

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

2

1981

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCTI: Prof. I. HAIDUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ BOLYAI

CHEMIA

2

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

SUMAR - CONTENTS - SOMMAIRE - INHALT

E. CHIFU, M. TOMOAI-A-COTIȘEL, Carotene and protide films at the oil/water interface ● Filme de carotină și protide la interfața ulei/apă	3
I. ONICIU, E. M. RUS, Electrozi poroși pe bază de cărbune activ pentru electroreducerea oxigenului în pile de combustie (III). Utilizări în diverse sisteme ● Active coal porous electrodes utilized for oxygen electroreduction in fuel cells (III).	9
AL. BOTAR, M. RUSU, S. RIDI, Studiul sistemelor $Rh^{3+}-WO_4^{2-}$ și $Rh^{3+}-MoO_4^{2-}$ prin electroforeza pe hirtie la tensiune înaltă ● A study of the $Rh^{3+}-WO_4^{2-}$ and $Rh^{3+}-MoO_4^{2-}$ systems by paper electrophoresis at high voltage	15
V. CHIOREAN, H. DEMIAN, Studiul fragmentării sub impact electronic a unor epoxizi tia- zolic ● Fragmentation under electron impact of some thiazolic epoxides	20
I. MUREȘAN, L. ZADOR, Efectul interacțiunilor neelectrostatice asupra proprietăților solu- țiilor de poliacid acrilic ● The effect of nonelectrostatic interactions on the properties of polyacrylic acid solutions	26
S. GOCAN, C. COSTEA, Separarea unor cationi prin cromatografia pe strat subțire de silica- gel - rășină schimbătoare de ioni ● Separation of some cations by thin layer chro- matography of silica gel - ion exchanger resin	31
S. GOCAN, M. CIOCAN, Analiza prin cromatografia de adsorbție gaz-solid a purității acrilatu- rui de etil ● The analysis of the ethyl acrylate purity by adsorbition gas-solid chro- matography	35
D. C. CORMÖS, Determinarea amestecului $CrO_4^{2-} + SO_4^{2-}$ prin titrare potențimetrică cu Pb^{2+} ● Le dosage du mélange $CrO_4^{2-} + SO_4^{2-}$ par titrage potentiométrique avec de Pb^{2+}	38
E. VARGHA, I. GANEA, E. FORIZȘ, Synthesis of some γ -glutamyl amides ● Sinteza unor noi γ -glutamyl amide	43
CS. VÁRHELYI, F. MÁNOK, A. NAGY, Über Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (LXI). Die Wasserstoff-diazido-bis-furyldioximato-kobaltat(III)-säure ● Despre α -dio- ximatii metalelor tranziționale (LXI). Acidul hidrogen-diazido-bis-furildioximato-cobal- tat(III)	47
N. DULĂMIȚĂ, A. POP, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (VI). Activitatea și selectivitatea $Al_2O_3-CeO_2$ în oxidhidrogenarea	

etilbenzenului la stiren ● A study of physico-chemical properties of alumina activated with metallic dioxides (VI). Activity and selectivity of $Al_2O_3-CeO_2$ in ethylbenzene oxidehydrogenation with styrene	52
T. HODIȘAN, E. MORARU, C. SĂRBU, Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire (II). Separarea aminoacizilor ● The use of indigenous kieselgur as a stationary phase in thin layer chromatography (II). The separation of amino-acids	57
I. BĂLDEA, A. DONEA, M. TOMOAI A-COTIȘEL, V. FĂRCĂȘAN, Kinetics of the hydrolysis of N-benzoyl-derivatives of 2-phenyl-4(4'-aminophenyl) thiazole, 4-aminobiphenyl and some related compounds ● Cinetica hidrolizei N-benzoil-derivaților 2-fenil-4(4'-aminofenil) tiazolului, 4-aminobifenilului și a unor compuși înrudiți	62
GH. MARCU MOHAMED ABDEL SALAM EL ARSY, CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, New diimino-bis-acetylacetonates of cobalt(III) ● Noi diimino-bis-acetilacetați de cobalt(III)	67
R. MICU-SEMENTIUC, L. GIURGIU, Studiul unor complecși ai Rh(III) cu diamine aromatice ● Investigation of some Rh(III) complexes with aromatic diamines	
Recenzii — Books — Livres parus — Buchbesprechung	
Kékedy L. Fejezetek a korszerű analitikai kémiaiából (Aspecte din chimia analitică modernă) (F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI)	76
Henry Kagan, Organic stereochemistry (S. MAGER)	76
M. Fieser, L. Fieser, Reagents for organic synthesis (S. MAGER)	77
Cronică — Chronicle — Chronique — Chronik	
Participări la manifestări științifice în țară	78
Publicări de tratate și cărți	78
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate	78
Brevete	79
Publicări de cursuri universitare	80
Premii și evidențieri	80
Susțineri de teze de doctorat	80

CAROTENE AND PROTIDE FILMS AT THE OIL/WATER INTERFACE

EMIL CHIFU and MARIA TOMOAI-A-COTIŞEL

Studies on substances of biological interest such as carotenoid pigments and protides in films at the oil/water interface are of great theoretical and practical importance, since the liquid/liquid interface is considered as a model of biological interface [1,2].

In some previous papers we presented the properties of certain all-*trans* carotenoid pigments in films at the benzene/water interface [3–9].

Lately, the study on behaviour of the biopolimer films and particularly of the protein ones at fluid interfaces has got wide emphasis [10–20].

A problem of present interest, especially in understanding the biological phenomena, is that of mixed adsorption films at the oil/water interface [8,10,11], little studied so far. Usually, each of the two components which are to build up the mixed interfacial film must be soluble in one of the two present immiscible liquid phases. Taking this into account, we have chosen carotenoprotide systems, in which the carotenoid pigment is soluble in the oil phase and the protide in that of water. Such research work can be both of chemical and physiological importance, as the carotenoprotein molecular associates are widely spread in the living world [21–27], and the interaction between carotenoids and protides is implied in understanding the transport processes of the carotenoids as well as in the structure and function of some biological membranes [21, 23, 28].

In a previously published work [8] we studied the adsorption of all-*trans* β -carotene (carotene) at the benzene/water interface both in the absence and in the presence of bovine blood albumin (albumin, BBA).

In the present paper the study of carotenoprotide adsorbed films will be extended to the case of the oil/water interface, using — as the protide component — either albumin or peptone from lactalbumin (peptone, PLA), in turn.

Experimental. All-*trans* β -carotene used in this study was a synthesis product "Hoffmann — La Roche". Two protides were employed: bovine blood albumin (BBA), and peptone from lactalbumin (PLA), supplied by "Merck" and "Serva", respectively.

In order to ensure identical working conditions, all protide solutions were prepared in phosphate buffer (pH = 7), made up from phosphate salts (6.6×10^{-2} M) in doubly-distilled water.

As oil-phase benzene "Reactivul" pro analysi was used.

Interfacial tension (σ , dyn/cm) measurements were performed at the interface between the benzene solution of carotenoid pigment and the phosphate buffer, in the presence of protide (albumin or peptone), at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, by the du Noüy method, with an accuracy of ± 0.1 dyn/cm.

The experimental details have already been given in one of our previous work [8].

Results and Discussion. With the purpose of studying the interaction between carotene and albumin, respectively between carotene and peptone at the benzene/water interface, the phenomenon of adsorption, undergone by the two protides at this interface, was first investigate.

From the previous study [8] concerning the adsorption of albumin at the benzene/water interface, a certain dependence of the interfacial tension upon the time was found, what denotes that, in the low concentrations range, albumin is slowly adsorbed from the inside of the aqueous phase to the interface. This phenomenon is pointed out in the literature in the case of protein films at fluid interfaces [10, 11, 16]. From the interfacial tension isotherms plotted as functions of time, at different albumin concentrations, it was found that in the concentration range between 0.01 and 0.1% (w/v), the interfacial tension values presented only a slight dependence upon the time, the steady state values being obtained in about 10 min from the interface formation [8].

Further on, in Fig. 1 the interfacial tension isotherms as functions of time are given for some systems of various peptone contents. It can be seen in the figure that, beginning with an approximately 2% (w/v) peptone concentration, the interfacial tension values present an only slight dependence on the time, as the final value corresponding to the steady state for the system of about 4% (w/v) is reached in approximately 15 min from the interface formation.

With a view to avoid the superposition of a strongly time-dependent effect, due to the protide adsorption, over the one generated by the adsorption of carotene from the benzene phase, we have chosen the 0.01% (w/v) concentration for albumin and the 4.0% (w/v) for peptone in studying the mixed carotene: protide interface. The value of the interfacial tension corresponding to the steady state for the chosen systems, benzene/buffer containing 0.01% (w/v) albumin and benzene/buffer containing 4% (w/v) peptone, is one and the same, namely 13.4 dyn/cm.

In Figs. 2 and 3 the isotherms interfacial tension *vs.* time are plotted for some carotene compositions, at the concentrations chosen for albumin, respec-

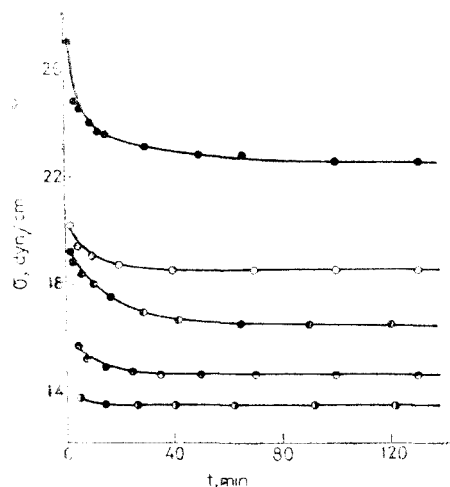


Fig. 1. Time dependence of the interfacial tension for aqueous solutions of peptone (pH = 7)/benzene. The PLA concentrations % (w/v) are: 0.1 (●); 0.5 (○); 1.0 (●); 2.0 (●); 4.0 (●).

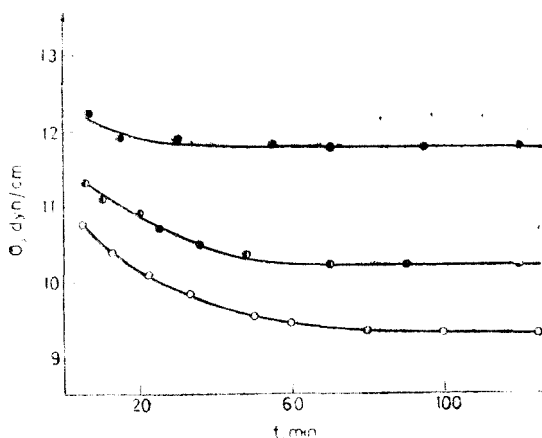


Fig. 2. Variation in time of the interfacial tension for benzene solutions of carotene: 0.01% (w/v) aqueous solution of BBA. The concentrations of β -carotene (M) are: 0.6×10^{-3} (●); 1.6×10^{-3} (●); 2.8×10^{-3} (○).

tively peptone containing buffer. It is found that the equilibrium interfacial tensions are established in about 60–80 min, without a clearcut differentiation on the two subphases containing unlike protides, in contrast with the time of 200 min required in systems not including any protide [8]. The more rapid attainment of the adsorption equilibrium for carotene at the benzene/water interface in the presence of protides is probably the result of the interaction of carotene with albumin, respectively with peptone, in the interfacial adsorbed mixed film.

By taking as the equilibrium values of the interfacial tensions those corresponding to 80 min, the isotherms: static interfacial tension vs. logarithm of the carotene concentration in the benzene solution were represented in Figs. 4 and 5. In analyzing these curves a linear dependence $\sigma = \sigma(\log c)$ is found in the range of large concentrations of carotene. The simultaneous adsorption of carotene and albumin, respectively of carotene and peptone, at the oil/water interface is a complex phenomenon difficult to be analyzed.

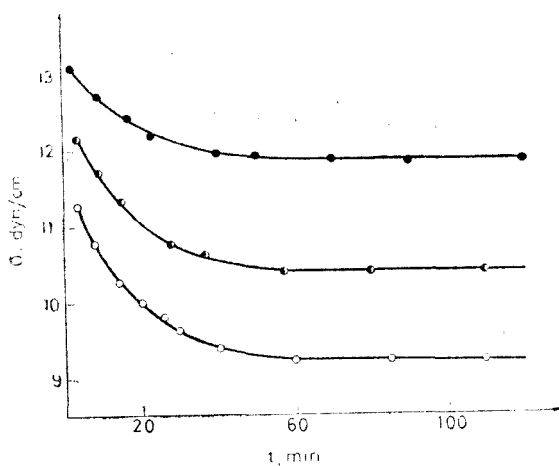


Fig. 3. Interfacial tension as function of time for benzene solutions of carotene/4.0% (w/v) aqueous solution of PLA. The carotene concentrations (M) are 2.7×10^{-3} (●); 1.7×10^{-3} (◐); 3.2×10^{-4} (○).

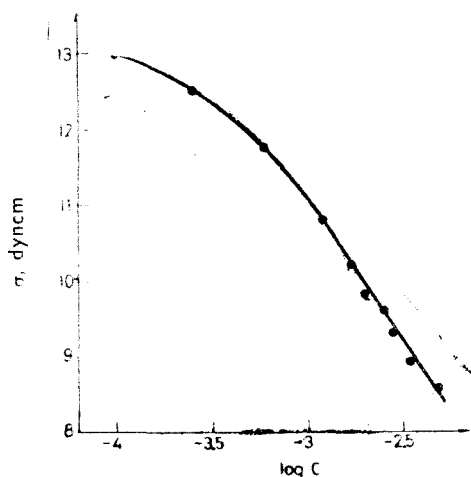


Fig. 4. Static interfacial tension vs. logarithm of the concentration of β-carotene solution at the interface: benzene/0.01% (w/v) BBA buffer.

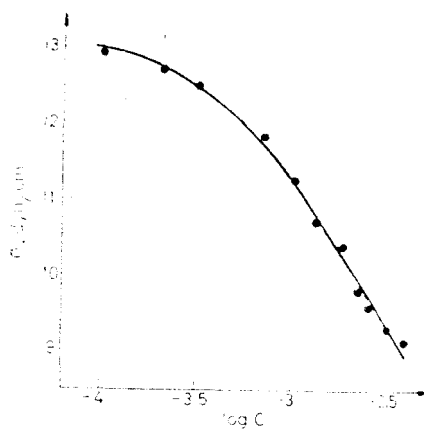


Fig. 5. Static interfacial tension vs. logarithm the concentration of β-carotene solution at the interface: benzene/4% (w/v) PLA buffer.

Table 1

Interfacial Tensions and pressures at the simultaneous adsorption of carotene and of protides at the benzene/water interface

(Data from Figs. 4 and 5)

Carotene $C \times 10^4$, M	Interfacial tensions (σ , dyn/cm)			Film pressures (π , dyn/cm)			$\Delta\pi$ (dyn/cm)	
	Without Protide*	With BBA 0.01% (w/v)	With PLA 4% (w/v)	Caro- tene*	BBA	PLA	Carotene with BBA	Carotene with PLA
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	35.10	13.40	13.40	0.00	21.70	21.70	0.00	0.00
1.10	30.65	12.85	13.00	4.45	17.80	17.65	0.55	0.40
6.00	22.60	11.70	11.90	12.50	10.90	10.70	1.70	1.50
9.87	20.20	11.10	11.25	14.90	9.10	8.95	2.30	2.15
13.00	18.50	10.70	10.85	16.90	7.80	7.65	2.70	2.55
16.70	17.60	10.25	10.40	17.50	7.35	7.20	3.15	3.00
22.90	15.50	9.70	9.90	19.60	5.80	5.60	3.70	3.50

Data taken from the work [8].

Nevertheless, in order to obtain an image of the possible interactions in the interfacial carotenoprotide film, in Table 1 are listed the data concerning the variation of the equilibrium interfacial tension with the carotene concentration, both in the absence (column 2) and in the presence of albumin (column 3, Fig. 4), respectively of peptone (column 4, Fig. 5).

By comparing column 2 with column 3 and then column 2 with 4, it can be seen that the presence of protide leads to a supplementary decrease of the interfacial tension, respectively to an increase of the pressure in the adsorbed carotene film.

Column 5 contains the interfacial pressures of the pure carotene film [8].

In columns 6 and 7 of the Table the contributions of the studied protides to the interfacial pressure of the mixed carotenoprotide film are given, in considering the carotene contributions (column 5) as constants. The albumin and the peptone contributions were evaluated from the difference between the values in columns 2 and 3, respectively 2 and 4, for each carotene concentration. It can be seen that the interfacial pressure due to albumin (column 6), respectively to peptone (column 7) is lowered as the carotene concentration increases. In other words, the contribution of each component to the interfacial pressure of the carotenoprotide film is not independent; this fact also suggests the interaction between carotene and protide [29].

Furthermore, one considers the adsorption of protides as constant at the water/benzene interface, with the value of $\sigma = 13.4$ dyn/cm for the interfacial tension (see columns 3 and 4); in this situation, the last columns (8) and (9) of the Table indicate the interfacial pressure increment ($\Delta\pi$, dyn/cm) due to the carotene adsorption and calculated with the values in columns 3 and 4. The increase of interfacial pressure is so much the more pronounced so as the concentration in carotene is increased. The interaction between carotene and protide is thus materialized by the decrease of the interfacial tension, respectively by the increase of the interfacial pressure at the benzene/water interface.

A similar case is pointed out in the literature [30–36] on lipoprotein films obtained when penetration of lipid monolayers spread at the water/air interface is done by the protein injected in the subphase. The penetration of the protein in the lipid monolayer leads to an increase of its surface pressure at constant area, and the pressure increment was considered as a measure of the lipoprotein interaction [36]. The increase of surface pressure in uncharged lipid films was mainly attributed to the van der Waals forces among the non-polar side-chains of the protein and those of the lipid film [31, 35].

Unlike the air/water interface, in our case — at the oil/water interface — the oil molecules can penetrate among the hydrocarbon chains of the caroteno-protide mixed film, tending to reduce the cohesive forces between the chains.

The increases of interfacial pressure, given in the columns 8 and 9 of our Table, are close to one another, for the same carotene concentration, which suggests the fact that the interaction between carotene and albumin is of the same nature as the interaction between carotene and peptone at a given value of the interfacial tension of the protide subphase.

Consequently, in the complex process of adsorption and penetration of the carotene and the protide at the oil/water interface, the interaction between the β -ionone groups of carotene and the peptide bridges of different protides can be suggested, as well as the interaction among their non-polar chains, which is not to be completely neglected even at the oil/water interface.

Acknowledgements. The authors wish to thank Dr. W. Löhr for the kindness of supplying peptone from lactalbumin as a gift from the „Serva Peinbiochemica” (Heidelberg).

Received September 29, 1980

REFERENCES

1. R. Aveyard, B. Vincent, *Progress in Surface Science*, vol. 8, Pergamon Press, Oxford, New York, 1977, p. 59.
2. M. Dupeyrat, E. Nakache, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **5**, 134 (1978).
3. M. Tomoaia, A. Ioanette, E. Chifu, *Proceedings International Conference Colloid and Surface Science*, vol. I, Akad. Kiadó, Budapest, 1975, p. 559.
4. E. Chifu, M. Tomoaia, A. Ioanette, *Gazz. Chim. Ital.*, **105**, 1225 (1975).
5. E. Chifu, M. Tomoaia, E. Nicoară, A. Olteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **23** (8), 1163 (1978).
6. E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Z. Andrei, E. Bonciu, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 365 (1979).
7. M. Tomoaia-Cotișel, *Studiul unor filme de pigmenti naturali și lecitine*, Ph. D. Thesis Cluj-Napoca, 1979.
8. M. Tomoaia-Cotișel, I. Aibu, E. Chifu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **24** (2), 68 (1979).
9. M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, *Rev. Chim. (București)*, in press.
10. S. Ghosh, H. B. Bull, *Biochim. Biophys. Acta*, **66**, 150 (1963).
11. M. C. R. Johnson, L. Saunders, J. Pharu, *Pharmac.*, **23**, 89 S (1971).
12. D. E. Graham, M. C. Phillips, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 403 (1979); **76**, 227 (1980).
13. V. N. Izmailova, *Progress in Surface and Membrane Science*, eds. D. A. Cadenhead, J. F. Danielli, vol. 13, Acad. Press, New York, San Francisco, London, 1979, p. 141.
14. J. A. De Feijter, J. Benjamins, *Biopolymers*, **17**, 1759 (1978).
15. Z. J. Lobos, L. E. St. Pierre, *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 196 (1975).

16. R. D. Fagnall, J. A. D. Annis, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 394 (1977).
17. M. Blank, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 205 (1969); M. Blank, J. Lucassen, M. Van den Tempel, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 94 (1970); M. Blank, B. B. Lee, J. S. Britten, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 539 (1973).
18. I. Blei, *Adv. Chem. Ser.*, **84**, 13 (1968).
19. T. Ishii, M. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **43**, 2364 (1970); **44**, 679 (1971).
20. K. S. Birdi, A. Nikolov, *J. Phys. Chem.*, **83**, 365 (1979).
21. M. Nishimura, K. Takamatsu, *Nature*, **180**, 699 (1957).
22. D. D. Eley, R. S. Smart, *Biochim. Biophys. Acta*, **102**, 379 (1965).
23. T. H. Ji, J. L. Hess, A. A. Benson, *Biochim. Biophys. Acta*, **150**, 676 (1968).
24. W. J. De Grip, S. L. Bonting, E. J. M. Daemen, *Biochim. Biophys. Acta*, **303**, 189 (1973).
25. S. Mokady, M. Tal, *Biochim. Biophys. Acta*, **336**, 361 (1974).
26. U. Schwenker, M. St-Onge, G. Gingras, *Biochim. Biophys. Acta*, **351**, 246 (1974).
27. C. C. Chen, J. Heller, *Exp. Eye Res.*, **26**, 561 (1978); F. Chytil, *World Rev. Nutr. Diet.*, **37** (Vitam. Carrier Funct. Polyprenoids), 27 (1978); R. A. Morton, *World Rev. Nutr. Diet.*, **31** (Vitam. Carrier Funct. Polyprenoids), 1 (1978).
28. O. Isier, *Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1971.
29. J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Acad. Press, New York, 1963, p. 295.
30. P. Doty, J. H. Schulman, *Discussions Faraday Soc.*, **6**, 21 (1949).
31. R. Matalon, J. H. Schulman, *Discussions Faraday Soc.*, **6**, 27 (1949).
32. D. D. Eley, D. G. Hedge, *J. Colloid Sci.*, **11**, 445 (1956); **12**, 419 (1957).
33. G. Colacicco, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 345 (1969).
34. P. J. Quinn, R. M. C. Dawson, *Biochem. J.*, **116**, 671 (1970); **119**, 21 (1970).
35. S. S. Chen, H. L. Rosano, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 207 (1977).
36. E. Klappauf, D. Schubert, *FEBS Lett.*, **80**, 423 (1977).

FILME DE CAROTINĂ ȘI PROTIDE LA INTERFAȚA ULEI/APĂ

(Rezumat)

Se studiază filme de β -carotină *trans* — total la interfața benzen/apă în prezența unor protide și anume albumină din singe de bovină și peptonă din lactalbumină. Din studiul izotermelor tensiune interfacială funcție de compoziție se constată că protidele conduc la o creștere a presiunii interfaciale a filmului de carotină. Faptul sugerează interacțiunea dintre carotină și protidă în procesul complex de adsorbție și penetrare la interfața ulei/apă.

ELECTROZI POROȘI PE BAZĂ DE CĂRBUNE ACTIV PENTRU ELECTROREDUCEREA OXIGENULUI ÎN PILE DE COMBUSTIE (III)

Utilizări în Diverse Sisteme

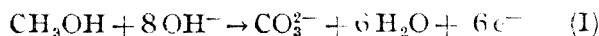
LIVIU ONICIU și ELEONORA MARIA RUS

Prezenta lucrare conține rezultatele cercetărilor obținute cu electrozi gaz-difuzivi, cu udare controlată (monostrat activi), alcătuiți din două straturi suprapuse: un strat suport-catalitic alcătuit din cărbune activ, STAS 5363-62, activat cu argint și legat cu teilon, care conține și colectorul de curent [1] și un strat hidrofug, constituit dintr-o peliculă de teilon [2].

Verificarea comportării electrozilor preparați s-a făcut prin asocierea lor cu diverși anozii și urmărirea performanțelor caracteristice celulelor elementare astfel obținute.

1. Pila de combustie metanol-oxigen/aer. Pila de combustie directă, metanol-oxigen/aer prezintă câteva avantaje deosebite (alimentarea cu combustibil lichid, ieftin, cu un conținut mare de energie pe unitatea de masă, un randament relativ bun etc) [3].

Reacțiile potențial active în mediu alcalin sînt:



Pila de laborator studiată (fig. 1) conține un electrod de metanol (10), poros total imers, bifazic, obținut din pulbere de nichel activată cu un amestec de Pt: Pd (1:4) și doi electrozi de oxigen (9) din cărbune activ, catalizați cu 3,5 mg Ag/cm² și alimentați la o suprapresiune de gaz de 9,5 cm H₂O [4].

Dimensiunile electrozilor erau de 106 · 44 · 0,85 mm, iar ca electrolit s-a utilizat o soluție de CH₃OH 2,5 M în KOH 6 N.

Tabelul 1 conține principalele caracteristici electrice calculate pe baza curbelor tensiune la borne-densitate de curent înregistrate.

Deoarece nu au existat preocupări în direcția optimizării masei și volumului pililor testate, valorile privind mărimile specifice (de exemplu densitate de putere masică, W/kg și volumică, W/cm³) sînt exprimate față de greutatea masei active (electrozi + electrolit), respectiv volumul ei.

2. Pila de combustie formiat-oxigen/aer. Pila formiat-oxigen/aer este o pilă de com-

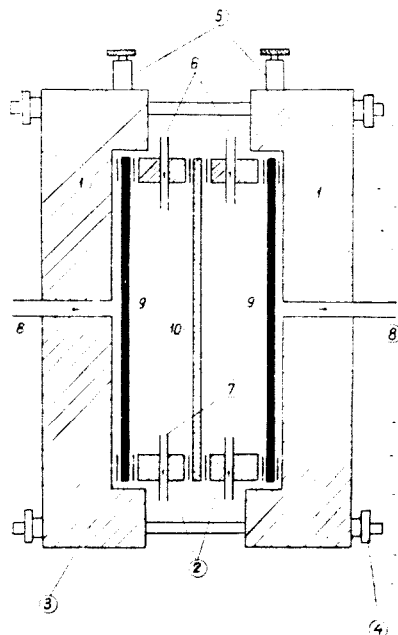
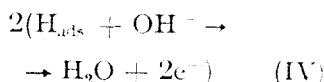
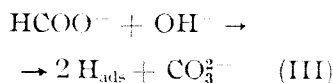


Fig. 1. Pila metanol-oxigen/aer (1 - bac, 2 - rame, 3 - garnituri, 4 - șuruburi, 5 - borne, 6 - orificii de umplere, 7 - orificii de golire, 8 - orificii de gaz, 9 - electrod de oxigen, 10 - electrod de metanol)

bustie cu combustibilul dizolvat în electrolit. Procesele potențial active sînt [5]:

La anod:



La catod:



iar reacția globală este:



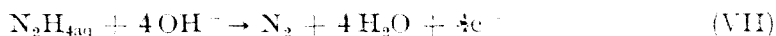
Rezultatele au fost obținute cu o baterie alcătuită din două celule, alimentate continuu cu oxidant și discontinuu cu formiat; (fig. 2) anozii poroși aveau la bază nichel sinterizat, catalizat cu 3,5 mg Pd-Pt/cm², [6] iar electrolitul era o soluție de formiat de sodiu 5M în KOH 6 N. Volumul total al bateriei a fost de 0,4 dm³, iar greutatea de 0,63 kg.

Comparînd caracteristicile pilei (tabelul 2) cu cele din literatura de specialitate, s-a constatat că performanțele sînt asemănătoare [7-8].

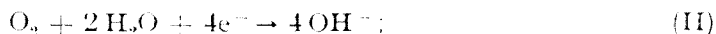
3. Pila de combustie hidrazină-oxigen/aer. Grație activității mari a hidrazinei, sistemul hidrazină-oxigen/aer oferă posibilitatea obținerii unor densități de energie ce nu pot fi egale de nici o altă sursă convențională de curent.

Conversia electrochimică totală corespunde unei cantități de electricitate de 107 Ah/mol, iar reacțiile potențial active sînt:

La anod:



La catod:



reacția electromotric activă este:



P.E.M. standard a pilei este 1,56 V/EHN.

În fig. 3 este redată schematic pila de laborator studiată, constituită dintr-un electrod de oxigen/aer (1) catalizat cu 7,5 mg Ag/cm² și un electrod de hidrazină (2) pe bază de borură de nichel (NiB₂) obținut prin presare și sinterizare, deosebit de activ în electrooxidarea hidrazinei [9].

Separarea celor doi electrozi s-a realizat printr-o membrană schimbătoare de ioni, a cărei grosime era de 0,8 mm.

Compartimentul catodic a fost umplut cu KOH 1,5 N, iar cel anodic cu o soluție de 5% N₂H₄ în KOH 1,5 N. Alimentarea cu gaz reactant s-a făcut la o suprapresiune de 9,5 cm H₂O.

Caracteristicile electrice ale pilei construite sînt trecute în tabelul 3.

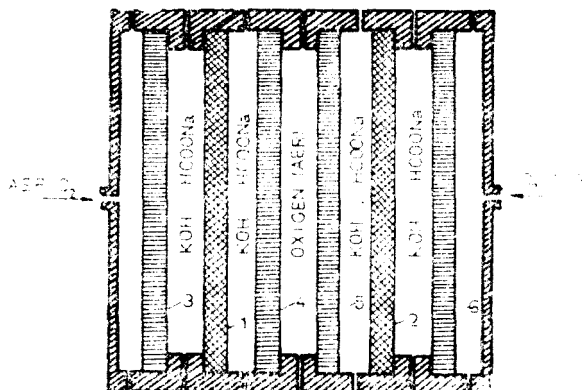


Fig. 2. Baterie formiat-oxigen/aer (1 și 2 electrozi de formiat, 3, 4, 5 și 6 electrozi de oxigen/aer).

Tabel 1

Principalele caracteristici ale pilei metanol-oxigen/aer

	E_B (V)	i (mA/cm ²)	P_{max} (W)	P_s (mW/cm ²)	P_s (W/Kg)	P_s (W/dm ³)	Q (Ah)	Q_s (Ah/Kg)	Q_s (Ah/dm ³)
CH ₃ OH - O ₂	0,485	46	0,668	22,25	8,67	13,36	20,10	261	402
CH ₃ OH - aer	0,380	37,5	0,427	14,25	5,54	8,54			

Unde: E_B și i reprezintă tensiunea la borne și densitatea de curent corespunzătoare puterii maxime, P_{max} ; P_s - puterea specifică; Q - capacitatea; Q_s - capacitatea specifică.

Tabel 2

Principalele caracteristici ale bateriei formiat-oxigen/aer

	E_B (V)	i (mA/cm ²)	P_{max} (W)	P_s (mW/cm ²)	P_s (W/Kg)	P_s (W/dm ³)	Q (Ah)	Q_s (Ah/Kg)	Q_s (Ah/dm ³)
HCOO ⁻ - O ₂	0,55	58,3	0,963	32,1	6,42	8,02	64,64	430,9	538,6
HCOO - aer	0,50	50,0	0,750	25,0	5,0	6,25			

Tabel 3

Principalele caracteristici ale pilei hidrazină-oxigen/aer

	E_B (V)	i (mA/cm ²)	P_{max} (W)	P_s (mW/cm ²)	P_s (W/Kg)	P_s (W/dm ³)	Q (Ah)	Q_s (Ah/Kg)	Q_s (Ah/dm ³)
N ₂ H ₄ - O ₂	0,658	60	1,184	39,49	20,77	59,2	5,026	88,17	251,3
N ₂ H ₄ - aer	0,621	53,3	0,993	33,12	17,42	49,8			

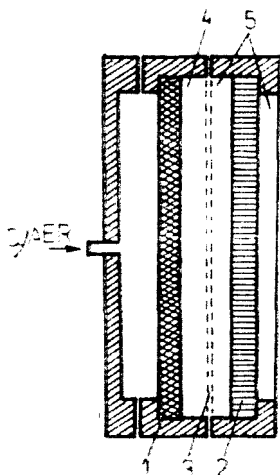


Fig. 3. Pila hidrazină-oxigen/aer (1 — electrod de oxigen/aer, 2 — electrod de hidrazină, 3 — membrană schimbătoare de ioni, 4 — spațiu catodic, 5 — spațiu anodic).

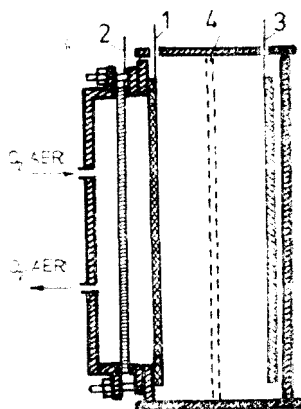
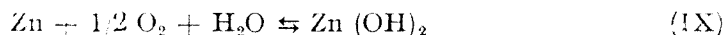


Fig. 4. Pila zinc-oxigen/aer (1 — electrod de zinc, 2 — electrod de oxigen/aer, 3 — electrod auxiliar, 4 — membrană ceramică).

Performanțele sînt inferioare celor raportate de alte colective de cercetare [10—12] și se datorează componentei ohmice prea mari a membranei schimbătoare de ioni.

4. **Pila zinc-oxigen/aer.** În pila zinc-oxigen/aer electrodul de oxigen catalizat cu 7,5 mg Ag/cm² s-a asociat cu un electrod de zinc preparat electrochimic [13], obținându-se un element capabil de-a funcționa reversibil, deci regenerabil, și avînd la bază următoarea reacție electromotric activă:



F.E.M. calculată este 1,850 V, valoare ce nu se atinge în practică datorită pasivării anodului, apariției dendridelor în cursul încărcării, autodescărării pilei etc. F.E.M. măsurată experimental este cuprinsă între 1,140 V și 1,450 V.

Celula este schițată în fig. 4 și cuprinde și electrodul auxiliar (EA) cu ajutorul căruia s-a realizat regenerarea anodului de zinc.

Tabelul 4 cuprinde principalele caracteristici ale elementului construit, atît pentru condiții inițiale (șirul 1) cit și după 4 (șirul 2), respectiv 8 (șirul 3) cicluri de încărcare-descărcare.

Scăderea performanțelor odată cu creșterea numărului de cicluri se datorează pe de o parte creșterii polarizației electrodului de zinc, iar pe de altă parte carbonatării electrolitului care s-a soldat cu micșorarea capacității de lucru a electrodului de oxigen. Astfel se explică performanțele modeste față de cele consemnate de alți autori [14—15].

5. **Concluzii.** Rezultatele experimentale prezentate permit următoarele concluzii:

Tabel 4

Principalele caracteristici ale pilei zinc-oxigen,aer

	E_B	i	P_{max}	P_S			Q	Q_S	
	(V)	(mA/cm ²)	(W)	(mW/cm ²)	(W/Kg)	(W/dm ³)	(Ah)	(Ah/Kg)	(Ah/dm ³)
Zn-O ₂	1,0,780	47,0	0,624	36,7	6,24	12,4	14,79	147,9	295,8
	2,0,680	38,2	0,442	25	2,5	8,48	11,5	115	230
	3,0,510	29,4	0,255	15,0	1,5	5,1	4,83	48,3	96,6
Zn-aer	0,650	41,1	0,544	26,7	4,55	9,1	14,79	147,9	295,8

În tabelul 4 liniile 1, 2 și 3 corespund primului ciclu, celui de-al 4-lea și respectiv al 8-lea.

— electrozii gaz-difuzivi, pe bază de cărbune activ, preparați de noi [16] pot fi utilizați cu succes pentru electroreducerea oxigenului în pile de combustie avînd combustibil dizolvat în electrolit;

— prin dimensiunile realizate (106 × 44 × 0,85 mm) s-a depășit faza de laborator, obținîndu-se pile de combustie operaționale;

— diluarea oxigenului (înlocuirea lui cu aer) micșorează sensibil performanțele electrozilor dar aduce avantajul unui preț de cost scăzut și a unei mobilități mai mari a sistemului;

— performanțele sînt comparabile cu ale altor colective.

Perfecționarea unor repere și îmbunătățirea caracteristicilor și ale anduranței constituie preocupările de viitor din acest domeniu.

(Intrat în relație la 15 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, E. M. Rus, T. Dogaru, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **21**, 39 (1976).
2. L. Oniciu, E. M. Suciu, I. Mitrache, D. Mihaile-Constantin, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **21**, 44 (1976).
3. L. Oniciu, Progresele Științei, **10**, 187 (1974).
4. L. Oniciu, E. M. Rus, E. Schmidt, V. A. Topan, Rev. Chimie (București), **29**, 739 (1978).
5. C. H. Haman, P. Schode, *Power Sources Symp.*, **29**, 175 (1974).
6. L. Oniciu, E. M. Rus, E. Schmidt, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (2), 19 (1979).
7. H. F. Henssen, W. Vielstich, *Metaloberfläche ang Electrochemie*, **3**, 113 (1972).
8. H. Heitbaum, W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, **17**, 1529 (1972).
9. L. Oniciu, S. Agachi, E. M. Rus, E. Schmidt, V. A. Topan, Rev. Roumaine Chimie, **24**, 245 (1979).
10. N. V. Korovin, A. G. Kiceev, *Elektrochim*, **6**, 1330 (1970).
11. B. Warszawsky, B. Verger, *J. Marine Tech. Soc.*, **5**, 28 (1971).
12. M. A. Gutjahr, *From Electrocatalysis to Fuel Cells* G. Sandstede, ed., Univ. of Washington, Press, Scattles, 1972, p. 143.

13. S. Sternberg, T. Badea, D. Constantinescu, M. Nicola, Bul. Inst. Politehnic, „Gh. Gheorghiu-Dej”, București, Ser. Chim. Metal., **40** (2), 37 (1978).
14. J. J. Postula, R. Tkacher, Energy Conversion, **10**, 45 (1970).
15. H. R. Espig, D. F. Porter, Power Sources 4, D. H. Collins ed., Oriel Press New Castle, 1975, p. 275.
16. L. Oniciu, E. M. Suciu, M. Iungu, Brevet R. S. România, 71 216, 27 martie 1979.

ACTIVE COAL POROUS ELECTRODES UTILIZED FOR OXYGEN ELECTROREDUCTION IN FUEL CELLS (III)

(Summary)

The performances of oxygen electrodes prepared from silver-doped active coal, in various fuel cells ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ - air, HCOOK/O_2 - air and $\text{N}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ - air), are discussed.

STUDIUL SISTEMELOR $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ ȘI $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$ PRIN ELECTROFOREZA PE HÎRTIE LA TENSIUNE ÎNALTĂ

AL. BOTAR, MAHIANA RUSU și SIEGLINDE RIDI

Proceselor de condensare ale wolframaților și molibdaților în soluții apoase sub acțiunea acizilor le-au fost consacrate numeroase cercetări [1—7]. Cu toate acestea singurul fapt dovedit cu certitudine este că în aceste soluții are loc un proces de condensare.

Elucidarea mecanismelor de formare ale heteropoliwolframaților și heteropolimolibdaților este o problemă dificilă, întru cât reacțiile care se produc în soluțiile neutre sau acide de wolframat și molibdat sînt mult mai complicate decît se poate deduce pe baza aplicării tehnicilor fizico-chimice de investigare.

Ecuațiile stoechiometrice nu exprimă mecanismul real al reacțiilor care au loc și, drept consecință a complexității acestor reacții, sărurile izolate nu corespund totdeauna speciei dominante de heteropolianion prezent în soluție și nu rareori acestea nu sînt produse unitare, bine definite.

Totodată menționăm că există un dezacord în ceea ce privește valorile exacte ale domeniului de pH în care sînt stabili diferiți heteropolianioni.

Pot exista mai mulți heteropolianioni cu același ion central și același adend, cu formule empirice reprezentînd rapoarte de la 1:3 la 1:12, dar speciile cele mai numeroase sînt reprezentate prin rapoartele: 1:12; 1:9; și 1:6.

În lucrarea de față s-a întreprins un studiu asupra sistemelor $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ și $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$ utilizîndu-se metoda electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă, metodă ce permite identificarea în intervale foarte restrînse de pH a heteropolicompușilor ce se formează.

Datorită mobilităților electroforetice diferite a ionilor în cîmpul electric, se realizează separarea lor în funcție de sarcina pe care o posedă. Speciile cu mobilități diferite parcurg distanțe mai mari sau mai mici în aceleași condiții experimentale.

Mobilitățile electroforetice ale ionilor formați (u_d) în funcție de pH se calculează cu ajutorul relației lui Kunkel și Tiselius [8]

Pentru determinarea mobilităților electroforetice reale (μ), trebuie să se ia în considerare adsorbția ionilor pe hîrtia cromatografică ceea ce se realizează prin introducerea valorii R_f -ului în relația lui Kunkel și Tiselius.

Prin reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice reale (μ) în funcție de pH-urile la care s-a lucrat, s-au obținut curbe caracteristice în formă de „S”. Partea superioară a acestor curbe corespunde formării heteropolianionilor, iar domeniul de pH în care se află situată această parte a curbelor corespunde domeniului de formare și stabilitate a heteropolicompușilor formați.

În vederea calculării constantelor de echilibru a reacțiilor chimice de formare ale heteropolianionilor, se aplică sistemului studiat relația lui C o n s d e n,

Gordon și Martin [9], iar pentru calcularea constantelor de stabilitate, respectiv de nestabilitate ale heteropolianionilor formați, se aplică relația :

$$\lg \beta = \lg K + \lg c \quad (1)$$

în care : β - este constanta de stabilitate ;

K - este constanta de echilibru determinată cu ajutorul relației Consden, Gordon și Martin.

c - este concentrația ligandului.

Reprezentăm grafic dependența $\lg \frac{\mu - \mu_M^{m+}}{\mu_A^{a-} - \mu}$ în funcție de $\lg c$ (c fiind concentrațiile la care se lucrează) și determinăm valoarea concentrației c care corespunde cazului :

$$\lg \frac{\mu - \mu_M^{m+}}{\mu_A^{a-} - \mu} = 0 \quad (2)$$

În acest caz se obțin drepte care se prelungesc pînă la intersecția lor cu abscisa, puncte ce dau concentrațiile corespunzătoare condiției (2). Aceste valori ale concentrațiilor introduse în relația (1) permit calcularea valorii constantei de stabilitate, respectiv de nestabilitate ($1/\beta$).

Partea experimentală. Experimentele s-au efectuat în mediu de Na_2WO_4 , respectiv de Na_2MoO_4 , de concentrațiile : 0,025 ; 0,050 ; 0,075 și 0,100, în domeniul de pH cuprins între 2 și 7,5. pH-ul a fost reglat cu acid acetic, valorile lui fiind măsurate la un pH-metru MV 11. Forța ionică în sistemele studiate a fost menținută la o valoare constantă prin adaus de NaClO_4 fiecărei probe în parte, în așa fel încît toate probele să aibă concentrația 0,5 M_{NaClO_4} .

S-a lucrat cu aparatul „Plurograph 64” de electroforeză la tensiune înaltă. Camerele de separare au fost umplute cu soluție de 35% CH_3OH în apă distilată, care avea rolul realizării transferului de căldură între răcitorul în spirală și suprafața de separare.

După ce probele de $\text{Rh}^{3+} - \text{WO}_4^{2-}$, respectiv de $\text{Rh}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-}$ s-au depus pe hîrtia cromatografică cu ajutorul unor micropipete, instalația s-a conectat la sursa de curent de înaltă tensiune. S-a lucrat cu o diferență de potențial de 3 000 V, cu o intensitate de 4-14 mA, cu hîrtie Whatmann nr. 4 de dimensiunile $10 \times 1,5$ cm, timpul de separare fiind 30 minute în cazul wolframaților și 60 minute în cazul molibdaților. Heteropoliecombinațiile formate s-au identificat prin reducere cu radiații UV.

R_f - urile s-au determinat prin metoda cromatografiei ascendente pe hîrtie.

Rezultate și discuții Formarea heteropoliecombinațiilor în sistemele studiate are loc conform unor reacții chimice probabile rediate prin următoarele ecuații :

1. $12 \text{WO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhW}_{12}\text{O}_{40}^{5-} + 8\text{H}_2\text{O}$
2. $6 \text{WO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhW}_6\text{O}_{21}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$
3. $10 \text{WO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhW}_{10}\text{O}_{35}^{7-} + 5\text{H}_2\text{O}$
4. $12 \text{MoO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhMo}_{12}\text{O}_{40}^{5-} + 8\text{H}_2\text{O}$
5. $6 \text{MoO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhMo}_6\text{O}_{21}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$
6. $10 \text{MoO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhMo}_{10}\text{O}_{35}^{7-} + 5\text{H}_2\text{O}$
7. $8 \text{MoO}_4^{2-} + \text{Rh}^{3+} + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RhMo}_8\text{O}_{28}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$

Experimental s-a urmărit deplasarea în cm a heteropolianionilor formați, ceea ce a permis calcularea mobilităților electroforetice (μ), după care s-au deter-

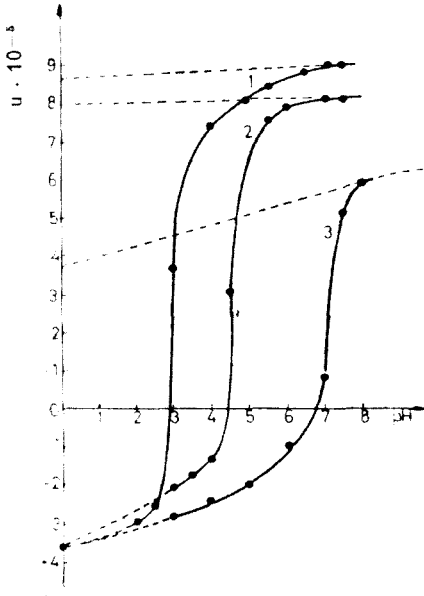


Fig. 1. Reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice μ în funcție de pH, pentru sistemul $\text{Rh}^{3+} - \text{WO}_4^{2-}$.

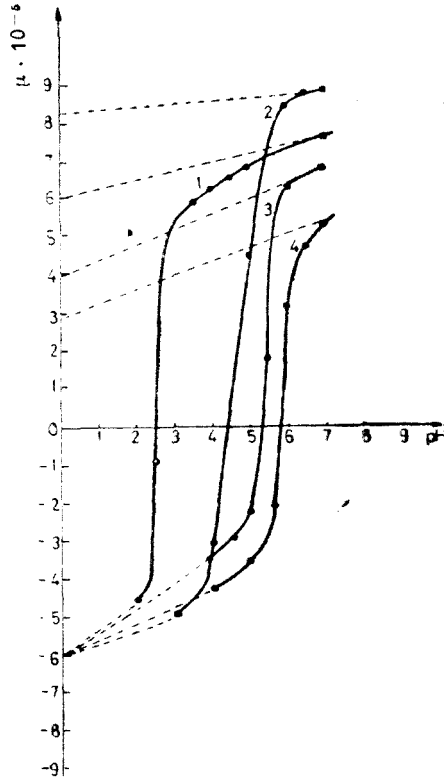


Fig. 2. Reprezentarea grafică a sumei mobilităților electroforetice μ în funcție de pH, pentru sistemul $\text{Rh}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-}$.

minat K_s -urile și în final s-au calculat mobilitățile reale ale speciilor formate. Aceste valori s-au reprezentat grafic în funcție de pH, obținându-se curbele redată în figurile 1 și 2.

De pe aceste curbe s-au stabilit intervalele pH-urilor de stabilitate ale heteropoliecombinațiilor formate.

Prin extrapolare s-au scos valorile mobilităților electroforetice ale heteropolianionilor formați și ale ionului central. Aceste valori introduse apoi în relația (1) au permis calcularea constantelor de echilibru ale reacțiilor chimice ce au fost redată prin ecuațiile 1—7.

În continuare s-au reprezentat grafic pentru fiecare sistem în parte $\lg \mu - \mu_M m^{-1} / \mu_A a - -\mu$ în funcție de concentrațiile la care s-au lucrat, obținându-se dreptele redată în figurile 3 și 4.

Prin extrapolarea dreptelor din figurile 3 și 4 la abscisă s-au determinat concentrațiile optime de lucru, valori care introduse apoi în relația (1), au permis calcularea constantelor de stabilitate, respectiv de nestabilitate.

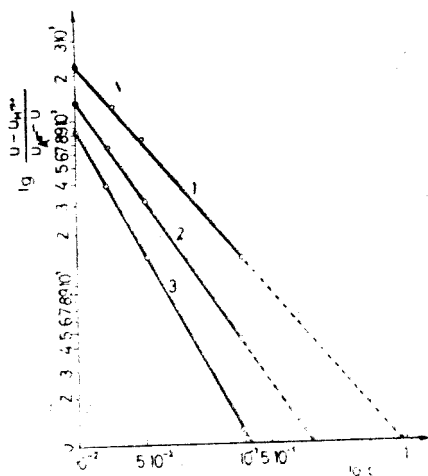


Fig. 3. Dependenta $\lg \frac{\mu - \mu_{Rh^{3+}}}{\mu_{hp} - \mu_{hp}}$ în funcție de $\lg c$, pentru sistemele $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$.

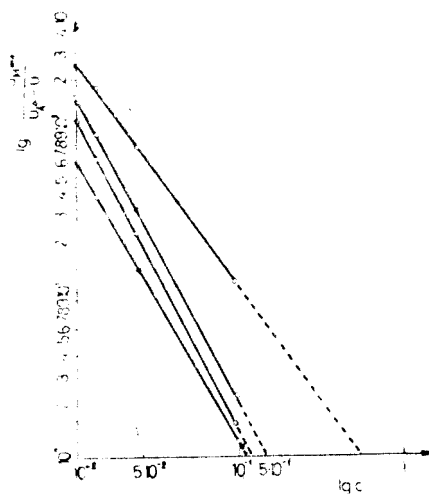


Fig. 4. Dependenta $\lg \frac{\mu - \mu_{Rh^{3+}}}{\mu_{hp} - \mu_{hp}}$ în funcție de $\lg c$, pentru sistemele $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$.

Rezultatele experimentale obținute sînt redată în tabelul următor:

Tabel 1

Rezultatele experimentale ale studiului electroforetic întreprins asupra sistemelor $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ și $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$

Nr. crt.	Formulara chimică propusă	w_c	$\lg K$	$\lg c$	$\lg \beta$	$\beta \cdot 10^6$	$1/\beta \cdot 10^{-6}$
1	$RhW_{12}O_{40}^3$	0,96	5,28103	1,0	6,28103	1,91	0,52
2	$RhW_6O_{21}^3$	0,98	5,30103	0,7	6,00103	1,02	0,98
3	$RhW_{10}O_{35}^3$	0,92	5,52114	0,3	5,82114	0,66	1,50
4	$RhMo_{12}O_{40}^3$	0,95	5,01703	0,4	5,41703	0,26	3,81
5	$RhMo_6O_{21}^3$	0,94	5,9554	0,5	5,99554	0,98	1,02
6	$RhMo_{10}O_{35}^3$	0,96	5,22272	0,8	6,02272	1,05	0,95
7	$RhMo_8O_{28}^3$	0,92	5,88649	0,2	6,08649	1,22	0,81

În urma acestui studiu întreprins asupra sistemelor $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ și $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$, prin metoda electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă, s-a stabilit formarea a trei specii heteropoliwolframice și 4 heteropolimolibdenice.

Heteropoliwolframii și heteropolimolibdații formați sînt combinații complexe unitare și pure.

Domeniile de pH în care se formează heteropolicoompușii respectivi au permis atribuirea formulărilor date prin ecuațiile 1—7.

Valorile constantelor de stabilitate determinate prin această metodă sint apropiate de ale altor heteropolicompuși studiați prin electroforeză pe hirtie sau alte metode fizico-chimice.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Rosenheim și A. Wolff, *Z. anorg. Chem.*, **193**, 47 (1930).
2. P. Souchay, *Ann. Chim. (France)*, **18**, 61, 169 (1943).
3. P. Souchay, *Ann. Chim. (France)*, **2**, 203 (1947).
4. G. Jander și U. Krüerke, *Z. anorg. Chem.*, **265**, 244 (1951).
5. D. J. Bettingers și S. V. Tyree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3355 (1957).
6. D. L. Kepert, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 4, Ed. Interscience Publishers, New York-London, 1962, p. 200—267.
7. P. Souchay, *Polyanions et Polycations*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 5, 49, 68, 32—35, 53—56, 72.
8. H. G. Kunkel și A. Tiselius, *J. Gen. Physiol.*, **35**, 89 (1951).
9. R. Conden A. H. Gordon și A. P. Martin, *J. Biochem.*, **40**, 33 (1946).

A STUDY OF THE $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ AND $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$ SYSTEMS BY PAPER
ELECTROPHORESIS AT HIGH VOLTAGE

(Summary)

The systems $Rh^{3+} - WO_4^{2-}$ and $Rh^{3+} - MoO_4^{2-}$, respectively, were studied by high voltage paper electrophoresis. Unitary compounds were evidenced by this study and the pH ranges of their stability were established. The values of the stability and instability constants for the two series of compounds were also determined.

STUDIUL FRAGMENTĂRII SUB IMPACT ELECTRONIC A UNOR EPOXIZI TIAZOLICI

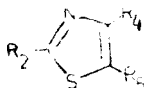
V. CHIOREAN* și H. DEMIAN*








Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat obținerea prin reacția Darzens a unor epoxizi tiazolici (stereoizomeri E și Z). În vederea confirmării structurii acestora, precum și a urmării comportării lor sub impact electronic, am efectuat un studiu privind spectrele lor de masă. Menționăm faptul că derivații tiazolici au fost destul de puțin studiați prin intermediul acestei metode și nu există date în ceea ce privește fragmentarea sub impact electronic a epoxizilor tiazolici.

Spectrele de masă ale compusilor (1-7) studiați sînt prezentate în tabelul I.

Tabel 1*

Spectrele de masă ale unor epoxizi tiazolici



Nr.	R ₂	R ₄	R ₅	Izomer
1	(p) O ₂ N-C ₆ H ₄	(p) O ₂ N-C ₆ H ₄ -HC-CH 	H	E, Z
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	H	E, Z
3	(p) O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	H	E
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	Cl	E
5	(p) O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	Cl	E
6	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	C ₆ H ₅	H	E
7	C ₆ H ₅ -CO-HC-CH 	(p)O ₂ N-C ₆ H ₄	H	E

* I.M.F., Cluj-Napoca.

Tabel 1 (continuare)

<i>m/l</i>	1	2	3	4	5	6	7
45	44	—	—	—	—	—	—
51	14	9	6	11	6	14	10
70	40	—	—	—	—	12	—
71	29	—	—	—	—	11	—
76	27	—	—	—	—	—	—
77	11	52	43	35	41	58	52
103	14	6	—	5	—	—	—
105	—	100	100	100	100	100	100
120	23	—	—	—	—	—	—
121	—	10	—	6	—	—	—
134	—	—	—	—	—	26	—
136	6	—	—	—	—	—	—
148	3	—	2	—	—	—	—
150	60	—	—	—	—	—	—
166	19	—	1	—	1	—	—
179	—	—	—	—	—	—	2
202	—	8	—	—	—	31	—
204	—	1	—	—	—	—	—
219	3	—	—	—	—	—	—
221	1	—	—	—	—	—	—
233	19	—	—	—	—	—	—
236	—	—	—	1	—	—	—
238	—	—	—	1	—	—	—
247	—	—	4	—	—	—	13
278	—	6	—	12	—	41	—
279	—	19	—	—	—	37	—
294	27	—	—	—	—	—	—
306	—	—	—	4	—	—	—
307	—	15	—	—	—	14	—
312	—	—	—	3	—	—	—
313	—	—	—	8	—	—	—
323	—	—	4	—	6	—	19
324	—	—	8	—	—	—	15
340	100	—	—	—	—	—	—
341	38	—	—	6	—	—	—
351	—	—	—	—	4	—	—
352	—	—	9	—	—	—	6
358	—	—	—	—	5	—	—
369	19	—	—	—	—	—	—
386	—	—	—	—	4	—	—

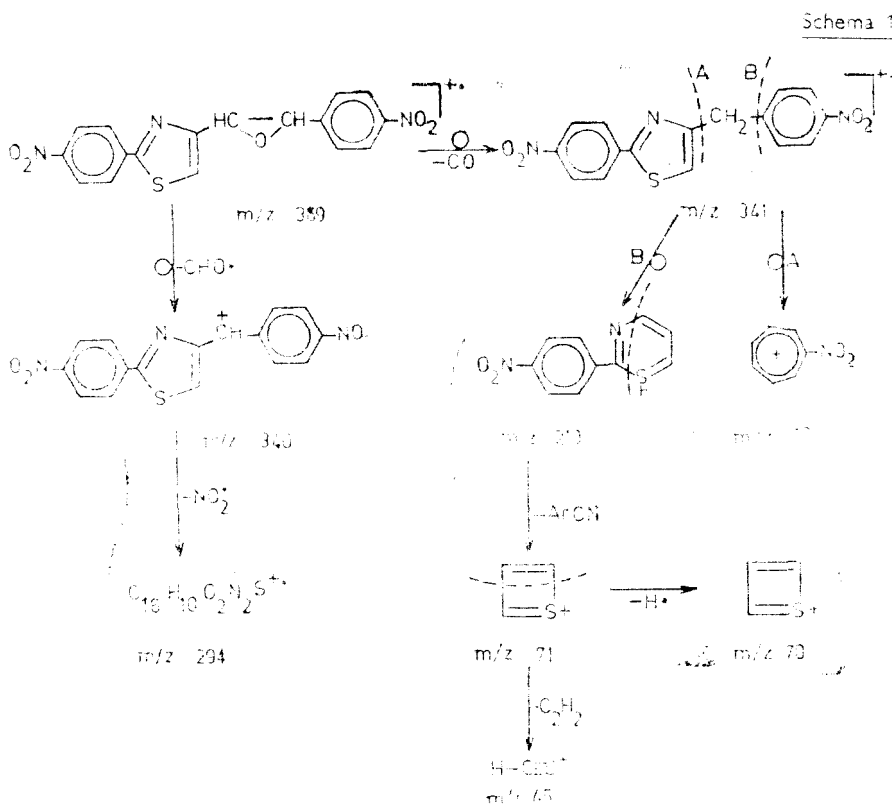
* În tabel figurează numai picurile cu intensitate relativă mai mare de 10%, exceptând pe cele care sînt dovezi de structură și care sînt discutate în text.

Spre deosebire de tiazol [2] și unii derivați 2-aril- sau 4-aril-tiazolici [3—6], în cazul cărora picul molecular prezintă o abundență relativă de peste 80% sau este pic de bază, în cazul tuturor compușilor studiați de noi, ionul molecular prezintă o abundență scăzută care se explică prin stabilitatea redusă a ciclului epoxidic. Conform așteptărilor, prezența grupeii nitro sau a clorului destabilizează și mai mult molecula, abundența ionului molecular fiind și mai scăzută.

Similar unor epoxizi alifatici sau aromatici [7,8] spectrele stereoizomerilor E și Z sînt practic identice, ceea ce nu recomandă, în acest caz, utilizarea spectrometriei de masă.

Picul de bază al 1-(p-nitro-fenil)-2-(p-nitro-fenil-tiazolil-4)-oxiranului (**1**) corespunde eliminării formolului, ca urmare a unei transpoziții specifice epoxizilor [7-10] cu obținerea ionului m/z 340, carbocation care este stabilizat de cele două resturi, aromatic și heteroaromatic (schema 1).

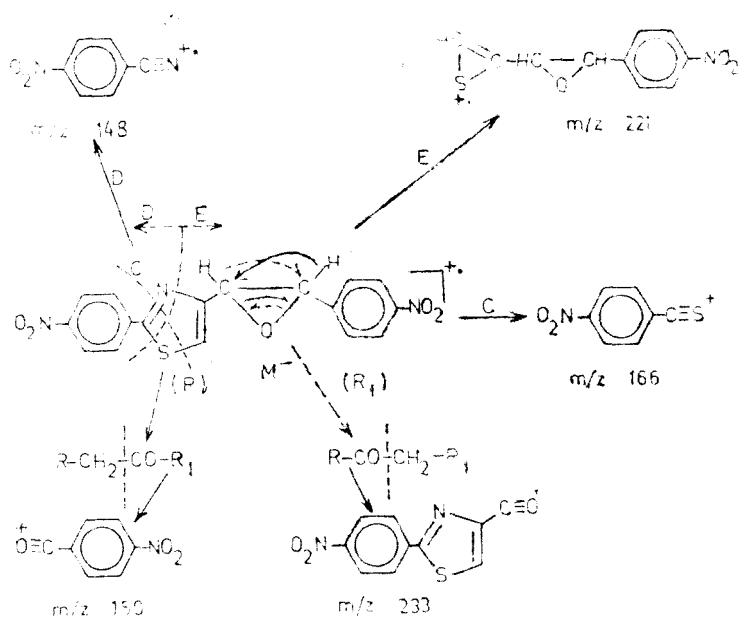
Prin eliminarea CO din ionul molecular, rezultă picul m/z 341, care în continuare se scindează de o parte sau alta a punții metilenice cu rearanjare (fragmentările A și B), generând ionii nitro-tropiliu, respectiv aril-tiazină (schema 1). Fragmentarea în continuare a acestor ioni este în concordanță cu datele din literatură [5,6].



Tot în urma unei rearanjări, similară epoxizilor aromatici [7], se obțin ionii m/z 150 și m/z 233. Nucleul tiazolic se fragmentează după schemele obișnuite [2-6], cum ar fi ruperile C, D și E (schema 2).

Ar putea surprinde abundența scăzută a ionului m/z 221 obținut prin clasică rupere a legăturilor 1,2-3,4 cu păstrarea sarcinii pozitive pe sulf [2]. Dar, așa cum s-a arătat în lucrări anterioare [4, 5], în cazul prezenței în poziția 4 sau 5 a tiazolului a unor substituenți cu mare tendință de fragmentare, ionul tireniu substituit obținut are o foarte mică stabilitate, fragmentându-se imediat după formare.

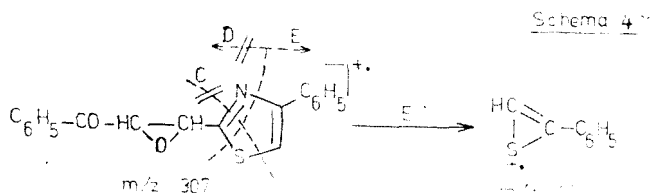
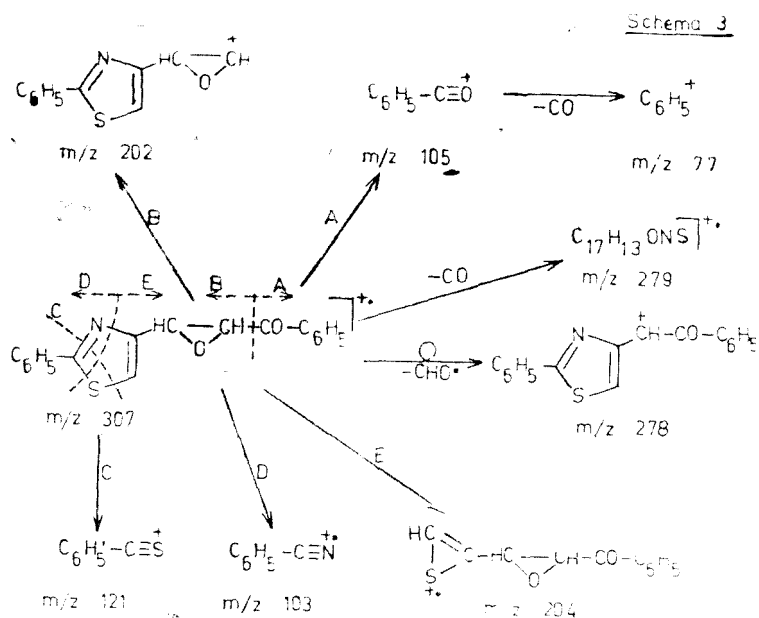
Schema 2



Spectrele epoxicetonelor **2–5**, în care carbonul epoxidic este legat de nucleul tiazolic în poziția 4, sînt dominate de picurile m/z 105 (pic de bază) și m/z 77, caracteristice tuturor benzol-epoxizilor [8] (schema 3). Mult mai puțin intens este ionul $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$. Dealtfel, picurile provenite din toate celelalte tipuri de fragmentare nu prezintă intensități mai mari de 20%. Ca și în cazul compusului **1**, apar fragmentările caracteristice nucleului tiazolic (C,D,E) cu specificația că, din nou, ionul tirenii substituit (m/z 204) prezintă o intensitate relativă foarte scăzută.

În privința fragmentării grupării epoxicetonice în poziția 2 a tiazolului (compusii **6, 7**) aceasta se comportă similar compuşilor **2–5**. În schimb, modul de rupere a nucleului tiazolic este diferit: în timp ce, datorită labilității ciclului oxiranic fragmentările C și D lipsese, fragmentarea de tip E duce la un ion abundent (schema 4).

În concluzie, nucleul tiazolic nu influențează modul de fragmentare a epoxizilor și a epoxicetonelor, acestea comportîndu-se similar compuşilor de acest tip menționați în literatură. În schimb, labilitatea ciclului oxiranic influențează abundența fragmentelor obținute ca urmare a ruperii nucleului tiazolic. În cazul epoxicetonelor, fragmentarea nucleului tiazolic depinde și de poziția grupării funcționale în heterociclu.



Experimental. Spectrele de masă au fost înregistrate cu un spectrometru de masă Varian MAT 111 cu simplă focalizare la o energie de 80 eV. Am folosit introducerea directă a probelor în camera de ionizare. Temperatura a fost între 60–140°C, în funcție de volatilitatea compușilor.

(Intrat în redacție la 20 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. V. Chiorean, S. Mager, V. Fărăcașan, A. Silberg, *J. prakt. Chem.*, **322**, 207 (1980).
2. G. M. Clarke, R. Grigg, D. H. Williams, *J. Chem. Soc., B*, **4**, 1966, 339.
3. R. A. Khmel'nitski, E. A. Kunina, S. L. Gusinskaia, V. I. Telly, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **1971**, 1372.
4. I. Simiti, H. Demian, G. Lupuțiu, R. Munteanu, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 236 (1977).

5. H. Demian, M. Coman, A. Mureşan, I. Iovanov, I. Simiti, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 505 (1978).
6. J. P. Aune, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. France*, **9**, 3536 (1972).
7. H. E. Audier, J. F. Dupin M. Fétizon, Y. Hoppiliard, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2077.
8. Q. N. Porter, J. Baldas, *Mass spectrometry of heterocyclic compounds*, Ed. J. Wiley, 1971, p. 23.
9. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass spectrometry of Organic compounds*, Holden-Day, San-Francisco, 1967, p. 449.
10. I. Oprean, *Spectrometria de masă a compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj, 1974, p. 108,210.

FRAGMENTATION UNDER ELECTRON IMPACT OF SOME THIAZOLIC EPOXIDES

(Summary)

The fragmentation under electron impact of some thiazolic epoxides and epoxyketones has been studied. Because of the lability of epoxide ring, all these compounds exhibit much less intense molecular ion in comparison with other thiazolic derivatives. Although the thiazole does not change the fragmentation pathways of oxirane ring, the epoxide does influence the fragmentation patterns of thiazole.

EFECTUL INTERACȚIUNILOR NEELECTROSTATICE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR SOLUȚIILOR DE POLIACID ACRILIC

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

În studiile noastre anterioare [1—4] am arătat că soluțiile apoase ale poliacidului acrilic (PAA) prezintă particularități interesante la grade de neutralizare (α) mici. Astfel, după cum se vede în figura 1 aciditatea ($pK_{c,\alpha}$), conductibilitatea specifică (λ) și contracția de volum care însoțește neutralizarea unui mer ($-\Delta V'_H$) au un punct extrem la $\alpha_e \approx 0,06-0,1$, pe cînd indicele de viscozitate (η_{sp}/c) crește monoton cu gradul de neutralizare.

Scopul lucrării de față este de a elucida natura fenomenelor ce au loc în soluțiile de PAA la grade mici de neutralizare.

Lipsa punctului extrem pe curba η_{sp}/c exclude posibilitatea de a explica aceste fenomene prin transformări conformaționale.

Din studiul potențiometric rezultă că doar pentru $\alpha > \alpha_e$ se manifestă proprietatea generală a poliacizilor de creștere a valorii pK odată cu α , datorită încărcării electrostatice crescînde a catenei. În acest domeniu este valabilă cunoscuta relație

$$pK = pK_0 + \frac{0,43}{RT} \Delta G_{el} \quad (1)$$

K_0 reprezintă constanta de disociere termodinamică „intrinsecă”, K cea aparentă, iar ΔG_{el} măsoară excesul de entalpie liberă electrostatică ce trebuie învins la disocierea unui mol de ioni H^+ de pe catena care are gradul de neutralizare α .

Cum ΔG_{el} crește cu încărcarea catenei, scăderea mărimii pK pînă la α_e trebuie atribuită unor interacțiuni diferite de cele pol-pol. Astfel, admitem că la grade de neutralizare mici pot fi apreciable și interacțiunile dintre merii neionizați, precum și cele dintre merii ionizați sau neionizați și dipolii solventului. Vom rezerva denumirea de interacțiuni electrostatice exclusiv celor dintre sarcini și vom denumi convențional drept „neelectrostatice” toate celelalte. În felul acesta,

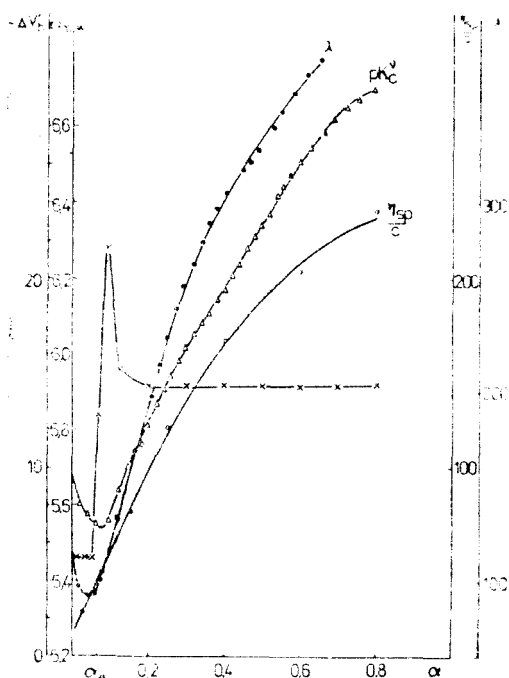


Fig. 1. Variația parametrilor $pK_{c,\alpha}$, λ , $-\Delta V'_H$ și η_{sp}/c cu α la soluții de PAA $1,11 \cdot 10^{-2}$ moli mer/l.

pentru a extinde valabilitatea ecuației (1) la orice domeniu de α și c , o vom generaliza sub forma (2)

$$pK_{c,\alpha} = pK_0 + \frac{0,43}{RT} \Delta G_{c,\alpha} \quad (2)$$

unde

$$\Delta G_{c,\alpha} = \Delta G_0 + (\Delta G_{el})_{c,\alpha} + (\Delta G_m)_{c,\alpha} \quad (3)$$

Ecuația ține cont de faptul că într-o soluție reală de concentrație c și grad de neutralizare α , pot apare abateri electrostatice (ΔG_{el}) și neelectrostatice (ΔG_m) față de starea de referință ipotetic ideală caracterizată prin $c = 0$ și $\alpha = 0$.

Referindu-ne la influența exclusivă a gradului de neutralizare asupra unei soluții de concentrație constantă vom avea

$$\begin{aligned} pK_c - pK_{c,0} &= \frac{0,43}{RT} (\Delta G_m)_{c,\alpha} + (\Delta G_{el})_{c,\alpha} - (\Delta G_m)_{c,0} - (\Delta G_{el})_{c,0} = \\ &= \frac{0,43}{RT} \Delta \Delta G_m^x + \Delta \Delta G_{el}^x = \frac{0,43}{RT} \Delta \Delta G^x \end{aligned} \quad (4)$$

Mărimile $\Delta \Delta G$ au următoarele definiții

$$\Delta \Delta G_m^x = (\Delta G_m)_{c,\alpha} - (\Delta G_m)_{c,0} \quad (5)$$

$$\Delta \Delta G_{el}^x = (\Delta G_{el})_{c,\alpha} - (\Delta G_{el})_{c,0} \quad (6)$$

Potrivit datelor experimentale în domeniul gradelor de neutralizare mici ($\alpha < \alpha_e$)

$$\frac{\partial \Delta \Delta G_m^x}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Delta \Delta G_{el}^x}{\partial \alpha} < 0 \quad (7)$$

și cum al doilea termen este în mod obligatoriu pozitiv, rezultă că pentru

$$\alpha < \alpha_e \quad \frac{\partial \Delta \Delta G_m^x}{\partial \alpha} < 0 \quad \text{și} \quad |\Delta \Delta \bar{G}_m^x| > |\Delta \Delta \bar{G}_{el}^x| \quad (8)$$

Minimul curbelor $pK = f(\alpha)$ apare la gradul de neutralizare α_e , unde valoarea celor două derivate se egalează.

Spre a căuta calitativ proveniența termenului neelectrostatic (predominând la grade de neutralizare mici) vom admite că la $\alpha \ll \alpha_e$ $\Delta \Delta G^x \sim \Delta \Delta G_m^x$. Faptul experimental conform căruia în acest domeniu $\Delta \Delta G^x \equiv \Delta G_{c,\alpha} - \Delta G_{c,0} < 0$ se poate datora unuia sau ambelor cauze enumerate mai jos.

A) gradul de ionizare mărește entalpia liberă a merilor neionizați (vezi figura 2A),

B) gradul de neutralizare reduce entalpia liberă a merilor ionizați (vezi figura 2B).

În interacțiunile „neelectrostatice” un rol deosebit trebuie să revină legăturilor de hidrogen dintre diferiți parteneri. Grupele COOH pot participa ca donore sau acceptoare, iar cele COO⁻ ca acceptoare de protoni. Între grupele

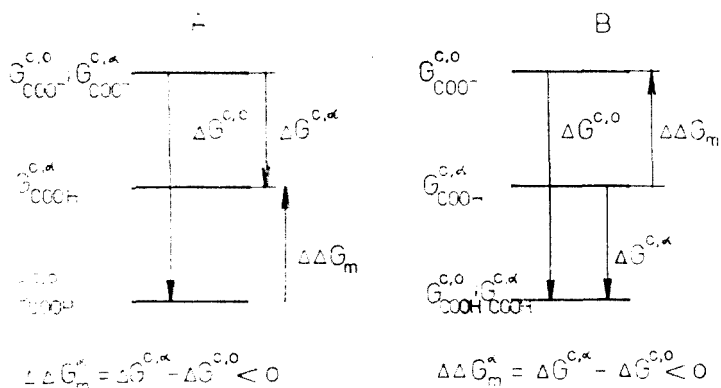


Fig. 2. Ilustrarea calitativă a variației de entalpie liberă în procesul disocierii.

carboxilice neionizate sau între una ionizată și alta neionizată se pot forma legături de hidrogen intramoleculare ca urmare a concentrațiilor locale mari. Dacă asemenea legături se formează la α mic (molecula este în stare înghemuită), ele se vor desface odată cu îndreptarea catenelor.

În acord cu cele arătate, cauza creșterii acidității poliacidului acrilic cu α în domeniul gradelor mici de neutralizare poate fi căutată printre următoarele fenomene care fac parte din cazurile A sau B menționate anterior :

1) Diminuarea interacțiunilor dintre merii neionizați. Ea poate consta în desfacerea legăturilor de hidrogen intramoleculare (figura 3 tip I) existente la $\alpha = 0$ și se încadrează în cazul A.

2) Înlouirea parțială a legăturilor intramoleculare dintre merii neionizați de tipul I cu altele de tip II, între merii neionizați și ionizați. Procesul este verosimil la neutralizarea primelor grupe carboxilice și corespunde reducerii entalpiei libere prin cauzele A și B simultan.

3) Scăderea interacțiunilor dintre merii neionizați și moleculele mediului. Hidratarea grupelor carboxilice poate diminua cu creșterea numărului de grupări ionizate, puternic hidratate, ca urmare a structurii de ghem care limitează contactele dintre grupele funcționale și apă. Acest fenomen s-ar încadra în cazul A.

4) Creșterea interacțiunii dintre merii ionizați și moleculele de apă. S-ar putea ca hidratarea grupelor ionizate să crească paralel cu descolăcirea ghemurilor, dacă în ghemurile mai compacte hidratarea lor era stînjinită. Acest proces ar corespunde cazului B. Remarcăm că prin „creșterea” sau „scăderea” interacțiunilor trebuie să înțelegem atât modificările survenite în intensitatea lor, cît și în numărul de legături care revin în medie pe mer.

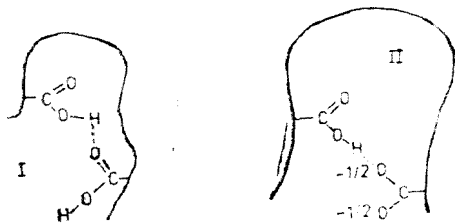


Fig. 3. Legături de hidrogen intramoleculare la poliacizi.

În continuare urmează să confruntăm prevederile teoretice făcute pe baza studiului viscozimetric și potențiomtric, cu rezultatele investigațiilor conductimetrice și

interferometrică (figura 1). Faptul că toate proprietățile, cu excepția indicelui de vîscozitate prezintă un punct extrem net conturat în domeniul $\alpha \sim 0,06-0,1$ dovedește că particularitățile observate la grade de neutralizare mici au caracter general și nu sînt determinate de specificul metodei de investigare. Ele nu sînt determinate de schimbarea conformațională și constau în predominarea interacțiunilor de natură neelectrostatică la $\alpha \rightarrow 0$. Punctele extreme apar la egalarea derivatelor în raport cu α a contribuției celor două feluri de interacțiuni la proprietatea urmărită și astfel coincidența lor exactă nu este obligatorie. Interacțiunile neelectrostatice sînt semnificative numai la grade de ionizare foarte mici, devenind neglijabile la $\alpha \sim \alpha_e$. Începînd de la α_e poliacidul acrilic prezintă comportamentul clasic al poliacizilor. Efectul electrostatic al încărcării catenei îngreunează disocierea ($pK_{c,x}$ crește), mărește conductibilitatea specifică λ , provoacă descolăcirea ghemurilor macromoleculare (η_{sp}/c crește în continuu). Tabelul 1 compară prevederile teoretice cu experiența pentru cele patru fenomene specificate în coloana 1.

Tabel 1

Modificările prevăzute și constatate la diferitele proprietăți ale PAA în funcție de α

Nr. crt.	Fenomenul care explică inegalitatea $\Delta G_{c,x} < \Delta G_{c,0}$ la α mic	X	$\left(\frac{\partial X}{\partial \alpha}\right)_m$ $\alpha < \alpha_e$	$\left(\frac{\partial X}{\partial \alpha}\right)_{exp}$ $\alpha < \alpha_e$	$\left(\frac{\partial X}{\partial \alpha}\right)_{cl}$ $\alpha > \alpha_e$	Concluzie
0	1	2	3	4	5	6
I	Desfacerea legăturilor intramoleculare COOH...COOH	$pK_{c,x}$ λ $-\Delta V'_h$	- 0 +	- - +	- - 0	Poate avea loc, dar nu singur
II	Înlocuirea legăturilor intramoleculare COOH...COOH cu COOH...COO ⁻	$pK_{c,x}$ λ $-\Delta V'_h$	- - +	- - +	- - 0	Poate fi cauza particularităților
III	Slăbirea interacțiunii COOH...H ₂ O	$pK_{c,x}$ λ $-\Delta V'_h$	- 0 +	- - -	- - 0	Poate avea loc, dar nu singur
IV	Creșterea interacțiunii COO ⁻ ...H ₂ O	$pK_{c,x}$ λ $-\Delta V'_h$	- - -	- - -	- - 0	Poate fi cauza particularităților

Coloana 3 prezintă sensul teoretic în care existența lor exclusivă poate determina variația cu α a diferitelor proprietăți X indicate în coloana 2. Sensul constat este arătat în coloana 4. Ultima coloană redă sensul teoretic și experimental referitor la grade de neutralizare mai mari, cînd pe lângă interacțiunile electrostatice celelalte pot fi neglijate. Condiția necesară pentru ca unul din fenomenele I-IV să se desfășoare în realitate este concordanța între datele din coloana

3 și 4 la toate proprietățile. Dacă semnele nu sînt identice, dar nici contrare, tipul de interacțiune presupus poate să se manifeste fără a constitui cauza exclusivă a termenului ΔG . Condiția devine și suficientă dacă semnele din coloana 4 sînt contrare celor din coloana 5, cu excepția lui $-\Delta V''_H$ care la $\alpha > \alpha_c$ este constant.

Rezultă că fenomenele prevăzute teoretic pe baza studiului potențiomtric al soluțiilor de poliacid acrilic sînt confirmate prin rezultatele celorlalte metode de investigare. Două dintre aceste fenomene (II și IV) pot constitui sursa principală a termenului electrostatic din ecuația (3), iar celelalte două pot apare ca procese secundare.

(Întrat în redacție la 29 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan, L. Zador, Rev. Roumaine Chim., **20**, 1119 (1975).
2. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **21**, 20 (1976).
3. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23** (1), 29 (1978).
4. L. Zador, I. Mureșan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (1), 47 (1979).

THE EFFECT OF NONELECTROSTATIC INTERACTIONS ON THE PROPERTIES OF POLYACRYLIC ACID SOLUTIONS

(Summary)

A comparison of potentiometric, viscosimetric, conductometric and interferometric investigation results reveals that in polyacrylic acid solutions at low degrees of neutralization the „nonelectrostatic” interactions — different from those of type pole-pole interaction — cannot be ignored. The generalized thermodynamic relations reflecting these interactions are given. It is shown that the main source of the „nonelectrostatic” terms consists in the substitution of the H bonds between COOH...COOH groups by those between COOH...COO⁻, or in enhanced interactions between COO⁻ and H₂O.

SEPARAREA UNOR CATIONI PRIN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE DE SILICAGEL — RĂȘINĂ SCHIMBĂTOARE DE IONI

SIMION GOCAN și CECILIA COSTEA

Dacă posibilitățile de modificare a fazei mobile sînt numeroase, în cazul fazei staționare lucrurile se prezintă diferit. Aceasta se datorește pe de o parte numărului indiscutabil mai mare al solvenților folosiți ca eluenți decît cel al adsorbantilor, iar pe de altă parte, ușurinței de realizare a amestecurilor dorite.

Prin amestecarea a doi adsorbanti se pot obține straturi care prezintă caracteristici comune ambilor adsorbanti. Evident, de la caz la caz, adsorbantul adăugat poate să conducă la separări mai bune. În acest mod poate fi reglată capacitatea de reținere a fazei staționare.

Un adaus de schimbător de ioni la diferiți adsorbanti poate aduce un plus de selectivitate. În acest sens Berger și colab. [1-3] au utilizat în părți egale și respectiv 1:3 celuloză-rășină schimbătoare de ioni (Dowex 1, pentru anioni și Dowex 50 pentru cationi). Lepri și colab. [4,5] au folosit straturi mixte de celuloză-rășină cationică (Dowex 50 în forma Na⁺) în raport 1:1, pentru separarea unor cationi din grupa analitică a hidrogenului sulfurat [4] sau La³⁺, Cr³⁺ și In³⁺ [5]. Takai și colab. [6,7] au separat un amestec de mai mulți cationi pe straturi de celuloză ce conține 2,5-10 % Amberlite CG-120 respectiv Amberlite CG-400. Pietrzyk și colab. [8] au utilizat celuloză în amestec cu Amberlite XAD-2 și XAD-7 pentru separarea unor compuși organici: anilină și derivați ai fenolului, aminoacizi, dipeptide, sulfonamide și benzaldehide și derivați ai acetofenonei.

Pentru separarea unor fosfați, sulfați, halogenuri și politionați, Brezgunova și colab. [9] au preparat straturi din Kieselgur cu 10% rășină Dowex 50 în forma K⁺ și 4% acetat de potasiu. Separările au fost satisfăcătoare.

Gafbakyan și Karapetyan [10] separă seleniu, telur și aur pe straturi mixte de oxid de aluminiu și rășină anionică AV-17, în forma Cl⁻. Rezultatele cele mai bune s-au obținut în cazul utilizării raportului 9:1.

Tomasz [11] a utilizat straturi mixte de silicagel-rășină cationică. Astfel, a separat baze nucleice, nucleozide și nucleotide pe straturi de silicagel-Dowex 50W în raport 2:1. Pentru separarea unor baze politionate Smolyaninov [12] a utilizat straturi din silicagel-Dowex 50W în forma K⁺ în raport 9:1. Bati și colab. [13], descriu într-un brevet, modul de preparare a unor plăci cu straturi din silicagel-Dowex 50 în forma Na⁺ în raport 7:4.

Așa după cum se știe, în general, silicagelul este un adsorbant mai puțin utilizat în procesul de separare a speciilor ionice în comparație cu celuloza. Dar, prin adăugarea unei cantități de rășină schimbătoare de ioni se pot obține straturi mixte de silicagel-schimbător de ioni cu proprietăți superioare. Acest obiectiv a fost urmărit și în prezenta lucrare.

Partea experimentală. Prepararea straturilor mixte s-a făcut cu silicagel R și schimbător de cationi de tip Vionit CS-32. Rășina a fost măcinată și apoi trecută printr-o sită de 45 μm. Ca liant s-a utilizat 2% amidon.

Stratul subțire a fost tras cu un dispozitiv manual de întins straturi pe plăci de sticlă. Grosimea umedă a stratului a fost de 0,5 mm.

Plăcile cu stratul subțire au fost uscate la aer timp de 24 ore, apoi înainte de utilizare au fost introduse în etuvă la 100°C și ținute timp de o oră.

Ca eluent s-a utilizat: acetonă — HCl conc. — apă (90 : 4 : 6, v/v) [14].

Developările au fost făcute în cameră cromatografică N saturată.

Amestecul de separat a fost format din: Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} și Cu^{2+} sub formă de cloruri în concentrație de 10^{-2} M, cu excepția ionului de mangan care a fost concentrat până la limita de detecție cu dimetilgloximă. Din această soluție au fost aplicate probe de 3 μl /spot.

Deteția tuturor ionilor s-a făcut prin pulverizare cu o soluție alcoolică de 1% dimetilgloximă.

Fotodensitometrarea spoturilor s-a făcut cu un fotodensitometru de tip FRI 65 Carl Zeiss Jena (RDG) utilizând filtrul de 470 nm pentru toate spoturile.

Rezultate experimentale și discuții. Rezultatele experimentale obținute pe straturi de silicagel R—Vionit CS—32 în funcție de conținutul de schimbător de ioni sint redade în figurile 1—4.

În figurile 1 și 2 sînt redade densitogramele cromatogramelor obținute pe plăci cu strat subțire cu conținut diferit de rășină schimbătoare de ioni. Prima densitogramă (fig. 1 a) arată separarea sistemului de cationi pe strat de silicagel.

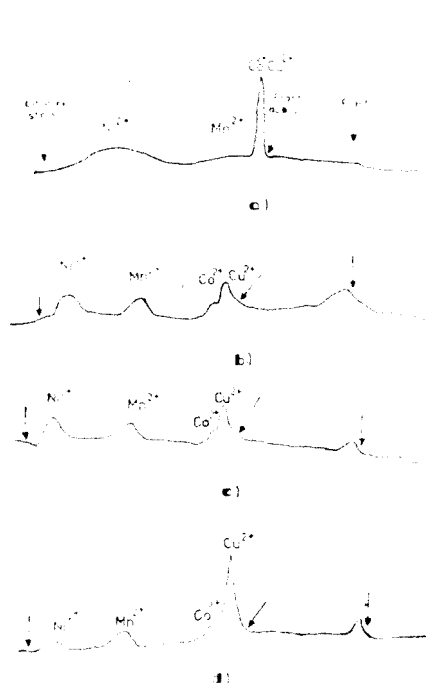


Fig. 1. Densitograma unor cationi.³⁰
Strat subțire de silicagel R—rășină schimbătoare de ioni, Vionit CS—32:

a) 100%—0% ; b) 95%—5% ;
c) 90%—10% și d) 85%—15%.

Eluent: acetonă—HCl — apă
(90 : 4 : 6, v/v).

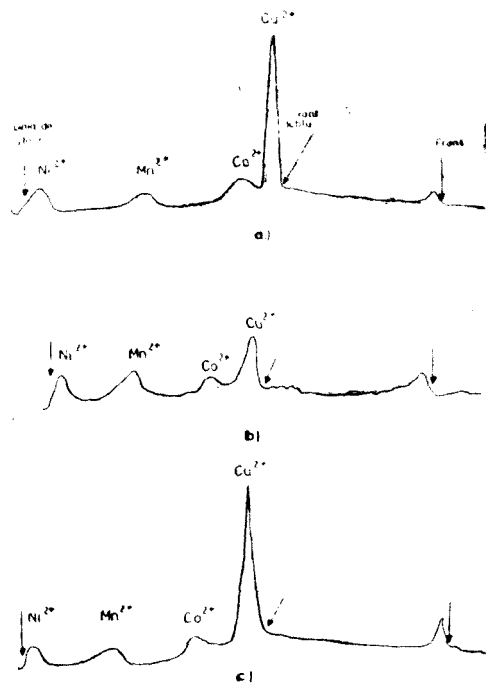


Fig. 2. Densitograma unor cationi.
Strat subțire de silicagel R—rășină schimbătoare de ioni, Vionit CS—32:

a) 80%—20% ; b) 75%—15% și c) 70%—30%.

Eluent: acetonă — HCl — apă (90 : 4 : 6, v/v).

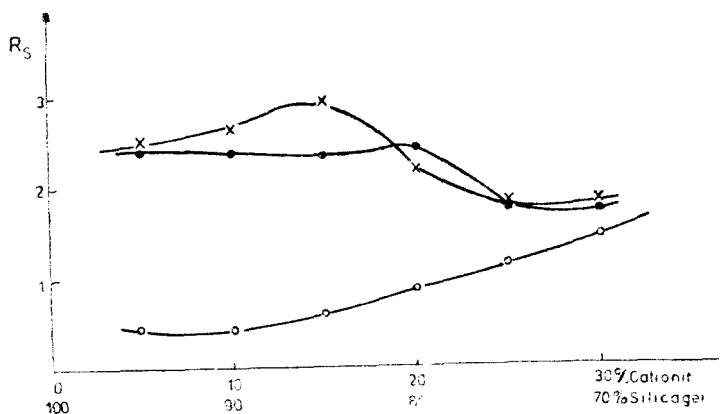
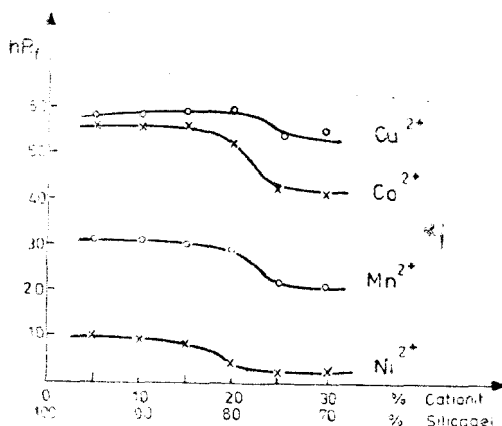


Fig. 3. Variația rezoluției R_s în funcție de compoziția stratului pentru condițiile arătate în fig. 1 și 2.

—○—○— Cu^{2+} — Co^{2+} ; —x—x— Co^{2+} — Mn^{2+} și —●—●— Mn^{2+} — Ni^{2+} .

Fig. 4. Variația valorilor hR_f în funcție de compoziția stratului pentru condițiile arătate în fig. 1 și 2.



Spoturile sînt difuze și separarea este necorespunzătoare. Încă de la concentrații relativ mici de schimbător (5%) se constată o ameliorare a separării acestui sistem. Spoturile corespunzătoare cationilor Ni^{2+} și Mn^{2+} sînt separate de cele corespunzătoare cationilor Co^{2+} și Cu^{2+} și toate sînt bine conturate. (fig. 1). Separarea completă se realizează la un conținut de peste 20% rășină schimbătoare de ioni (fig. 2 și 3).

Acțiunea schimbătorului de ioni se manifestă prin mărirea coeficientului de repartiție, micșorarea valorilor R_f , respectiv prin mărirea retenției și creșterea selectivității în special pentru perechea de cationi Co^{2+} și Cu^{2+} (fig. 2—4).

În concluzie, pentru acest sistem creșterea conținutului de schimbător de ioni în stratul subțire se manifestă în mod pozitiv. La concentrații mai mari de 20% rășină schimbătoare de ioni se obține o separare foarte bună a acestor cationi.

(Intrat în redacție la 24 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. J. A. Berger, G. Meyniel, P. Blanquet, J. Petit, *Compt. Rend.*, **257**, 1534 (1963).
2. J. A. Berger, G. Meyniel, J. Petit, *Compt. Rend.*, **255**, 1116 (1962).
3. J. A. Berger, G. Meyniel, J. Petit, P. Blanquet, *Bull. Soc. Chem. France*, **1963**, 2662.
4. L. Lepri, P. G. Desideri, V. Coas, D. Cozzi, *J. Chromatog.*, **47**, 442 (1970).
5. L. Lepri, P. G. Desideri, R. Mascherini, *J. Chromatog.*, **70**, 212 (1972).
6. N. Takai, T. Jida, T. Tanaka, T. Yamabe, *Seisan-Kenkyu*, **21**, 418 (1969).
7. N. Takai, T. Yamabe, E. Falk, *Seisan-Kenkyu*, **24**, 358 (1972).
8. D. J. Pietrzyk, T. D. Rotsch, L. C. W. Susan, *J. Chromatog. Sci.*, **17**, 555 (1979).
9. I. N. Brezgunova, U. V. Smolyaninov, N. J. Konorlamura, *Zh.Fiz. Khim.*, **45**, 1785 (1971).
10. D. S. Gaibakyan, Z. A. Karapetyan, *Zh. Analyt. Khim.*, **29**, 394 (1971).
11. J. Tomasz, *J. Chromatog.*, **84**, 208 (1973).
12. O. V. Smolyaninov, *J. Chromatog.*, **53**, 337 (1970).
13. M. I. Bati, I. Bihari, T. Devenyi, T. Palagyi, S. Zoltan, *Brevet RPU, nr. 3937*; *Chem. Abstr.*, **77**, 56155 m (1972).
14. M. Lederer, *J. Chromatog.*, **1**, 172 (1958).

SEPARATION OF SOME CATIONS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

ON A LAYER OF SILICA GEL₂ - ION EXCHANGER RESIN

(Summary)

The influence of the layer composition (Silicagel R - ion exchanger resin, Vionit CS- 32- upon separation of some cations (Ni^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+}) using acetone - HCl - H_2O (90 : 4 : 6, v/v) as eluent was investigated. The best separation of these cations was achieved for a concentration of ion exchanger resin, higher than 20%.

ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIA DE ADSORBȚIE GAZ-SOLID A PURITĂȚII ACRILATULUI DE ETIL

SIMION GOCAN ȘI MARIA CIOCAN

Sinteza acrilatului de etil are loc printr-o reacție de esterificare între alcoolul etilic și acidul acrilic rezultat în urma saponificării acrilonitrilului. Deși acrilatul de etil este supus unor procese de purificare, produsul finit este impurificat cu cantități mici de reactanți: acrilonitril, alcool etilic, apă și acid acrilic. Pe lângă produsul de bază mai apar și doi produși secundari de reacție: eter etilic și β -etoxipropionat de etil, a căror formare este favorizată de condițiile de reacție.

Metodele clasice folosite la determinarea concentrației acrilatului de etil sînt afectate de erori din cauza compușilor care interferă. Astfel, rezultatul în cazul metodei bromometrice de determinare a acrilatului de etil este afectat de erori datorită prezenței acidului acrilic și acrilonitrilului. De asemenea, concentrația acrilatului de etil s-ar putea determina prin saponificare bazică dar și această metodă duce la rezultate eronate datorită prezenței acrilonitrilului și α -etoxipropionatului de etil, care reacționează în același mod.

Avînd în vedere dificultățile ivite, s-a recurs la metoda de analiză cromatografică. Această metodă îmbină separarea componentelor cu determinarea acestora.

Din punct de vedere al separării prin cromatografia de gaze amestecul format din componentii: acrilat de etil, acrilonitril, alcool etilic, apă, acid acrilic, eter etilic și β -etoxipropionat de etil prezintă unele dificultăți. Încercările făcute prin cromatografia de repartiție gaz-lichid pe diferite faze staționare (Carbowax 1500, di-*o*-etilhexilsebacat și acid sebacic) nu au dat satisfacție, picurile prezentînd cozi și, în unele cazuri, timpi de retenție foarte apropiați.

În perioada anilor 1968—1970 cromatografia de adsorbție gaz-solid a căpătat o extindere datorită utilizării unor adsorbenți (polimeri poroși) care prezintă separări foarte bune în domeniul claselor de substanțe foarte polare [1—4]. Au fost testate mai multe tipuri de adsorbenți din seria polimerilor poroși (Porapak și Chromosorb) în vederea separării sistemului de componenți amintiți. Cele mai bune rezultate au fost obținute pe Chromosorb 101.

Partea experimentală. Determinările s-au făcut pe un cromatograf de gaze Chrom 4 cu detector de conductibilitate termică.

Coloana: $L = 2,5$ m și $d_1 = 4$ mm, umplută cu Chromosorb 101 de granulație 177—250 μ m.

Eluent: hidrogen cu un debit de 40 ml/min.

S-a lucrat cu temperatură programată după programul înscris pe cromatogramă (fig. 1).

Rezultate și discuții. Rezultatele privind separarea unei probe sînt redată în figura 1. Din analiza cromatogramei se constată că toți componenții probei separați, prezintă picuri simetrice, cu excepția componentului major (concentrație de peste 90%) care are o ușoară asimetrie, fapt ce nu afectează însă separarea și prelucrarea rezultatelor.

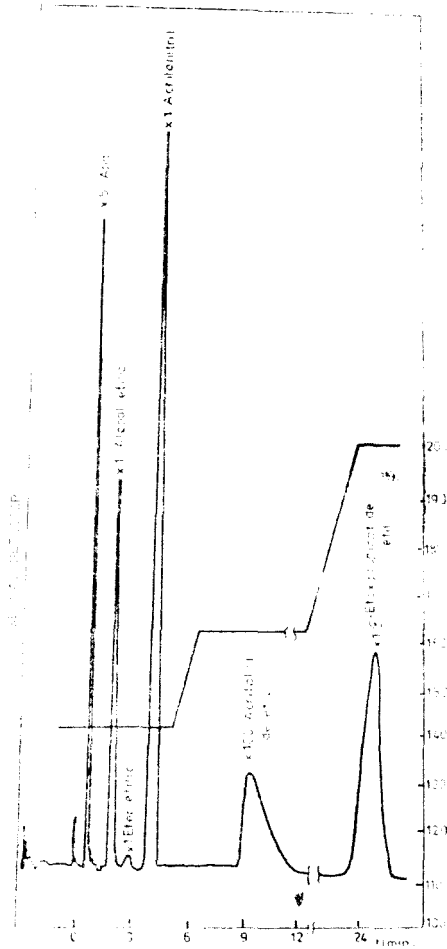


Fig. 1. Cromatograma unei probe de acrilat de etil, produs finit.
 Coloană: 2,6m × 4mm, umplută cu Chromosorb 101 (177–250 μm).
 Eluent: hidrogen, 40 ml/min.

În tabelul 1 sînt redată rezultatele privind analiza unui amestec standard, cu ajutorul căruia au fost calculați factorii relativi de răspuns (pentru concentrații procentuale egale de masă) în raport cu factorul de răspuns pentru acrilatul de etil considerat egal cu unitatea, după relația: $f_x = (A_x/A_s)(C_s/C_x)$ în care $C_s = C_x$ și $f_s = 1$.

Tabel 1

Determinarea factorului relativ de răspuns al detectorului pe baza masei egale a componentelor probei

Compozenții probei etalon	Concentrația (C_x (% masă))	Aria picului obținută A_x (impulsuri)	Aria picului A_x pentru $C_x = 25\%$ (impulsuri)	Factorul relativ de răspuns f_x (de masă)
Apă	0,22	1580	179545	1,74
Etanol	2,95	14610	123813	1,20
Eter etilic	0,45	994	55222	0,53
Acetonitril	0,89	9090	255337	2,47
Acrilat de etil	95,19	393300	103293	1,00
β-etoxiopropionat de etil	0,30	927	77250	0,75
	100,00			

Rezultatele compoziției procentuale obținute la analiza unei probe de acrilat de etil, calculate cu ajutorul factorilor relativi de răspuns (tabel 1), sînt redată în tabelul 2.

Tabel 2

Determinarea concentrației procentuale a unei probe

Compozenții probei	Aria picului A_x (impulsuri)	Factorul relativ de răspuns f_x (de masă)	Aria redusă a picului A_x/f_x	Concentrația componentului C_x (% masă)
Apă	17820	1,74	10241	2,30
Etanol	12435	1,20	10363	2,33
Eter etilic	738	0,53	1392	0,31
Acetonitril	16850	2,47	6820	1,54
Acrilat de etil	407790	1,00	407790	91,80
β-etoxiopropionat de etil	5700	0,75	7600	1,71

$$\Sigma A_i/f_i = 444206$$

$$99,99$$

În concluzie, din cele arătate mai sus se constată că metoda cromatografică gaz-solid se pretează foarte bine la analiza unor astfel de probe.

(Intrat în redacție la 29 octombrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. J. D. Burger, J. Gas Chromatog., **6**, 177 (1968).
2. W. R. Supina, L. P. Rose, J. Chromatog. Sci., **7**, 192 (1969).
3. S. E. Dave, J. Chromatog. Sci., **7**, 389 (1969).
4. F. M. Zado, J. Fabecic, J. Chromatog., **51**, 37 (1970).

THE ANALYSIS OF THE ETHYL ACRYLATE PURITY BY ADSORPTION GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

(Summary)

A gas chromatography apparatus with a column (2.5 m × 4 mm) packed with Chromosorb 101 as stationary phase and thermal conductivity detector and programmed temperature has been used for the separation and determination of the ethyl acrylate, in the presence of the reactant and traces of secondary reaction products.

DETERMINAREA AMESTECULUI $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ CU Pb^{2+}

D. C. CÔRMÎȘ

Necesitatea determinării CrO_4^{2-} și SO_4^{2-} din amestecul lor apare în cazul analizei unor produse tehnice ca: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau CrO_3 , a soluțiilor din băile de cromare, de tăbăcire, de preparare a pigmenților anorganici etc.

În literatura de specialitate sînt descrise o serie de metode de determinare a unuia sau ambilor componenți ai amestecului. Aceste metode se bazează pe reducerea Cr^{6+} la Cr^{3+} cu Fe^{2+} [1], alcool etilic sau metilic în mediu acid [3, 4, 5, 7, 10, 11, 18, 19], cu I [8] sau pe separarea cromatului și bicromatului sub formă de CrO_3 cristalin cu HClO_4 [14].

Metodele de reducere a Cr^{6+} cu Fe^{2+} sau I se folosesc în cazul determinării Cr^{6+} , iar reducerea cu alcool în cazul determinării SO_4^{2-} .

Cantitatea de SO_4^{2-} din amestec se determină gravimetric ca BaSO_4 [4, 19], iodometric [6, 9, 12, 13], complexometric [3, 7, 16, 21], prin combustie [12], conductometric [5], cronofotometric [2] și radiometric [15, 17].

Aceste metode de determinare a SO_4^{2-} , deși unele din ele sînt de precizie ridicată, necesită fie operațiuni complexe și de durată, fie o dotare deosebită.

Datorită faptului că în ultimul timp s-au confecționat electrozi Pb^{2+} -sensibili, determinarea CrO_4^{2-} și SO_4^{2-} din amestecul lor poate fi efectuată printr-o singură titrare potențioetrică directă, folosind ca titrant o soluție de Pb^{2+} și un electrod Pb^{2+} -sensibil.

Această determinare se bazează pe valoarea diferită a produșilor de solubilitate a $\text{PbCrO}_4 (1,8 \cdot 10^{-14})$ și $\text{PbSO}_4 (2,2 \cdot 10^{-8})$, la 20°C , fapt ce permite obținerea unei curbe de titrare cu două puncte de echivalență, primul corespunzînd ionului CrO_4^{2-} .

În cele ce urmează se descrie o astfel de metodă.

Partea experimentală. Prepararea soluțiilor. S-au preparat soluții de K_2CrO_4 cu un conținut de 1,6260 g CrO_4^{2-} /1000 ml, soluții de K_2SO_4 cu un conținut de 2,0000 g SO_4^{2-} /1000 ml și soluții de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ cu un conținut de 2,0000 g Pb^{2+} /1000 ml. Toate soluțiile au fost preparate din reactivi p.a. și apă distilată.

Etalonarea soluțiilor. Soluția de Pb^{2+} s-a etalonat pe cale potențioetrică, în soluții 50%, v/v alcool etilic, față de soluția de K_2SO_4 de concentrație cunoscută prin cîntărire, iar soluția de CrO_4^{2-} s-a etalonat tot pe cale potențioetrică, în mediu semialcoolic, față de soluția de Pb^{2+} .

Aparatura și ustensilele. Valorile potențialelor de electrod în decursul titrării s-au măsurat cu un pH-metru „PRĂCITRONIC” - MV-84, cu sensibilitatea de 1 mV. Ca electrod indicator s-a folosit electrodul confecționat dintr-un singur cristal de PbS sintetic [22], iar ca electrod de referință, electrodul saturat de calomel prevăzut cu manta electrolitică de KNO_3 1 M. Titrările s-au condus sub agitare constantă și continuă realizată cu un agitator electromagnetic, iar valorile potențialelor s-au citit numai după stabilirea echilibrului. Pentru măsurarea soluției titrante s-a folosit o biuretă cu gradația minimă de 0,05 ml.

Modul de lucru. În vederea titrărilor s-au preparat amestecuri cuprinse între 2-10 mg SO_4^{2-} /50 ml și 3,252-32,52 mg CrO_4^{2-} /50 ml. La amestecul soluțiilor apoase de $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$, cu un volum de aproximativ 20 ml, s-a adăugat 5 ml KNO_3 1%, și 25 ml alcool etilic absolut. După

introducerea electrozilor, în decursul titrării cu Pb^{2+} s-a măsurat forța electromotrică a următorului lanț electrochimic:

Electrod Pb^{2+} -sensibil PbS	Soluția test	KNO_3 1M	KCl sol. satur.	Electrod saturat calomel
--	-----------------	---------------	-----------------------	--------------------------------

Din datele titrării E (mV) - V (ml), s-au calculat volumele de echivalență după metoda H o s t e t t e r - R o b e r t s [23].

Rezultate și discuții. Curba de titrare potențiometrică a amestecului $CrO_4^{2-} + SO_4^{2-}$, cu Pb^{2+} , reprezentată în figura 1, indică două salturi de potențial, primul corespunzând formării $PbCrO_4$. În cazul în care cantitatea de SO_4^{2-} prezentă în amestec este mică în raport cu CrO_4^{2-} , al doilea salt de potențial apare imediat după primul (fig. 2), fapt ce cauzează o mai slabă precizie a titrării sau imposibilitatea de a evalua al doilea punct de echivalență. În acest caz se recomandă utilizarea metodei adaosului cunoscut de SO_4^{2-} , cu scopul de a face mai distincte salturile de potențial, iar cantitatea de SO_4^{2-} existentă inițial în amestec se obține prin diferență.

Pentru a estima precizia metodei potențiometrică de titrare a amestecului de CrO_4^{2-} și SO_4^{2-} , în primă fază s-au titrat probe din fiecare ion separat. Aceste probe au fost cuprinse între 3,252 și 32,52 mg CrO_4^{2-} , respectiv 2,0 și 20,0 mg SO_4^{2-} .

Datele acestor titrări sînt trecute în tabelele 1 și 2. Din coloana 5 a acestor tabele se vede că eroarea în mg a acestora este sub 0,1 mg, atît în cazul sulfatului cît și a cromatului, în domeniul de concentrații indicat.

Calculînd ecuațiile dreptelor de regresie, prin metoda celor mai mici pătrate, pe baza valorilor din coloanțele 2 și 4 ale tabelului 1 și 2, pentru fiecare ion

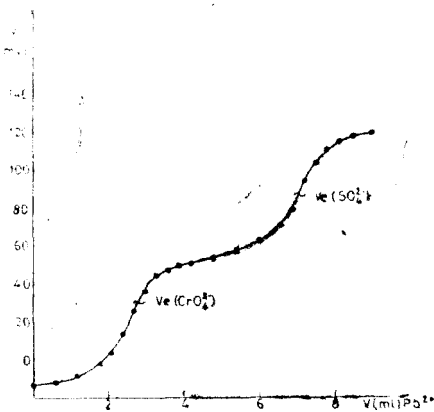


Fig. 1. Curba de titrare potențiometrică a unui amestec de 3,252 mg CrO_4^{2-} și 4,00 mg SO_4^{2-} cu soluție de $Pb(NO_3)_2$.

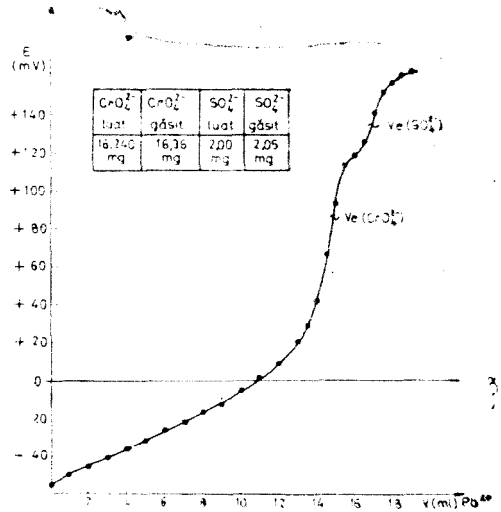


Fig. 2. Curba de titrare potențiometrică a 16,24 mg CrO_4^{2-} și 2,00 mg SO_4^{2-} cu soluție de $Pb(NO_3)_2$.

Tabel 1

Valorile cantităților de CrO_4^{2-} luate în lucru și cele găsite prin titrare potențimetrică cu Pb^{2+}

Nr. probei	CrO_4^{2-} mg luat	V_e ml Pb^{2+}	CrO_4^{2-} mg găsit	e mg
1	2	3	4	5
1	3,252	2,872	3,217	-0,035
2	4,878	4,470	4,812	-0,066
3	8,130	7,223	8,095	-0,035
4	12,195	10,815	12,114	-0,081
5	16,260	14,546	16,288	-0,028

Tabel 2

Valorile cantităților de SO_4^{2-} luate în lucru și cele găsite prin titrare potențimetrică cu Pb^{2+}

Nr. probei	SO_4^{2-} mg luat	V_e ml Pb^{2+}	SO_4^{2-} mg găsit	e mg
1	2	3	4	5
1	4,0	4,314	4,000	0,00
2	6,0	6,395	5,930	-0,007
3	8,0	8,500	7,876	-0,124
4	12,0	13,940	11,901	-0,099
5	16,0	17,250	15,985	-0,015
6	20,0	21,600	20,010	+0,010

în parte, s-au găsit următoarele: $Y_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,0272 + 1,01257x$, cu abaterea standard $s = 0,2857$ mg, și $Y_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0874 + 0,9966x$, cu abaterea standard $s = 0,058$ mg.

În tabelul 3 sînt trecute rezultatele obținute la titrarea amestecului de $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$.

Din coloanele 6 și 7 ale tabelului 3 se vede că eroarea de titrare a CrO_4^{2-} și SO_4^{2-} din amestec este sub 0,25 mg.

Pentru a estima influența prezenței sulfatului la titrarea cromatului, s-a calculat statistic ecuația dreptei de corelare dintre cantitatea de cromat luat în probă și găsit, în prezența a 4 mg sulfat, pe baza datelor din rîndurile 4-8, coloanele 2 și 4 ale tabelului 3.

Ecuația dreptei de corelare astfel calculată este:

$$Y_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{SO}_4^{2-})} = 0,1898 + 0,9743 x.$$

cu abaterea standard $s = 0,16$ mg.

Tabel 3

Valorile cantităților de $CrO_4^{2-} + SO_4^{2-}$ luate în lucru și cele găsite prin titrare potențiometrică cu Pb^{2+}

Nr probei	CrO_4^{2-} mg luat	SO_4^{2-} mg luat	CrO_4^{2-} mg găsit	SO_4^{2-} mg găsit	e mg CrO_4^{2-}	e mg SO_4^{2-}	e % CrO_4^{2-}	e % SO_4^{2-}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	8,16	2,0	8,285	2,131	+0,155	+0,131	+1,9	+6,55
2	16,26	2,0	16,364	2,060	+0,104	+0,060	+0,64	+3,0
3	32,52	2,0	32,750	1,872	+0,230	-0,128	+0,71	-6,4
4	3,252	4,0	3,120	3,965	-0,192	-0,035	-5,90	-0,88
5	4,878	4,0	4,858	4,055	-0,020	+0,055	-0,41	+1,38
6	8,13	4,0	8,285	3,860	+0,155	-0,140	+1,91	-3,50
7	16,26	4,0	16,261	4,114	+0,001	+0,114	+0,01	+2,85
8	32,52	4,0	32,761	4,170	+0,241	+0,170	+0,74	+4,25

Observație. Titrarea unor cantități mai mari de 35—40 mg CrO_4^{2-} /50 ml decurge greu datorită stabilizării lente a potențialelor de electrod.

Concluzii. Determinarea CrO_4^{2-} și SO_4^{2-} din amestec poate fi efectuată prin titrarea potențiometrică cu o soluție de plumb, utilizând un electrod Pb^{2+} sensibil, dacă se lucrează în limitele de concentrații indicate (până la 35 mg $CrO_4^{2-} + 2$ mg SO_4^{2-} /50 ml). Erorile de titrare nu depășesc $\pm 0,2$ mg. Durata unei titrări nu depășește 15 minute. Metoda poate fi aplicată la determinarea SO_4^{2-} din bicromat sau CrO_3 .

Abaterea standard, în cazul determinării a 2,0 mg SO_4^{2-} în prezența a 8,13—32,52 mg CrO_4^{2-} este $s = 0,134$ mg, iar în cazul când avem 4,0 mg SO_4^{2-} este $s = 0,123$ mg.

Determinarea SO_4^{2-} în cantitate sub 2 mg, în prezența CrO_4^{2-} peste 35 mg este afectată de erori mari.

(Intrat în relație la 25 noiembrie 1980)

BIBLIOGRAFIE

1. M. A. Rybal'chenko, N. N. Dobashin, Zhur. analit. Khim., **33** (12), 2392 (1978).
2. A. A. Moshkina, L. K. Ponomareva, I. G. Kozlova, Zavodskaya Lab. **32**, (11), 1329 (1966).
3. G. Baquias, Galvana, **35** (350), 203 (1966).
4. R. S. Pil'nik, T. V. Ivanova, Tr. Ural'sk. Nauchn.—Issled. Khim. Inst. (11), 46 (1964).
5. E. Meyer-Raessler, D. Loeffler, Metalloberfläche **19** (9), 281 (1965).
6. C. Liteanu, N. Dulămiță, Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem. **9** (2), 95 (1964).
7. M. Zuse, Galvanotechnik, **56** (1), 20 (1965).
8. E. Rosanda, Kem. Ind., **12** (5), 323 (1963).
9. C. J. Keatch, Electroplating and Metal Finishing **10**, 2 (1957).
10. R. Weiner, E. Ney, Metalloberfläche, **11**, 377 (1957).
11. R. Weiner, E. Ney, Metallwaren-Ind. u. Galvano-Tech., **50**, 66 (1959).

12. R. St. J. Emery, *Electroplating and Metall Finishing* **13**, 253, 261 (1960).
13. G. J. McKinley, A. Quilan Jones, *Plating* **47**, 634 (1960).
14. H. Wolf, W. Petzold, *Z. analyt. Chem.* **141**, 429 (1954).
15. S. L. Eisler, *Plating*, **39**, 1019 (1952).
16. S. G. Shuttleworth, *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, **37**, 156 (1953).
17. S. L. Eisler *Metall Finishing*, **50** (1), 71 (1952).
18. M. Zapala, *Boll. lab. Chim. provinciali (Bologna)*, **1**, (2), 23 (1958).
19. A. Bepristis, *Chemist-Analyst*, **35**, 77 (1946).
20. K. F. Sporek, *Anal. Chem.*, **30**, 1032 (1958).
21. A. W. Ashbrook, G. M. Riteey, *Analyst*, **86**, 740 (1961).
22. D. C. CORMOȘ, I. Haiduc, P. Stețiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 259 (1975).
23. J. C. Hostetter, H. S. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1341 (1919).

LE DOSAGE DU MÉLANGE $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ PAR TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE AVEC
DE Pb^{2+}

(Résumé)

On a élaboré une méthode de dosage du mélange $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ par titrage potentiométrique direct avec une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en utilisant comme électrode indicatrice l'électrode sensible à Pb^{2+} .

Le titrage du mélange a lieu selon une courbe de titrage avec deux points d'équivalence, dont le premier correspond à CrO_4^{2-} . Les points d'équivalence ont été calculés selon la méthode de Hostetter-Roberts. Les erreurs du dosage ne dépassent pas $\pm 0,25$ mg lorsque la quantité de CrO_4^{2-} est comprise entre 8–32 mg et celle de SO_4^{2-} entre 2–4 mg.

Pour le dosage de SO_4^{2-} moins de 2 mg on propose la méthode de l'ajoutage connu de SO_4^{2-} . La durée d'un dosage est de 10–15 minutes.

SYNTHESIS OF SOME γ -GLUTAMYL AMIDES

EUGEN VARGHA, ILEANA GANEA and EDIT FORIȚS

Diagnosis of some diseases of the pancreas is based on the determination of enzymatic activity of the γ -glutamyl-transpeptidase (GGTP) [1]. For this purpose γ -glutamyl- α -aminonitriles, γ -glutamyl-anilides and γ -glutamyl- α -naphthylamides were synthesized. M. Orłowski has successfully used γ -glutamyl-*p*-nitroanilide as a diagnosis agent [1]. This colourless substrate together with GGTP releases *p*-nitroaniline (yellow), which exhibits a maxima at 410 nm and makes possible the spectrophotometric determination of GGTP.

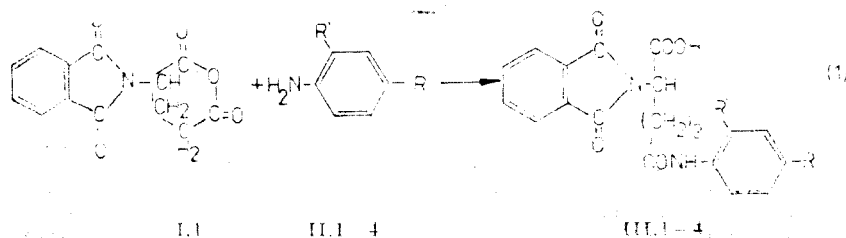
Dipeptidyl-aminoazobenzene and dipeptidyl-*p*-nitroanilide derivatives are used as agents in the diagnosis of the cancer of the digestive tract [2].

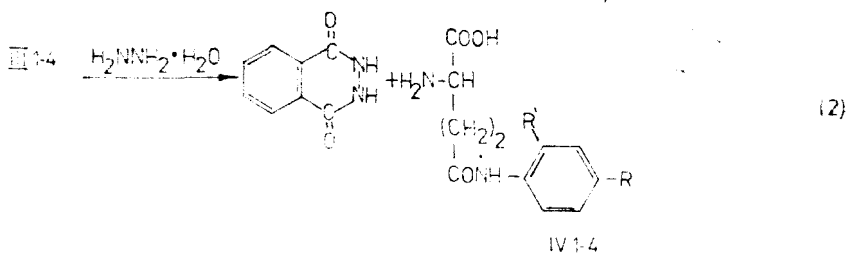
In this paper we report the synthesis of some new γ -glutamyl amides having in view their possible application in enzyme determinations in the future.

As amino compounds we have used two aromatic amines with chromophore groups: 4-aminoazobenzene (**II.1**) and 4-amino-4'-nitrobiphenyl (**II.2**), and two *N*-substituted *o*-phenylenediamines: 2'-nitrobenzyl-*o*-phenylenediamine (**II.3**) and 4'-nitrobenzyl-*o*-phenylenediamine (**II.4**).

The azo compound **II.1** was obtained by transposition of the diazo-aminobenzene [3]; the *o*-phenylenediamine derivatives **II.3**–**II.4** were prepared by the reduction of the corresponding Schiff bases with sodium borohydride [4]; the selective reduction of 4,4'-dinitrobiphenyl permitted to obtain **II.2** [5].

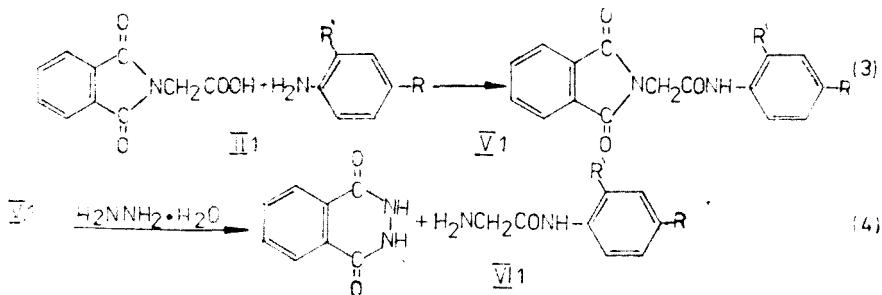
All these aromatic amines react with *N*-phthalyl-*L*-glutamic anhydride as we anticipated, forming substituted *N*-phthalyl- γ -*L*-glutamyl amides; in tetrahydrofuran the reactions take place at optimum rates (1). We succeeded only in isolating and purifying *N*-phthalyl- γ -*L*-glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (**III.2**), the other raw intermediates **III** were hydrazinolysed without being characterized of them. The phthalyl group may be splitted with hydrazine hydrate either in methanol or in tetrahydrofuran (2).





	R	R'
1	-H; H-C ₆ H ₅	H
2	-C ₆ H ₄ -NO ₂ -p	H
3	H	-NH-CH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ -o
4	H	-NH-CH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ -p

4-Aminoazobenzene was coupled also with phthalyl-glycine by the dicyclohexylcarbodiimide method (3). The acylation took place in dimethylformamide at a temperature of 5°C [6]. In this case the phthalyl derivative **V.1** was easily isolated. The splitting of the protecting group made as mentioned above in tetrahydrofuran (4).



We examined the UV and visible spectra of compounds **IV.1**, **III.2**, **IV.2**, **V.1** and **VI.1** (see table 1).

Table 1

UV spectra of compounds **IV.1**, **III.2**, **IV.2**, **V.1**, **VI.1**.

Compound	λ_{max}	Solvent
γ -L-Glutamyl-4-aminoazobenzene (IV.1)	368	Ethanol
N-Phthalyl- γ -L-glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (III.2)	345	THF
γ -L-Glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (IV.2)	349	DMFA
N-Phthalyl-glycyl-4-aminoazobenzene (V.1)	347	Ethanol
Glycyl-4-aminoazobenzene (VI.1)	350	1,4-Dioxane

In the case of **IV.1** the spectra recorded using the same solvent and hydrochloric acid shows a band shifting towards shorter wavelengths. That is why we suggest the use of an acid medium for recording the UV spectra of **II.1** (the amino compound obtained by enzymatic hydrolysis) for analytical purposes.

Experimental. Melting points are uncorrected, the electronic spectra were recorded with a SPECORD spectrophotometer, IR spectra were recorded in KBr pellets using a Karl Zeiss Jena UR-20 spectrophotometer.

γ-L-Glutamyl-4-aminoazobenzene (IV.1) A solution of N-phthalyl-L-glutamic anhydride (1 g, 3,86 mmole) in THF (tetrahydrofuran) (20 ml) was added to a solution of 4-aminoazobenzene (0,8 g, 3,86 mmole) in THF (4 ml). The reaction mixture was stirred between 35–40 °C during 45 min. After being kept 24 hours at room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained gum was treated with methanol (30 ml) and hydrazine hydrate (0,24 ml, 5 mmole). After standing 2 days at room temperature, the orange-yellow precipitate was filtered off, and extracted with hot DMFA (dimethylformamide) (3 × 10 ml). The solid residue was washed with water and ethanol to give the pure product. The yield was 72%; m.p. 227 °C (decomp.).

$C_{17}H_{14}N_4O_3$ (326,35). Calcd. N 17,16. Found 16,89.

N-Phthalyl-γ-L-glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (III.2) A solution of N-phthalyl-L-glutamic anhydride (0,9 g, 3,47 mmole) in THF (8 ml) was treated with 4-amino-4'-nitrobiphenyl (0,74 g, 3,45 mmole) dissolved in THF (7 ml). The mixture was heated at 40–45 °C under stirring for 1 hour. It was allowed to stand at room temperature overnight and then evaporated. This procedure was repeated twice. The crystals (1,5 g) were dissolved in methanol (25 ml) and water (8 ml). The mixture was boiled and then hot filtered. After cooling 2 hours at 0 °C pure crystals were obtained. Yield: 0,9 g (59,7%); m.p. 226–29 °C.

$C_{25}H_{16}N_6O_7$ (473,44). Calcd. N 8,87. Found 8,82.

Characteristic vibrations in the IR spectrum: $\nu_{NH\text{-amide}}$ 3360 cm^{-1} ; $\nu_{CO\text{-amide}}$ 1600 cm^{-1} ; ν_{NO_2} 1355 cm^{-1} (sim.), ν_{NO_2} 1539 cm^{-1} (asim.); $\nu_{COPhtalyl}$ 1725 cm^{-1} , 1785 cm^{-1} .

γ-L-Glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (IV.2) N-Phthalyl-L-γ-glutamyl-4-amino-4'-nitrobiphenyl (1 g, 2,1 mmole) was dissolved in hot THF (4 ml), and then hydrazine hydrate (0,15 ml, 3 mmole) was added. After standing 24 hours at room temperature the precipitate was filtered. To the suspension of dried material (0,9 g) in ethanol (6 ml) concentrated solution of hydrochloric acid was added dropwise until all the precipitate had dissolved. The solution was brought to pH 8 with 3 N sodium hydroxide, and the promptly separated solid filtered. Recrystallization from acetic acid (60%) yielded 0,5 g (65%) pure material; m.p. 200–201 °C.

$C_{17}H_{17}N_5O_5 \cdot H_2O$ (361,35). Calcd. N 11,62. Found 11,61.

Characteristic vibrations in the IR spectrum: $\nu_{NH\text{-amide}}$, $\nu_{NH_3^+}$ 2800–3400 cm^{-1} ; ν_{COO^-} 1410 cm^{-1} ; ν_{NO_2} 1355 cm^{-1} (sim.), ν_{NO_2} 1538 cm^{-1} (asim.).

γ-L-Glutamyl-N-(2'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (IV.3) To a solution of N-(2'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (1 g, 4,1 mmole) in THF (11 ml) a solution of N-phthalyl-L-glutamic anhydride (1 g, 3,86 mmole) in THF (3,5 ml) was added. The reaction mixture was heated at 60 °C under stirring 45 min. and then allowed to stand at room temperature overnight. The solvent was evaporated in vacuo. The residue was treated with methanol (10 ml) and hydrazine hydrate (0,4 ml, 8 mmole). It was allowed to stand 2 days. The separated precipitate was filtered and dried. The dried material (1,7 g) was suspended with vigorous stirring in 0,5 N hydrochloric acid (17 ml). The reaction mixture was filtered after 1 hour, and the filtrate extracted with ethyl acetate (20 ml). The aqueous layer was brought to pH 7 by additions of 1 M sodium carbonate. The white precipitate was filtered and recrystallised from water. Yield: 0,9 g (59,7%); m.p. 215–17 °C

$C_{19}H_{20}N_4O_5 \cdot H_2O$ (390,38). Calcd. N 14,35. Found 14,29.

Characteristic vibrations in the IR spectrum: $\nu_{NH\text{-amide}}$ 3410–3440 cm^{-1} , $\nu_{CO\text{-amide}}$ 1630 cm^{-1} ; ν_{COO^-} 1418 cm^{-1} ; ν_{NO_2} 1345 cm^{-1} (sim.), ν_{NO_2} 1538 cm^{-1} (asim.).

γ-L-Glutamyl-N-(4'-nitrobenzyl)-o-phenylenediamine (IV.4) From N-phthalyl-L-glutamic anhydride and **II.4** under the conditions described at **IV.3**, **IV.4** was obtained. Yield: (42%); m.p. 165 °C.

$C_{18}H_{20}N_4O_5$ (372,38). Calcd. N 15,04. Found 15,20.

Characteristic vibrations in the IR spectrum: $\nu_{NH\text{-amide}}$, $\nu_{NH_3^+}$ 2800–3400 cm^{-1} ; $\nu_{CO\text{-amide}}$ 1650 cm^{-1} ; ν_{COO^-} 1420 cm^{-1} ; ν_{NO_2} 1350 cm^{-1} (sim.), ν_{NO_2} 1525 cm^{-1} (asim.).

N-Phthalyl-glycyl-4-aminoazobenzene (V.1) To a solution of 4-aminoazobenzene (0,7 g,

3,5 mmole) in DMFA (5 ml) phthalyl-glycine (0,7 g, 3,5 mmole) was added. The mixture was cooled to 5°C and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (0,7 g, 3,5 mmole) was added. The reaction mixture was stirred 1 hour at 5°C and 7 hours at room temperature, filtered, and the solution evaporated. The oily residue was triturated with anhydrous ethyl ether, filtered, and washed with ethyl ether. Yield: 0,8 g (57,16%); m.p. 262--67°C (recryst. from benzene).

$C_{22}H_{16}N_4O_3$ (384,39). Calcd. N 14,57. Found 14,81.

Glycyl-4-aminoazobenzene (VI.1) A solution of *N*-phthalylglycyl-4-aminoazobenzene (0,8 g, 2,2 mmole) in THF (24 ml) was treated with hydrazine hydrate (1,6 ml, 3,2 mmole). After standing 24 hours at room temperature the solid was filtered. The dried material was suspended with stirring in sodium carbonate 1 M (20 ml), boiled 3 min., and hot filtered. The solid residue was washed with water. Yield: 0,3 g (57,7%); m.p. 215°C.

$C_{14}H_{13}NO_4 \cdot H_2O$ (272,3). Calcd. N 20,56. Found 19,82.

Received December 18, 1980

REFERENCES

1. M. Grilowski, *Arch. Immun. Therapiae*, **13**, 538 (1965).
2. T. Nagatsu, S. Sakakibara, *Japan. Kokai*, **77**, 156, 869. *Chem. Abstr.*, **89**, 110418k (1978); *Japan. Kokai*, 7783, 738, *Chem. Abstr.*, **88**, 7380z (1978).
3. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3th. ed., Longmans, Green and Co., London-New-York-Toronto, 1956, p. 626.
4. I. Ganea, R. Țăranu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **19**(1), 102 (1974); **11**(2), 89 (1966).
5. H. C. Guhl, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 494.
6. J. C. Sheehan, G. P. J. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1067 (1955).

SINTEZA UNOR NOI γ -GLUTAMIL AMIDE

(Rezumat)

Se sintetizează γ -amidele acidului L-glutamic **IV. 1**, **IV. 2**, **IV. 3**, **IV. 4** și amida glicinei **V. 1**. Se izolează intermediarii **III. 2** și **V. 1**. Se înregistrează și se analizează spectrele UV și în vizibil ale compușilor **IV. 1**, **III. 2**, **IV. 2**, **V. 1** **VI. 1**.

ÜBER DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (LXI)*

Die Wasserstoff-diazido-bis-furyldioximato-kobaltiat(III)-säure

CSABA VÁRHELYI, FERENC MÁNOK und ANDRÁS NAGY

Neben dem Pyridylglyoxim [1, 2] ist bis heute nur das Furyldioxim ($C_{10}H_8N_2O_4$) als einziges heterocyclisches α -Dioxim mit einigen Anwendungsmöglichkeiten in der analytischen Chemie bekannt. So wurde dieser Chelatbildner für die gravimetrische und amperometrische Bestimmung des Nickels und Palladiums verwendet [3–5]. Es wurde auch eine sehr empfindliche spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Rheniums mit diesem Reagenz beschrieben [6].

Wir haben beobachtet, daß das Furyldioxim für die Bildung von verschiedenen gemischten Kobalt(III) Chelaten sehr geeignet ist. Die Substitutionsreaktionen von einigen Hexaacido- und Monoacido-pentamin-komplexen des Kobalts (z.B. $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na_3[Co(CO_3)_3]$, $[Co(NH_3)_5X]X_2$) mit Furyldioxim führen zur Bildung von $[Co(Furox.H)_2(NO_2)_2]^-$, $[Co(Furox.H)_2CO_3]^-$, usw.

Die Oxydation der Kobalt(II)-salz-lösungen mit Luftsauerstoff, bzw. mit Perhydrol in Gegenwart von Furyldioxim und einzähnigen Liganden führt zu verschiedenen, gemischten Chelaten vom Typ $[Co(Furox.H)_2AB]$.

Das Natriumsalz der $H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$ entsteht bei der Luftoxydation einer Mischung von $Co(CH_3-COO)_2$, Furyldioxim und Natriumazid in verdünnter Methanollösung (1).

Aus dieser Lösung können eine Reihe von binären Komplexsalzen mit einwertigen Übergangsmetallionen, bzw. mit Kationen vom Diacido-tetramin Typ ausgeschieden werden. (Siehe Tabelle 1)

Tabelle 1

Neue Komplexsalze des Typs Kation. $[Co(Furox. H)_2(N_3)_2]$

No.	Forme	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Gef.
1	Ag $[Co(Furox. H)_2(N_3)_2]$	689,2	Braune mikrokrist. Masse	Co 8,55 Ag 15,66	8,40 15,20
2	trans - $[Co(en)_2Cl_2] \cdot [Co(Furox. H)_2(N_3)_2]H_2O$	849,3	Braune Nadeln	Co 13,87 H ₂ O 2,12	14,12 1,86
3	trans - $[Co(en)_2Br_2] \cdot [Co(Furox.H)_2(N_3)_2]H_2O$	938,2	Braune Nadeln	Co 12,56 H ₂ O 1,92 Br 17,03	12,81 2,03 16,80
4	trans - $[Cr(en)_2(NCS)_2] \cdot [Co(Furox.H)_2(N_3)_2]2H_2O$	904,6	Aggregate aus kleinen, braunen Prismen	Co+Cr 12,26 H ₂ O 3,98 S 7,09	12,16 4,07 7,25

* LX. Mitt., J. Horák, Z. Finta, Cs. Várhelyi, J. Inorg. Nuclear Chem., **43**, 111 (1980).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse	
				Ber.	Get.
5	$\text{Co}(\text{DH}_2(\text{NH}_3)_2) \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2$	904,4	Aggregate aus kleinen, gelben Prismen	Co 13,03 NH ₃ 3,76	13,28 3,55
6	$\text{Co}(\text{DH}_2(\text{Anilin})_2) \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	1083,6	Gelb-braune Nadeln	Co 10,83 H ₂ O 2,49	10,86 2,46
7	$\text{Co}(\text{DH}_2(\text{Pyridin})_2) \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2$	1028,6	Hellbraune unregelmäss. Krist.	Co 11,46 N 21,78	11,30 21,46
8	$\text{Co}(\beta\text{-Picolin})_2 \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2$	1056,7	Hellbraune unregel- mäss. Prismen	Co 11,15 N 21,20	10,88 21,50
9	$\text{Co}(\text{DH}_2(\text{p-Toluidin})_2) \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2$	1084,7	Braune Prismen	Co 10,86	10,77
10	$\text{Co}(\text{DH}_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2) \cdot$ $\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2$	1156,5	Rotbraune mikro- krist. Masse	Co 10,19 N 19,37	10,30 19,25

S — als BaSO₄, Ag, Br, — potentiometrisch, Co — komplexometrisch, NH₃ — nach Kjeldahl'sche Methode bestimmt

Hexamine und Monoacido-pentamine scheiden das $[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2]^-$ aus wässrigen-alkoholischen Lösungen nicht ab.

Die freie Säure: $\text{H}[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit 20–25 %-iger H₂SO₄-Lösung.

Im Gegensatz zu den Schwermetallaziden und den homogenen Azidokomplexen, wie Na₂[M(N₃)₄], Na₃[M(N₃)₆], sind alle von uns erhaltenen Substanzen berührungstabil, also leicht zu handhaben. Das Derivatogramm der $\text{H}[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in der Abb. 1. wiedergegeben.

Wie aus der TG-Kurve ersichtlich, findet die Entwässerung zwischen 95 und 150 °C statt. Die gesamte Zersetzung des Komplexes beginnt bei 205–210 °C. Wegen des raschen Verlaufes des Vorganges bleibt kein stöchiometrisches Ab-

bauprodukt zurück. Die zwei endothermen Minima bei 95–100 °C und 140–150 °C auf der DTA-Kurve entsprechen des Dehydrationsprozesses. Das sehr erhebliche exotherme Maximum bei 210–20 °C zeigt den explosionsartigen Charakter der Zerstörung des Chelates.

In dem IR-Spektrum des $\text{H}[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2]$ erscheinen 4 charakteristische N₃-Absorptionen im Bereiche 3000–400 cm⁻¹, und zwar bei 2175 (s.s.), 2015 (s.s.), 1300 (m-s), 620, 595 (m) und 435, 475 (m) cm⁻¹. Diese Banden können in erster Näherung als Gruppenfrequenzen einer Co–N₃-Gruppe aufgefasst [7,8] und der antisymmetrischen $\nu_{as}\text{N}_3$, und symmetrischen $\nu_s\text{N}_3$ Azid-Valenzschwingung, den δN_3 -Deformationsschwingungen, sowie der $\nu\text{Co-N}$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden.

In dem IR-Spektrum des $\text{H}[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2]$ werden mehr als 4 Azid-Banden gefunden. Dies lässt sich auf eine Symmetrierniedrigung und damit auf gewinkelte Co–N₃-Gruppen entsprechend $\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{N}$

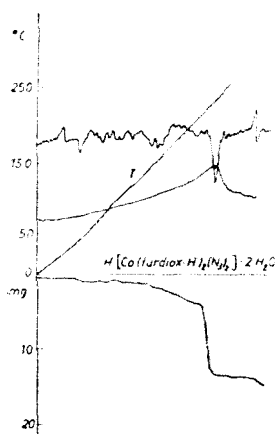


Abb. 1. Derivatogramm des $\text{H}[\text{Co}(\text{Furox.H})_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

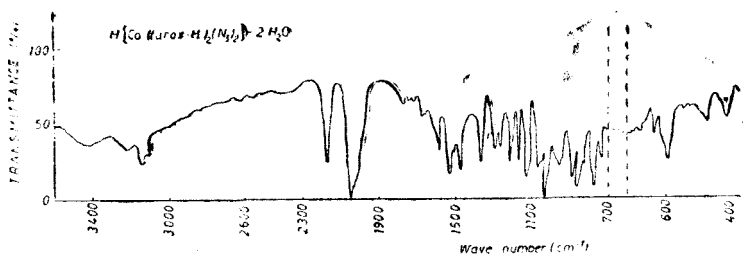


Abb. 2. IR — Spektrum des $H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2] \cdot 2H_2O$

Tabelle 2

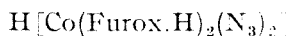
Spektroskopische Daten über die $H[Co(Diox.H)_2(N_3)_2]$ — Säuren

Diox.H	$\tilde{\nu}_1$ log ϵ_1	$\tilde{\nu}_2$ log ϵ_2	$\tilde{\nu}_3$ log ϵ_3	$\tilde{\nu}_4$ log ϵ_4	$\tilde{\nu}_5$ log ϵ_5
DH	15,200 1,38	19,000 2,28	31,000 3,82	39,000 4,23	42,000 4,15
Nyox.H	15,800 1,70	19,200 2,66	30,600 4,14	39,900 4,19	43,500 4,25
Diph.H	14,800 1,43	18,700 2,26	32,000 4,14	37,500 4,43	42,500 4,30
Furox.H	15,000 _i 1,89	19,200 _i 2,80	29,000 4,39	36,600 4,67	—

$\tilde{\nu}_i$ — Inflexionspunkt

schliessen. Im Gebiete über 2000 cm^{-1} kann eine doppelte νN_3 Bande beobachtet werden: 2015 (s.s) und 2175 (s.s) . Diese Erscheinung spricht für einen Unterschied in der Stärke der beiden $Co-N_3$ -Bindungen. Weitere wichtige Schwingungsfrequenzen der Azido-Gruppe erscheinen bei 1300 cm^{-1} ($\nu_3 N_3$), $595,620\text{ cm}^{-1}$ (m-s) (δN_3) und $435, 475\text{ (m)}$ ($\nu Co-N_3$) und sind im allgemeinen von anderen Ligandfrequenzen überlagert [7, 8].

Das Elektronenspektrum des



wurde in Methanol aufgenommen (siehe Abb. 3).

Die Spektraldaten zusammen mit denjenigen der analogen Dimethylglyoxim-, Nyoxim- und Diphenylglyoxim-derivate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus dem Vergleichen der Elektronenspektren dieser Diazidokomplexsäuren geht hervor, daß bei allen Verbindungen zwei Ligandfeldbanden: $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ erscheinen. Diese entsprechen wahrscheinlich den ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, bzw.

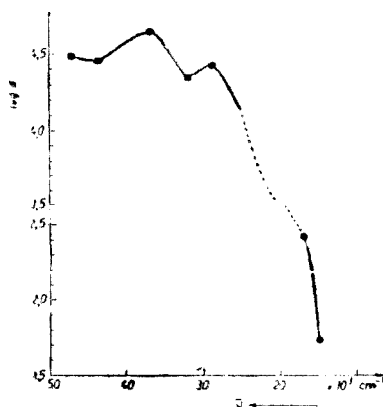


Abb. 3. Elektronenspektrum des $H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ Übergängen des O_h -Feldes. Wegen des Ligandfeldes mit D_{4h} Symmetrie, müssten die beiden Banden der Komplexe in je zwei Komponente aufgespalten sein. Wir haben jedoch keine Aufspaltung in den Spektren beobachtet.

Die genaue Bestimmung der Lage dieser Bande ist schwierig. Im Falle des Furyldioxim-derivates erscheinen nur Inflexionspunkte. Der $\tilde{\nu}_3$ ist wahrscheinlich ein $Co \rightarrow diox.H$ Ladungsüberführungsbande, die auch in den Spektren der $Co(Diox.H)_2(N_3)_2$ -Komplexe auftritt. Die $\tilde{\nu}_4$ ist wahrscheinlich ein $Diox.H \rightarrow Co$ -Ladungsüberführungsband, welche bei den meisten Dimethylglyoxim-derivaten um $39,000\text{ cm}^{-1}$, und bei den Diphenylglyoxim-analoga um $37,500\text{ cm}^{-1}$ auftritt. Im Falle des $H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$ ist diese Bande noch erheblich nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Es ist möglich, daß in den $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_4$ -Banden die Ladungsüberführungen auch von Ligandüberführungen überlagert sind. Interessant ist die Situation der $\tilde{\nu}_5$ -Bande. Die Intensität der $\tilde{\nu}_5$ ist die größte beim $H[Co(Nyox.H)_2(N_3)_2]$. Auch im Falle der DH_2 - bzw. $Diph.H_2$ -Derivate wurden erhebliche Intensitäten beobachtet. Diese $\tilde{\nu}_5$ -Bande fehlt völlig in Spektrum des Furyldioxim-derivates.

Auf Grund der Asymmetrie des $\tilde{\nu}_4$ -Bandes kann man annehmen, da die Ligand-, bzw. Ladungsüberführung auch in diesem Falle um $40,000\text{ cm}^{-1}$ mit einem kleineren Intensität auftritt.

Experimenteller Teil. Darstellung der $Na[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$ -Lösung: 20 mMol $Co(CH_3COO)_2$ und 40 mMol NaN_3 werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 40 mMol Furyldioxim in 100 ml Methanol behandelt. Die Mischung wird mit einem Luftstrom 5–6 Stunden oxidiert, die entstehende dunkelbraune Lösung abfiltriert und für doppelte Umsetzungsreaktionen verwendet. Je 20 ml der Lösung enthalten annähernd 2 mMol $Na[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$.

$H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2] \cdot 2H_2O$: 5 mMol $Na[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$ in 50 ml Wasser werden tropfenweise mit 25 ml 20% iger H_2SO_4 -Lösung behandelt. Die ausgeschiedene kristalline Masse wird abfiltriert, mit wenig eisgekühltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Braune Prismen. Ausbeute: 60%.

Analysen: Co gef. 9,30, N 22,20, H_2O 6,30, ber. Co 9,53, N 22,65, H_2O 5,82.

Kation: $Co(Furox.H)_2(N_3)_2$ -Salze. Für die Fällungsreaktionen wurden je 10 mMol $AgNO_3$, $Cotem_2N_3(X)$, bzw. $Co(DH_2)(Amin)_2$ Acetat-Salze in 60–80 ml Wasser, bzw. verd. Methanol (1:1) und je 3 mMol Natriumsalz verwendet.

(Eingegangen am 21. Januar 1964)

LITERATUR

1. W. J. Holland, J. Basic. Analyt. Chem., **39**, 109 (1967).
2. W. J. Holland, R. J. Walker, Mikrochim. Acta, **1973**, 193.
3. F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Vol. 3, D. van Nostrand Co, New York, 1947, S. 250.
4. V. M. Peshkova, V. M. Savostina, E. K. Ivanova, *Oksimi*, Izdat. Nauka, Moskau, 1977, S. 33, 39, 57, 75, 84.
5. R. J. Gelb, L. Meites, J. Phys. Chem., **68**, 2599 (1964).
6. V. M. Melouche, R. L. Martin, W. Webb, Analyt. Chem., **29**, 527 (1957).
7. W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, P. Pöllmann, W. F. Fehhammer, Angew. Chem., **77**, 458 (1965); **78**, 267 (1966).
8. W. Beck, W. P. Fehhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, Chem. Ber., **100**, 2335 (1967).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (LXI)*Acidul hidrogen-diazido-bis-furildioximato-cobaltat(III)*

(R e z u m a t)

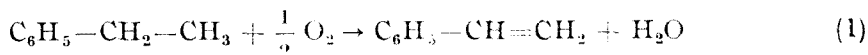
S-a obținut un acid nou monobazic complex: hidrogen-diazido-bis-furildioximato-cobaltat (III): $H[Co(Furox.H)_2(N_3)_2]$, prin oxidarea amestecului componentilor în soluții apoase alcoolice. Complexul a fost caracterizat prin spectre UV și IR, prin studii derivatografice, precum și prin obținerea a 10 săruri noi complexe cu cationi metalici și metal (III) -- aminici.

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR
PROMOTATE CU DIONIZI METALICI (VI)
Activitatea și selectivitatea $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ în oxidohidrogenarea etilbenzenului
la stiren

NICU DULĂMIȚĂ și AUGUSTIN POP

Deși este puțin studiată, oxidohidrogenarea catalitică a etilbenzenului la stiren va prezenta, probabil, un interes practic deosebit [1,2].

Prin introducerea oxigenului în proces, ca acceptor de hidrogen, reacția de dehidrogenare reversibilă a etilbenzenului la stiren se transformă într-o reacție de oxidohidrogenare ireversibilă, conform ecuației:



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

Fiind puternic exotermă, reacția (1) este favorizată de temperatură joasă. Constantele de echilibru calculate pe baza energiilor libere [2] indică conversii totale în produși pe întreg domeniul de temperaturi pînă la 650°C . Pentru a evita oxidarea etilbenzenului pînă la oxizi de carbon, reacția (1) se conduce pe catalizatori cu activitate și selectivitate înaltă.

În acest scop am testat activitatea și selectivitatea unor sisteme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ în procesul oxidohidrogenării etilbenzenului la stiren, folosind tehnica reactorului pulsant.

Partea experimentală. Activitatea și selectivitatea unor sisteme oxidice de tipul $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ s-a testat într-un reactor pulsant cuplat cu un cromatograf de gaze, operat după tehnica cunoscută în literatură [3] și prezentat în figura 1.

Drept gaz purtător s-a folosit azot, argon sau azot cu conținut variabil de oxigen. Reactorul 6, construit din oțel inoxidabil, s-a încălzit cu ajutorul cuptorului electric tubular 5. Reglarea temperaturii s-a efectuat automat cu o precizie de $\pm 2^\circ\text{C}$. Coloana analitică 11, s-a confecționat dintr-un tub de cupru (diametru de 6 mm și lungimea de un metru, umplut cu dibenzoat de etilenă 10%, pe suport de cărămidă refractară C_{22} [4]).

Temperatura termostatului 10, s-a fixat la 100°C .

Carbura de siliciu, masă inertă în proces, s-a utilizat ca diluant și preîncălzitor al gazului purtător. În reactorul 6 am introdus cantități variabile de catalizator cuprinse între 0,1–2,0 g și granulație 0,1–0,2 mm. Pentru a lucra în domeniul cinetic s-a operat cu debite de gaz purtător mai mari de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Ca materii prime s-au folosit:

- etilbenzen (EB) de puritate petrochimică, 99,6%, masă (singura impuritate a fost toluenul);
- azot, argon și oxigen de puritate 99,8% vol.

În prealabil sistemele oxidice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ s-au activat termic la 550°C în azot sau argon, timp de două ore. Înaintea fiecărui experiment catalizatorul a fost saturat cu oxigen din aer. Temperatura de lucru s-a modificat în intervalul $250\text{--}550^\circ\text{C}$. În procesul oxidohidrogenării etilbenzenului temperatura de aprindere a catalizatorului este 280°C .

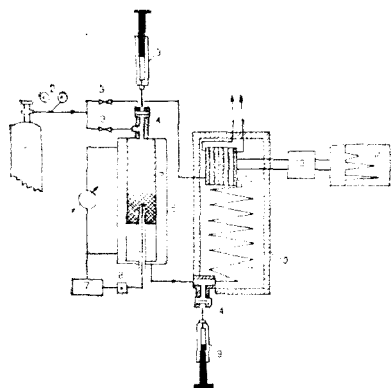


Fig. 1. Schema instalației reactorului pulsant. 1. Butelie de gaz purtător; 2. Reductor; 3. Ventile ac; 4. Cap de injecție; 5. Căptor electric tubular; 6. Reactor; 7. Sistem de reglare și înregistrare a temperaturii; 8. Termocuplu fer-constantan; 9. Seringi Hamilton; 10. Termostat; 11. Coloană analitică; 12. Catarametru; 13. Amplificator; 14. Înregistrator.

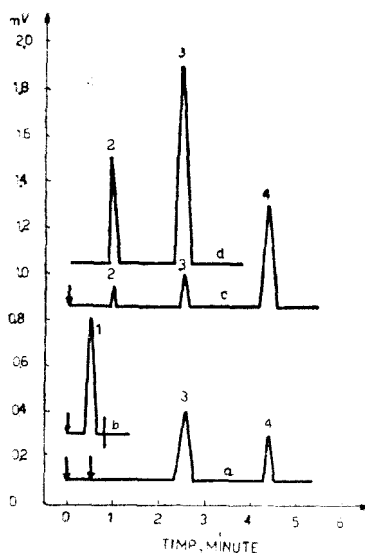


Fig. 2. Cromatograme obținute prin introducerea în reactor de pulsuri de 0,5 μ l EB (a) sau 0,5 ml O_2 și 5 μ l EB (c). În coloana analitică: 0,1 ml H_2 (b), 0,5 ml O_2 plus 5 μ l EB. Debitul azotului 55,05 ml/min., 0,327 g catalizator F-5. Temperatura 400 C. 1. H_2 ; 2. O_2 ; 3. EB; 4. Stiren.

Rezultate și discuții. Observind figura 2a se constată că hidrogenul lipsește din gazul efluent, fiind oxidat de către oxigenul chemosorbit pe suprafața catalizatorului.

Din acest motiv, catalizatorul pierde continuu oxigenul superficial și efectul oxidohidrogenant al suprafeței catalitice se micșorează treptat, tinzând să se anuleze. Dacă se introduc pulsuri simultane de oxigen și etilbenzen în reactor (fig. 2c) și în coloana analitică (fig. 2d), se observă de pe cromatogramele respective că conținutul de oxigen al pulsului trecut prin reactor se micșorează considerabil. Făcându-se bilanțul carbonului din reactanți și produși, în limita erorilor experimentale de 3—4%, rezultă că oxigenul consumat în procesele de ardere se desfășoară cu randament neglijabil, iar oxigenul din faza gazoasă se chemosorbe pe suprafața catalizatorului.

Micșorarea cantității de oxigen chemosorbit pe suprafața catalizatorului și absența hidrogenului în efluent arată că reacția decurge prin oxidohidrogenarea etilbenzenului cu formare de stiren și apă.

Dependența conversiei etilbenzenului de numărul de pulsuri, introduse în aceleași condiții, este redată în figura 3 pentru cazurile în care catalizatorul este saturat (curba b) și nesaturat (curba a) cu oxigen.

Influența masei catalitice asupra conversiei și selectivității se arată în figura 4. Selectivitatea scade cu mărirea cantității de catalizator pe seama creșterii conținutului în oxigen al suprafeței solidului.

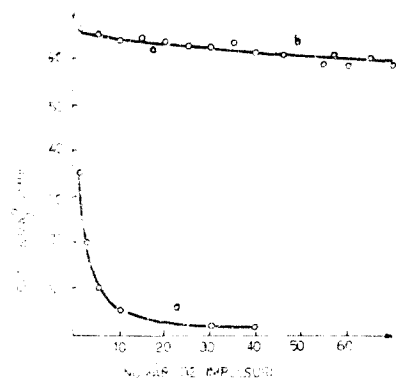


Fig. 3. Dependenta conversiei etilbenzenului de numărul de plusuri. Volumul pulsului 5 μ l EB. Debitul azotului 55,05 ml/min; 0,327 g catalizator P-5; temperatura 450°C. a) catalizator nesaturat cu oxigen, b) catalizator saturat cu oxigen după fiecare plus.

concentrații mai mari de 9% KOH, randamentul în stiren rămâne practic constant, circa 13% molare. Un asemenea experiment demonstrează că stirenul se formează pe centrul acizi Lewis ai suprafeței solidului oxidic de tip $Al_2O_3-CeO_2$.

În reactorul pulsant conversia depinde de forma și mărimea pulsului, ca și de modificarea concentrației reactantului în puls, sub acțiunea fenomenelor

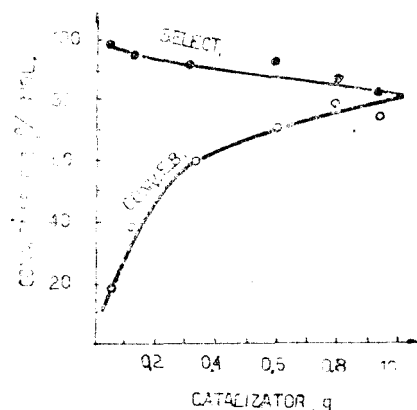


Fig. 4. Influența masei catalitice asupra conversiei etilbenzenului. Temperatura 450°C. Timp de contact 0,84 sec. ml^{-1} . Catalizator P-5.

Pentru selectivitate de 92% se obține un randament în stiren de 64,8% molare. În figura 5 prezentăm variația cu temperatura a randamentului și selectivității în stiren, pentru cazul în care efluentul conține 1% vol. oxigen. La temperatură mai mare de 500°C nu se mai găsește oxigen în efluent, iar randamentul în oxizi de carbon crește mult.

În presupunerea că reacția de oxidohidrogenare a etilbenzenului se desfășoară în fază adsorbită pe centrul acizi Lewis ai sistemelor oxidice $Al_2O_3-CeO_2$, s-a modificat aciditatea lor prin impregnare cu hidroxid de potasiu [5]. Aciditatea Lewis scade cu mărirea concentrației hidroxidului de potasiu, otrăvindu-se mai întâi centrul acizi cei mai tari. Influența hidroxidului de potasiu asupra randamentului în stiren, pentru un gaz purtător cu 2% vol. oxigen, se arată în figura 6. Dacă apreciem activitatea catalitică în reacția (1) după randamentul în stiren, aceasta scade concomitent cu micșorarea acidității Lewis a sistemelor oxidice studiate. La

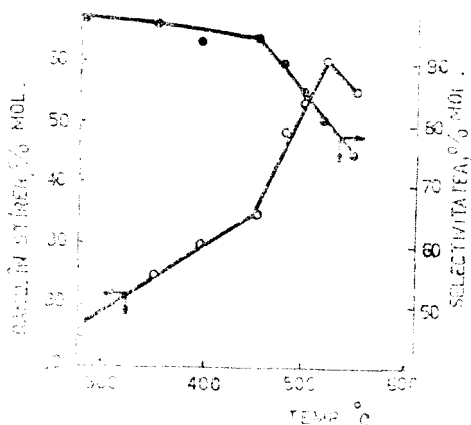


Fig. 5. Variația randamentului și selectivității în stiren cu temperatura. Catalizator A-5. 0,5 g. Debit $N_2=60$ ml/min.

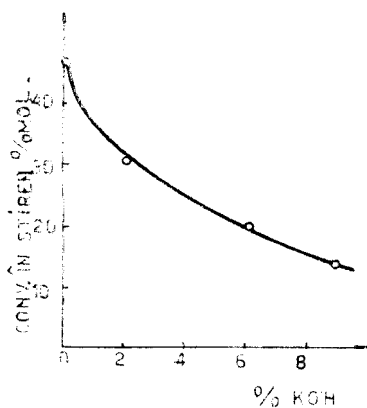


Fig. 6. Dependenta randamentului in stirea de continutul in KOH pe catalizator A-4. Temperatura 475 °C. Catalizator A-4, 2,00 g; Debit N_2 = 63,16 ml/min, 5 μ l EB.

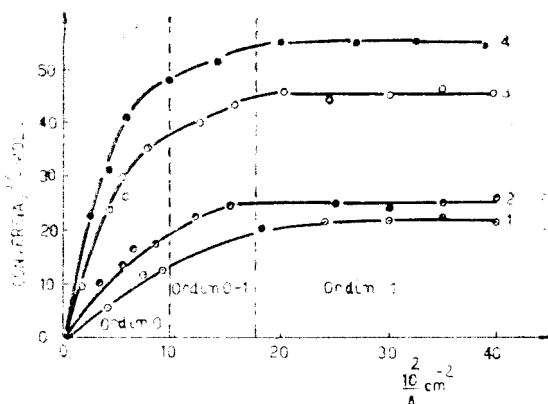


Fig. 7. Variatia conversiei etilbenzenului cu inversul ariei totale a pulsului. 1. Temperatura 505 °C; debit 102 ml/min; 0,611 g catalizator A-3. 2. 505 °C; 75 ml/min; 0,611 g A-3. 3. 480 °C; 80 ml/min; 0,327 g F-5. 4. 480 °C; 60 ml/min.; 0,327 g F-5.

difuzionale și de adsorbție pe suprafața catalizatorului. Din această cauză, în domeniul cu activitate catalitică constantă s-au măsurat conversii ale etilbenzenului pentru pulsuri variabile.

Ordinul de reacție [6] se poate schimba odată cu modificarea presiunii parțiale a reactantului la un timp de reacție constant. Variația conversiei etilbenzenului cu inversul ariei totale a pulsului se vede din figura 7. Reacția (1) se desfășoară după o cinetică de ordinul zero la presiuni parțiale ale etilbenzenului mai mari de 50 torr, adică pentru pulsuri mai mari de 10 μ l de EB (1 μ l, EB detrimină o presiune parțială de circa 5 torr). Ordinul de reacție unu este verificat de porțiunea de curbă paralelă cu abscisa, deci independent de mărimea pulsului, la presiuni parțiale de etilbenzen mai mici de 28,5 torr (pulsuri sub 5,7 μ l). Domeniul ordinului de reacție fracționar corespunde curbei de racordare a celor două segmente de dreaptă. Cu ajutorul curbelor din figura, 5 se confirmă că reacția de suprafață decurge după un mecanism Langmuir-Hinshelwood, care la raport constant de oxigen și etilbenzen are viteza de reacție controlată de relația (2):

$$v_r = k \frac{\lambda_{EB} \cdot p_{EB}}{1 + \lambda_i P_i} \quad (2)$$

în care p_{EB} este presiunea parțială a etilbenzenului;

λ_i sînt coeficienții de adsorbție ai reactanților, produșilor și ai gazului inert din sistem;

k — constanta aparentă de viteză.

Conform relației (2) ordinul de reacție se modifică cu presiunea parțială a etilbenzenului, avînd valoarea zero la presiuni parțiale suficient de mari, sau valoarea unu la presiuni parțiale mici. În raport cu oxigenul ordinul de reacție este zero, intrucît s-a lucrat cu un exces de oxigen în gazul purtător.

Concluzii. Sistemele oxidice $Al_2O_3-CeO_2$ prezintă activitate și selectivitate în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului la stiren.

Tehnica reactorului pulsant implică utilizarea de cantități mici de catalizatori și reactanți, permițând obținerea de informații în sensul realizării oxidehidrogenării etilbenzenului în sistem dinamic.

Etapa determinantă de viteză în acest proces este reacția în stare adsorbită pe suprafața sistemelor oxidice studiate.

Randamentul în stiren scade prin impregnarea catalizatorului cu hidroxid de potasiu, dovedind participarea centrilor acizi Lewis în actul catalitic.

Reacția de oxidehidrogenare a etilbenzenului la presiuni parțiale mici (sub 28,5 torr etilbenzen) și exces de oxigen în gazul purtător este de ordinul unu în raport cu etilbenzenul, independentă de mărimea și forma pulsului. La presiuni parțiale de etilbenzen mai mari de 50 torr și exces de oxigen, reacția studiată este de ordinul zero în raport cu ambii reactanți.

(Intrat în redacție la 31 ianuarie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. N. Dulămiță, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, 1978.
2. A. Pop, A. Pop, N. Dulămiță, P. Blaga, *Rev. Chim. (București)*, **28**, 937 (1977).
3. R. J. Kokes, H. H. Tobin, P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5860 (1955).
4. A. Pop, P. Dumitrescu, *Omagiu Raluca Ripan*, Ed. Academiei, București, 1966, p. 449.
5. A. Pop, N. Dulămiță, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai. Chem.*, **15** (2), 107 (1970).
6. A. Pop, P. Dumitrescu, *Rev. Chim. (București)*, **26**, 388 (1975).

A STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINA ACTIVATED WITH METALLIC DIOXIDES (VI)

Activity and selectivity of $Al_2O_3-CeO_2$ in ethylbenzene oxidehydrogenation with styrene

(S u m m a r y)

The activity and selectivity of $Al_2O_3-CeO_2$ in ethylbenzene oxidehydrogenation with styrene was tested, using the pulse reactor technique. For kinetic conditions the debit of carrier gas was higher than 50 cm³/min. The reaction temperature ranges from 250 to 550°C. The rate determining step is the surface reaction. At partial pressures of ethylbenzene under 28.5 torr the reaction is first order with respect to ethylbenzene and independent of the size and shape of the pulse. At partial pressures of ethylbenzene higher than 50 torr, and in excess of oxygen, the reaction is zero order with respect to reactants.

UTILIZAREA KISELGURULUI INDIGEN CA FAZĂ STAȚIONARĂ ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE (II)

Separarea aminoacizilor*

TEODOR HODIȘAN, ELENA MORARU, COSTEL SÂRBU

Într-o lucrare anterioară [1] s-a testat capacitatea de separare cromatografică a unei noi faze staționare indigene, kiselgurul, în cazul zaharurilor.

În prezenta lucrare s-a încercat utilizarea acestei faze staționare (pământ diatomic indigen) la separarea aminoacizilor. Pământurile diatomitice se recomandă în general pentru probe ce se separă în mod curent prin cromatografia pe hirtie. Acești sorbenți, datorită marii lor capacități de a sorbi lichidele, sînt utilizați și în separările cromatografice pe strat subțire și anume ca suport în cromatografia de repartiție. De obicei, ei se folosesc în amestec cu alți sorbenți, în scopul micșorării activității unei alte faze staționare.

Kiselgurul a fost utilizat pînă în prezent la separarea unor compuși ca: alcooli alifatici [2], glicoli și derivați ai acestora [3], aldehide și cetone [4,5], oligozaharide [6], acizi alifatici [7], coloranți [8,9], ierbicide clorurate [10] etc.

În cazul obținerii unor rezultate promițătoare, se prevede posibilitatea înlocuirii celulozei microcristaline (produs de import) cu această fază staționară indigenă.

Pentru separarea aminoacizilor pe straturi subțiri de celuloză și silicagel s-a utilizat o gamă largă de sisteme de eluenți. Cîteva din acestea sînt redată în tabelul 1.

Tabel 1

Faza staționară	Faza mobilă	Compoziție v/v	Bibliografie
Celuloză și silicagel	CH ₃ COCH ₃ -n-BuOH-H ₂ O	50:30:20; 40:30:30;	11
	n-BuOH-AcOH-H ₂ O	60:20:20; 65:20:15; 65:15:20	11
	n-BuOH-MeOH-H ₂ O	45:30:25; 30:50:20;	11
	EtOH-H ₂ O	80:20	11
	EtOH-MeOH-H ₂ O	73:7:20; 5:3:2;	11
	MeOH-H ₂ O	83:13; 80:20;	11
	n-PrOH-H ₂ O	8:2; 7:3; 6:4; 5:5;	11
	i-PrOH-H ₂ O	8:2; 7:3; 6:4; 5:5;	11
	n-PrOH-H ₂ I-Py	4:3:3; 1:4:5; 5:3:2;	11
	Py-H ₂ O	8:2; 75:25; 7:3;	11
Celuloză	n-BuOH-AcOH-H ₂ O	4:1:5	12
	n-BuOH-AcOH-H ₂ O	67:27:10	13
	n-BuOH-HCOOH-H ₂ O	75:15:10	12
	BuOH-EtOH-PrOH-H ₂ O	40:40:8:20	12

* E. Moraru, T. Hodișan, C. Sârbu, *Utilizarea kiselgurului ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire* (I). Separarea zaharurilor, Rev. Chim. (București), sub tipar.

Tabel 1 (continuare)

Faza staționară	Faza mobilă	Compoziție v/v	Bibliografie
	Fenol sat. cu apă		14
	Fenol-H ₂ O (faza apoasă sat. cu NH ₄ OH 3%)	75 g : 25 ml	15
	n-PrOH-NH ₃ (8,8%)	8 : 2	12
	Py-MEC-H ₂ O	4 : 20 : 80	12
	Py-MEC-H ₂ O	15 : 70 : 15	12
	Py-i-AmOH-H ₂ O	35 : 30 : 30	16
	sec. BuOH-tert. BuOH-MEC-H ₂ O	25 : 25 : 25 : 25	17
Silicagel	EtOH-H ₂ O	70 : 30	18
	n-BuOH-H ₂ O	8 : 2	18
	Fenol-H ₂ O	75 g : 25 ml	18
	CHCl ₃ -MeOH-NH ₃ (17%)	4 : 4 : 2	18
	MEC-Pa-H ₂ O-AcOH glacial	75 : 15 : 15 : 2	18
	EtOH-NH ₃ (34%)	7 : 3	18
	n-PrOH-NH ₃ (34%)	7 : 3	18

Notă: n-BuOH = n-butanol; AcOH = acid acetic; MeOH = metanol; EtOH = etanol; PrOH = propanol; AmOH = alcool izoamilic; Py = piridină; MEC = metil-etil-cetona.

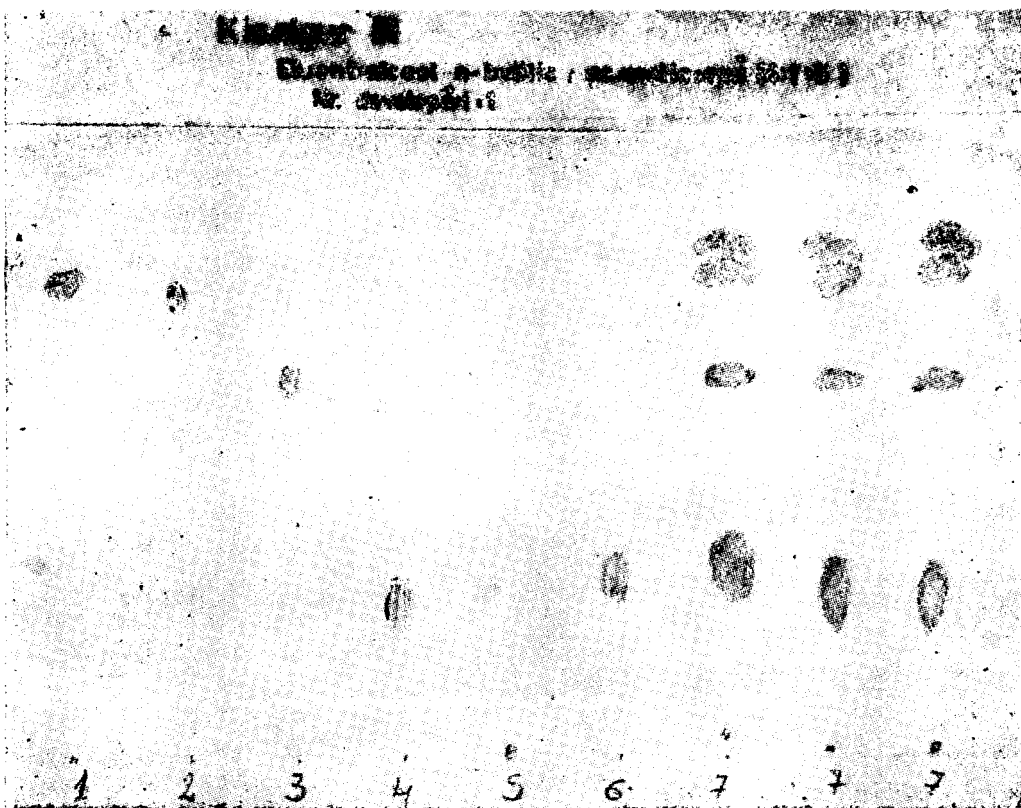


Fig. 1.

Modul de lucru. În prezenta lucrare s-a luat în studiu un amestec format din următorii aminoacizi: L-triptofan (1), L-leucină (2), L-valină (3), L-alanină (4), L-arginină (5), acid glutamic (6), și s-au efectuat separări comparative pe straturi subțiri de celuloză microcristalină (Riedel), silicagel R și kiselgur indigen. Developările s-au efectuat menținându-se constantă distanța de migrare (12 cm). Grosimea stratului a fost în toate cazurile de 0,25 mm. S-au aplicat probe de câte 3 μ l (soluție 1% în apă + 20% izopropanol). S-au testat mai multe sisteme de fază mobilă, dintre acestea cele mai bune rezultate s-au obținut folosind sistemul: alcool n-butilic-acid acetic-apă (4:1:5 v/v). Agentul de vizualizare folosit a fost ninhidrina (0,4 M în alcool n-butilic-acetonă 50:50 v/v) adăugată în aluent (5 cm³ soluție ninhidrină la 200 cm³ eluent). După dezvoltare plăcile sînt uscate la aer, apoi introduse în etuvă la 80 °C timp de 2 minute. Aminoacizii apar sub formă de zone albastre. În ce privește timpul de cromatografiere, acesta este aproximativ același în cazul silicagelului și kiselgurului (~ 3 ore), dar mai mare (~ 5 ore) în cazul celulozei.

Rezultatele experimentale obținute în urma dezvoltării sînt redate în figurile 1, 2, 3.

Concluzii. Din analiza celor trei figuri se constată că, în toate cazurile, amestecul format din cei șase aminoacizi a fost fracționat în cinci zone distincte. În cazul kiselgurului și silicagelului R, componentii 4 și 6 (L-alanină și acid glu-

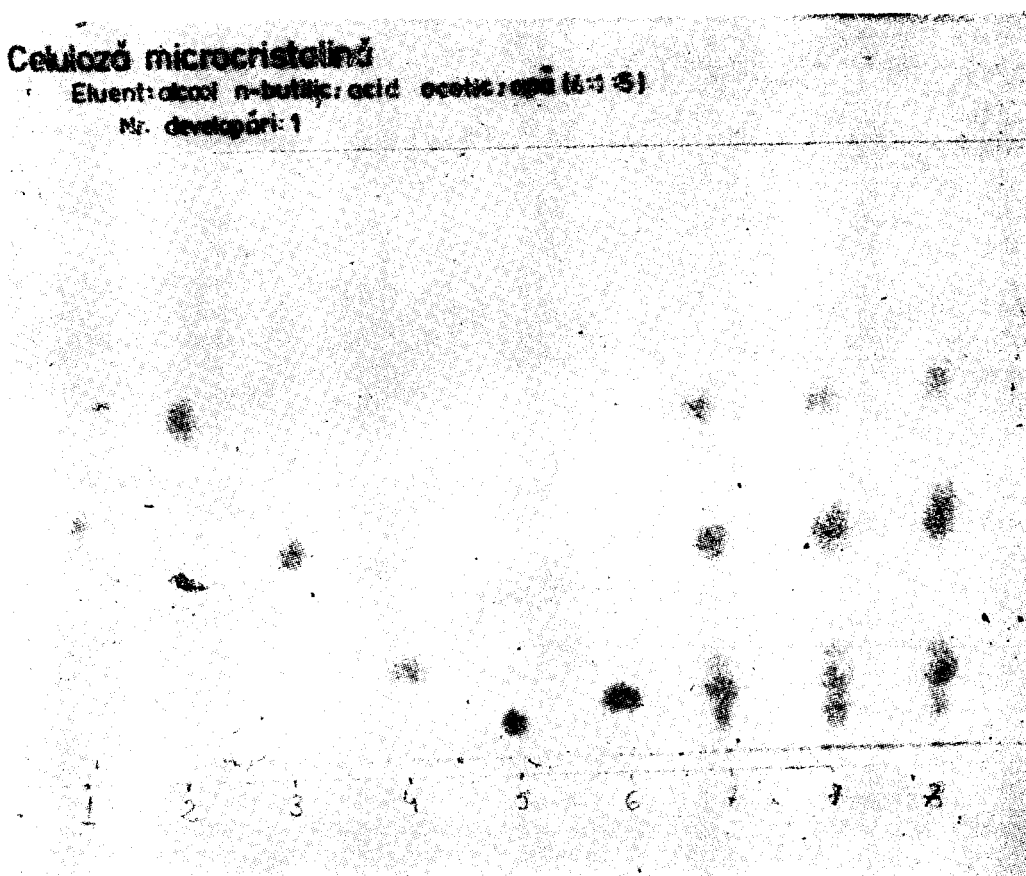


Fig. 2.

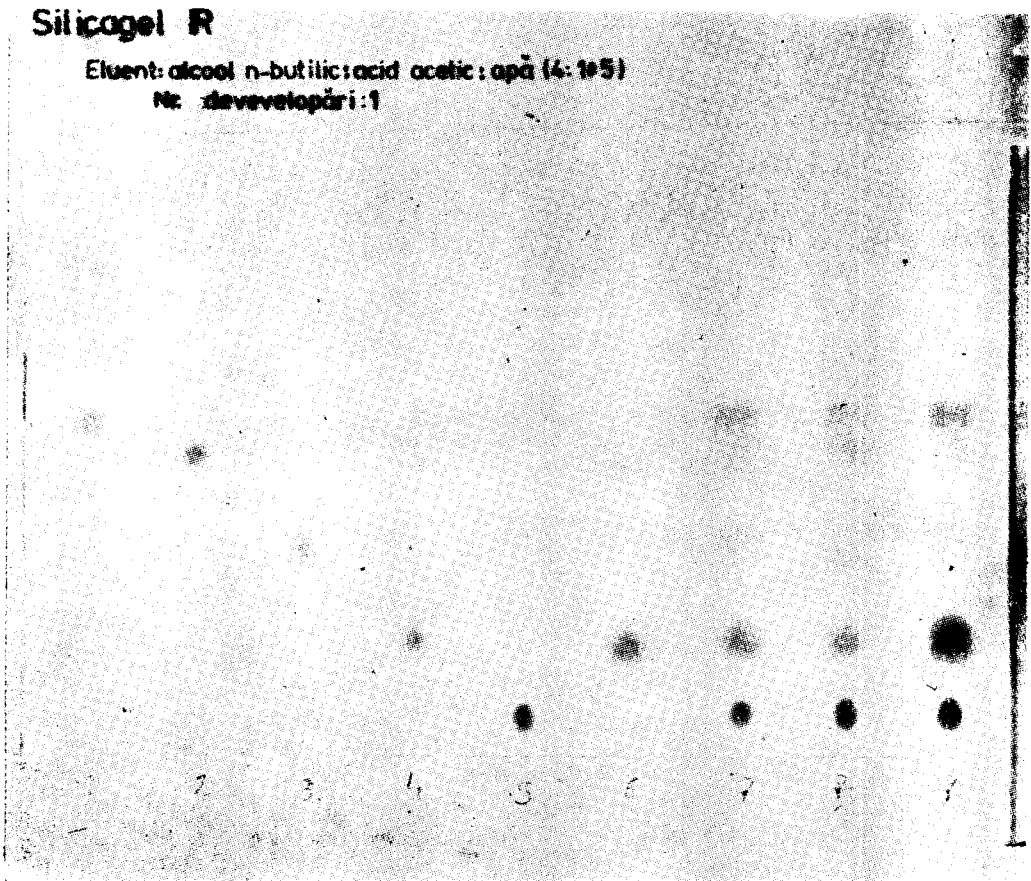


Fig. 3.

tamic) din figurile 1 și 3, respectiv componentii 1 și 3 (L-triptofan și L-valină) în cazul celulozei (fig. 2), rămân neseperați.

Pentru amestecul studiat se poate considera că silicagelul, care se comportă foarte asemănător cu kiselgurul (vezi fig. 1 și 3), prezintă o capacitate de separare mai mare decât celuloza, cu toate că timpul de cromatografiere este aproape dublu în cazul celulozei.

În concluzie, din studiul efectuat se poate afirma că pentru separarea aminoacizilor această nouă fază staționară produsă aduce o putere de separare cel puțin egală cu cea a silicagelului și a celulozei. Rezultatele experimentale prevăd că un amestec de kiselgur și celuloză, într-un anumit raport, ar putea fi folosit cu succes la fracționarea totală a amestecului studiat în prezenta lucrare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Moraru, T. Hodişan, C. Sârbu, Rev. Chim. (Bucureşti), sub tipar.
2. C. Bandyapodhyay, M. M. Chakrabarty, J. Chromatog., **32**, 297 (1968).
3. A. Seher Fette, Seifen Anstrichmit, **67**, 24 (1965); citat după V. Pelloni-Tamaş, F. Iohan, *Cromatografia pe strat subţire*, Ed. tihnică, Bucureşti, 1971.
4. G. Urbach, J. Chromatog., **12**, 196 (1973).
5. H. T. Badings, J. G. Wassink, Chem. Abstr., **60**, 26 d (1964); Neth. Milk Dairy J., **17**, 132, (1963).
6. Streikh, Saif-ur-Rahman, C. R. Krishnamurti, O. W. Kitts, J. Chromatog., **38**, 400 (1968).
7. T. W. Hommonds, G. Shone, J. Chromatog., **21**, 213 (1966).
8. H. C. Chiang, Shou-Lii-Lin, J. Chromatog., **44**, 203 (1969).
9. Hung-Chieh-Chiang, J. Chromatog., **40**, 189 (1969).
10. D. C. Abbot, J. A. Ruting, J. Thomson, Analyst, **90**, 356 (1965).
11. M. Bounias, Mme A. Bounias, Analisis, **8**, 287 (1980).
12. P. Wallenweber, J. Chromatog., **9**, 369 (1962).
13. D. Myhil, D. S. Jackson, Analyt. Biochem., **6**, 193 (1953).
14. G. Brandner, A. J. Virtanen, Acta Chem. Scand., **17**, 2563 (1963).
15. E. Von Arx, R. Neher, J. Chromatog., **12**, 329 (1963).
16. L. Hörhammer, H. Wager, F. Kilger, Deut. Apotheker Ztg., **15**, 164 (1962).
17. P. D. La Llosa, C. Tertrin, M. Jutisz, J. Chromatog., **14**, 136 (1964).
18. M. Brenner, A. Niederwieser, G. Patachi, in *Dunnschicht-Chromatographie*, B. Stahl (ed.), 2 Aulf., Springer Verlag, Berlin, 1967, p. 696.

THE USE OF INDIGENOUS KISELGUR AS A STATIONARY PHASE IN THIN LAYER
CHROMATOGRAPHY (II)

The separation of amino-acids

(Summary)

This paper shows the results obtained in the separation of some amino-acids (L-tryptophan, L-leucine, L-alanine, L-valine, L-arginine, glutamic acid) by using a new indigenous stationary phase (kieselgur). The comparative results obtained with silicagel R and cellulose microcrystalline certify the possibility of using it in thin-layer chromatography.

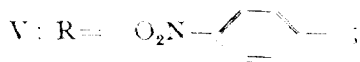
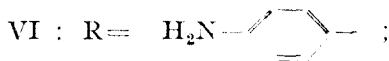
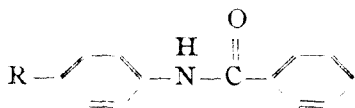
KINETICS OF THE HYDROLYSIS OF N-BENZOYL-DERIVATIVES OF 2-PHENYL-4-(4'-AMINOPHENYL) THIAZOLE, 4-AMINOBIPHENYL AND SOME RELATED COMPOUNDS

IOAN BĂLDEA, ADRIANA DONEA, MARIA TOMOAI-COTIȘEL and VALER FĂRCĂȘAN

Our continuing interest [1, 2] in the 2-phenyl-4-(4'-aminophenyl) thiazole (I) and 4-aminobiphenyl (II) series has justified the present work which tried to find a kinetic discrimination between the effect of 2-phenyl-thiazolyl-4 and phenyl groups as substituents in the para position of aniline.

Studies of the acid-catalysed hydrolysis of benzanilides [e.g. 3,4] proved the increasing of the rate with the electron withdrawing effect of the substituent located in para position of the aniline part of the molecule.

For this reason we subjected compounds III...VIII to hydrolysis in ethanolic-acid media. Only III has been earlier studied kinetically [e.g. 3,4] in these conditions.



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

Substances III [5], IV [6] and VIII [7] were prepared using literature data.

4-Benzoylamino-4'-nitrobiphenyl (V). To a solution of 1.07 g (5 mmol) 4-amino-4'-nitrobiphenyl (IX) [8] in 5 ml pyridine 0.6 ml (5.2 mmol) benzoyl chloride were added. The mixture was boiled for 30 min., then poured into water and acidified with diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered, dried and recrystallized from glacial acetic acid. The pure product 1.1 g (74%) melts at 275–276°C. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (318.32). Calc. N 8.80. Found 8.8.

4-Benzoylamino-4'-aminobiphenyl (VI). To a solution of 0.7 g (2.2 mmol) V in 10 ml DMFA, 5 ml ethanol, a small quantity of nickel (from formiate) and 4 ml 80% hydrazine hydrate were added. The mixture was heated on the steam-bath for 3 hours, filtered and to the warm solution was added boiling water until slight opalescence. After cooling the solution was filtered and thus 0.56 g (88%) pure VI, m.p. 214–215°C, were obtained. The product may be recrystallized from ethanol. The m.p. is 10 degrees higher than that reported (203–205°C) for the compound obtained by another way [9]. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (288.33). Calc. N 9.72. Found 9.7.

4-(4'-Benzoylamino)phenyl thiazole (VII). To a solution of 0.2 g (1 mmol) 4-(4'-aminophenyl) thiazole (X) [10] in 3 ml pyridine 0.28 ml (2 mmol) benzoyl chloride were added. The mixture was

boiled for 30 min, then poured into water and acidified with diluted hydrochloric acid. The white-grey precipitate, 0.19 g (67%) was filtered and dried when a pure compound (VII) having m.p. 204–205°C resulted. The product may be recrystallized from methanol. $C_{16}H_{12}N_2OS$ (248.27). Calc. N 11.28. Found 11.5.

The substances were purified by repeated recrystallizations.

The kinetics of the hydrolysis was followed spectrophotometrically. Equal volumes of solution containing organic substrate in absolute ethanol and 1:1 sulfuric acid were mixed at room temperature. Aliquots from this mixture were measured into 8...10 vials under cooling, the vials were closed and immersed in a thermostated bath at suited temperature (80, 90, 96 and 100°C). The moment of sinking was considered as zero time. The vials were taken out, cooled at 0°C, opened and diluted with ethanol to a suitable concentration for optical measurements. The spectra in the UV range were recorded with a „SPECORD-UV-VIS” spectrophotometer. The absorbances were read at wavelength where a maximum difference between the unhydrolysed and completely hydrolysed sample was obtained, namely 340 nm for V, 305 nm for VIII, 294 nm IV, VI, VII and 270 nm for III. As an example fig. 1 presents the spectra recorded for the hydrolysis of IV.

Results and discussion. First order dependence was obtained for all six compounds. Plots of $\ln(E - E_\infty)$ as a function of time were linear up to 90% of reaction. The coefficients of determination of the least-squares plots are ranged between 0.990–0.999. A typical example is shown in fig. 2.

This fact points out a first order behaviour with respect to N-benzoyl derivative under the conditions of excess of sulfuric acid. The rate law is

$$-\frac{d \ln [\text{N-benzoylderivative}]}{dt} = k_{\text{obs}}$$

k_{obs} containing the excess concentration of acid. Pseudofirst-order rate constants are listed in table 1.

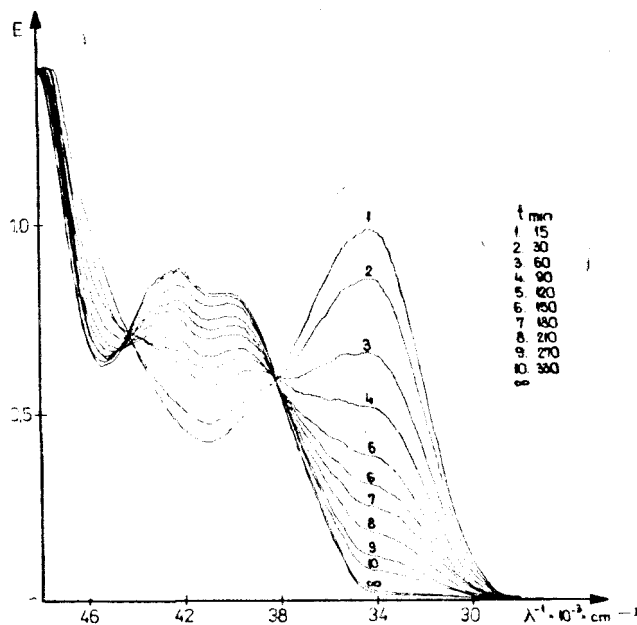


Fig. 1. Spectra registered for the hydrolysis of IV at 96°C.

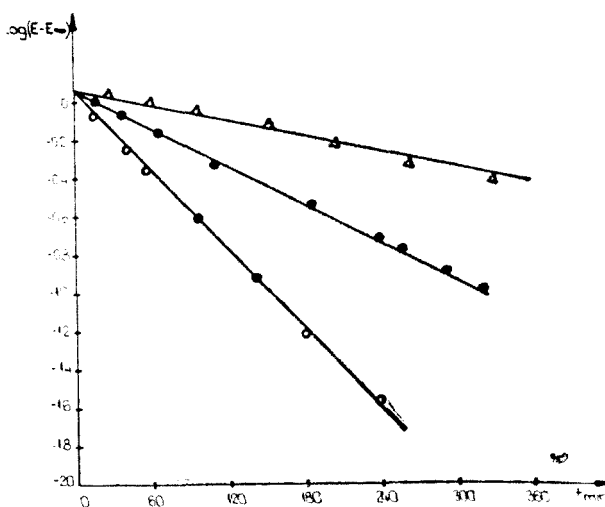


Fig. 2. Plot of $\ln(E - E_{\infty})$ as a function of time at 80°C (●), 90°C (○) and 100°C (△) for substance V.

The activation parameters were calculated using least squares method from linearised Arrhenius and A.C.T. relations. They are presented in table 2.

The obtained data lead to the following conclusions.

The actually equal values of $\Delta G_{363}^{\ddagger}$, the relatively close negative values of ΔS^{\ddagger} and the closed activation enthalpies prove an identical hydrolysis mechanism for all these N-benzoyl derivatives.

The fact that isosbestic points were obtained on the recorded spectra of different samples taken off at increasing degrees of reaction (see as example fig. 1) points out the absence of an intermediate in the hydrolysis process.

The rate constant for the hydrolysis of VIII is higher as compared to that of IV. Taking into account the known data concerning the effects of the substituents on the hydrolysis rate by benzanilides [e.g.3,4] this difference stands for a more intense electron withdrawing effect of the 2-phenylthiazolyl-4 group as that of the phenyl-one. Under the experimental conditions used in this study it is necessary to consider the protonation of thiazole nucleus. The effect is more intense as that of p-nitrophenyl- or p-aminophenyl group, the last one also protonated.

If the rate constants obtained for substances VII and VIII on the one hand, and III... VI on the other hand were compared, the contribution of the thiazole ring in the above mentioned effect of the 2-phenylthiazolyl-4 group is obvious.

Thus in this way the difference between the electronic effects exerted by the 2-phenyl-thiazolyl-4 and phenyl group may be pointed out.

Table 1

First order rate constants 10^3k (min^{-1}) for the hydrolysis of compounds III...VIII*

Temperature $^{\circ}\text{C}$	Substance							
	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	X = H							
80	172(2)	2.38(3)	3.46(3)	3.69(3)	5.24(2) 5.12(1)	4.22(2) 4.51(1)		
90	4.70(1) 4.50(2)	5.76(3)	7.28(3)	8.9(2) 11.0(1)	10.9(1) 11.9(1)	11.3(2)		
96	—	8.84(2)	—	—	—	17.2(2)		
100	11.0(2)	11.6(2)	16.3(3)	19.3(2)	2.60(2) 2.76(1)	29.5(2)		

* Figures in brackets, show the number of runs.

Table 2
The activation energies, enthalpies, entropies and Gibbs free energies of activation for the hydrolysis of compound III...VIII

Activation parameters	Substance							
	III	IV	V	VI	VII	VIII		
E_a (kcal mole^{-1})	25.8 ± 0.5	20.8 ± 0.4	20.3 ± 1.1	20.6 ± 2.2	21.5 ± 0.3	21.9 ± 0.4		
ΔH^\ddagger (kcal mole^{-1})	23.1 ± 0.5	20.1 ± 0.6	19.4 ± 1.8	19.9 ± 2.4	20.4 ± 0.3	21.2 ± 0.5		
ΔS^\ddagger ($\text{cal K}^{-1} \text{mole}^{-1}$)	-14.1 ± 1.5	22.4 ± 1.5	22.9 ± 1.8	21.6 ± 3.0	19.8 ± 0.3	-17.6 ± 0.6		
ΔG^\ddagger (kcal mole^{-1})	28.2	28.1	27.7	27.7	27.6	27.6		

REFERENCES

1. V. Fărcășan, A. Donea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24** (1), 42 (1979).
2. V. Fărcășan, A. Donea, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **25** (1), 76 (1980).
3. S. Rysman de Lockerente, P. Van Brandt, A. Bruylant, T. de Theux, Bull. Soc. Chim. Fr., **1979**, 2207.
4. A. Arcoria, S. Fisichella, S. Occhipinti, D. Sciotto, Gazz. chim. Ital., **107**, 213 (1977).
5. L. Claisen, Ber. dtsh. Chem. Ges., **27**, 3182 (1894).
6. H. Huber, Liebigs Ann. Chem., **209**, 339 (1884).
7. A. Silber, V. Fărcășan, A. Donea, M. Tomoaiă, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18** (1), 59 (1973).
8. R. Fittig, Liebigs Ann. Chem., **124**, 278 (1862).
9. Soc. St. Denis, DRP, 60332; Frdl., **3**, 24; *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, vierte Auflage, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1930, Band **B3**, p. 228.
10. Eiji Ochiai, Yutaka Tunoda, Iwawo Nakayama, Gūti Matsuda, J. Pharm. Soc. Japan, **59**, 228 (1939); Chem. Zentr., **1941**, I, 1807.

CINETICA HIDROLIZEI N-BENZOIL-DERIVAȚILOR 2-FENIL-4(4'-AMINOFENIL) TIAZOLULUI, 4-AMINOBIFENILULUI ȘI A UNOR COMPUȘI ÎNRUDIȚI

(Rezumat)

Se studiază cinetica hidrolizei compușilor III...VIII în mediu etanolic-acid cu scopul găsi-rii unei discriminări cinetice între efectele grupelor 2-feniltiazolil-4 și fenil, considerate ca substituenți în poziția para ai anilinei. Din datele obținute se deduce că, în condițiile reacției, grupa 2-fenil-tiazolil-4 manifestă un efect atrăgător de electroni mai puternic decît fenilul.

NEW DIIMINO-BIS-ACETYLACETONATES OF COBALT(III)

GHEORGHE MARCU, MOBAMED ABDEL SALAM EL ABSY*, CSABA VÁRHELYI
and MAGDA SOMAY

The condensation of acetylacetonone with aliphatic diamines (e.g. ethylenediamine, 1, 2- or 1, 3-propanediamine) leads to the formation of Schiff's bases. These compounds are tetradentate chelating agents towards transition metal ions.

Combes [1] observed that ethylenediimino-bis-acetylacetonone (ec. H₂) forms well defined nonelectrolytic type chelates: [M(ec)] (M = Cu, Ni, Fe). Morgan and Smith [2] synthesized the first mixed chelates of cobalt(III) with this reagent ([Co(ec)(NH₃)₂]⁺X⁻, etc.).

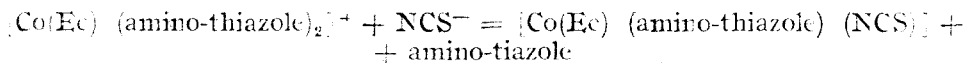
In our previous papers [3 - 7] the formation of mixed chelates of this type, containing aromatic and heterocyclic amines, as monodentate ligands, has been studied. We have observed that aromatic and heterocyclic amines with pK values 6-12 enter easily in the inner co-ordination sphere of cobalt(III) complexes of this type.

Results and discussion. Continuing our previous investigations, some new mixed tetradentate chelates of Co(III) with ethylenediimino-bis-acetylacetonone (ec. H₂) and 1, 2-propanediimino-bis-acetylacetonone (pec. H₂) were obtained and characterized. As monodentate amine components, 2-amino-thiazole and tertiary aliphatic amines (triethylamine, trimethylamine, triethanolamine) were used.

The oxidation of cobalt(II)salt in the presence of ec. H₂ (pec. H₂) and tertiary amines leads to the formation of [Co(Ec) (amine) (H₂O)]⁺X⁻ type complexes, as in the case of triaryl-phosphines: [Co(ec) (Ph₃P) (H₂O)]⁺X⁻. The reaction product with 2-amino-thiazole in analogous conditions is [Co(Ec) (amino-thiazole)₂]⁺X⁻ (Ec = ec or pec).

The composition of some new chelate cations was proved by a series of double decomposition reactions by using the dilute alcoholic solutions of the corresponding chlorides [4-7].

It is interesting, that the NCS⁻ ion substitutes the aminothiazole ligand following the equation:



The *infrared spectra* of some ethylenediimino-bis-acetylacetonates [M(ec)]; M = Ni, Cu, Pd) have been studied by Ueno and Martell [8]. These authors observed the $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ frequencies and the enolic $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ frequencies of the free ec. H₂ to be shifted towards lower wave numbers by complexation, from 1615 cm⁻¹ to 1510-25 cm⁻¹ and from 1140-1145 cm⁻¹ to 1110-1115 cm⁻¹.

In the case of the [Co(Ec) (amino-thiazole)₂]⁺X⁻ and [Co(Ec) (amino-thiazole) (NCS)]⁺ complexes these frequencies were found at 1520 (v.s) and 1110 cm⁻¹(s)

* Nuclear Research Institute, Cairo (Egypt).

Table 1

New Complexes of the Types $\text{Co}(\text{ec})$ (trimethylamine (H_2O) X and $\text{Co}(\text{ec})$ (triethanolamine) (H_2O) X

No	Formula	Mol. weight calcd.	Appearance	Analysis	
				Calcd.	Found.
1	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{H}_2\text{O})]\text{I}$	484.8	yellow needles	Co 12,16	12,44
2	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$	459.8	yellow needles	Co 12,86	12,40
3	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{H}_2\text{O})]$ picrate	588,0	yellow needles	Co 10,02	9,70
4	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))]\text{ClO}_4$	528,0	yellow brownish fine needles	Co 11,16	11,01
5	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))]$ picrate	678,1	yellow-brown dendrites	Co 8,69	8,55
6	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	725,1	yellow irregular plates	Co 16,26	16,39
7	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	748,1	brown dendrites	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2$ 20,90 Cr_2O_3	20,96
8	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}))][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1770,4	red-brown irregular plates	$1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2$ 18,65 Cr_2O_3	19,04

Table 2

New Complexes of the type $\text{Co}(\text{ec})(2\text{-amino-thiazole})_2$ X

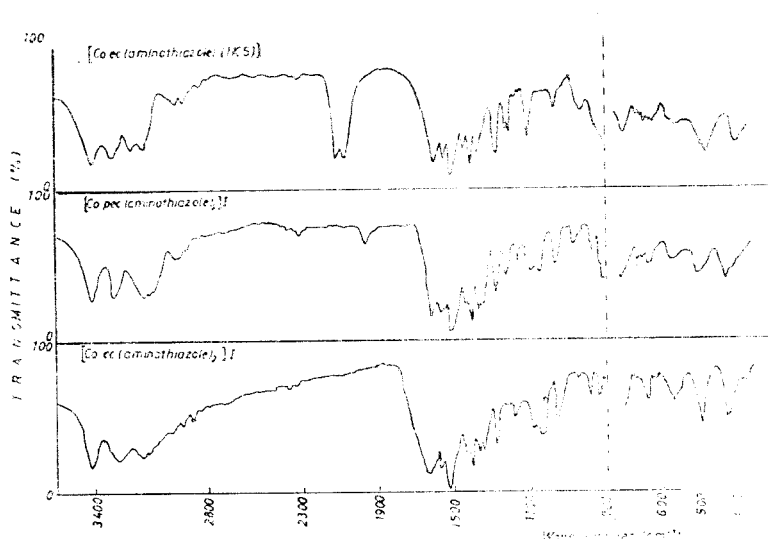
No	Formula	Mol. weight calcd.	Appearance	Analysis	
				Calcd.	Found
1	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiaz})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	589,1	irregular microcryst.	Co H_2O	10,00 12,23 10,52 12,08
2	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiaz})_2]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	615,6	irregular yellow disks	Co N H_2O	9,57 9,10 8,78 9,90 9,00 8,81
3	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiaz})_2]\text{I} \cdot 1 1/2\text{H}_2\text{O}$	635,6	yellow-brown microcryst	Co H_2O	9,27 4,25 9,38 4,56
4	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiaz})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1935,5	brown microcryst	3Co + Cr S H_2O	11,82 19,88 4,65 11,80 20,25 5,08

Table 2 (continued)

No	Formula	Mol. weight calcd.	Apperance	Analysis		
				Calcd.	Found	
5	$[\text{Co}(\text{ec})\{\text{amino-tiaz}_2\}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	988,2	red-brown microcryst	Co + Cr S H ₂ O	11,23 19,47 3,65	11,00 18,97 4,30
6	$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-tiaz}_2)_2]\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	676,6	yellow-brown disks	Co H ₂ O	8,71 7,99	9,30 7,26
7	$[\text{Co}(\text{pec}(\text{amino-tiaz}_2)_2)_3][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1950,5	brown microcryst	3Co + Cr S H ₂ O	11,68 19,64 3,68	11,00 19,50 3,65
8	$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-tiaz}_2)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1002,2	red-brown microcryst	Co + Cr S H ₂ O	11,07 19,20 3,59	11,27 20,00 3,10
9	$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-tiaz}_2)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$	832,1	red-brown microcryst	Co + Cr S H ₂ O	13,33 23,12 2,16	13,53 22,83 2,13
10	$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-tiaz})(\text{NCS})_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	548,7	microcryst	Co S H ₂ O	13,14 14,30 1,80	13,04 14,00 1,75
11	$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-tiaz})(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	471,6	green brown disks	Co S H ₂ O	12,50 13,60 3,30	12,65 14,10 2,97

Ec=ec. pec

amino-tiaz-2-amino-tiazole

Fig. 1. Infrared spectra of some $[\text{Co}(\text{ec})(\text{aminothiazole})_2]\text{X}$ type complexes.

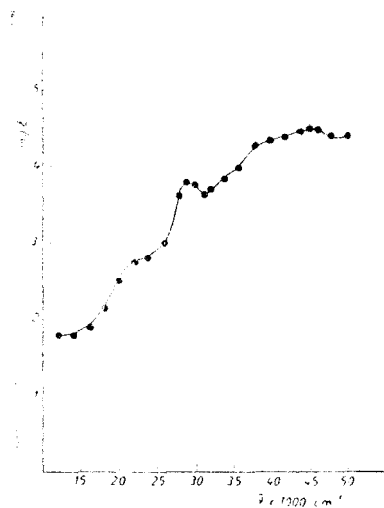


Fig. 2. Electronic spectrum of $[\text{Co}(\text{ec})(\text{aminothiazole})(\text{NCS})]$.

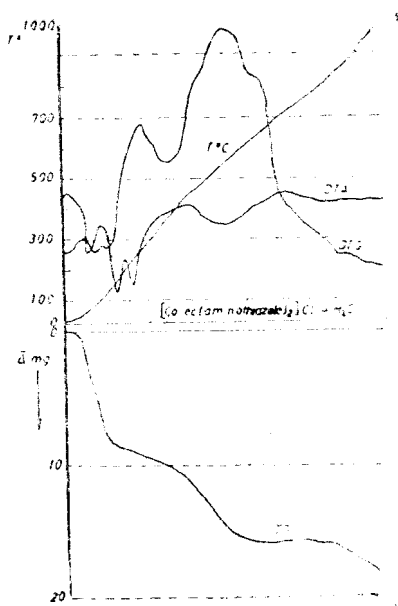


Fig. 3. Derivatogram of $[\text{Co}(\text{ec})(\text{aminothiazole})_2]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Table 3

Electronic spectral data of some complexes studied

(Wave number of the absorption bands in $10^3 \times \text{cm}^{-1}$ and $\log \epsilon$ values)

Compound	Band					
	A	B	C	D	E	F
$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiazole})_2]\text{I}$	—	24.0 _i 2.86	29.2 3.82	34.2 _i 3.90	39.5 _i 4.50	44.5 4.75
$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-thiazole})_2]\text{I}$	—	24.0 _i 2.84	29.3 3.78	34.0 _i 3.93	39.4 _i 4.48	44.3 4.70
$[\text{Co}(\text{ec})(\text{amino-thiazole}(\text{NCS}))]$	13.01 1.81	24.0 _i 2.76	29.5 3.67	34.2 _i 3.79	39.5 _i 4.28	45.5 4.46
$[\text{Co}(\text{pec})(\text{amino-thiazole}(\text{NCS}))]$	13.01 1.79	23.5 _i 2.81	29.2 3.82	33.8 _i 3.86	39.2 _i 4.31	45.3 4.50

This indicates strong Co—N and Co—O covalent bonds. The $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ frequencies of the NCS co-ordinated group appear at $2080\text{--}85 \text{ cm}^{-1}$ (v.s.), indicating a Co—NCS bond through the N-atom. [9].

The N—H vibration bands of the coordinated amino-thiazole may be observed at 3200 (s) and 3100 cm^{-1} (s), shifted by $200\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ towards lower frequencies, as compared to the free, non-coordinated amine molecule (strong covalent Co-amine bond through the N-atom).

The visible and UV absorption spectra of some complexes studied have been

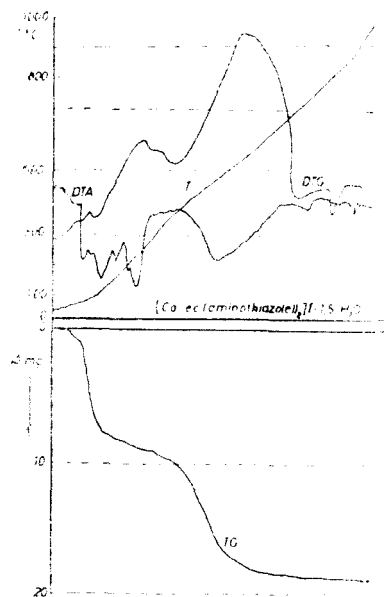


Fig. 4. Derivatogramm of $[\text{Co}(\text{ec})(\text{aminothiazole})_2]\text{I} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

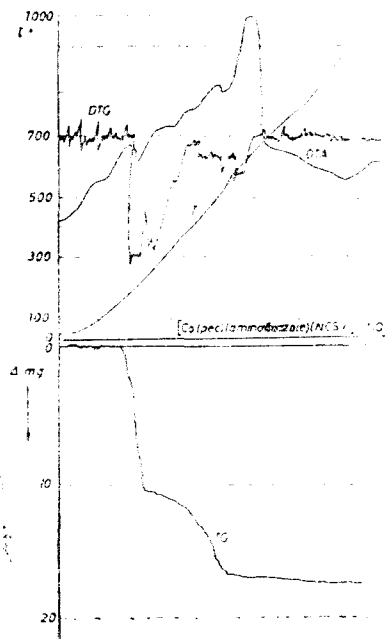


Fig. 5. Derivatogramm of $[\text{Co}(\text{ec})(\text{aminothiazole})(\text{NCS})] \cdot 10$

recorded in methanol by means of a Specord recording spectrophotometer in the region $12,000\text{--}50,000 \text{ cm}^{-1}$.

The spectral data of some complexes of this type are given in Table 3.

As seen from Table 3, the spectra of these complexes are very similar to each other, comprising a crystal field (CF) transition band (band B) and four charge transfer (CT) or ligand bands.

The thiocyanato-nonelectrolytes possess, besides the same five bands, also a very weak CF transition band at about $13,000 \text{ cm}^{-1}$, marked by an inflexion point.

The thermal decomposition of 3 complexes has been studied by means of derivatography.

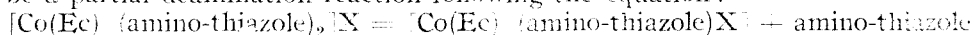
The TG curves show no weight loss stop corresponding to the formation of a well defined, relatively stable intermediate. Deriving of kinetic parameters from the TG curves is not possible.

The loss of crystallization water begins from about $80\text{--}100^\circ\text{C}$, marked by an inflexion point on the TG curve of the chloride (Fig. 3.) (lost of $3\text{H}_2\text{O}$) and marked by an endothermic peak at 105°C on the DTA curve.

The TG curves of all the complexes studied have a similar shape: after a first rapid decomposition stage no plateau appears, but the decomposition rate becomes smaller. After this slow stage a new rapid decomposition stage appears up to the total decomposition of the complex at about $600\text{--}640^\circ\text{C}$.

The final products: Co_3O_4 (iodide), $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoCl}_2$ (chloride) and $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoSO}_4$ (NCS-complex), in non stoichiometrical amounts.

It is interesting that the first stage of the $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{amino-thiazole})_2]\text{X}$ is an endothermal process, but with $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{amino-thiazole})(\text{NCS})]$ only exothermal processes occur. This suggests the idea that the endothermal process might be a partial deamination reaction following the equation:



Experimental part. $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{amino-thiazole})_2]\text{Cl}$ and $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{H}_2\text{O})(\text{Alkyl})_3\text{N}]\text{Cl}$ solutions were obtained by air oxidation of a mixture of 0.1 mol CoCl_2 , 0.1 mol Ec , H_2 and 0.3 mol amine in 300 ml dil. methanol (1:2). $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{amino-thiazole})_2]\text{X}$ and $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{H}_2\text{O})(\text{Alkyl})_3\text{N}]\text{X}$ salts: 10 mmoles of the corresponding chlorides in 50 ml solution were treated with an excess of 2–10% NaX (X = halide, pseudohalides, etc.). The obtained cryst. products were filtered off, washed with water and dried on air.

The derivatograms were registrated with a Derivatograph MOM (Hungary). Sample weight: 20 mg; heating rate: 20°/min.

(Received February 18, 1981)

REFERENCES

1. A. Combes, *Compt. rend.*, **108**, 1252 (1889).
2. G. T. Morgan, D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1996 (1924); **127**, 2030 (1925).
3. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, I. Müller, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 711 (1972).
4. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, I. Müller, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **19** (2), 13 (1974).
5. Cs. Várhelyi, C. Stanisav, E. Hamburg, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14** (2), 71 (1969).
6. M. Abdel Salam El Absy, Gh. Marcu, J. Zsako, Cs. Várhelyi, *Rev. Roumaine Chim.*, 1981 (in press).
7. Gh. Marcu, M. Abdel Salam El Absy, Cs. Várhelyi, A. Hantz, *Memoriile Ştiinţ. ale Filialei Acad. R. S. România, Cluj-Napoca*, 1981 (in press).
8. K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **59**, 998 (1955); **60**, 1270 (1956).
9. J. Fujita, K. Nakamoto, M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

NOI DIIMINO-BIS-ACETILACETONAŢI DE COBALT(III)

(Rezumat)

S-au obţinut 19 chelaţi tetradentaţi noi de tipul $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{A})_2]\text{X}$, respectiv $[\text{Co}(\text{Ec})(\text{A})\text{NCS}]$ prin oxidarea cu aer a componentilor, respectiv prin reacţii de dublu schimb ($\text{Ec} \cdot \text{H}_2$ = bis-baze Schiff formate din acetilacetonă şi din etilendiamină, sau 1, 2-propilendiamină, $[\text{A} = \text{H}_2\text{O}$, 2-amino-tiazol, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_3$).

Combi-naŢiile noi au fost caracterizate prin spectre UV, IR şi prin măsurători derivatografice.

STUDIUL UNOR COMPLECȘI AI Rh(III) CU DIAMINE AROMATICE

RODICA MICU-SERENIUC ȘI LIANA GIURGIU

Cercetarea privind proprietățile combinațiilor complexe ale elementelor tranziționale a primit o nouă direcție odată cu descoperirea activității antitumorale, cancerostatică a unor complecși ai platinei [1], dintre care *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ este cel mai eficace. Înlocuirea moleculelor de amoniac cu amine aromatice conduce la o regresie în activitatea cancerostatică a complecșilor. Totuși, compuși ai platinei conținând *orto*-fenilendiamină și 4, 5-di(metil)-*orto*-fenilendiamină prezintă o activitate selectivă în tratarea tumorii ADJ PCC [2].

Cercetările s-au extins și asupra complecșilor de Rh(III), găsindu-se că numai cei de tipul *trans*-RhL₂X₂Y (unde L = piridină, piridine substituie, dipiridil, *orto*-fenantrolină, etilendiamină; X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻) sînt activi biologic [3]. S-a mai observat că activitatea biologică crește pe măsură ce crește numărul atomilor de carbon din substituenții alchilici de pe ciclurile piridinice cuprinse în complecșii de Rh(III). Pe de altă parte, substituenții polari (-NH₂, -CHO, -CH₂OH) induce o scădere a activității biologice. Se presupune că mecanismul activității semnalate pentru acești compuși implică prezența unei specii de Rh(I), fiind corlată cu potențialul redox al unui compus dat [4].

Chimia rodiului prezintă o serie de particularități interesante. Astfel, s-a constatat că sintezele complecșilor de Rh(III) decurg în condiții optime dacă în amestecul de reacție se introduce o substanță cu caracter reducător, care îndeplinește un rol catalitic. Compuși cu acțiune catalitică importantă ca: alcoolul, hidrazina, hipofosfitul, hidrogenul molecular, clorhidratul de hidrazină etc. [5-7] s-au testat în diferite sinteze, cu rezultate bune. Unul din mecanismele care încearcă să explice necesitatea substanțelor reducătoare la sinteza complecșilor de Rh(III), ia în considerare apariția în urme a unor specii de Rh(I) care constituie catalizatorul propriu-zis [4, 5, 8, 9].

Cei mai studiați complecși de rodiu conțin ca ligand neutru amoniac și o serie de amine alifatic [9, 10, 13], fie amine terțiare aromatice [5-8, 10-12]; mai puțin studiați sînt complecșii conținînd amine primare aromatice. În lucrarea de față ne-am propus studiul proprietăților coordinative ale *o*, *o'*-diaminobifenilului (*o*,*o'*-DABF) și a *orto*-fenilendiaminei (*o*-PHDA).

Experimental Substanțele de pornire necesare în sinteza complecșilor s-au procurat din comerț, de puritate p.a. (RhCl₃ · 3H₂O și *orto*-fenilendiamina), iar *o*, *o'*-diaminobifenilul s-a preparat în acord cu indicațiile din literatură [14].

Complecșii s-au preparat după același procedeu: soluțiile apoase conținînd 0,26 g RhCl₃ · 3H₂O și 0,3 g NaCl s-au tratat cu o soluție alcoolică de 0,36 g *o*, *o'*-DABF și respectiv cu o soluție apoasă de 0,33 g *o*-PHDA. Amestecul de reacție se aduce la fierbere, cînd se adaugă 1 ml soluție 10% de clorhidrat de hidrazină, în picături, sub agitare. Prin fierbere culoarea soluțiilor se schimbă de la roșu la portocaliu (în cazul *o*, *o'*-DABF) și la mov (în cazul *o*-PHDA). Precipită compuși de aceeași culoare cu soluțiile obținute. Ei s-au caracterizat prin analiză elementară, dozînd clorul gravimetric, prin precipitare cu AgNO₃, iar azotul prin combustie. Rezultatele obținute, împreună cu unele proprietăți ale compușilor sînt trecute în tabelul 1.

Compusul [Rh(*o*, *o'*-DABF)₂Cl₂]Cl este insolubil în apă, în solvenți organici uzuali și în acizi minerali diluați. Dezarea clorului în acest caz s-a realizat prin fierberea îndelungată a complexului în amestec de HNO₃ și apă în raportul 1:1. În timpul fierberii compusul își schimbă culoarea

de la portocaliu la verde deschis, dar nu se dizolvă. Amestecul rezultat se diluează cu apă distilată, se filtrează și în soluția rămasă se precipită AgCl. Din cantitatea de precipitat rezultată reiese că numai clorul din sfera exterioră poate fi precipitat (tabelul 1). Aceasta este o dovadă a stabilității cationului.

Tabel 1

Analiza elementară și unele caracteristici ale compuşilor

Analiza elem. Proprietăți	$[\text{Rh}(o, o'\text{-DABF})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	$[\text{Rh}(o\text{-PHDA})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
% Cl calc.	6,14	16,60
găsit	5,80	16,50
% N calc.	9,69	17,45
găsit	9,75	17,20
Culoarea	portocaliu	mov
$\eta\%$	41	61
P.d. °C	210 (maro)	214—250 (mov închis)
	315 (negru)	289 (negru)
Solubilitate	insolubil	apă

$[\text{Rh}(o, o'\text{-DABF})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ și a insolubilității sărurilor lui.

Compusul $[\text{Rh}(\text{-PhDA})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a fost caracterizat prin spectrul electronic de absorbție, cu un aparat Specord UV-VIS; ambii compuși au putut fi caracterizați prin spectrele IR, înregistrate cu un aparat UR—20 Carl Zeiss-Jena.

Rezultate și discuții Rapoartele de combinare pentru compuşii obținuți sînt $\text{RhCl}_3 : \text{A}2o'\text{-DABF}$ și respectiv $\text{RhCl}_3 : 4 o\text{-PHDA}$, deși, în ultimul caz raportul dintre componenți luat în lucru în lucru a fost de 1 $\text{RhCl}_3 : 3 o\text{-PHDA}$, preconizînd închiderea ciclurilor pentaatomice RhN_4C_2 . Complecșii au o stabilitate termică ridicată, descompunîndu-se după 200 °C fără să se topească.

Spectrul electronic al compusului $[\text{Rh}(o\text{-PHDA})_3\text{Cl}_2]$ s-a înregistrat pe o soluție $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Apar două benzi de intensitate medie, din care prima apare scindată în două componente. Cele două benzi se datorează tranzițiilor permise de spin între configurațiile $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$. Cea de a treia bandă așteptată ($t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^2$) nu apare în spectru. Cînd prima bandă a compuşilor de tipul $[\text{RhL}_4\text{X}_2]\text{X}$ apare scindată, este prezentă o distorsie tetragonală [15]; prin urmare, benzile din spectrul obținut de noi se pot atribui tranzițiilor:

${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_{1g} = 18.500 \text{ cm}^{-1}$; ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g} = 20.000 \text{ cm}^{-1}$, reprezentînd cele două componente ale primei benzi și ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g} = 33.000 \text{ cm}^{-1}$. Cromoforul RhN_4Cl_2 este, deci, de simetrie tetragonală, reprezentînd un octaedru alungit.

Spectrele IR oferă o bază pentru aprecierea comportării coordinative a aminelor, prin modificările ce apar în spectrele complecșilor comparativ cu a liganzilor liberi, în domeniile: $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH_2}); $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{as}}\text{NH}_2$); $1300 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CN}) și $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{s}}\text{NH}_2$) [16, 17].

Spectrele înregistrate pentru compuşii sintetizați de noi (tabelul 2) confirmă coordonarea funcțiilor aminice în mod diferit pentru ce doi liganzi. Astfel, spectrul compusului $[\text{Rh}(o, o'\text{-DABF})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ prezintă deplasări ale benzilor caracteristice, certificînd coordonarea ambelor funcții aminice ale ligandului, închizînd ciclurile heptatomice. Cele două funcții aminice coordonează inechivalent din cauza torsionii ciclurilor bifenilului, fapt întîlnit și la alți complecși cu acest ligand [18, 19] pentru raportul de combinare 1 M : 2 $o, o'\text{-DABF}$. Toate celelalte benzi se deplasează astfel încît verifică modelul propus (tabelul 2).

Deși $o\text{-PHDA}$ are posibilitatea de a chelaliza, implicînd ambele funcții aminice, analiza spectrului IR al compusului $[\text{Rh}(o\text{-PHDA})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ arată că ligandul

Tabel 2

Spectrele IR ale complexelor sintetizate (cm⁻¹)

Compusul	ν_{NH_2}	δ_{aNH_2}	δ_{sNH_2}	ν_{CN}
<i>o, o'</i> -DABF	3400 3380 3270 3180	1635	1050	1300 1290
[Rh(<i>o, o'</i> -DABF) ₂ Cl ₂]Cl	3270 3245 3222 3160	1620	1185	1280 1251
<i>o</i> -PHDA	3390 3380 3300	1640	1040	1282
[Rh(<i>o</i> -PHDA) ₄ Cl ₂]Cl	3500 3440 3230 3120	1642	1030	1285 1242
			1170	

acționează monodentat, fapt întâlnit în literatură și pentru alți compuși cu această diamină [20]. Acest lucru este confirmat de prezența benzilor caracteristice atât pentru amina liberă, cât și pentru cea legată. Frecvențele de alungire ale funcției —NH₂ legată suferă deplasări de ~200 cm⁻¹, reflectând o puternică legătură Rh—N; pentru amina necoordinată frecvențele aceleiași funcții se deplasează la energii mai mari (tabelul 2). În celelalte domenii caracteristice apar benzi pentru ambele tipuri de funcții aminice, legată și necoordinată.

Amândoi compuși obținuți formează cromofori de tipul *trans*-RhN₄Cl₂, unul dintre ei, cel cu *o, o'*-DABF, prin chelatare.

(Intrat în redacție la 23 februarie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. B. Rosenberg, L. Vancop, *Nature*, **205**, 4972 (1965).
2. T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, P. D. Braddock, A. R. Khokhan, M. L. Tobe, *Chem. Biol. Interactions*, **5**, 415 (1969).
3. R. D. Gillard, R. J. Bromfield, *Nature*, **223**, 735 (1969).
4. M. J. Cleare, *Coord. Chem. Rev.*, **12**, 349 (1974).
5. R. D. Gillard, *Record of Chem. Progress*, **32**, 1 (1971).
6. G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 49.
7. R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1951.
8. J. Rund, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 658 (1964).
9. B. Beker, R. D. Gillard, *Chem. Commun.*, **1967**, 520.
10. A. S. Johnson, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **1**, 925 (1962).
11. R. D. Gillard, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 451.
12. C. K. Jorgensen, *J. Prakt. Chem.*, **27**, 474 (1889).
13. S. Anderson, F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4423 (1960).
14. St. von Niementowski, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **34**, 3325 (1901).
15. C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 500 (1956); **11**, 151 (1957).
16. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3619.
17. M. E. Balwin, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1455 (1962).
18. R. Micu-Semeniuc, C. Gh. Macarovici, M. Bossanyi, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 1157 (1974).
19. R. Micu-Semeniuc, R. Constantinescu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **23** (1), 17 (1978).
20. J. P. Redfren, F. H. Burstal, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 3570.

 INVESTIGATION OF SOME Rh(III) COMPLEXES WITH
 AROMATIC DIAMINES

(Summary)

The complex compounds of RhCl₃ with *o, o'*-diaminobiphenyl (*o, o'*-DABF) and *o*-phenylenediamine (*o*-PHDA) were synthesized and characterized by electronic and infrared spectra. *o, o'*-DABF acts as a bidentate ligand while *o*-PHDA is only monodentate. The obtained compounds are of *trans*-symmetry, forming a RhN₄Cl₂ type chromophor.

RECENZII

Kékedy L. **Fejezetek a korszerű analitikai kémiahól** (Aspecte din chimia analitică modernă), Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1979, 262 p.

Chimia analitică este una dintre disciplinele chimiei care cunoaște o dezvoltare vertiginoasă în zilele noastre.

Specialist eminent al acestui domeniu, autorul cărții și-a propus să elaboreze acele capitole ale chimiei analitice care reprezintă o importanță teoretică și practică deosebită și care permite cititorului să-și formeze o imagine asupra rezultatelor celor mai moderne.

Primele patru capitole se ocupă cu echilibrul chimice, materialul fiind împărțit după natura metodelor folosite în analiza chimică. Capitolul 5 completează imaginea asupra teoriilor, echilibrelor chimice, tratându-se consecințele teoriilor analitice ale electroliților tari. În capitolele 6, 7 și 8 sînt prezentate acele metode electrochimice care au avut o dezvoltare impetuoasă în ultimele decenii și care au produs o adevărată revoluție în determinarea selectivă a substanțelor anorganice (senzorii polareografiei, conductometricii, amperometricii, voltametria inversă etc.).

În ultimul capitol, întocmit de Kékedy Lászlau junior, se tratează de asemenea un domeniu foarte actual și modern, absorția atomică, metodă cu aplicații din ce în ce mai largi, care permite determinarea unor ultramicro cantități de metale, fără o separare prealabilă, într-un timp foarte scurt.

Lucrarea este redactată într-un stil foarte clar, succint, și înțelegerea celor expuse se aprofundează prin multe calcule numerice de exemplificare. De asemenea sînt foarte bine venite tabelele, care apar ca apendice și care cuprind date folosite de cei care practică chimia.

Fiecare capitol are și o bibliografie cuprinzînd ultimele noutăți din domeniul chimiei analitice.

Lectura cărții relevă competența și experiența autorului, dobîndite în peste trei decenii de activitate didactico-științifică.

Cartea este recomandată cu căldură tuturor celor interesați de aspectele moderne ale chimiei analitice.

F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI

Henry Kagan, **Organic stereochemistry**, Ed. Edward Arnold, London, 1979.

Cartea profesorului Henri Kagan, de la Universitatea Paris-Sud apărută în traducere en-

gleză, abordează în cele cinci mari capitole de-a lungul a 166 pagini, în mod foarte concis și deosebit de clar, problemele de bază ale stereochemiei organice.

Primul capitol tratează problema generală a geometriei moleculare și a legăturii chimice, cu implicațiile pe care le au asupra acestora interacțiunile dintre atomii nelegați între ei, legăturile de hidrogen, hibridizarea, conjugarea etc. Capitolul al doilea trece la revistă modalitățile de reprezentare grafică a geometriei moleculare și cele mai uzuale modele moleculare utilizate în stereochemia organică. Capitolul al treilea abordează domeniul analizei conformaționale referindu-se la problema diastereoizomeriei alcanilor, cicloalecanilor simpli sau cu molecule condensate, precum și la problema heterociclicurilor saturate. Capitolul patru dedicat problemei specifice a stereoizomeriei în chimia organică, prezintă succint noțiunile de bază legate de acest domeniu ca, de exemplu, cele referitoare la simetrie și chiralitate, operații de simetrie, grupe punctuale, simetria grupelor, prochiralitate etc. Enantiometria și problemele aferente ei, cum ar fi nomenclatura după regula lui Cahn, Ingold și Prelog, stabilirea configurației absolute, racemizarea, dedublarea racemilor, sînt tratate pe cît de succint pe atît de clar, sugestiv și atractiv. Remarcabilă este și tratarea problemei atropizomeriei, a chiralității conformaționale, a relației dintre conformație și configurație în acest context.

Ultimul capitol al cărții se referă la stereochemia dinamică punînd accent mai ales pe problema stereospecificității și stereoselectivității, a inducției și sintezei asimetrice, a reacțiilor care decurg în conformitate cu regulile Woodward-Hoffmann.

De-a lungul întregii lucrări sînt tratate cu multă competență și cu deosebită concizie și claritate toate noțiunile de bază ale stereochemiei organice, forma de prezentare fiind una deosebit de plăcută, ușor de urmărit, cu multe tabele, figuri și formule sugestive, excelent de bine alese și utilizate de autor pentru ilustrarea textului.

Cartea este deosebit de utilă tuturor chimiștilor organicieni care doresc să-și îmbunătățească și să-și clarifice cunoștințele de specialitate într-un domeniu atît de important și actual cum este cel al stereochemiei organice.

SORIN MAGER

M. Fieser, L. Fieser, **Reagents for organic synthesis**, vol. 8, Ed. John Wiley, 1980.

La sfârșitul anului 1980 prestigioasa editură John Wiley a pus la dispoziția chimiștilor organicieni cel de al optălea volum din ciclul „Reagents for organic synthesis” redactat de binecunoscuții soți Mary și Louis Fieser de la Universitatea Harvard. Volumul opt aduce date noi din perioada anului 1977 și a primei jumătăți din anul 1978, cu privire la reactivii menționați în primele șapte volume și prezintă noi reactivi în sinteza organică descoperiți în perioada amini-

Ca și în volumele anterioare sînt menționați acei reactivi care deschid noi căi în sinteza organică, organizarea materialului fiind aceeași, ușor de urmărit prin cele trei tipuri principale de indexuri cu care este completat fiecare volum: index pentru tipul de reacție, index pentru reactivi și pentru substanțele chimice sintetizate cu ajutorul acestora și index de autori.

Prin amploarea și continuitatea sa ciclul de volume „Reagents for organic synthesis” tinde să se înscrie în circuitul celebrelor monografii care constituie opere de bază ale chimiei organice.

SORIN MAGER

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice în țară.

● La simpozionul „Știința modernă și energia”, organizat între 28–29 aprilie 1980 la Cluj-Napoca, prof. dr. doc. L. Oniciu a ținut conferința plenară: *Despre fazele de combustie. Realizări și perspective.*

● La a VI-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vilcea din 15–16 mai 1980, prof. dr. Gh. Măreș a ținut conferința: *Noi clase de combinații anorganice cu implicații în valorificarea superioară a materiei prime. Compuși coordinați dioxigenici.*

● La a X-a Consfătuire tehnico-științifică, cu tema „Tehnologii noi în industria sticlei în vederea valorificării superioare a materiilor prime, reducerea consumurilor specifice de materii prime, materiale și energetice” organizată la Medias, 22–23 mai 1980, cadrele didactice de la Catedra de chimie anorganică și analitică au participat cu următoarele comunicări:

F. Tolea, Gh. Măreș, Adriana Dioma, Cs. Jakab, *Înfluența compoziției oxidice asupra structurii și proprietății unor sticle din sistemul $\text{SiO}_2\text{--PbO--K}_2\text{O}$.*

Viorica Andreica, Gh. Măreș, Gabriela Mihaș, *Emailuri transparente pentru sticle.*

F. Tolea, E. Hopârcean, E. Veress, F. Buțurcă, *Studii asupra proprietăților electrodice ale unor sticle fâș sensibile cu conținut variabil de oxizi de titan și ceriu.*

● La Colocviul de mecanica fluidelor și aplicațiile ei tehnice, organizat la Constanța, 10–12 oct. 1980, s-a prezentat lucrarea: lector dr. I. Stan, prof. dr. E. Chifu: *Unele aspecte ale scurgerii lichidelor pe un plan înclinat în prezența gradientilor de tensiune superficială.*

● Prof. dr. doc. L. Oniciu a prezentat comunicarea *Relul metodelor electrochimice în cercetarea uzinală* la simpozionul național „Activitatea de cercetare din laboratoarele uzinale pusă în sprijinul producției”. Brașov, 16–17 oct. 1980.

● În zilele de 24–25 oct. 1980 au avut loc lucrările Sesiunii științifice a cadrelor didactice, cercetătorilor și studenților de la Univ. „Babeș-Bolyai”. La Facultatea de tehnologie chimică lucrările s-au desfășurat în 4 secții și au fost prezentate 168 comunicări.

Publicări de tratate și cărți

● C. Liteanu, J. Rică, *Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis*, Edit. E. Harwood, Chichester (Anglia), 1980, 446 p.

● J. Máthé, *As anyag szerkezte*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980, 447 p.

● L. Oniciu, E. Grünwald, *Galvanotehnica*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1980, 591 p.

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

I. Albu, E. Chifu, *Interfacial tension variation in the course of liquid-liquid extraction III. The extraction of butyric acid by different solvents*, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 459 (1980).

E. Chifu, I. Stan, Z. Finta, E. Gavrilă, *Efectul Marangoni și translația picăturii libere nedeformabile*, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 765 (1980).

E. Chifu, I. Stan, *Model for the underformable free drop acted by interfacial tension gradients*, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1449 (1980).

Z. Finta, Cs. Várhelyi, *On the dioximine complexes of transition metals. XI. The halogeno-nitro-bis-dimethylglyoximate-cobalt(III) complexes and their aquation kinetics*, *Polish J. Chem.*, **54**, 1620 (1980).

J. Horák, Z. Finta, Cs. Várhelyi, *On the dioximine complexes of transition metals. IX. The stability of the Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes of 1,2-cycloheptanedione dioxime and 1,2-cyclooctanedione dioxime in dioxane-water mixtures*, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **43**, 111 (1980).

M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc, *Pentagonal pyramidal coordination; X-Ray crystal structure of antimony(III)-tris-(diphenyldithiophosphinate)*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 64.

Victoria Coldea, I. Haiduc, *Determinarea staniului din compuși organostanici prin metoda rezolvării electrolitice*, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 86 (1980).

J. L. Lefferts, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, C. Guță, D. Ruse, *Oxy- and thiophosphorus acid derivatives of tin. I. Triorganotin(IV) dithiophosphate esters*, *Inorg. Chem.*, **19**, 1662 (1980).

K. C. Molloy, B. M. Hossain, D. van der Helu, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, *Oxy- and thiophosphorus acid derivatives. 5. X-ray crystal and molecular structure of bis (0,0'-diisopropyl dithiophosphato)diphenyltin(IV), a monomeric, molecular, virtual polymer*, *Inorg. Chem.*, **19**, 2041 (1980).

V. Coldea, I. Haiduc, *Preparation and spectral properties of some organotin mono- and dithio-*

- carboxylates, *Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem.*, **10**, 417 (1980).
- J. L. Lefferts, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, M. Curtui, C. Guță, D. Ruse, Oxy- and thio-phosphorus acid derivatives of tin. IV. Diorganotin(IV) bis(dithiophosphate) esters, *Inorg. Chem.*, **19**, 2861 (1980).
- C. Sirbu, T. Hodișan, C. Litanu, C. Măruțoiu, Utilizarea tufnului vulcanic ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire I. Separarea unor aminoacizi, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 288 (1980).
- T. Hodișan, C. Sirbu, H. Nașcu, Separarea unor compuși 1,4-benzodiazepinici prin CSS utilizând teoria informației, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 383 (1980).
- P. Toni, C. Litanu, Gh. Andreescu, J. Tanaka, N. Ikegoma, Changes in the selectivity of gas chromatographic process as a function of liquid phase concentration on the support, *Analysis*, **8**, 49 (1980).
- C. Litanu, I. Rieă, E. Hopirtean, On the determination limit, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 795 (1980).
- C. Gh. Macarovič, J. Horák, Cs. Várhelyi, On the dioxime complexes of transition metals, LX., The stability of Fe(II) and Co(II) complexes of 1,2-cycloheptanedione dioxime and 1,2-cyclooctanedione dioxime in aqueous solutions, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 805 (1980).
- V. Chiorean, S. Mager, V. Fărcașan, A. Silberg, Die Darzens-Reaktion mit Thiazolaldehyden, *Journal f. prakt. Chem.*, **322**, 207 (1980).
- R. Micu-Semeniuc, L. Silaghi-Dumitrescu, N. Chirilă, I. Haiduc, Transition metal complexes of organothio-phosphorus ligands. VI. Six-coordinate adducts of nickel (II) bis-dialkylphosphorodithioate) with aromatic diamines, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1025 (1980).
- R. Micu-Semeniuc, C. Opriș, I. Haiduc, Transition metal complexes of organothio-phosphorus ligands. VII. Amine adducts of di (alfa - and beta-naphthyl) phosphorodithioato nickel(II), *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1489 (1980).
- D. Barb, L. Diamandescu, V. Znamirovski, D. Ciurchea și R. Micu-Semeniuc, Mössbauer spectroscopy investigations of iron in some pentacoordinate complexes, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1485 (1980).
- C. Calistru, I. Siminiceanu, A. Pop, Modellierung, Identifizierung und Simulation der Formierung des Methans, *Hung. J. of Industrial Chem., (Veszprém)*, **3**, 279 (1979).
- C. Calistru, A. Pop, I. Siminiceanu, Studiul precipitării hidroxidului de magneziu din soluții de azotat de magneziu. Modelarea macrocinețică a procesului, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 358 (1980).
- C. Calistru, A. Pop, I. Siminiceanu, Studiul precipitării hidroxidului de magneziu din soluții de azotat de magneziu. II. Modelarea matematică a procesului, *Rev. Chimie (București)*, **31**, 562 (1980).
- I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, The infrared spectrum of dimethyldihiphosphinato anion $(\text{CH}_3)_2\text{PS}_2^-$. Normal coordinate analysis and Urey-Bradley force field, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 815 (1980).
- I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Vibrational characteristics of Ni(II) dithiophosphate chelates. Normal coordinate analysis and Urey-Bradley force field calculations of $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 823 (1980).
- M. T. meala-Cotișel, E. Chișu, V. Tâmaș, V. Mărculețiu, Behaviour of some apocarotenoid derivatives at air/water interface, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 175 (1980).
- O. Bojan, M. Bologa, G. Niac, N. Palibroda, E. Vargha, O Birzu, Simple enzymatic procedure for preparation of ^{15}N -labeled L-glutamic acid, *Analyt. Biochemistry*, **101**, 23 (1980).
- E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Wirtschaftliche Aspekte galvanischer Glanzverzinkungsverfahren, *Werkstoffe und ihre Veredlung*, **2**, 287 (1980).
- Szabó Á., Várhelyi Cs., Hargita megye ásványvizeinek radioaktivitása, kémiai összetétele és élettani hatásai, *Acta Hargitensia*, **22**, 337(1980).
- J. Zsakó, A. Benkő, J. Horák, Cs. Várhelyi, Acidity constants of the 1, 2, 3-cyclohexanetrione dioxime (1,3) and of 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **103**, 51 (1980).
- J. Zsakó, F. Makkay, Linéarisation des courbes de titrage potentiométrique. III. Titrage d'un acide bivalent avec une base forte, *Chem. Analit.*, **25**, 95 (1980).
- J. Zsakó, Some problems of deriving stability constants of ML_2 type complexes from spectrophotometric data, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 1499 (1980).
- J. Zsakó, J. Zsakó jr., Kinetic analysis of thermogravimetric data. XIV. Three intergral methods and their computer program, *J. Thermal Anal.*, **19**, 452 (1980).

Brevete

- I. Cristea, S. Mager, V. Fărcașan, F. Paiu, I. Hopârtean, I. Panca, Procedeu de obținere, a dihidratului de O-metil-izourée, *Brevet R.S.R.* 1 100 din 25, 09, 1980.
- S. Mager, I. Hopârtean, I. Panca, F. Paiu, H. Vintilă, Lichide manometrice pe bază de derivați policlorurați, *Brevet R.S.R.* 74 595 din 1980.
- I. Panca, Coloranții polimetinici cationici 1-H-indazolic, *Brevet R.S.R.* 75 012 din 13, 06, 1980.

I. Panca, V. Chiorean, Coloranții polimetinici cationici 4-H-oxo-benzopiranic, *Brevet R.S.R.* 75 092 din 20, 06, 1980.

C. Calistru, A. Pop, I. Siminiceanu, Procedeu de obținere a oxidului de magneziu, *Brevet R.S.R.* 74 935 din 1980.

L. Cormos, A. Pop, Nou hidroperoxid organic și procedeu de obținere a lui, *Brevet R.S.R.* 73 917 din 21, 02, 1980.

Gh. Marcu, I. Pop, Tr. Drimbăreanu, Gh. Pop, C. Nașeu, M. Cruceru, D. Șchiopu, A. Irimieș, Procedeu pentru metalizarea fibrelor poli-amidice și de viscoză, *Brevet R.S.R.* 75 912 din 31, 10, 1981.

L. Cormos, A. Pop, Procedeu de obținere a 3, 4, 5-trimetilfenolului, *Brevet R.S.R.* 70 374 din 1980.

Publicări de cursuri universitare

În cursul anului 1980 la Universitatea „Babeș-Bolyai” au fost xerografiate următoarele cursuri de chimie:

F. E. Buțurcă, *Tehnologia sticlei de construcții*, vol. I, 307 p.

E. C. C. Cordoș, *Analiza instrumentală*, 263 p.
S. Mager, *Stereochimia*, Partea a II-a, 224 p.

R. Semeniu, V. Liteanu, Iovanca Haiduc, *Lucrări practice de chimie*, 307 p.

Premii și evidențieri

● Prin ordinul nr. 3 291 din 27 iunie 1980, Ministerul Educației și Învățământului a acordat titlul de „Profesor universitar evidențiat” profesorului dr. Emil Chifu.

● Pentru monografia *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977, 450 p., autori: I. Oniciu, I. Boboș, I. Mitrache, S. Agachi, E. Rus-Suciu, E. Schmidt, A. Soó, V. A. Topan, s-a decernat în anul 1980 *Premiul Academiei R.S.R.*

● În cadrul Salonului NAPOTEHNICA 1980, din Cluj-Napoca, s-a acordat *Premiul I* pentru lucrarea *Culori ceramice transparente*, autori: Gh. Marcu, V. Andreica, A. Dioma, G. Mihai,

Susțineri de teze de doctorat

În anul 1980 la Facultatea de tehnologie chimică au fost susținute 10 teze în vederea obținerii titlului de doctor în chimie:

Elena Hindoreanu-Dimoftache, *Contribuții la realizarea de explozivi industriali minieri antigrizentoși*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (23 aprilie).

Nagy Petru, *Contribuții la studiul reacțiilor de condensare pentru obținerea coloranților cianinici*, conducător științific prof. dr. doc. Maria Ionescu (6 iunie).

Moustafa Mohamed Saied, *Inhibiția gluconeogenezei hepatice de către derivați indoliei*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcașan (27 iunie).

Ciogolaș Ioan, *Heteropolitwolframati cu atom central Rh(III)*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (1 iulie).

Chicu Sergiu Adrian, *Soleoliza clorurilor de imino-carbamoil substituie*, conducător științific prof. dr. doc. George Ostrogovich (10 iulie).

Kurt Gross Iosif, *Caracterizarea unor componente proteice tumorale prin metode chimice și biologice*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcașan (11 iulie 1980).

Eleonora Maria Suciu-Rus, *Prefararea și studiul unor electrozi de oxigen/aer pe bază de cărbune. Utilizări în pile de combustie*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (10 sept.).

Babeș-Dornea Elena, *Studiul chemisorbției butanului și altor gaze pe mase de oxizi alumino-cromici*, conducător științific prof. dr. doc. Ioan Cădariu (5 noiembrie).

Șerban Maria, *Depunerea și redisolubilitatea metalelor pe electrod de platină pretreatat*, conducător științific prof. dr. Kékely László (13 decembrie).

Horák József, *Chelați de nichel, fier și cobalt cu dioxime și trioxime aliciclice superioare*, conducător științific prof. dr. doc. Constantin Gheorghe Macarovici, membru coresp. al Academiei R. S. R., (19 decembrie).



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