare ce decurg cu viteze diferite, iar efectul exoterm cuprins între 550°C și 600°C este rezultatul a două fenomene concomitente : desăvîrșirea deshidratării (reacție endotermică) și descompunerea edificiului poliwolframic cu trecerea la o nouă rețea cristalină (reacție exotermă). Efectul exoterm fiind rezultanta acestor fenomene, demonstrează că la formarea unei structuri noi se degajă o cantitate de căldură mult mai mare decît este necesară în procesul de deshidratare. De asemenea s-a constatat absența unui domeniu de stabilitate pentru compusul anhidru în cazul fiecăruia din cei patru compuși.

Studiind termic seria sărurilor heteropoli-anionului bis-(boro-11-wolframo)toratului(IV), apare următoarea ordine :



În cazul sării de amoniu procesul de desamonizare are loc paralel cu deshidratarea în intervalul de temperatură cuprins între 200°C și 450°C , cînd se înregistrează cea mai mare viteză pe curba pierderii în greutate.

Descompunerea termică a heteropolicompușilor studiați se petrece paralel cu deshidratarea, iar distrugerea complexului este marcată în fiecare caz printr-un efect exoterm.

Spectrele de absorbție în IR înregistrate în domeniul spectral cuprins între 1700 cm^{-1} și 700 cm^{-1} prezintă trei benzi de absorbție datorate vibrațiilor de valență ale legăturilor $\text{W}=\text{O}$ și $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (cuprinse în domeniul $1000-700\text{ cm}^{-1}$) specifice heteropoliwolframaților [10], o bandă de absorbție specifică vibrațiilor de alungire ale legăturii $\text{B}-\text{O}$ la 1240 cm^{-1} [11] și benzile de la 1430 , respectiv 1640 cm^{-1} , caracteristice vibrațiilor de deformare ale amoniacului și apei.

Banda de la 1240 cm^{-1} specifică vibrației de alungire a legăturii $\text{B}-\text{O}$ este foarte bine rezolvată, ceea ce demonstrează că oxigenul interior din legăturile $\text{B}-\text{O}$ nu participă la legarea toriului în heteropolianion.

Valorile difractometrice experimentale (tabelul 3) s-au prelucrat în varianta clasică a indexării manuale prin metoda analitică [12]. Odată obținut unghiul lui Bragg (θ) și calculată valoarea $\sin^2 \theta$ se verifică dacă compusul face parte din sistemul cubic de simetrie prin compararea lui N_{exp} cu N_{teor} . În cazul sistemului cubic indexarea constă în exprimarea proporționalității valorilor $\sin^2 \theta$ din relația :

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2 + l^2)$$

cu șirul numerelor întregi pe care-l poate lua suma pătratelor indicilor lui Müller ($h^2 + k^2 + l^2$) pentru fiecare reflexie în parte.

Deoarece valorile lui N se găsesc în raportul numerelor întregi ca : 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : 24 : 27 : 32 etc., se atribuie compusului sistemul cubic de cristalizare modifiacția cub cu fețe centrate. Pe baza rezultatelor experimentale, în continuare s-a calculat latura celei elementare cubice și s-a găsit valoarea medie de $18,40\text{ \AA}$.

(Intrat în redacție la 17 septembrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. V. E. Simmons, Ph. D. *Dissertation*, Boston University, 1963.
2. A. I. Vogel, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Ed. a 2-a, London, 1951, p. 418.
3. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*, Part. II, vol. 5, Ed. John Wiley Sons, New York-London-Sidney, 1961, p. 154.
4. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*, Part. II, vol. 12, Ed. John Wiley Sons, New York-London-Sidney, 1965, p. 206.
5. G. H. Glass, *Chemist Analyst*, **2**, 50 (1953).
6. F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*, Ed. 11, Franz Deutche, Wien, 1941, vol. 2, p. 483.
7. W. Lepper, *Z. analyt. Chem.*, **79**, 32 (1930)
8. G. M. Varga Jr., E. Papaconstantinou, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**, 662 (1970).
9. Hynsoo So, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **11**, 1441 (1972).
10. O. Glemser, W. Holznagel, W. Hopfe, E. Schwarzmann, *Naturforsch.*, **20b**, 7258 (1965).
11. G. Lange, H. Hahn, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1498 (1969).
12. R. K. W. D'Eye, E. Wait, *X Ray Photographe Publications*, London, Butterworths Scientific Publication, 1960, p. 117.

NEW HETEROPOLYTUNGSTATES WITH THORIUM (IV) AS CENTRAL ION

(S u m m a r y)

In the present paper the K^+ , NH_4^+ , Cs^+ and Tl^+ salts of the bis-(boro-11-tungsto) thorate (IV) have been described. The chemical composition, basicity, UV and IR absorption spectra, crystal structure and thermal analysis of these heteropolytungstates were determined.

The experimental results are a good evidence for a bis-(boro-11-tungstate) formulation of these compounds.

ON THE α -DIOXIMINE COMPLEXES OF TRANSITION METALS(LVIII)*
Spectrophotometric study of some tris-dione dioximine-nickel(IV) type complexes

JÓZSEF HORÁK, JÁNOS ZSAKÓ and CSABA VÁRHELYI

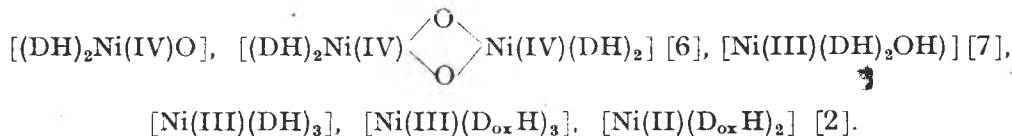
Introduction. In the presence of an oxidizing agent (e.g. free halogens, H_2O_2 , $K_2S_2O_8$) and in alkaline media, the α -dioximes form red solutions with nickel salts. The stability of the nickel complexes obtained is markedly influenced by the experimental conditions [1–12].

The derivative of the dimethylglyoxime ("DH₂") is the most investigated chelate of this class and it has an analytical application, too (spectrophotometric determination of trace amounts of Ni) [1–12]. From the other α -dioximes, α -benzylidioxime, furyldioxime and nyoxime have been studied from this point of view [11–13].

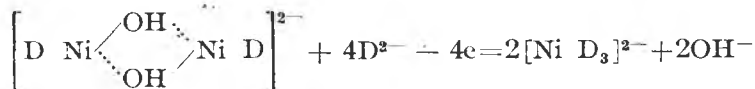
The oxidation state of the Ni in these complexes has been very much discussed, in part due to the experimental difficulties, viz. the presence of 5 components (Ni^{2+} , dioxime, oxidizing agent, HO^- and solvent).

Feigl [1] presumes the red coloured complex obtained by oxidation with iodine to be $[Ni(DH)_2(OH)I]$ with Ni(IV). Babko [2] presumes the formation of complexes containing some oxidation products of dimethylglyoxime ($D_{ox}H_2$).

For the Ni chelate obtained in these conditions the following formulae have been proposed:



As shown by Okác and Simek [14–16] the dimethylglyoxime must be present in strong basic solutions as a double deprotonated anion D^{2-} : This is why they presume the red coloured oxidized complex to be formed according to the following equation:



Ni^{4+} being a d^6 system, its complexes must be diamagnetic. The magnetic susceptibility measurements, performed on $K_2[Ni D_3]$, gave indeed a zero paramagnetic susceptibility. Thus the oxidation state IV has been established experimentally.

* Part LVII. C. Macarovici, J. Horák, Cs. Várhelyi, and A. Benkő, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 25 (2) 71 (1980).

The anionic complex $[\text{Ni D}_3]^{2-}$ was extracted also in organic solvents with the aid of N-base cations [12].

Other Ni(IV) chelates with amino-oximes have been isolated and characterized on the base of their magnetic properties by Mohanty et al. [17, 18].

It is worth mentioning that Ni(III) chelates with dimethylglyoxime and dipropylglyoxime have been also isolated from ethereal suspension and from acetone solution by oxidation of the corresponding Ni(II)-chelate in the presence of free halogens and pyridine bases, obtaining e.g. $[\text{Ni}(\text{DH})_2(\text{Py})_2]\text{X} \cdot \text{HX}$. The oxidation state III of the Ni in these complexes has been proved by ESR and magnetic susceptibility measurements [19–21]. The Ni(III) chelates decompose in the presence of water.

In the present paper six $[\text{Ni}(\text{Diox})_3]^{2-}$ type Ni(IV) complexes have been studied, containing dimethylglyoxime (DH_2), methylisopropylglyoxime (Propox. H_2), 1,2-cyclohexane dione dioxime (Nyoxime: Nyox. H_2), 1,2-cycloheptanedione dioxime (Heptox. H_2), 1,2-cyclooctanedione dioxime (Octox. H_2) and 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime (Triox. H_3).

In alkaline solutions all these oximes give with nickel salts, in the presence of an oxidizing agent, e.g. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, brown-red coloured solutions.

Experimental. *Synthesis of the dioximes.* 1,2-Cyclooctanedione dioxime was obtained by oxidation of cyclooctane with selenium dioxide in boiling absolute ethanol, followed by the oxidation of the distilled 1,2-cyclooctanedione (b.p.₁₂: 95–105°C) with an excess of hydroxylamine hydrochloride and potassium hydroxide (molar ratio: 1:1) in aqueous solution (m.p. 230°C, decomp., after recryst. from hot water [22–24]).

1,2-Cycloheptanedione dioxime was obtained on an analogous way. (m.p. 224°C, decomp.)

1, 2, 3-Cyclohexanetrione trioxime was obtained by the izonitroization of cyclohexanone with ethyl nitrite in the presence of HCl, followed by the oximation of the 1, 2, 3-cyclohexane trione dioxime (1,3) by product with an excess of hydroxylamine. m.p. 224°C, decomp., recryst. from alcohol. [25]

Absorption spectra of the $[\text{Ni}(\text{Ox})_3]^{2-}$ type complexes

In alkaline solutions all these oximes give with nickel salts, in the presence of an oxidizing agent, e.g. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, brown-red coloured solutions. The absorption spectra of the complexes obtained have been recorded in the UV and visible region, by means of a Specord recording spectrophotometer. The logarithm of the molar absorption ϵ is given in fig. 1. for the Heptox. H_2 , Octox. H_2 and Triox. H_3 derivatives.

All six complexes have a strong absorption band in the visible region, viz. at 481 nm (Heptox. H_2), at 486 nm (Octox. H_2 , DH_2 , Propox. H_2 , Nyox. H_2) and at 575 nm (Triox. H_3), respectively. It is worth mentioning, that 1, 2, 3-cyclohexane trione dioxime (1,3) gave no complex with nickel salts in similar conditions (in the presence of 1 M NaOH and 0.1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Absorption-molar ratio curves have been recorded at the wavelength of the visible absorption band.

In this purpose three parallel series of 13–24 solutions have been prepared, containing the same amount of Ni (6×10^{-5} M), NaOH (1 M) and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1 M) and an increasing amount of oxime. Absorbance of the solution has been measured by means of a VSU-2 spectrophotometer in 1 cm path cells against the same solutions without Ni. Samples have been kept in an ultrathermostat at 20°C.

Results and discussion. The intensive colour reaction of Ni salts in strongly alkaline and oxidizing medium with the above mentioned oximes shows clearly the complex formation. As seen from fig. 1. the absorption spectra in the visible region are almost the same in the case of the five dione dioximes studied. Only a slight shift of the absorption band can be observed and even the

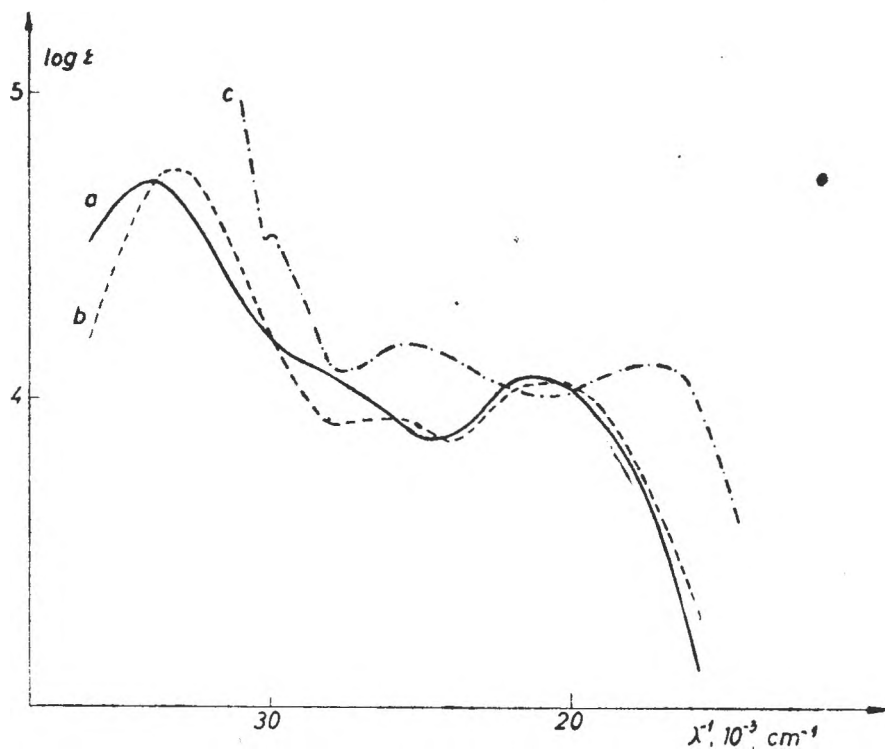


Fig. 1. Absorption spectra of Ni(IV) complexes containing Heptox.H₂ (a), Octox.H₂ (b) and Triox.H₂ (c)

molar absorptivity values are rather close to each other. Only the 1, 2, 3 - cyclohexane trione trioxime presents some different features, viz. the absorption band is shifted towards the larger wavelengths and the maximum molar absorptivity in the visible region is higher.

In order to establish the composition of the complexes formed, an attempt has been made to apply Job's method [26], but it gave no reliable results. The solutions are stable only in the presence of an excess of ligand and the formation of a precipitate (or of a turbulance) at lower ligand to metal ratios makes it impossible to determine the ligand to metal ratio corresponding to the maximum absorption.

The complex formation has been studied by using the method of the molar ratios. By preparing samples with the same metal concentration and by varying the ligand to metal ratio (R), the curves given in fig. 2. have been obtained.

Our attempt to derive from these spectrophotometric data the composition and the stability constants of the complexes formed has failed. By using Yatsimirsky's method [27] no extrapolation of the corresponding curves was possible. By presuming the formation of $[\text{Ni}(\text{Ox})_3]^{2-}$ type complexes and by using the same procedure as proposed earlier for AB₂ type complexes [28], no conclusion could be drawn, except one, that $\log \beta_3 > 10$ for all the complexes studied.

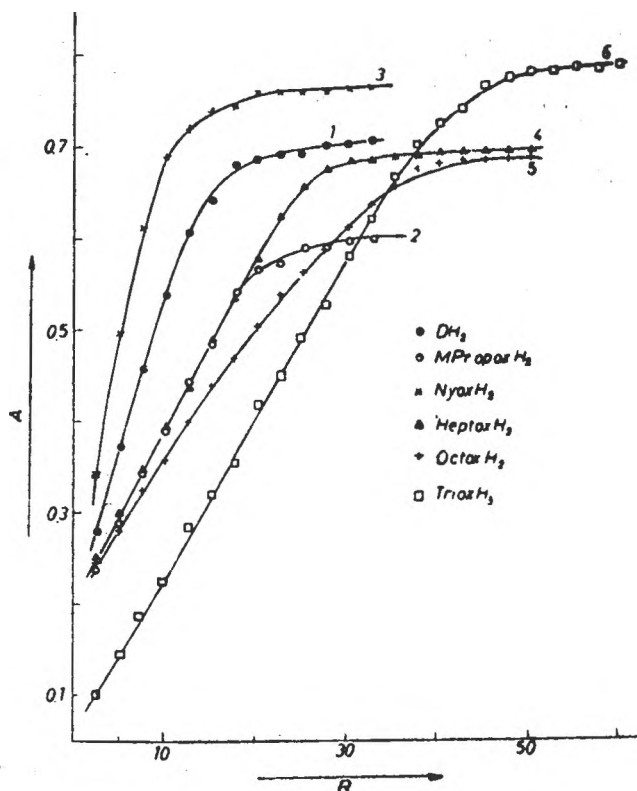
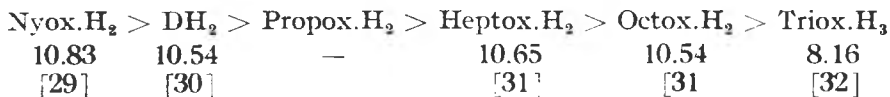


Fig. 2. Absorption - molar ratio curves in Ni(IV) - dioxime systems. $C_{Ni} = 6 \times 10^{-5}$ M, 1 cm cell, $t = 20^\circ\text{C}$.
1-5: $\lambda = 480$ nm; 6: $\lambda = 570$ nm

The A-R curves given in Fig. 2. show a nearly linear portion at lower R values, which is not easy to understand if one presumes the successive formation of AB, AB₂ and AB₃ type complexes and indicates a special behaviour of these compounds. At high R values the absorption becomes almost constant, which means that the complex formation is practically entirely achieved. Since all these curves have been recorded at the same analytical concentration of Ni, on the basis of the R value at which begins the almost horizontal portion of the A-R curve, an order of decreasing stability of the complexes can be established as function of the ligand. Fig. 2. suggests the following order



Under each oxime is given the pK_a value of the ionization of the first proton at 20°C and ionic strength $\mu=0.1$ ($\mu=1$ for Triox.H₃). As seen the order of decreasing stability of the Ni(IV) complexes seems to correspond to the decreasing

nucleophilic character of the dioxime anion, i.e. to the increasing acid strength of the oxime. A single exception is observed with DH_2 , but we must take into account, that the pK_a values have been determined by different authors and by means of different methods.

(Received September 27, 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. F. Feigl, Ber. dtsch. chem. Ges., **57**, 758 (1924).
2. A. K. Babko, Zhur. analit. Khim., **3**, 284 (1948).
3. K. B. Yatsimirski, Z. J. Grafova, Zhur. obshchei Khim., **23**, 935 (1953).
4. M. Horemann, Analit. chim. Acta, **3**, 635 (1949).
5. J. Selbin, J. H. Junkin, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1057 (1960).
6. W. Hieber, R. Bruck, Z. anorg. allg. Chem., **269**, 13 (1952).
7. K. Jensen, B. Nygaard, Acta Chem. Chem. Scand., **3**, 479 (1949).
8. A. S. Nadezhina, P. N. Kovalenko, Zhur. obschei Khim., **24**, 1734 (1954).
9. A. S. Andreev, O. P. Azrlelian, E. S. Pospelova, Zhur. analit. Khim., **6**, 374 (1951).
10. M. K. Boreiko, E. J. Kazantsev, I. I. Kalinichenko, Zhur. neorgan. Khim., **12**, 269 (1967).
11. M. K. Boreiko, I. I. Kalinichenko, Zhur. analit. Khim., **20**, 31 (1965); **23**, 1359, 1663 (1968); **27**, 2204 (1972).
12. Yu. A. Zolotov, G. E. Vlasova, Zhur. analit. Khim., **28**, 1540 (1973).
13. R. Ferguson, C. V. Banks, Anal. Chem., **23**, 1486 (1951).
14. A. Okác, M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 977 (1960); **24**, 2699, 2709 (1959).
15. A. Okác, M. Polster, Chem. Listy, **43**, 4 (1949).
16. M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 220, 337, 461 (1962).
17. J. G. Mohanty, A. Chakravarty, Indian J. Chem., **12**, 883 (1974).
18. J. G. Mohanty, A. Chakravarty, J. Inorg. Chem., **15**, 2912 (1976).
19. D. G. Batyr, L. Ya, Kistruga, Zhur. neorgan. Khim., **20**, 126 (1975).
20. I. N. Marov, E. K. Ivanova, A. T. Pamfilov, N. P. Luneva, Zhur. neorgan. Khim., **20**, 123 (1975).
21. I. N. Marov, A. T. Pamfilov, E. K. Ivanova, A. N. Ermakov, Zhur. Koord. Khim., **1**, 165 (1975).
22. E. Müller, M. Bauer, Liebigs Ann. Chem., **654**, 105 (1962).
23. A. Harr, A. C. Voter, C. V. Banks, J. Org. Chem., **14**, 8362 (1949).
24. A. Benkő, P. Teszler, Chem. Ber., **100**, 2184 (1967).
25. A. Treibs, A. Kuhn, Chem. Ber., **90**, 1691 (1957).
26. P. Job, Ann. Chim., **9**, 113 (1928).
27. K. B. Yatsimirski, Zhur. neorgan. Khim., **1**, 2306 (1956).
28. J. Zsakó, Rev. Roumaine Chim., **25**, 1499 (1980).
29. A. N. Alybina, E. K. Ivanova, V. M. Peshkova, Vestnik Mosk. Gos. Univ. Khim., **1969**, (1), 93.
30. V. M. Savostina, E. K. Astakhova, V. M. Peshkova, Vestnik Mosk. Gos. Univ. Khim., **1963**, (2), 43.
31. J. Zsakó, J. Horák, Z. Finta, Cs. Várhelyi, I. Mittrache, Mikrochim. Acta, **1979**, 405.
32. J. Zsakó, A. Benkő, J. Horák, Cs. Várhelyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **103**, 51 (1980).

DESPRE COMPLECȘII ALFA-DIOXIMICI AI METALELOR TRANZIȚIONALE (LVIII)

Studiu spectrofotometric asupra unor complecși de tipul tris-diondioximați de nichel (IV)

(R e z u m a t)

S-a studiat formarea complecșilor de Ni(IV) cu α -diondioxime în soluții apoase puternic alcaline (NaOH 1 mol) în prezență de oxidant ($K_2S_2O_8$ 0.1 mol). Se dau spectrele de absorpție în UV și vizibil ale complecșilor de tipul $[Ni(Ox)_3]^{2-}$. Pe baza variației extincției în funcție de raportul ligand : metal s-a găsit că stabilitatea complecșilor descreește în ordinea 1,2-ciclohexandiondioximă > dimetilgloximă > metil-izopropil-gloximă > 1,2-cicloheptandiondioximă > 1,2-ciclooctandiondioximă > 1, 2, 3-ciclohexantriontrioximă. Această ordine coincide în prima aproximație cu ordinea creșterii primei constante de aciditate.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL UNOR PARAMETRI ELECTRICI AI ELECTROZILOR DIN PILE DE COMBUSTIE

L. ONICIU, I. MITRACHE, I. MARIAN

Parametrii electrice ai electrozilor ocupă un loc aparte în caracterizarea performanțelor pilelor de combustie.

Datorită structurii electrodului o abordare teoretică, presupune asimilarea acestuia cu un circuit electric echivalent (fig. 1) [1-3].

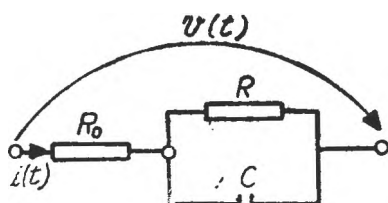


Fig. 1. Circuitul electric echivalent pentru un electrod :

- R_0 rezistența electrică a electrodului ;
- R rezistența de polarizare ;
- C capacitatea stratului dublu electric.

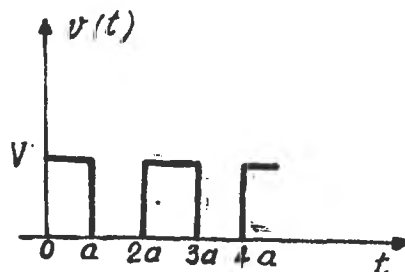


Fig. 2. Trenul de impulsuri dreptunghiulare

Se presupune că polarizarea se efectuează cu impulsuri dreptunghiulare, periodice, de tensiune (cu factorul de umplere 0,5), durată a , perioada $T = 2a$, amplitudinea V (fig. 2).

Trenul de impulsuri este dat de relația :

$$v(t) = \sum_{k=0}^{\infty} v_k(t) \quad (1)$$

în timp ce expresia analitică pentru dependența de timp a impulsului „ $k + 1$ ” este :

$$v_k(t) = V[u(t - 2ka) - u(t - (2k + 1)a)] \quad (2)$$

$u(t)$ fiind funcția treaptă unitate.

Transformata Laplace a impulsului de tensiune $v_k(t)$ este :

$$V_k(p) = \mathcal{L}\{v_k(t)\} = \frac{V}{p} [e^{-2k ap} - e^{-(2k+1)ap}] \quad (3)$$

Curentul corespunzător trenului de impulsuri este dat de expresia :

$$i(t) = \sum_{k=0}^{\infty} i_k(t) \quad (4)$$

unde :

$$i_k(t) = \mathfrak{L}^{-1} \{I_k(p)\} \quad (5)$$

Impedanța operațională a circuitului intervine în relația :

$$V_k(p) = Z(p) \cdot I_k(p) \quad (6)$$

și este dată de expresia :

$$Z(p) = R_0 + \frac{R}{1 + pRC} \quad (7)$$

Din relațiile (6), (7) și (3), rezultă :

$$I_k(p) = \frac{1 + pRC}{(R_0 + R) + pR_0RC} \cdot \frac{V}{p} \cdot [e^{-2ksp} - e^{-(2k+1)ap}] \quad (8)$$

Aplicînd expresiei (8) transformata Laplace inversă în conformitate cu (5) obținem :

$$i_k(t) = \frac{V}{R_0 + R} \left[1 + \frac{R}{R_0} \cdot e^{-\frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) (t - 2ka)} \right] \cdot u(t - 2ka) - \frac{V}{R_0 + R} \left\{ 1 + \frac{R}{R_0} \cdot e^{-\frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) [t - (2k+1)a]} \right\} u(t - (2k+1)a) \quad (9)$$

Curentul corespunzător trenului de impulsuri se poate scrie atunci, conform relațiilor (1), (2), (4) și (9) :

$$i(t) = \frac{v(t)}{R_0 + R} + \frac{V}{R_0 + R} \cdot \frac{R}{R_0} \cdot e^{-\frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \cdot t} \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} e^{2ka} \cdot \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \cdot u(t - 2ka) - \sum_{k=0}^{\infty} e^{(2k+1)a} \cdot \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \cdot u(t - (2k+1)a) \right] \quad (10)$$

Pentru :

$$2na < t \leq (2n+1)a, \quad (11)$$

unde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, se observă (fig. 2) că

$$v(t) = V. \quad (12)$$

Dacă se scrie (11) sub forma :

$$t = 2na + \alpha a = nT + \alpha a \quad (13)$$

în care $\alpha \in (0, 1]$ iar T este, cum am precizat, perioada impulsurilor dreptunghiulare de tensiune, atunci (10) devine :

$$i(n, \alpha) = \frac{V}{R_0 + R} \cdot \left\{ 1 + \frac{e^{(1-\alpha) \cdot a \cdot \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right)}}{e^{a \cdot \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right)} + 1} \cdot \left[1 + e^{-\frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) (2n+1)a} \right] \right\} \quad (14)$$

Cînd $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} i(n, \alpha) = i(\infty, \alpha) = \frac{V}{R_0 + R} \cdot \left[1 + \frac{e^{(1-\alpha)a \cdot \frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R}\right)}}{e^{a \cdot \frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R}\right)} + 1} \right] \quad (15)$$

Pentru momentul terminării impulsului de tensiune ($\alpha = 1$)

$$i(\infty, 1) = \frac{V}{R_0 + R} \cdot \left[1 + \frac{1}{e^{a \cdot \frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R}\right)} + 1} \right] \quad (16)$$

Durata impulsurilor fiind aleasă arbitrar, se pot considera 3 situații, comparativ cu mărimea $\left[\frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \right]^{-1}$

$$1) \quad a \gg \left[\frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \right]^{-1}, \quad \text{atunci } i(\infty, 1) \cong \frac{V}{R_0 + R} \quad (17)$$

$$2) \quad a \ll \left[\frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \right]^{-1}, \quad \text{atunci } i(\infty, 1) \cong \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{R_0 + R} \quad (18)$$

$$3) \quad a = \left[\frac{1}{C} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \right]^{-1} \cdot \ln 2, \quad \text{atunci } i(\infty, 1) \cong \frac{4}{3} \cdot \frac{V}{R_0 + R} \quad (19)$$

Deoarece nu se cunosc valorile parametrilor R_0 , R și C ai electrodului, este greu de precizat cînd este îndeplinită una din condițiile (17)–(19) sau oricare alta. Din acest motiv pentru calculul valorilor R_0 , R și C se recurge la polarizarea printr-un impuls treaptă de tensiune (fig. 3), pentru care răspunsul în curent al electrodului este dat de oscilograma din fig. 4.

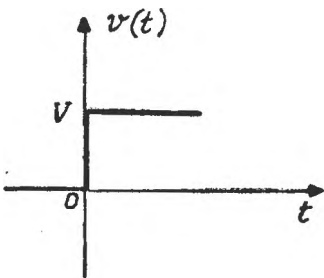


Fig. 3. Semnalul treaptă de tensiune.

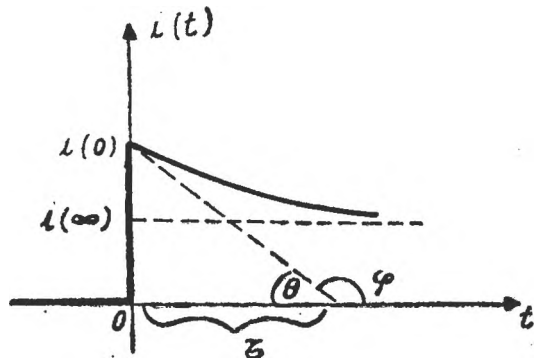


Fig. 4. Oscilograma răspunsului în curent al electrodului la aplicarea unui semnal treaptă de tensiune.

Tensiunea este dată de relația (fig. 3) :

$$v(t) = V \cdot u(t) \quad (20)$$

transformata ei Laplace va fi :

$$V(p) = \frac{V}{p} \quad (21)$$

iar :

$$I(p) = \frac{V(p)}{Z(p)} \quad (22)$$

Înlocuind (21) și (7) în (22) obținem :

$$I(p) = \frac{V}{p} \cdot \frac{1 + p \cdot RC}{(R_0 + R) + pR_0RC} \quad (23)$$

De aici prin transformata Laplace inversă se ajunge la :

$$i(t) = \frac{V}{R_0 + R} \cdot \left[1 + \frac{R}{R_0} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \right) \cdot t} \right]; t \geq 0 \quad (24)$$

$$\text{La } t = 0, i(0) = \frac{V}{R_0} \text{ deci } R_0 = \frac{V}{i(0)} \quad (25)$$

unde $i(0)$ se poate determina din oscilogramă (fig. 4)

$$\text{Pentru } t = \infty; i(\infty) = \frac{V}{R_0 + R} \text{ de unde } R = \frac{V}{i(\infty)} - R_0 \quad (26)$$

unde $i(\infty)$ se poate determina din oscilogramă (fig. 4)

Din fig. 4 se observă că :

$$\text{tg } \theta = \frac{i(0)}{\tau} \quad (27)$$

deci :

$$- \text{tg } \theta = \text{tg } \varphi = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{di(t)}{dt} = - \frac{V}{CR_0^2} \quad (28)$$

Din (25), (27) și (28) rezultă :

$$C = \frac{\tau}{R_0} \quad (29)$$

unde τ se poate determina din oscilogramă (fig. 4)

Așadar, în urma interpretării oscilogramii, se obțin valorile $i(0)$, $i(\infty)$ și τ . Pe de altă parte, polarizarea se efectuează cu un semnal treaptă de tensiune cunoscut (V).

Ținând cont de relațiile (25), (26) și (29), deduse prin calcul, determinarea celor trei parametri R , R_0 și C este imediată.

Determinări ale parametrilor R , R_0 și C în regim galvanostatic au fost deja efectuate [4], iar în viitor ne propunem o verificare a relațiilor (25), (26) și (29) pe sisteme de electrozi semiconductori fotoasistați din pile fotoelectrochimice.

(Intrat în redacție la 24 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. Mc. Mullen, J. J., Hackerman, N., J. Electrochem. Soc., **106**, 341 (1959).
2. Tvarusko, A., J. Electrochem. Soc., **109**, 881 (1962).
3. Lucesolli, D., Degobert, P., Kochniak, E., J. Electrochem. Soc., **117**, 975 (1970).
4. Oniciu, L., Mitrache, I., Babeș-Dornea, E., Revista de chimie, **29** (6), 539 (1978).

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF ELECTRICAL PARAMETERS OF THE FUEL CELLS ELECTRODES

(Summary)

•The achievement of the determination of the electrical parameters of the fuel cells electrodes by the technique of a single step voltage puls is discussed.

CARACTERIZAREA CÎTORVA COMPOZIȚII DE PARFUMARE PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE

Notă de laborator

S. GOCAN, ANCA IOANETE și L. KÁDÁR

Succesul unui parfum pe piață este asigurat de mirosul acestuia precum și de forma de prezentare. Forma de prezentare intră în sfera esteticii industriale, iar mirosul în sfera de preocupare a chimiștilor. Mirosul produselor cosmetice este asigurat de așa numitele compoziții de parfumare. Industria de parfumerie lucrează cu sute de substanțe sintetice plăcut mirositoare și cu sute de uleiuri eterice naturale. Parfumul este un amestec extrem de complex de uleiuri eterice naturale cu produse chimice sintetice parfumate. Parfumurile alcoolice conțin în proporție ridicată uleiuri eterice naturale, pe cînd cele pentru produse cosmetice și chimico-casnice conțin numai 25–30% uleiuri naturale.

Printre metodele de analiză în domeniul compoziției de parfumare o utilizezare extensivă a primit în ultimii ani cromatografia de gaze [1–7]. În ceea ce privește controlul de calitate al uleiurilor eterice problemele devin din ce în ce mai dificile, atît din cauza complexității compoziției lor, cît mai ales a tendințelor de falsificare înregistrate în ultimul timp. Cromatograma poate fi considerată ca „amprenta” unei compoziții de parfumare.

Partea experimentală. În vedere găsirii unui criteriu obiectiv de caracterizare a compozițiilor de parfumare cu ajutorul cromatografiei de gaze, au fost luate în studiu 12 mostre etalon de compoziții de parfumare. S-a căutat stabilirea unui astfel de criteriu prin prelucrarea cromatogramelor, în sensul stabilirii compozițiilor procentuale cu care participă diferitele fracțiuni.

Avînd în vedere complexitatea și diversitatea compozițiilor ce alcătuiesc un parfum, au fost încercate mai multe faze staționare. Condițiile de lucru sînt următoarele:

Coloana I: $L = 1$ m, $d_i = 4$ mm, umplută cu 13% dinonilftalat (DNF), deșus pe Chromosorb W silanizat (0,136–0,173 mm).

Coloana II: $L = 1$ m, $d_i = 4$ mm, umplutură cu 15% polietilenglicol 6000 (PEG 6000) deșus pe Chromosorb W silanizat (0,136–0,173 mm).

Detectorul aparatului a fost catarometru (150 mA). Gaz purtător hidrogen (54 și 40 ml/minut). Temperatura coloanei 120°. Volumul probei injectate 3 μ l.

Coloana III: $L = 2,5$ m, $d_i = 3$ mm, umplută cu 20% dietilen-glicolsucciant (DEGS) deșus pe Gas-Chrom Q (0,136–0,173 mm).

Detectorul aparatului (Fractovap Mod-200, Carlo Erba) a fost cu flăcără de ionizare.

Gaz purtător N_2 , 30 ml/minut; presiunea: H_2 de 1 atm.; aer de 0,6 atm. Temperatura injector-detector 225°. Volumul probei injectate 1 μ l.

Temperatura programată. Programul 1: în intervalul 80°–150°, 3 minute la 80°, creșterea de temperatură 20°/min.

Programul 2: în intervalul 150°–200°. 6 minute la 150°, creșterea de temperatură de 10°/minut.

Coloanele I și II au fost operate izoterm în cromatograful cu catarometru; coloana III a fost operată după cele două programe de temperatură în cromatograful cu detectorul cu flăcără de ionizare.

Rezultate și discuții. Au fost luate în studiu 12 compoziții de parfumare. Cromatogramele obținute pe coloana I au prezentat un număr scăzut de picuri (circa 10) avînd în vedere complexitatea compoziției parfumurilor. Fiecare pic

reprezentînd probabil cîte o fracțiune bogată în componenți asemănători. Cu toate acestea aspectul cromatogramelor diferă semnificativ una de alta, dacă nu prin dipunerea tuturor picurilor, cel puțin prin ariile lor.

Rezuțatele obținute pe coloana II, contrar așteptărilor, nu au fost cu nimic mai bune față de cele obținute pe coloana I, în unele cazuri fiind chiar mai slabe.

Cromatogramele obținute cu coloana III izoterm la 120° prezintă un număr mai mare de picături decît în cazul coloanelor I și II. Operarea coloanei III după programul de temperatură 1 nu a dat rezultate prea bune, rezoluția fiind mai slabă. În schimb, programul de temperatură 2 a condus la rezultatele cele mai bune, obținîndu-se în jur de 20 picuri pentru fiecare compoziție de parfumare cu o rezoluție destul de bună pentru scopul propus. În figura 1 este redată cromatograma parfumului cu numărul de ordine 3 din tabelul 1.

Cromatogramele pentru toate cele 12 compoziții de parfumare au fost prelucrate calculîndu-se timpii de reținere și ariile celor mai importante picuri. S-a calculat apoi compoziția procentuală a fracțiilor:

$$\text{Fracția } t_R \% = \frac{\text{aria picului}}{\text{suma ariilor picurilor}} \cdot 100$$

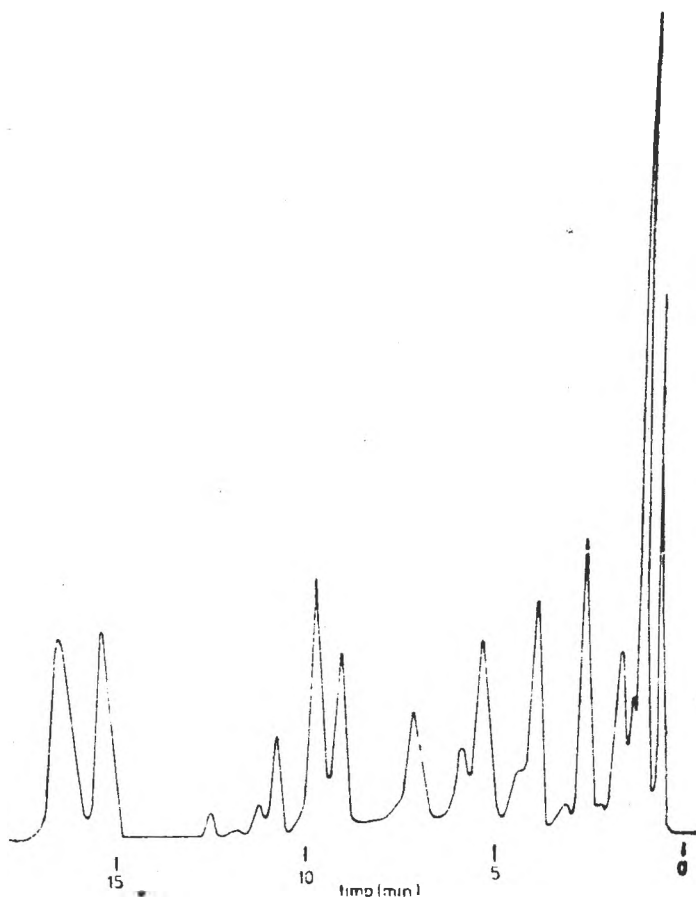


Fig. 1. Cromatograma parfumului 3 din tabelul 1. Condiții experimentale: Coloana III, detector cu flacără de ionizare, programul de temperatură 2.

Valorile obținute sînt cuprinse în tabelul 1, în ordinea crescătoare a valorilor timpilor de reținere t_R . În urma analizei rezultatelor s-a observat că există o diferență netă între compozițiile de parfumare studiate, atît în ceea ce privește timpii de reținere cît și în privința compoziției procentuale a fracțiunilor. Căzurile în care anumite fracțiuni apar cu aceiași timpii de reținere sînt puține și chiar în acest caz ele diferă semnificativ ca și valoare procentuală.

Tabel 1

Caracterizarea gaz-cromatografică a parfumurilor prin compoziția procentuală a fracțiilor
în funcție de t_R

Condiții experimentale: coloana III, detector cu flacără de ionizare, programul de temperatură 2

t_R min.	PARFUMUL											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,10	—	—	—	—	0,26	—	—	—	—	—	—	—
0,15	—	—	—	—	—	4,26	11,15	—	—	—	—	—
0,20	—	—	5,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,22	0,61	—	—	—	0,77	—	—	—	—	—	—	—
0,25	—	—	—	—	—	—	—	0,34	—	1,05	—	7,98
0,30	—	—	—	1,12	—	—	—	—	—	—	—	—
0,32	—	1,61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,35	1,87	—	—	—	—	—	—	—	—	1,51	1,41	—
0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	15,05	—	—	—
0,45	—	—	—	—	—	—	—	0,55	—	—	—	—
0,50	—	0,68	15,02	—	—	+	—	—	—	—	—	—
0,60	—	—	—	—	—	11,10	13,66	—	—	—	—	—
0,65	—	20,06	—	—	8,63	—	—	—	—	—	—	—
0,70	—	—	—	5,17	—	—	—	—	—	—	—	—
0,75	2,07	—	—	—	—	—	—	6,31	—	—	10,92	—
0,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,06	—	—
0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	22,58	—	—	—
0,90	—	—	—	—	24,49	—	—	—	—	—	—	—
1,00	+	+	+	4,86	—	—	+	+	—	—	+	—
1,30	15,07	—	6,55	—	—	—	—	—	+	—	—	—
1,40	—	—	—	11,53	19,01	—	25,60	—	—	—	+	17,07
1,50	—	11,98	—	—	—	—	—	28,17	—	—	—	—
1,60	—	—	—	—	—	—	—	—	9,16	3,48	—	—
1,80	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	+	—
2,10	—	—	—	—	10,01	10,73	88,8	—	3,66	—	—	—
2,20	—	—	7,99	8,51	—	—	—	—	—	—	—	—
2,25	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,60	—
2,30	—	3,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,29
2,35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,65	—	—
2,55	—	—	—	—	8,78	—	—	—	—	—	—	—
2,60	—	4,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,70	—	—	—	—	—	5,71	4,16	10,25	—	—	—	—
2,80	14,24	—	—	—	—	—	—	—	9,99	+	14,57	—
3,10	—	4,24	—	—	—	—	—	—	—	5,28	—	20,05
3,20	12,64	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—
3,40	—	—	—	—	7,53	+	—	—	—	—	—	—
3,50	—	—	7,56	6,72	—	—	—	—	—	—	+	—
3,65	—	+	—	—	—	—	+	—	4,72	+	—	+
4,00	—	—	+	—	12,59	6,19	—	—	—	—	9,49	—
4,10	16,47	3,82	+	16,15	—	—	6,18	—	—	3,13	—	—
4,20	—	—	—	—	—	—	—	18,0	6,40	—	—	—

Tabel 1 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4,70	-	-	-	4,03	8,32	-	-	-	-	7,30	12,67	-
4,90	-	7,68	-	-	-	-	-	10,12	+	-	-	-
5,00	-	-	9,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,20	21,68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,50	+	+	+	-	-	7,03	5,57	+	-	+	-	-
5,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,59
6,20	-	-	-	4,93	+	-	-	-	-	+	-	-
6,80	4,17	-	6,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,90	-	-	-	-	-	11,47	7,73	-	-	-	-	-
7,20	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-
7,90	2,22	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	9,23
8,75	-	-	5,83	+	+	3,40	3,81	-	+	+	+	-
9,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,75
9,20	-	2,82	-	-	7,10	+	-	-	-	-	-	-
9,30	-	-	11,09	-	-	-	-	-	-	7,50	-	-
9,50	-	-	-	5,42	-	-	-	8,87	7,02	-	-	-
10,30	0,20	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
10,40	-	4,28	2,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,65	-	-	-	8,55	-	-	-	-	-	-	9,85	-
10,85	3,23	-	1,32	-	4,63	4,20	3,47	+	+	5,82	-	-
11,40	-	5,50	-	-	+	+	+	-	-	+	-	5,81
11,65	+	-	+	+	-	-	-	+	6,56	-	-	-
12,20	0,65	-	0,68	+	-	-	-	+	2,00	-	-	-
12,45	-	20,85	-	-	-	-	-	-	-	29,81	20,46	-
12,70	-	-	-	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-
13,80	-	-	-	-	1,28	-	0,75	-	-	-	-	-
14,10	+	-	-	-	-	1,22	-	-	-	-	-	-
14,80	+	-	-	3,23	3,67	-	4,11	2,87	-	-	4,26	17,18
15,00	-	5,87	7,60	-	-	3,65	-	-	6,02	11,30	-	-
15,60	2,65	-	-	-	-	-	-	-	6,79	+	-	+
15,80	-	-	-	-	7,50	4,54	2,56	-	-	-	7,47	-
16,00	-	2,58	-	-	-	-	-	2,45	+	-	-	-
16,30	2,00	-	11,51	19,21	-	-	+	+	-	-	-	-
17,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-

+ - picuri cu aria sub 0,2 %

Un argument în plus în sprijinul ideii că astfel de cromatograme se pot folosi ca „amprente” caracteristice fiecărei compoziții de parfumare îl constituie analiza a două dintre ele, care au același miros dar au fost create în scopuri diferite, parfum cremă și loțiune (cu numerele de ordine 7 și 6 din tabelul 1). Aceste două parfumuri prezintă câte 9 picuri comune în ce privește timpii de reținere dar diferite în privința compoziției procentuale a fracțiunilor și câte 4 picuri diferite atât ca timp de reținere cât și în privința compoziției procentuale.

Concluzii. Din cele prezentate anterior se poate trage concluzia că astfel de cromatograme pot fi utilizate ca „amprente” pentru identificarea și caracterizarea compozițiilor de parfumare.

Pe baza acestor rezultate se poate institui o metodă de control rapidă și eficientă atît asupra materiilor prime cît și a produselor finite.

(Intrat în redacție la 15 noiembrie 1978)

BIBLIOGRAFIE

1. H. I a n i s t y n, *Taschenbuch der modern parfumerie und kosmetik*, Wiessenschaftliche Verlagsgesellschaft MHB, Stuttgart, 1966.
2. W. B r u h n, *Dragoco Rep.*, **21** (6), 115(1974); *Chem. Abstr.* **84**, 65161 g.
3. J. M. D' A u b i g n e, M. J a c q u e s, G. G u i o c h o n, *Recherches*, **18**, 53(1971); *Chem. Abstr* **76**, 117424 b.
4. *Analytical Methos Committe, Analyst.*, **96**, 887 (1971).
5. *Analytical Methods Committe, Analyst*, **98**, 616 și 823 (1973).
6. *Analytical Methods Committe, Analyst*, **100**, 593 (1973).
7. *Analytical Methods Committe, Analyst*, **102**, 607 (1977).

CHARACTERIZATION OF SOME COMPOSITIONS OF THE PARFUME BY GAS CHROMATOGRAPHY

(S u m m a r y)

The present paper investigates the twelve compositions of the parfume by gas chromatography. The best results were obtained with the column 2,5 m × 3 mm I.D. paked with 20% DEGS on 0,136--0,173 mm Gas Chrom Q and temperature programmed. A Fractovap Mod-200 (Carlo Erba) gas chromatograph with a flame ionization detector was used for separation. The retention time and the area of the peak were determined. In conclusion the chromatograms can be used as "fingerprint" for the identification and characterization of the parfume composition and as raw material.

În cel de al XXVI-lea an (1981) *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 XXVI году издания (1981) *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 XXVI-e année (1981) *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