

# STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1982

CLUJ-NAPOCA

**REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD**

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

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

# STUDIA

## UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

### CHEMIA

---

Redacția : 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 61 00

---

#### SUMAR - CONTENTS - INHALT

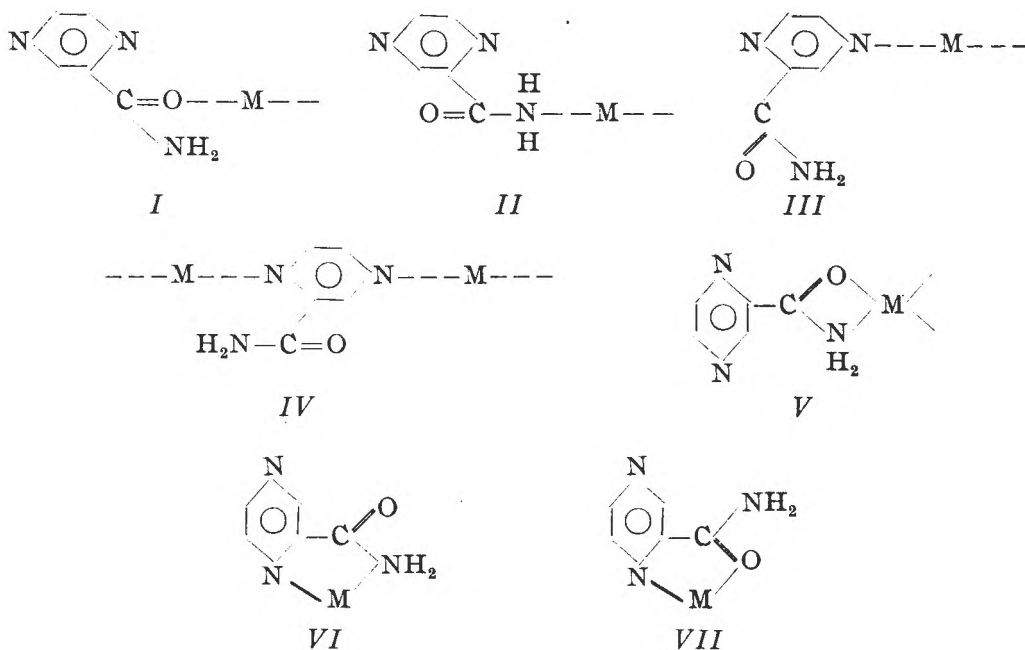
R. MICU-SEMIENIUC, M. SANDA, C. CRĂCIUN, Studiul unor combinații complexe ale halogenurilor și pseudohalogenurilor de Co(II), Ni(II) și Cu(II) cu pirazinamida ● Investigation of some Co(II), Ni(II) and Cu(II) halide and pseudohalide complexes with pyrazine amide . . . . .	3
E. SCHMIDT, G. SCHMIDT, L. LUDMANN-SALANKY, Über Phosphazene mit Korrosioninhibitorwirkung ● Despre fosfazene cu acțiune anticorosivă . . . . .	9
F. MÁNOK, E. KŐSZEI, CS. VÁRHELYI, Über Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (LXII). Polarographische untersuchung über das Fe(II)-Nyoxim System ● Despre complexii dioximici ai metalelor tranziționale (LXII). Studiu polarografic asupra sistemului Fe(II)-nioximă . . . . .	14
V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, A. DONEA, C. SÂRBU, GH. COMAN, Derivatives of furan (XIV). 5-Bromo- and 5-Nitro-2-furanilides ● Derivați ai furanului (XIV). 5-Bromo- și 5-nitro-2-furanilide . . . . .	22
GH. MARCU, I. POP, Reacții redox la formarea filmelor metalice (II). Sensibilizarea și activarea fibrelor poliamidice în vederea metalizării chimice ● Redox reactions of the forming of metallic films (II). Sensitizing and activation of polyamide fibers for chemical metallizing . . . . .	28
T. HODIȘAN, E. MORARU, G. MURGU, Utilizarea kieselgurului indigen ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire (IV). Separarea zaharurilor pe straturi impregnate ● The use of the native Kieselgur as a stationary phase in TLC (IV). The separation of sugars on impregnated layers . . . . .	34
J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI, M. J. TÓTH, É. PÉTER, Kinetic analysis of thermogravimetric data (XXII). Dehydration of calcium oxalate monohydrate ● Analiza cinetică a datelor termogravimetrice (XXII). Deshidratarea oxalatului de calciu hidratat . . . . .	38
S. MAGER, R. ȚĂRANU, M. HORN, N. PALIBRODA, Mass spectral studies of some spiranic 1,3-dioxanes ● Studii massspectrometrice ale unor 1,3-dioxani spiranici . . . . .	45
I. ONICIU, V. STOICA, Studiul reacției dintre ionul Ni(II) și dimetilgloxima în mediu alcalin oxidant (I). Cercetări spectrofotometrice ● On the reaction between Ni(II) ion and dimethylglyoxime, in oxidant alkaline medium (I). Spectrophotometrical research . . . . .	50
I. ONICIU, V. STOICA, Studiul reacției dintre ionul Ni(II) și dimetilgloxima în mediu alcalin oxidant (II). Cercetări potențiometrice ● On the reaction between Ni(II) ion and dimethylglyoxime, in oxidant alkaline medium (II). Potentiometric research . . . . .	57

E. VARGHA, D. BREAZU, É. SZÁNTAI, L. MORARU, Peptide synthesis (XVII). Aminoacyl and dipeptidyl p-anisidines ● Sinteze de peptide (XVII). Aminoacil- și dipeptidil-p-anisidine . . . . .	64
N. ALMÁSI, É. CÂMPIAN, F. KACSÓ, I. MUREȘAN, Instalație pentru înregistrarea automată a presiunii în scopuri cinetice ● Automatisches Druckaufzeichnungsgerät für Kinetische Zwecke . . . . .	71
<b>Aniversări — Aniversaris — Jahrestage</b>	
Profesorul Constantin Gh. Macarovicl la 80 ani . . . . .	75
<b>Recenzii — Books — Buchbesprechungen</b>	
David J. Pickett, <i>Electrochemical Reactor Design</i> (L. ONICIU) . . . . .	77
Kőrös Endre, <i>Molekulakomplexek</i> (F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI) . . . . .	77
<b>Cronică — Chronicle — Chronik</b>	
Participări la manifestări științifice internaționale . . . . .	78
Publicări de tratate, cărți și cursuri . . . . .	78
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și strălăătate . . . .	78
Brevete . . . . .	80
Susțineri de teze de doctorat . . . . .	80

STUDIUL UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE HALOGENURILOR  
ȘI PSEUDOHALOGENURILOR DE Co(II), Ni(II) ȘI Cu(II) CU  
PIRAZINAMIDA

RODICA MICU-SEMENIUC, MARIA SANDA și CRISTINA CRĂCIUN

Interesul manifestat în ultimul timp pentru studiul complexelor metalici cu pirazinamidă (PA) este justificat atât de proprietățile sale medicamentoase [1 — 10], cât și de capacitatea sa de a forma complexi de compoziție și structură variabile. Avînd o multiplă capacitate funcțională, pirazinamida poate coordina monodentat (I—III) sau prin doi atomi din moleculă, formînd punți (IV) sau închizînd cicluri tetraatomice (V) ca în cazul benzamidei [11] sau pentaatomice (VI, VII).



Proprietățile coordinative ale pirazinamidei au fost studiate în raport cu o serie de ioni metalici, ca : Fe(II) (1Fe :2X :1 PA ; X = OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) [12] ; Co(II) (1Co : 2X : 2 PA ; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> și 1Co : 1SO :2PA) [13—16] ; Cu(II) (1Cu :2X :2PA ; X = Cl<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), [12, 17, 18] ; Zn(II) (1Zn :2X :1PA ; X = CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) [12] ; Cd(II) (1Cd : 2X :1PA ; X = OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) [12] ; Hg(II) (1Hg :2X :1PA ; X = OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) [12, 20] și Sn(IV), Ti(IV), Zr(IV) [19]. Studiile structurale efectuate asupra compușilor semnalati în literatură se referă în principal la determinări

cristalografice [13, 15, 18, 19, 21, 22], spectre electronice și IR, momente magnetice și conductibilități electrice [12, 14, 16, 20, 22]. S-a găsit că ligandul adoptă o coordinare de tipul III și IV [12, 16, 17, 20] sau de tipul VII [18].

**Partea experimentală.** S-au sintetizat o serie de combinații complexe ale pirazinamidei (PA) cu săruri ale ionilor Co(II), Ni(II) și Cu(II). O parte a reactivilor utilizați, accesibili comercial, erau de puritate p.a.;  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{NiI}_2$  și  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$  s-au obținut în soluție prin amestecarea în raport stoechiometric a azotaților metalici corespunzători, dizolvați în etanol și a sărurilor respective de potasiu, în apă sau etanol, filtrându-se  $\text{KNO}_3$  rezultat. Pirazinamida s-a extras din medicamentul corespunzător, procurat din farmacie, punctul de topire fiind de 149–150°C. Complecșii s-au obținut prin amestecarea reactanților (soluțiile etanolice ale sărurilor metalice și ale pirazinamidei) la cald, în raporturi molare determinate. Analizele elementare, marcând raportul de combinare realizat, și unele caracteristici ale compuşilor sînt trecute în tabelul 1.

Tabel 1

Analiza elementară și unele caracteristici ale compuşilor

Compusul	% M		% X		% N		Culoare	η <sub>D</sub> <sup>20</sup> %	P.t. °C (desc.)
	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.			
1. $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	9,33	9,50	11,23	10,95	26,59	26,42	roz-mov	67	(270)
2. $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{PA}$	12,67	12,40	34,38	33,92	18,07	18,21	portoca- liu	70	285
3. $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{PA}$	7,32	7,64	31,54	31,02	20,78	21,15	galben	57	191
4. $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	9,44	9,35	11,40	11,21	27,02	26,79	verde	65	(230)
5. $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{PA}$	8,26	7,92	22,49	22,12	23,64	23,42	albas- tru	60	(230)
6. $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{PA}$	7,28	6,89	31,54	31,15	20,88	21,00	portoca- liu	50	(160) (270)
7. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{PA}$	8,80	9,17	17,39	17,38	29,39	29,01	verde	55	156 (230)
8. $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	10,14	10,59	11,31	11,70	26,81	26,45	verde	82	(230) 260
9. $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{PA}$	8,88	8,93	22,33	21,98	23,48	23,12	verde- oliv	70	(200)

Compușii obținuți sînt practic insolubili în solvenții organici uzuali; se dizolvă în apă, cu modificarea culorii. Randamentele reacțiilor sînt cuprinse între 40–80%, fiind mai mici în cazul iodurilor. Numai compușii 2, 3 și 7 au puncte nete de topire (tabelul 1), ceilalți se descompun la temperaturi cuprinse între 160–270°C; stabilitatea termică crește în ordinea:  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} \approx \text{SCN}$ . Conținutul de metal s-a determinat prin metode gravimetrice uzuale, sub formă de  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{dimetilgloximat})_2$  și  $\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{py}_2$  ( $\text{py}$  = piridină); anionii s-au determinat prin precipitare cu  $\text{AgNO}_3$ , iar azotul prin combustie.

Compușii au fost caracterizați prin spectre electronice, cu un aparat Specord UV–VIS, în soluții proaspăt preparate prin amestecarea reactanților în raportul cerut de stoechiometria compuşilor, în cazul complecșilor de Ni(II) și Cu(II), iar pentru compuşii de Co(II) s-au înregistrat spectrele de reflexie difuză, în pastile diluate cu MgO, pe un aparat VSU–2G Carl Zeiss–Jena. Spectrele IR s-au înregistrat cu un aparat UR–20 Carl Zeiss–Jena, în pastile de KBr, iar spectrele RES cu un aparat JES–3B, pe pulberi policristaline, la temperatura camerei.

**Rezultate și discuții.** Compușii obținuți au raportul de combinate  $1\text{MX}_2 : 4\text{PA}$ , exceptînd compusul 2 care se obține cu raportul  $\text{CoBr}_2 : 2\text{PA}$  (tabelul 1). Acest compus a fost sintetizat anterior și studiat cristalografic [15].

*Spectrele electronice ale compuşilor de Co(II)* indică simetrii locale diferite pentru ionii centrali. În spectrul compuşului  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{PA}$  apar cele trei tranziții permise de spin, sub forma unor benzi multicomponente, sugerînd o distorsie  $D_{4h}$  a compuşului hexacoordinat (tabelul 2). La 12200 și 13800  $\text{cm}^{-1}$  apar, sub

formă de umere, două tranziții interzise de spin. Distorsia semnalată se poate corela, pe lângă inechivalența atomilor donori, și cu efecte impuse de împachetarea în solid. S-au calculat parametrii spectrali utilizând metoda grafică cunoscută [23]. Pe baza diagramelor de corelare pentru un ion  $d^7$  [24] se constată că diferența dintre benzile  $\nu_2$  și  $\nu_1$  (în  $\text{cm}^{-1}$ ) aproximează modulul cîmpului cristalin, 10 Dq. Valoarea obținută astfel ( $8\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ) concordă cu cea calculată prin metoda amintită ( $8\ 830\ \text{cm}^{-1}$ ).

Spectrele de reflexie difuză pentru compușii 2 și 3 (tabelul 2) diferă de spectrele optice așteptate atât pentru compuși de simetrie  $O_h$  ai cobaltului (II), cît și pentru cei de simetrie  $T_d$ , ceea ce presupune o simetrie plan-pătratică a acestora. Benzile și umerele care apar au aceleași valori pentru amîndoi compușii, ceea ce înseamnă că atomii donori provin de la ligandul organic, ionii  $\text{Br}^-$  și  $\text{I}^-$  neparticipînd la coordinare în stare solidă, fapt ce se poate corela cu volumul mai mare al acestor ioni.

Spectrele compușilor de  $\text{Ni(II)}$  arată o hexacoordineare a ionului central, exceptînd compusul  $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{PA}$ , al cărui spectru are în domeniul vizibil o sin-

Tabel 2

Spectrele electronice și parametrii spectrali calculați ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compusul	Benzile	Atribuiri	B'	$\beta$	10Dq
1. $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{PA}^*$	7100 9500 1800 18900 19600 20400	${}^4E_g ({}^4T_{2g}(\text{F})) \rightarrow - {}^4T_{1g}(\text{F})$ ${}^4B_{2g} ({}^4T_{2g}(\text{F})) \rightarrow - {}^4T_{2g}(\text{F})$ ${}^4B_{1g} ({}^4A_{2g}(\text{F})) \rightarrow - {}^4T_{1g}(\text{F})$  $({}^4B_{2g} + {}^4B_{2g} + {}^4B_{1g})(T_{1g}(\text{P})) \rightarrow - {}^4T_{1g}(\text{F})$	736	0,76	8830
2. $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{PA}^*$ 3. $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{PA}^*$	7100u; 9100; 11900u; 14800u; 16400u; 18900 7100u; 9100; 14300u; 17200u; 18300				
4. $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	12930u 15080 26150	${}^1E_g (\text{D}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{P}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$	917	0,87	9170
5. $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	13080u 15380 26300	${}^1E_g (\text{D}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{P}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$	891	0,84	8900
6. $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	15850				
7. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	13080 15850 26400	${}^1E_g (\text{D}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{F}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$ ${}^3T_{1g}(\text{P}) \rightarrow - {}^3A_{2g}(\text{F})$	853	0,81	9800
8. $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	12770	${}^2T_{2g} \rightarrow - {}^2E$			
9. $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{PA}^{**}$	12560	${}^2T_{2g} \rightarrow - {}^2E$			

\* spectre de reflexie difuză, pastilă diluată cu MgO  
\*\* spectre de absorbție înregistrate pe soluții proaspăt preparate

gură bandă (tabelul 2), asociindu-se cu o configurație plan-pătratică chiar și în soluție.

Prin aceeași metodă [23] s-au calculat parametrii spectrali ai compușilor hexacoordinați. Valorile  $10Dq$  sînt cuprinse între  $8\,800 - 9\,800\text{ cm}^{-1}$ , iar parametrul nefelauxic are valori cuprinse între  $0,76 - 0,87$ , fiind mai mic pentru compușii cu atomi donori cu pronunțat efect nefelauxic ( $\text{Br}^-$  și  $\text{SCN}^-$ ).

Pe baza informațiilor oferite de spectrele optice putem sugera o configurație hexacoordinată, cu diferite grade de distorsie, pentru compușii  $\text{MX}_2 \cdot 4\text{PA}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$ ) și o configurație plan-pătrată pentru compușii  $\text{MX}_2 \cdot n\text{PA}$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ;  $\text{X} = \text{Br}^-$ ;  $n = 2$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} = \text{I}^-$ ;  $n = 4$ ); în soluție, compușii  $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{PA}$  și  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{PA}$ , apar de asemenea hexacoordinați.

*Spectrele RES* ale compușilor de  $\text{Cu(II)}$  arată semnale de diferite simetrii. Linia RES a compusului  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{PA}$  este de simetrie axială ( $I_{\parallel}/I_{\perp} = 7,25/12$ ), cu două valori ale tensorului  $g$  ( $g = 2,25$ ;  $g = 2,07$ ) și  $\Delta H_{1/2} = 42$  gauss, în acord cu inechivalența liganzilor din cromofor și cu distorsia Jahn-Teller prezentă. Semnalul RES al compusului  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{PA}$  are o formă izotropă ( $I_{\parallel}/I_{\perp} = 8,5/8$ ), cu singură valoare a parametrului  $g$  ( $g = 2,13$ ) și  $\Delta H_{1/2} = 49$  gauss, în acord cu o simetrie  $D_{4h}$ ; în consecință ionii  $\text{Br}^-$  nu participă la coordinare în stare solidă nici în acest caz, din aceleași considerente ca în cazul compușilor plan-pătratici de mai sus.

*Spectrele IR.* Benzile caracteristice ale pirazinamidei necoordinate s-au atribuit prin comparație cu ale benzamidei [25 - 27, 11]. Spectrele IR ale complexilor s-au interpretat în acord cu deplasările ce au loc față de spectrul IR al ligandului liber, stabilindu-se atomii donori ai pirazinamidei (tabelul 3). Astfel, pentru compușii  $\text{MX}_2 \cdot 4\text{PA}$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  și  $\text{Br}$ ) nu este afectat esențial nici unul din domeniile în care apar benzile grupării amidice, ceea ce sugerează că legătura se realizează prin intermediul unuia din atomii de azot din ciclul pirazinic; ușoarele deplasări de benzi care apar, se pot corela cu prezența unei legături de hidrogen dintre un atom de azot din ciclu și un atom de hidrogen al funcției aminice, din gruparea amidică. Ligandul adoptă o coordinare de tipul III, cromoforul complexului fiind  $\text{MN}_4\text{X}_2$ , în acord cu spectrele electronice.

În cazul compușilor  $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{PA}$  și  $\text{NiX}_2 \cdot 4\text{PA}$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$ ) numai domeniul  $\nu_{\text{CO}}$  este afectat prin coordinare, ceea ce înseamnă că PA coordonează prin atomul de oxigen al grupării carbonil, conform unui model de tipul I. Compusul  $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{PA}$  este probabil numai tetracoordinat în stare solidă, similar cu celelalte două bromuri complexe. Cromoforii realizați în complexii studiate sînt trecuți în tabelul 3 și sînt în acord cu rezultatele experimentale obținute.

Compusul  $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{PA}$  prezintă un spectru în care sînt afectate domeniile  $\nu_{\text{NH}}$ , și  $\nu_{\text{CO}}$  (tabelul 3), ceea ce sugerează că întreaga grupare amidică participă la coordinare, închizînd cicluri tetraatomice, în acord cu modelul V, așa cum s-a mai întîlnit și în cazul unor complecși cu aminobenzamide [11].

Compusul  $\text{Ni(SCN)}_2 \cdot 4\text{PA}$  prezintă o bandă intensă la  $2\,100\text{ cm}^{-1}$  datorată vibrației de alungire asimetrică a anionului, ceea ce atestă coordonarea ionului  $\text{SCN}^-$  prin atomul de sulf, în acord cu creșterea ponderii legăturii sulf-metal spre sfîrșitul seriilor tranziționale [28, 29], compusul rămînînd hexacoordinat și în stare solidă.



Tabel 3

Spectrele IR ale complecșilor obținuți ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compusul	$\nu_{\text{NH}_2}$	Bandă amidă I, $\nu_{\text{CO}}$	Bandă amidă II $\nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{NH}_2}$	Bandă amidă III $\nu_{\text{CN}}$	Cromofor
Pirazinamidă	3400 3300 3172	1720	1618	1441	—
1. $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	3450 3282 3145	1710	1598	1441	$\text{CoN}_4\text{Cl}_2$
2. $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{PA}$	3320 3260 3140	1670	1611	1440	$\text{CoO}_3\text{N}_2$
3. $\text{CoI}_2 \cdot 4\text{PA}$	3429 3300 3180	1690	1610	1440	$\text{CoO}_4$
4. $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	3430 3300 3170	1720	1618	1441	$\text{NiN}_4\text{Cl}_2$
5. $\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{PA}$	3432 3320 3150	1677	1587	1442	$\text{NiO}_4$
6. $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{PA}$	3430 3300 3130	1675	1583	1452	$\text{NiO}_4$
7. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{PA}$	3438 3295 3195	1688	1590	1441	$\text{NiO}_4\text{S}_2$
8. $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{PA}$	3447 3295 3150	1719	1603	1448	$\text{CuCl}_2\text{N}_4$
9. $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{PA}$	3438 3296 3165	1715	1600	1443	$\text{CuN}_4$

S-au pus în evidență diferite moduri de coordinare a pirazinamidei în complecșii sintetizați și diferite stereochemii ale acestora, care depind de anionul coordonat și care, în unele cazuri, diferă în soluție de cele prezente în stare solidă.

(Intrat în redacție la 23 februarie 1981)

## BIBLIOGRAFIE

1. M. L. Mehrota, D. C. Pande, K. L. Grover, K. D. Gautam, Amer. Rev. Resp. Dis. **102**, 607 (1970); Chem. Abstr., **74**, 260d (1971).
2. E. P. Pavlov, Prob. Tuberk., **49**, 76 (1971); Chem. Abstr., **79**, 5424r (1972).
3. F. A. Kruchakova, R. M. Izabolinskaya, R. A. Polner, Vop. Med. Khim., **17**, 356 (1971); Chem. Abstr., **75**, 13919c (1972).

4. R. M. Izabolinskaya, F. A. Kruchakova, R. A. Polner. Vop. Med. Khim., **19**, 462 (1973); Chem. Abstr., **80**, 44051y (1974).
5. V. G. Grigoryan, Farmacol. Toksikol., **36**, 714 (1973); Chem. Abstr., **80**, 66590a (1974).
6. I. M. Webner, P. J. Tinker, J. Pharmacol. Exp. Theor., **180**, 411 (1972); Chem. Abstr., **76**, 135981k (1972).
7. J. F. Boundry, Pfluegers Arch., **328**, 279 (1971); Chem. Abstr., **76**, 21142g (1972).
8. V. G. Grigoryan, V. S. Kiroshka, Vop. Med. Khim., **19**, 480 (1973); Chem. Abstr., **80**, 33893y (1974).
9. E. P. Pavlov, E. G. Tushov, G. A. Konyayev, Probl. Tuberk., **51**, 77 (1974); Chem. Abstr., **81**, 99432z (1974).
10. R. Aries, F. Demande, 2.258.381 (Cl CO7D, A61K); Chem. Abstr., **84**, 74286d (1976).
11. C. Ch. Macarovici, R. Micu-Semenuc, Rev. Roumaine Chim., **12**, 1469 (1967).
12. P. P. Singh, U. P. Shukla, J. N. Seth, Indian J. Chem., sect. A, **14A**, 684 (1976) Chem. Abstr., **86**, 50106k (1977).
13. A. Tenhunen, Suom. Kemistilehti B, **43**, 506 (1970); Chem. Abstr., **74**, 46583y (1971).
14. A. Tenhunen, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2, **161**, 40 (1971); Chem. Abstr., **76**, 41399z (1972).
15. A. Tenhunen, Suom. Kemistilehti B, **42**, 361 (1969); Chem. Abstr., **71**, 117375h (1969).
16. P. P. Singh, J. N. Seth, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 593 (1975).
17. M. Sekizaki, K. Yamasaki, Rev. Miner., **6**, 255 (1969).
18. M. Sekizaki, Acta Crystallogr. B, **29**, 327 (1973); Chem. Abstr., **79**, 89605g (1973).
19. S. C. Jain, M. S. Gill, G. S. Rao, J. Indian Chem. Soc., **53**, 537 (1976); Chem. Abstr., **85**, 186102t (1976).
20. A. Tenhunen, M. Bergman, Finn. Chem. Lett., **1974**, (1), 31; Chem. Abstr., **81**, 20284w (1974).
21. A. Tenhunen, Suom. Kemistilehti B, **43**, 97 (1970); Chem. Abstr., **72**, 104901x (1970).
22. A. Tenhunen, Suom. Kemistilehti B, **44**, 165 (1971); Chem. Abstr., **75**, 68555p (1971).
23. A. B. P. Lever, J. Chem. Educ., **45**, 711 (1968).
24. B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Intersc. Publ., J. Wiley Sons Inc., New York, London, Sydney, 1967, p. 156.
25. S. Weckerlin, W. Lüttke, Z. Electrochem. Ber., **64**, 1228 (1960).
26. R. N. Kniseley, V. A. Fassel, E. L. Faquhar, L. S. Gray, Spectrochim. Acta, **18**, 1217 (1962).
27. S. Pinchas, D. Samuel, M. Weiss-Brodsky, J. Chem. Soc., **1961**, 1688.
28. A. Sabatini, I. Bertini, Inorg. Chem., **4**, 959 (1965).
29. M. E. Farago, J. M. James, Inorg. Chem., **4**, 1706 (1965).

#### INVESTIGATION OF SOME Co(II), Ni(II) AND Cu(II) HALIDE AND PSEUDOHALIDE COMPLEXES WITH PYRAZINE AMIDE

##### (Summary)

Some halides and pseudohalides of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with pyrazinamide (PA) as organic ligand were synthesized and investigated by electronic, infrared and EPR spectra.

Pyrazinamide coordinates in several ways: by a cyclic nitrogen atom, by the amide group oxygen atom and by both the oxygen and the nitrogen atoms of the amide group.

The data show that part of the compounds are six-coordinated, with a various degree of tetragonal distortion in both solid and solution states; others are four-coordinated in solid state only, with a square-planar (or  $T_d$ ) arrangement of the donor atoms. The compound  $NiI_2 \cdot 4PA$  was found to be four-coordinated both in the solid and in solution states.

## ÜBER PHOSPHAZENE MIT KORROSIONINHIBITORWIRKUNG

EUGENIA SCHMIDT, GERHARD SCHMIDT und LIDIA LUDMANN-SALANKY

**1. Einleitung.** Die Klasse der Phosphazene umfaßt gegenwärtig eine bedeutende Anzahl cyclischer und linearer Verbindungen, die gewöhnlich aus den betreffenden Chlorphosphazenen hergestellt werden. Die große Anzahl und Vielfalt der Verbindungstypen dieser Klasse ist durch die Möglichkeit die Chloratome der Chlorphosphazene durch verschiedene organische Molekülreste zu substituieren, bestimmt.

Die weiten Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen kann eben durch die Vielfalt der Vertreter erklärt werden. So z.B. werden einige dieser Vertreter als Weichmacher [1], andere zur Erhöhung der Knitterfestigkeit von Geweben [2], oder zur Herabsetzung der Entflammbarkeit [3], sowie zur Sterilisierung einiger Insektenarten [4, 5], und als Düngemittel [6], verwendet.

Mit Ausnahme der o-Toluidinsalze der Trimetaphosphorsäure wurden die übrigen Vertreter dieser Substanzklasse auf ihre Korrosioninhibitorwirkung noch nicht untersucht.

Eine Reihe von Untersuchungen bezüglich der günstigsten Struktur eines Korrosioninhibitors [7] zeigten, daß die größte Wirkung diejenigen Moleküle aufweisen, die aus einem Kern bestehen, an dem Reste mit Inhibitoreigenschaften gebunden sind. Diese Ergebnisse berücksichtigend, nahmen wir uns vor, ein Phosphazenenmolekül aufzubauen, das den obenerwähnten Bedingungen entspricht.

In unseren ersten Versuchen wählten wir als Molekülreste mit Inhibitorwirkung Harnstoff und Thioharnstoff, von denen bekannt ist, daß sie auch als solche wenn auch schwächere -- Inhibitorwirkung besitzen. Von diesen Verbindungen ausgehend, stellten wir das Triureo-triamino-cyclotriphosphazen,  $P_3N_3(NH_2)_3(NH-CO-NH_2)_3 \cdot 3H_2O$ , und das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen,  $P_3N_3(NH_2)_3(NH-CS-NH_2)_3$ , her, zwei Verbindungen die in der einschlägigen Literatur noch nicht beschrieben worden sind.

Im Vergleich zu diesen beiden Verbindungen untersuchten wir die Korrosioninhibitorwirkung auch des Hexamino-cyclotriphosphazens,  $P_3N_3(NH_2)_6$ , eine bekannte Verbindung [8], in der alle Chloratome des Chlorcyclotriphosphazens durch  $NH_2$  - Gruppen ersetzt sind.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit, werden die Synthesen und Eigenschaften dieser Verbindungen, im zweiten die Ergebnisse bezüglich der Inhibitorwirkung dieser Verbindungen gegenüber verschiedenen Metallen und Korrosionsmitteln, erhalten durch gravimetrische und elektrochemische Messungen, mitgeteilt.

**2. Herstellung von Triureo-triamino-cyclotriphosphazen.** Das zur Synthese notwendige Hexachlorcyclotriphosphazen wurde durch in der Literatur beschriebenen Methoden erhalten [9]. Die Herstellung des Triureo-triamino-cyclotriphosphazens geschieht in zwei Stufen. Die erste Stufe besteht aus der Substitution von drei, an verschiedenen Phosphoratomen gebundenen Chloratomen

des Hexachlorcyclotriphosphazens, durch Harnstoffreste. Diese Reaktion verläuft in Gegenwart von Trimethylamin als Chlorwasserstoffakzeptor. Das auf diese Weise gebildete Triureo-trichlor-cyclotriphosphazen, wird mit flüssigem Ammoniak unter Druck behandelt, wobei auch die restlichen drei Chloratome durch  $\text{NH}_2$ -Gruppen ersetzt werden.

2.1. *Experimenteller Teil.* 2.1.1. *Herstellung von Triureo-trichloro-cyclotriphosphazen.* Zu 7,2 g (0,12 Mol) Harnstoff, suspendiert in 100 ml Tetrahydrofuran, werden 17 ml (0,12 Mol) Trimethylamin und 14 g (0,04 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  hinzugegeben und 3 Stdn. lang unter ständigem Rühren refluxiert. Nach Erkalten wird das kristalline Produkt von der Lösung getrennt, und zwecks Entfernung des Trimethylaminchlorhydrats und des unreaktierten Harnstoffes, mehrere Male mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand besteht aus Triureo-trichloro-cyclotriphosphazen mit F.155°C.

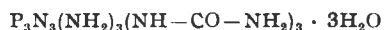
2.1.2. *Herstellung von Triureo-triamino-cyclotriphosphazen.* 16 g (0,04 Mol) des rohen  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3$ , werden in einem Reaktionsgefäß, das sich in einem mit Azeton- $\text{CO}_2$ -Gemisch beschicktem Dewargefäß befindet, mit einem Überschuss flüssigen Ammoniaks behandelt. Sobald die Masse von Ammoniak bedeckt ist, wird das Reaktionsgefäß in einem Autoklaven gestellt und 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Darauf wird die Reaktionsmasse in 350 ml Chloroform suspendiert, 60 ml Diäthylamin hinzugefügt und 4 Stdn. lang refluxiert, wobei ein Teil der Reaktionsmasse in Lösung geht. Der feste Rückstand wird von der Lösung getrennt, mit Chloroform gewaschen, und durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Azeton, gereinigt. Das so erhaltene Produkt schmilzt unter 360°C noch nicht.

Die Phosphor — bzw. Stickstoffbestimmungen :

P% Ber. : 22,40 ; P% Gef. : 22,65

N% Ber. : 40,58 ; N% Gef. : 40,76,

deuten auf folgende Zusammensetzung :



Ber. M = 414,18

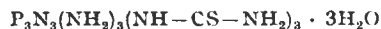
2.1.3. *Herstellung von Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen.* Die Herstellung von Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen geschieht unter gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von Triureo-triamino-cyclotriphosphazen, wobei in der ersten Stufe Trithioureo-trichloro-cyclotriphosphazen, in der zweiten das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen erhalten wird.

Die chemischen Analysen :

P% Ber. : 20,00 ; P% Gef. : 19,49

N% Ber. : 36,33 ; N% Gef. : 36,09,

weisen auf folgende Zusammensetzung hin :



Ber. M = 462,41.

2.1.4. *I.R. Spektren.* Die auf Grund der chemischen Analysen angenommenen Formeln, wurden mit Hilfe von IR-Spektren bestätigt.

Die Spektren wurden mit einem Spektrophotometer UR 20 Carl Zeiss Jena in KBr — Präßlingen aufgenommen. Die Spektren der von uns hergestellten Verbindungen wurden mit denjenigen des  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ , Harnstoffes und Thioharnstoffes verglichen.

Das Hexachlorcyclotriphosphazenmolekül weist bei 1220  $\text{cm}^{-1}$  die  $\text{P}=\text{N}$  — Streckschwingungsfrequenz des Phosphazenenringes auf. Der Harnstoff weist folgende charakteristische Frequenzen auf :  $\text{CN}$  — Steckschwingung bei 1010  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\text{NH}_2$  — Deformationsschwingung bei 1160  $\text{cm}^{-1}$  ; symmetrische und asymmetrische  $\text{NH}$  — Streckschwingung bei 3460 bzw. 3352  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\text{NH}_2+\text{CO}$  — Kombinationsschwingung bei 1620 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Alle diese Frequenzen sind auch im Spektrum des  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Moleküls vorhanden, ein Beweis dafür, daß der Phosphazenenring im Laufe der Reaktionen unverändert blieb und die Substitution der Chloratome stattfand.

Das IR — Spektrum des Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazens wurde mit dem Spektrum des Thioharnstoffes verglichen. Letzteres enthält folgende charakteristische Frequenzen :  $\text{NCN}$  —

Deformationsschwingung bei  $495\text{ cm}^{-1}$ ; C = S - Streckschwingung bei  $738\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{NH}_2$  - Deformationsschwingung bei  $1625\text{ cm}^{-1}$ ; eine breite Bande zwischen  $3400$  und  $3200\text{ cm}^{-1}$ , die den symmetrischen bzw. asymmetrischen NH-Streckschwingungen entspricht. Die obenerwähnten Frequenzen sowie die P = N - Streckschwingungsfrequenz des Phosphazeneringes, sind auch im Spektrum des Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazenenmoleküls vorhanden, was die auf Grund der Analysendaten vorgeschlagene Formel, bestätigt.

**3. Untersuchung der Korrosioninhibitorwirkung.** Im zweiten Teil unserer Arbeit untersuchten wir die Korrosioninhibitorwirkung der beiden von uns hergestellten Phosphazene: Triureo-triamino-cyclotriphosphazenen bzw. Trithio-ureo-triamino-cyclotriphosphazenen. Es wurde die Korrosioninhibition in verschiedenen Korrosionsmitteln an Stahl 10 C 170 und Messing 63/67 untersucht. Die Inhibitoreigenschaften der beiden Phosphazene wurde mit den aus der Literatur bekannten Inhibitoreigenschaften des Harnstoffes bzw. Thioharnstoffes, verglichen.

Die Korrosioninhibition wurde mit Hilfe von gravimetrischen und elektrochemischen Messungen untersucht.

3.1. *Experimenteller Teil.* 3.1.1. *Bestimmung der Korrosioninhibition mit Hilfe von gravimetrischen Messungen.* Die Untersuchungen wurden unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:  $8 \times 1,5\text{ cm}$  große Stahl - 10 C 170, bzw. Messingplatten 63/67 wurden bei Zimmertemperatur folgenden Korrosionsmitteln, statisch ausgesetzt:  $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5\text{ N NaCl}$ ,  $1\text{ N NaOH}$ . Zu diesen Lösungen wurden die Inhibitoren in einer Konzentration von  $0,1\%$  hinzugefügt. Wir wählten als Korrosionsmittel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , da das Sulfation im Vergleich zum Halogen-, bzw. Nitration eine kleinere Adsorptionstendenz besitzt, und somit eine eventuelle Wechselwirkung mit den adsorbierten Ionen vernachlässigt werden kann.

Die Schutzwirkung der Inhibitoren wurde mittels der gravimetrischen Daten mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$Z\% = \frac{K_{g0} - K_{g1}}{K_{g0}} \cdot 100$$

wo  $K_{g0}$  die Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls ohne Inhibitorzugabe in  $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ ,  $K_{g1}$  die Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls in Gegenwart des Inhibitors ( $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ ), bedeutet. Tabelle 1 enthält die Wirkung der untersuchten Inhibitoren in Prozenten ausgedrückt.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, hängt die Inhibitionswirkung der untersuchten Inhibitoren auch vom Korrosionsmittel ab. So z.B. zeigt im Falle der Korrosion des Stahls durch Schwefelsäure,

Tabelle 1

Inhibitionswirkung der untersuchten Inhibitoren (%)

Metall	Korrosionsmittel	Harnstoff	Triureo-triamino-cyclotriphosphazenen	Thioharnstoff	Trithio-ureo-triamino-cyclotriphosphazenen	Hexamino-cyclotriphosphazenen.
Stahl	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ N}$	49,80	49,54	63,44	84,94	—
Stahl	$\text{NaCl}$ $0,5\text{ N}$	—	44	—	12	44
Messing	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1\text{ N}$	—	—	—	92,86	50

die beste Wirkung, 84,94%, das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen, gefolgt vom Thioharnstoff mit 63,44%.

Die größere Wirksamkeit des Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazens im Vergleich zum Thioharnstoff, kann durch das Vorhandensein von drei Thioharnstoffresten im Molekül des ersteren, erklärt werden. In diesem Fall zeigt das Hexamino-cyclotriphosphazen keine Inhibitorwirkung.

Die Ergebnisse die bei der Inhibition der Korrosion von Stahl durch NaCl erhalten wurden, haben eine geringere Bedeutung.

Auch bei der Korrosion von Messing durch  $H_2SO_4$ , zeigt die beste Inhibitorwirkung, 92,86%, das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen. Die restlichen Verbindungen zeigen entweder sehr schwache, oder gar keine Inhibitorwirkung. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen für Stahl und Messing ein guter Inhibitor ist.

3.1.2. *Bestimmung der Korrosioninhibition durch elektrochemische Messungen.* In unseren elektrochemischen Korrosionsbestimmungen wendeten wir die Tafelsche Methode, die wie bekannt, in der Registrierung der anodischen bzw. kathodischen Polarisationskurven besteht, an. Es wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet. Die Bestimmungen wurden mit Hilfe einer galvanostatischen Schaltung durchgeführt.

Die Stahl-, bzw. Messingplatten wurden in bekannter Weise vorbereitet. Es wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Als Korrosionsmittel wurde 0,1  $H_2SO_4$ -, und 0,5 N NaCl - Lösung verwendet. Die Inhibitorkonzentration war immer 1%. Als Bezugslektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode verwendet.

3.2. *Interpretierung der Ergebnisse.* Es wurden Messungen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt. Mit Hilfe der erhaltenen Daten wurden Polarisationskurven aufgezeichnet, wobei die Elektrodenpotentiale gegen den Logarithmus der Stromstärke dargestellt wurden. Mit Hilfe der Diagramme wurde die Korrosionsstromdichte bestimmt, die uns dann weiter gestattete die Inhibitorwirksamkeit mit folgender Formel zu berechnen:

$$P\% = \frac{i_0 - i_{Inh.}}{i_0} \cdot 100$$

wobei  $i_0$  die Korrosionsstromdichte in Abwesenheit des Inhibitors, und  $i_{Inh.}$  die Korrosionsstromdichte in Gegenwart des Inhibitors, ausgedrückt in  $A/cm^2$ , bedeutet.

Tabelle 2 enthält die mit Hilfe von Tafelschen Polarisationskurven berechneten, und in  $A/cm^2$  ausgedrückten, Stromdichtewerte.

Tabelle 2

Stromdichtewerte ( $A/cm^2$ )

Metall	Korrosionsmittel	Ohne Inhibitor	Harnstoff	Triureo-triamino-cyclotriphosphazen	Thioharnstoff	Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen	Hexamino-cyclotriphosphazen
Stahl	$H_2SO_4$ 0,1 N	$0,914 \cdot 10^{-4}$	$0,502 \cdot 10^{-4}$	$0,936 \cdot 10^{-4}$	$0,315 \cdot 10^{-4}$	$0,158 \cdot 10^{-4}$	$0,539 \cdot 10^{-4}$
Stahl	NaCl 0,5 N	$0,408 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	$0,174 \cdot 10^{-4}$
Messing	$H_2SO_4$ 0,1 N	$0,74 \cdot 10^{-4}$	—	$0,296 \cdot 10^{-4}$	—	$0,102 \cdot 10^{-4}$	—

Durch Zusatz der Inhibitoren, fällt die Korrosionsstromdichte, ein Zeichen daß die Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls in Gegenwart des Inhibitors verkleinert wird.

Mit Hilfe dieser Resultate konnte die Wirksamkeit der Inhibitoren berechnet und in Prozenten ausgedrückt werden. Tabelle 3 enthält diese Ergebnisse.

Tabelle 3

## Wirksamkeit der untersuchten Inhibitoren (%)

Metall	Korrosionsmittel	Harnstoff	Triureo-triamino-cyclotriphosphazen	Thioharnstoff	Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen	Hexamino-cyclotriphosphazen
Stahl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	45,08	—	65	82,22	41,03
Stahl	NaCl 0,5 N	—	48,70	—	—	40
Messing	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 N	—	49,75	—	86,22	40

4. **Schlußfolgerungen.** Durch unsere Messungen und Berechnungen konnten wir feststellen, daß die beste Inhibitorwirkung, sowohl gegenüber Stahl, als auch gegenüber Messing, das Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazen besitzt.

Die stärkere Inhibitorwirkung dieser Verbindung im Vergleich zu den übrigen, von uns untersuchten Inhibitoren, kann durch den verhältnismäßig hohen Schwefelgehalt, deren Atome leicht koordinative Bindungen durch die beiden unbeteiligten Elektronenpaare bilden können [10, 11], erklärt werden.

Was den Wirkungsmechanismus des Trithioureo-triamino-cyclotriphosphazens anbelangt, so ist dieser wahrscheinlich derselbe wie beim Thioharnstoff. [12].

(Eigegangen am 23 Februar 1981)

## L I T E R A T U R

1. M. Reuter, J. Herok, D. B. Pat. 1114181 (1961).
2. W. A. O'Neill, Brit. Pat. 948305 (1964).
3. American Cyanamid Co., Holl. Pat. 6512493 (1966).
4. R. F. W. Rätz, C. J. Grundmann, US. Pat. 2858306 (1958).
5. C. E. Mendoza, D. C. Peters, J. Econ. Entomol., **61**, 416 (1968).
6. V. V. Illarionov, E. G. Pogodilova, A. S. Lenskii, A. V. Sokolov, T. S. Koritskaya, Yu. V. Azhikina, UdSSR. Pat. 216760 (1968).
7. D. W. Williams, A. Philpotts, Pipes & Pipelines International Anglia, **20**, nr. 4 aug. 1975, 30–31; Caiete selective. Corosiune și protecție anticorosivă **7** (1976).
8. D. B. Suwerby, L. F. Audrieth, Chem. Ber., **94**, 2670 (1961).
9. R. Schenk, G. Römer, Ber. dtsch. chem. Ges., **57** B, 1343 (1924).
10. R. K. Shah, B. B. und N. K. Patel, Werkstoffe u. Korrosion, **25**, 10 (1974).
11. R. K. Shah, A. M. Trivedi, Werkstoffe u. Korrosion, **25**, 7 (1974).
12. M. N. Desai, I. C. Shah, Werkstoffe u. Korrosion, **21**, 10, 795 (1970).

## DESPRE FOSFAZENE CU ACȚIUNE ANTICOROSIVĂ

(Rezumat)

S-au preparat și caracterizat doi derivați din clasa fosfazanelor, nedescrise până acum în literatură și anume: Triureo-triamino-ciclotrifosfazena și trithioureo-triamino-ciclotrifosfazena, substanțe ce conțin drept grupe inhibitoare resturi de uree respectiv tiouree.

S-a studiat acțiunea inhibitoare a acestor doi derivați în comparație cu uree, tiouree și hexamino-ciclotrifosfazena, la corozia oțelului și alamei în diverse medii corosive. S-a constatat că acțiunea inhibitoare cea mai bună o prezintă trithioureo-triamino-ciclotrifosfazena, atât pentru oțel cât și pentru alamă.

ÜBER DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (LXII)  
Polarographische Untersuchung über das Fe(II)–Nyoxim System

FERENC MÁNOK, ENIKŐ KÓSZEGI und CSABA VÁRHELYI

**Einleitung.** Die potentiometrische und spektrophotometrische Messungen zeigen dass in Nyoxim (1,2-Cyclohexandiondioxim)–MX<sub>2</sub>–Systeme die folgenden Gleichgewichte eingestellt werden:



(M = zweiwertige Übergangsmetalle) [1–3].

Die Eisen(II)-salze geben mit Nyoxim-lösung, in Abwesenheit von Ammoniak und Pyridinbasen, eine braunrote Färbung. Diese Farbreaktion hat eine besondere analytische Bedeutung. Für die Bestimmung der Bildungskonstanten der Nyoximchelate des Eisens wurde die polarographische Methode verwendet.

**Resultate und Diskussion.** *Polarographisches Verhalten des Nyoxims.* Die  $\alpha$ -Dioxime reduzieren sich an der Quecksilbertropfelektrode in einem acht elektronischen Vorgang zu den entsprechenden  $\alpha$ -Diaminen. Diese Reduktion steht in engem Zusammenhang mit dem pH-Wert des Mediums. Es wurde beobachtet, dass das Nyoxim bei pH-Werten < 6 in einer Stufe polarographisch reduziert wird. Der Halbstufenpotential dieses Vorganges verschiebt sich nach negativeren Potentialen mit dem Zunehmen des pH-Wertes. In neutralem und schwach basischem Milieu (pH > 6) nimmt die Höhe dieser Stufe ab und erscheint eine zweite Welle bei negativeren Potentialen. Die Polarogramme des Nyoxims bei verschiedenen pH-Werten sind in Abb. 1. wiedergegeben. Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle 1 ersichtlich. Die Stufenhöhen der I-ten und II-ten

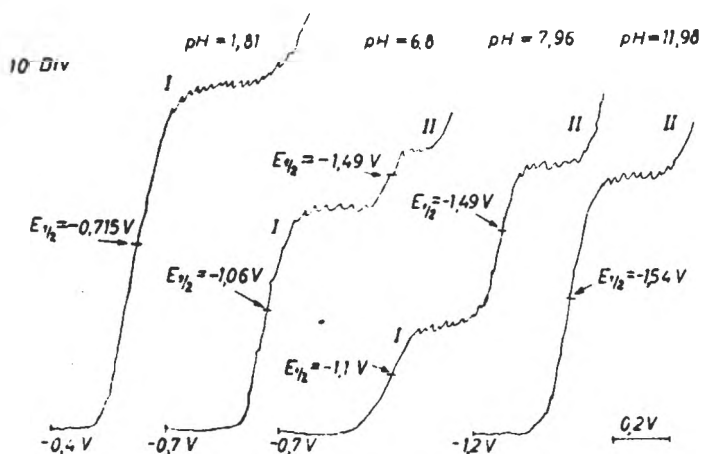
Tabelle 1

Polarographische Daten über die Reduktion des Nyoxims

pH	E <sub>1/2</sub> (I) Volt	Div. (I)	E <sub>1/2</sub> (II) Volt	Div. (II)
1,81	0,715	50	—	—
3,56	0,77	48,8	—	—
3,29	0,83	48,6	—	—
4,10	0,90	48,3	—	—
5,02	0,95	47,8	—	—
6,09	1,035	40,8	—	—
6,80	1,060	33,2	1,49	6,5
7,96	1,10	15,9	1,49	23,4
8,95	1,11	4,7	1,49	34,4
9,91	1,11	—	1,49	37,3
10,88	1,11	—	1,50	37,4
11,98	1,11	—	1,54	37,5

Sensibilität:  $8 \cdot 10^{-8}$  A/Div.



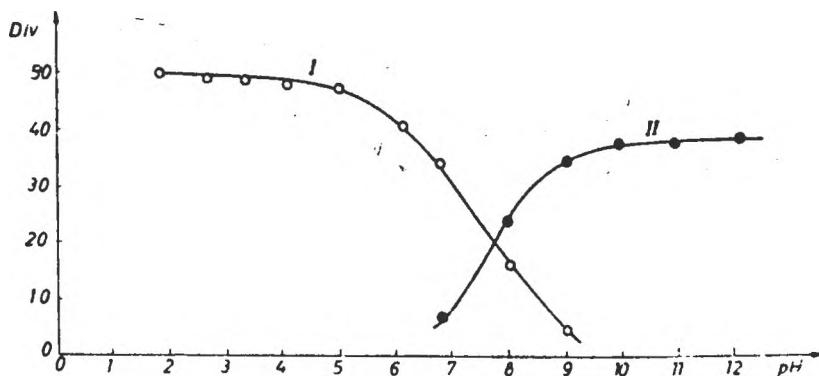


A b b. 1. Polarographische Kurven des Nyoxims

[Nyox] =  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ ; [NaClO<sub>4</sub>] =  $0,1 \text{ M l}^{-1}$ ;Britton-Robinson'sche Pufferlösung; Empfindlichkeit:  $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/Div}$ .

Wellen in Funktion der pH sind in Abb. 2. dargestellt. Wie es ersichtlich, ist der Grenzwert für II kleiner als für I.

Die I-ste Stufe entspricht der Reduktion des nichtionisiertem Moleküls und der II-te Stufe kann zur Reduktion des deprotonierten Nyoxims (Nyox. H<sup>-</sup>-Anion) zugeschrieben werden. Diese anionische Form tritt auf dem Polarogramme bei viel saueren pH-Werten auf, als diese nach der Dissoziationskonstante zu erwartend ist. ( $K = 2,52 \cdot 10^{-10}$  [4]). Dieser scheinbarer Widerspruch kann man durch den H<sup>+</sup>-ion Verbrauch im Elektrodenprozess bei der Reduktion des Nyoxims an der Quecksilberelektrode zu erklären. Dadurch wird der pH-Wert in der Nähe des Elektrodes erhöht.

A b b. 2. Die Änderung der polarographischen Stufenhöhen I und II in Funktion des pH-Wertes. [Nyox] =  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ . Empfindlichkeit:  $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/Div}$ .

*Untersuchung des Fe(II)–Nyoxim Systems.* Es wurden eine Reihe von Nyoxim–Fe(II)–salzlösungen in NaClO<sub>4</sub>–Britton–Robinson'schen Puffermischungen, als Stammlösungen bei 20°C polarographisch untersucht. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

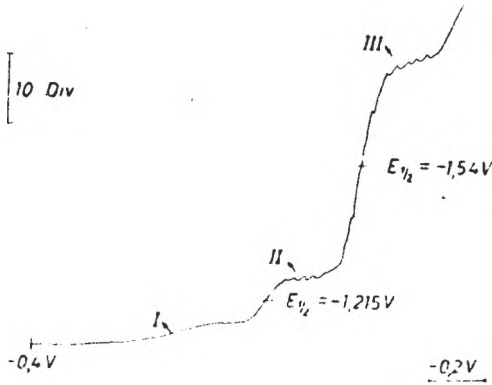


Abb. 3. Polarogramm des Fe(II)–Nyoxim–Systems. Britton–Robinson'sche Pufferlösung, pH=11,98 [NaClO<sub>4</sub>] = 0,1 M l<sup>-1</sup>; Empfindlichkeit: 6 · 10<sup>-8</sup> A% Div.

Polarographische Daten über das Fe(II)–Nyoxim – System

C <sub>Fe<sup>2+</sup></sub> m · 10 <sup>4</sup>	Div. Nyox	Nyox · H <sub>2</sub> m · 10 <sup>4</sup>	Div (II)
0	51,2	4	0
0,4	42,8	3,35	4,0
0,6	38,8	3,03	6,0
0,8	35	2,73	7,6
1,0	31,5	2,46	9,3
1,2	28,1	2,19	10,4
1,4	25,2	1,97	11,6
1,6	22,0	1,72	12,3
2,0	17,0	1,33	13,0
2,2	15,0	1,17	13,1
2,4	13,0	1,01	12,9
2,6	11,6	0,91	12,6
2,8	10,0	0,78	12,1
3,0	8,9	0,69	11,6
3,2	8,0	0,62	11,1

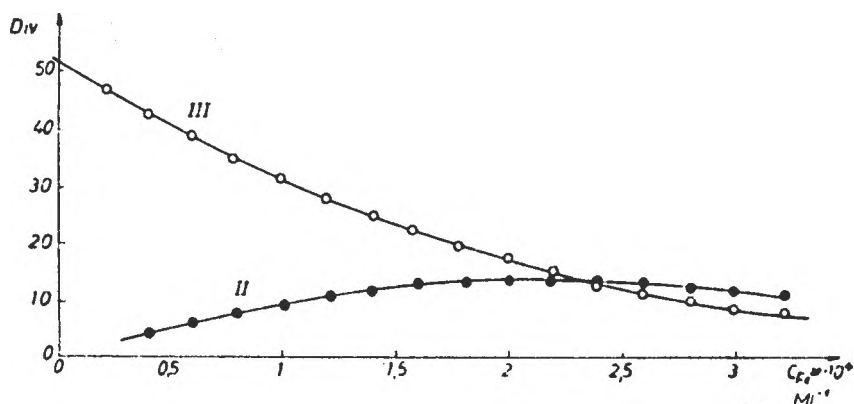
Sensibilität: 6 · 10<sup>-8</sup> A/Div.

Für die Bestimmung der Bildungskonstanten der Nyoximchelate des Eisens(II) wurden die polarographischen Messungsergebnisse bei pH = 11,98 verwendet. Eine charakteristische polarographische Kurve des obenerwähnten Systems ist in Abb. 3. dargestellt.

Wie es ersichtlich, erscheinen in diesem Polarogramm drei Stufe. Die erste Stufe beginnt sich um -0,6 V (gegen ges. Kalomelektrode), sie ist weniger gut ausgeprägt und nimmt nicht linear mit der Konzentration des Fe(II) zu, erreichend schnell bei kleineren Fe(II)–Konzentrationen einen Grenzwert. Bei negativeren Potentialwerten tritt die zweite, gut ausgebildete Stufe (II) mit einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1,215$  V auf. Auch die Höhe der II-ten Welle wächst sich nicht linear mit der Konzentration des Eisens. Die dritte Welle mit einem  $E_{1/2} = -1,54$  V (gegen ges. Kalomelektrode) kann zur Reduktion des nichtkomplexierten Nyoxims zugeschrieben werden, und wie es erwartend, nimmt die Höhe der III-ten Stufe mit steigender (Fe(II) Konzentration ab (Abb. 4). Wir begegnen uns hier mit dem sehr seltenen Fall, wenn die freie Ligandkonzentration kann unmittelbar polarographisch verfolgt und bestimmt werden.

Mit Hilfe der Daten aus der Tabelle 2 kann die Bildungsfunktion  $\bar{n}$  der Nyoximino–chelate des Eisens(II) ausgerechnet werden

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{Nyox}} - [\text{Nyox}]_0}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

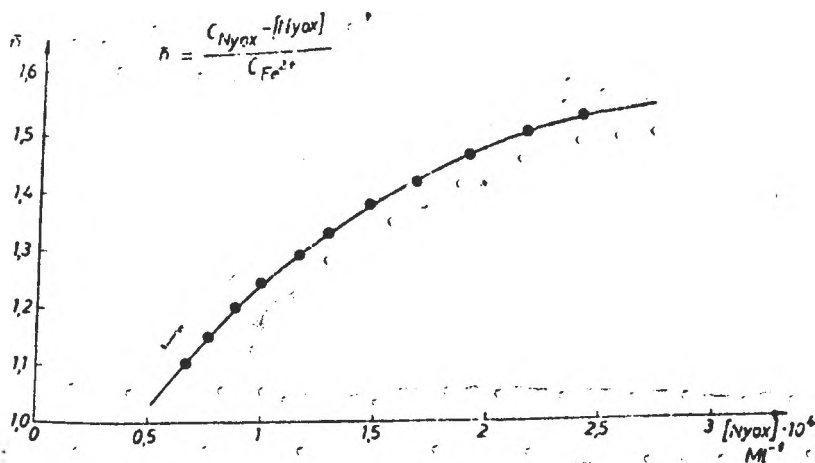


A b b. 4. Die Änderung der Stufenhöhen II. und III aus dem Polarogramm 3 in Funktion der Gesamtkonz. des Fe(II).

( $C_{\text{Nyox}}$  und  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  die analytischen Konz. des Nyoxims und des Eisens). Die Bildungsfunktion ist in Abb. 5. wiedergegeben.

Wie aus der Abb. 5. ersichtlich, erreicht nicht die Bildungsfunktion den Grenzwert 2 noch in einem grossen Überschuss von Ligand. Aus dieser Daten geht hervor, dass in den obenen Experimentierbedingungen nur die Eisen(II)-chelate mit  $\text{Fe}:\text{Nyoxim} = 1:1$  und  $1:2$  Molarverhältnisse:  $\text{Fe}(\text{Nyox. H})^+$  und  $\text{Fe}(\text{Nyox. H})_2$  entstehen.

Für die Bestimmung der sukzessiven Bildungskonstanten kann die Rosotti und Rosotti'sche graphische Methode [5] verwendet werden. Die



A b b. 5. Die Bildungsfunktion der Fe(II)-nyoximinkomplexe

von Rossotti und Rossotti angegebene Gleichung kann in diesem Falle folgendermassen aufgeschrieben werden:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[\text{Nyox}]_0} = \beta_1 + \beta_2 \frac{\bar{n} - 2}{\bar{n} - 1} [\text{Nyox}]_0 \quad (2)$$

wo

$$\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox} \cdot \text{H})^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}]_0} \quad (3)$$

und

$$\beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox} \cdot \text{H})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}]_0^2} \quad (4)$$

( $[\text{Nyox}]_0$  = die gesamte, nicht komplexierte Nyoximkonzentration)

Die graphische Darstellung von  $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[\text{Nyox}]_0}$  in Funktion der  $\frac{\bar{n} - 2}{\bar{n} - 1}$   $[\text{Nyox}]_0$  gibt eine Gerade (siehe Abb. 6)

Die Linearität dieser Darstellung bestätigt die Gültigkeit der Voraussetzung über die Zusammensetzung der Komplexe in wässrigen Lösungen, Der Schnittpunkt der Gerade mit der Axe der Ordinaten gibt den  $\beta_1$ -Wert, und die Tangente der Gerade den  $\beta_2$ -Wert:

$$\beta_1 = 5,10 \cdot 10^4 \text{ und } \beta_2 = 3,08 \cdot 10^8.$$

$\beta_1$  und  $\beta_2$  sind von dem pH-Wert der Lösung beeinflusst. Für die Berechnung die vom pH-unabhängigen  $\beta_1$  und  $\beta_2$ -Werte soll die Aciditätskonstante des Nyoxims ( $K_a$ ) in Betracht nehmen.

$$\bar{\beta}_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox} \cdot \text{H})^+]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox} \cdot \text{H}^-]} = \beta_1 \cdot \frac{K_a + [\text{H}^+]}{K_a} \quad (5)$$

$$\bar{\beta}_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox} \cdot \text{H})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox} \cdot \text{H}^-]^2} = \beta_2 \left( \frac{K_a + [\text{H}^+]}{K_a} \right)^2 \quad (6)$$

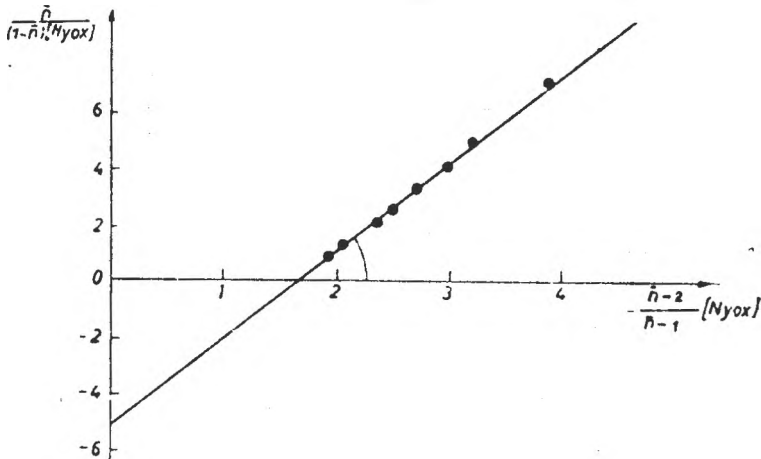


Abb. 6. Die graphische Darstellung der Rossotti'schen Gleichung.

Mit Hilfe der Gleichung (5), bzw. (6) wurden die folgenden Werte

$$\bar{\beta}_1 = 5,08 \cdot 10^4, \text{ bzw. } \bar{\beta}_2 = 3,02 \cdot 10^8.$$

Für die sukzessiven Stabilitätskonstanten wurden die folgenden Werte erhalten:  $K_1 = 5,08 \cdot 10^4$  und  $K_2 = 5,94 \cdot 10^8$ ,  $\left(K_2 = \frac{\bar{\beta}_2}{K_1}\right)$  d.h. das  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})^+]$  hat eine grössere Stabilität, als  $\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2$ . Diese Erscheinung ist sonst charakteristisch für die meisten Komplexe des Typs  $[\text{M}(\text{Diox}\cdot\text{H})^+]$ ,  $[\text{M}(\text{Diox}\cdot\text{H})_2]$ .

Die Konzentration des freien, nicht komplexierten  $\text{Fe}^{2+}$  ergibt sich folgendermassen:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{1 + \beta_1[\text{Nyox}] + \beta_2[\text{Nyox}]^2} \quad (7)$$

Die  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})^+]$  und  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2]$  erhalten wir nach den Zusammenhängen:

$$[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})^+] = \beta_1[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}] \quad (8)$$

$$[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2] = \beta_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}]^2 \quad (9)$$

Auf Grund dieser Daten wurde die Mol. %-ige Zusammensetzung des Systems in Funktion der Konz. des freien Ligands graphisch dargestellt.

Wie aus der Abb. 7. geht hervor, erreicht nicht das Molprozent des  $\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2$  seinen maximalen Wert noch in einem grossen Überschuss von freiem Ligand, da in solchen Bedingungen auch die mehr beständige Komplexform:  $\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})^+$  noch vorhanden ist.

Die Änderung der Konzentration des  $\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2$  — Komplexes in Funktion der Gesamtkonz. des  $\text{Fe}(\text{II})$  ist in Abb. 8. wiedergegeben.

Diese Kurve geht durch ein plattes Maxim bei einer Gesamtkonz. des Eisens (II) von  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol, analogerweise mit der II-ten Stufe aus Abb. 8.

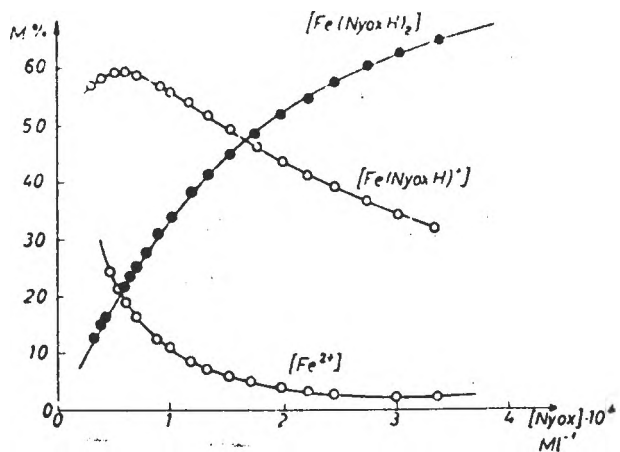


Abb. 7. Die Änderung der Molprozentage des  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})^+]$  und des  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})_2]$  in Funktion der Konzentration des freien Ligands.

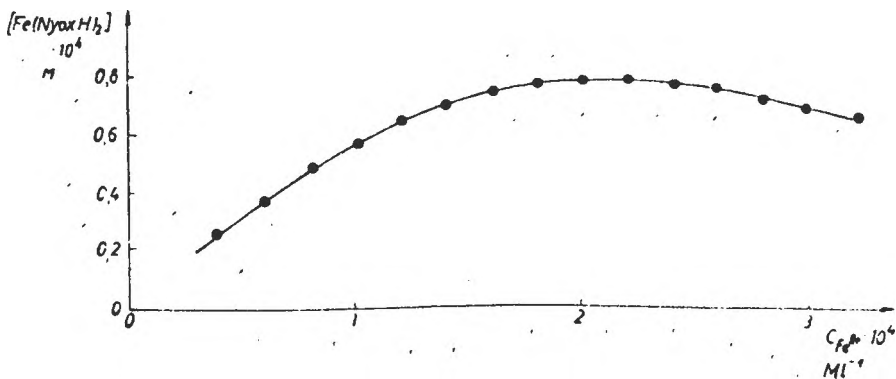


Abb. 8. Die Änderung der Konzentration des  $[Fe(Nyox \cdot H)_2]$  in Funktion der Gesamtkonzentration des Eisens (II).

Auf Grund dieser Beobachtung kann man annehmen, dass die II-te Stufe des Polarogramms der Reduktion des  $Fe(Nyox \cdot H)_2$  — Komplexes entspricht. Beim Vergleichen der Grenzstromwerte des  $Fe(Nyox \cdot H)_2$  — Komplexes mit den berechneten Konzentrationen des  $Fe(Nyox \cdot H)_2$ , kann die Konstante des Grenzstromes berechnet werden.

$$i_{D,c} = k_1 [Fe(Nyox \cdot H)_2] \quad (10)$$

Für das freie Nyoxim ist die folgende Relation gültig:

$$i_{D,N} = k_2 [Nyox] \quad (11)$$

Die erhaltenen Resultate:

$$k_1 = 9,22 \cdot 10^{-5} \text{ A M}^{-1} \text{ l}$$

$$k_2 = 7,68 \cdot 10^{-5} \text{ A M}^{-1} \text{ l}$$

Durch Vergleichen der  $k_1$  und  $k_2$  — Werte, man muss annehmen, dass der Elektrodenprozess im Falle des  $[Fe(Nyox \cdot H)_2]$  nicht zu einer einfacher zweielektronischer Reduktion des Zentralions entspricht, sondern neben dem  $Fe(II)$  auch die Nyoximin-gruppen partiell reduziert werden. Diese Voraussetzungen sind gültig auch im Falle, wenn die Diffusionskonstanten des Komplexes und des freien Ligands haben sämtliche verschiedene Werte.

Für die Erklärung des Polarogramms aus der Abb. 3. können die folgenden Elektrodenprozesse angenommen werden:

— die I-ste Stufe, welche mit dem Zunehmen der Gesamtkonzentration des  $Fe(II)$  sehr schnell einen Grenzwert erreicht, ist wahrscheinlich die Adsorptionsschwelle eines  $Fe(II)$ -nyoximinkomplexes. Wegen der starken Adsorption der Reduktionsprodukte an dem Elektrodenoberfläche erscheint diese Stufe bei einer relativ weniger negativen Potentialwerte („Adsorptionsschwelle“).

— die II-te Stufe entspricht der Reduktion des  $[Fe(Nyox \cdot H)_2]$  — Komplexes mit der partiellen Reduktion der Nyoximgruppen.

— die III-te Welle kann zur Reduktion des freien Nyoxims zugeschrieben werden. Das selbständige Auftreten dieser Welle zeigt, dass im Vergleich mit den Elektrodenprozessen, die Bildung der Nyoximino-chelate des Eisens ein relativ langsamer Vorgang ist.

— die beständigere  $[\text{Fe}(\text{Nyox}\cdot\text{H})]^+$ -Komplexform ist in unseren experimentellen Bedingungen eine polarographisch inaktive Substanz.

**Experimenteller Teil.** Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Radekis OH-102 (MOM. — (Budapest) mit Hilfe eines Adaptors Tast-Rapid OH 991 — durchgeführt. Die polarographische Zelle bestand aus einer Quecksilbertropfelektrode und eine gesättigte Kalomelektrode. Tropfzeit: 0,3 Sek. Die gelöste Luft wurde durch einem starken, gereinigten Methanstrom aus den Proben entfernt. Die Probelösungen wurden in einem Ultrathermostat bei  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  gehalten.

**Stammlösung:** eine Mischung von 0,1 Mol  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson'sche Pufferlösung von verschiedenen pH-Werten. Konzentration der Reagenzien in den Proben: Nyoxim:  $4 \cdot 10^{-4}$  M;  $\text{Fe(II)}$ :  $0,4 - 13,2 \cdot 10^{-4}$  M (aus Mohr'schem Salze).

(Eingegangen am 25 Februar 1981)

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

1. K. Burger, I. Ruff, *Talanta*, **10**, 329 (1963).
2. E. K. Astakhova, V. M. Savostina, V. M. Peshkova, *Zhur, fiz. Khim.*, **38**, 2299 (1964).
3. B. A. Jillot, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 462.
4. R. Haines, D. E. Ryan, G. E. Cheney, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1149 (1962).
5. F. C. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill. Book Comp. Inc., New York, Toronto, London, 1961, p. 83.

#### DESPRE COMPLECȘII DIOXIMICI AI METALELOR TRANZIȚIONALE (LXII) Studiu polarografic asupra sistemului $\text{Fe(II)}$ -nioximă

(R e z u m a t)

S-a studiat comportarea polarografică a nioximei (1,2-ciclohexandiondioximei) și a sistemului  $\text{Fe(II)}$ -nioximă în diferite soluții tampon Britton-Robinson. S-au determinat funcțiile de formare ale complecșilor  $\text{Fe}(\text{Niox}\cdot\text{H})^+$  și  $\text{Fe}(\text{Niox}\cdot\text{H})_2$  pe baza variației unei corespunzătoare ligandului liber. S-au determinat constantele de stabilitate succesive pe baza metodei Rossotti. Pe baza rezultatelor s-a interpretat originea celor trei unde polarografice care apar pe polarogramele sistemului  $\text{Fe(II)}$ -nioximă.

DERIVATIVES OF FURAN (XIV)\*  
5-Bromo- and 5-Nitro-2-furanilides

VALER FĂRCĂŞAN, FLORICA PAIU, ADRIANA DONEA, COSTEL SĂRBU  
and GHEORGHE COMAN

It is well known that derivates of nitrofuran are used in chemotherapy [2]. Furanilides show also interesting biological behaviour [3]. Thus attempts to prepare 5-nitrofuranylides (I) are of interest.

The substitution of the bromine atom with the nitro group using sodium nitrite in acetic acid or nitrogen oxydes in the furan series was reported only in few cases [e.g. 4, 5, 6, 7] and to our best knowledge this was not in the case of 5-bromo-furanilides (II). Moreover this reaction has not been thoroughly studied. This prompted us to examine the obtention of 5-nitro-2-furanilides (I) from 5-bromo-2-furanilides (II).

This paper reports our first results in this field.

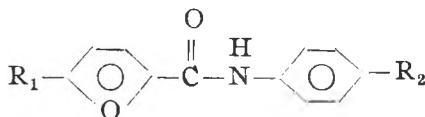
The 5-bromo-2-furanilides (II<sub>a...h</sub>) were prepared by three different methods.

A. Acylation of the corresponding amine with the 5-bromo-2-furoyl chloride (III).

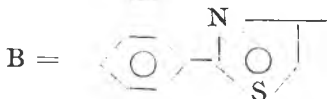
B. Condensation of the amine with the 5-bromo-2-furoic acid (IV).

C. Bromination of the 2-furanilide (V).

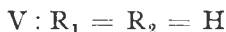
For the necessary comparisons 5-nitro-2-furanilides (I<sub>a...h</sub>) were prepared by reacting the amines with 5-nitro-2-furoyl chloride (VI).



- I
- a : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = H
  - b : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>
  - c : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = Br
  - d : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>
  - e : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
  - f : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>
  - g : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = A
  - h : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = B



- II
- a : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = H
  - b : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>
  - c : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = Br
  - d : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = OCH<sub>3</sub>
  - e : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
  - f : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>
  - g : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = A
  - h : R<sub>1</sub> = Br; R<sub>2</sub> = B



The new furanylides as those obtained by other methods or in conditions unreported earlier are listed in Table 1

\*Part XIII see [1].



## 2 - Furanlides

2-Furanilide	Starting substances		Method (yield %)
1	2		3
II c $R_1 = R_2 = Br$	2-Furanilide (V)		C (54.0)
V $R_1 = R_2 = H$	Amine (Solvent)	Acid or acid chloride (Solvent)	B (55.0)
	Aniline (IX) (Pyridine)	2-Furoic acid (VII) (Pyridine)	
II a $R_1 = Br; R_2 = H$	Aniline (IX) (Pyridine)	5-Bromo-2-furoic acid (IV) (Pyridine)	B (32.0)
II d $R_1 = Br; R_2 = OCH_3$	p-Anisidine (X) (Ethyl ether)	5-Bromo-2-furoyl chlo- ride (III) (Ethyl ether)	A (76.0)
II f $R_1 = Br; R_2 = NO_2$	p-Nitroaniline (XI) (Pyridine)	5-Bromo-2-furoyl chlo- ride (III) (Pyridine)	A (79.0)
II h $R_1 = Br; R_2 = B$	2-Phenyl-4 (p-amino-phen- yl) thiazole (XII) (Pyridine)	2-Bromo-2-furoyl chlo- ride (III) (Pyridine)	A' (82.0)
I g $R_1 = NO_2; R_2 = A$	4-Amino-biphe- nyl (XIII) (Ethyl ether)	5-Nitro-2-furoyl chloride (VI) Ethyl ether)	A (78.8)
I h $R_1 = NO_2; R_2 = B$	2-Phenyl-4 (p- amino-phenyl) thiazole (XII) (Ethyl ether)	5-Nitro-2-furoyl chloride (VI) (Ethyl ether)	A (89.5)

\* Lit. [14] 154-5°C

\*\* Lit. [15] 123,5°C

\*\*\* Lit. [13] 145°C

Table 1

Solvent used for recrystallization	Melting point °C (Colour)	Formula (Molecular weight)	Analysis N%	
			Calculated	Found
4	5	6	7	8
Ethanol-water	154-5* (light cream-coloured)	—	—	—
—	124-5** (white)	—	—	—
—	145-6*** (cream-coloured)	—	—	—
Ethanol	144-5 (cream-coloured)	$C_{12}H_{10}BrNO_3$ (296.11)	4.72	4.9
Ethanol	193 (yellow-mustard)	$C_{11}H_7BrN_2O_4$ (311.08)	9.01	9.2
Ethanol	207-9 (cream-coloured)	$C_{20}H_{13}BrN_2O_2S$ (425.30)	6.59	6.9
Toluene	218-20 (yellow-orange)	$C_{17}H_{12}N_2O_4$ (308.28)	9.09	9.4
DMFA	265-7 (yellow-orange)	$C_{20}H_{12}N_3O_4S$ 1(391.38)	10.74	10.6

DERIVATIVES OF FURAN (XIV)

The general method of C. L. Chiriac [8] for the preparation of amides was applied by us in the furan series by reacting aniline with 2-furoic acid (VII), 5-bromo-2-furoic acid (IV) and 5-nitro-2-furoic acid (VIII) in pyridine in the presence of chlorosulfonic acid. In the conditions described in the experimental section the yields were good if acids VII and IV were used. In the case of VIII the reaction seems to be more complicated and no pure  $I_a$  could be isolated.

The 5-bromo-2-furanilides ( $II_{a...h}$ ) were converted into the corresponding 5-nitro-2-furanilides ( $I_{a...h}$ ) with sodium nitrite in glacial acetic acid. In the conditions used by us (see experimental) very good yields — rough 75% — were obtained in the case of compounds  $I_v$ ,  $I_g$  and  $I_h$ . In other cases the separation of the nitroderivative from the unreacted bromoderivative required repeated recrystallizations and thus the yields were diminished, particularly for  $I_d$ . The nitroderivatives (I) obtained in this way were identified by comparison with those prepared by other methods.

This method of obtaining 5-nitro-2-furanilides can be the most favourable in some cases, as for instance for  $I_c$ . Indeed by reacting furoic acid (VII) with aniline 2-furanilide (V) is obtained which by direct bromination yielded  $II_c$ . Sodium nitrite in glacial acetic acid converts  $II_c$  into  $I_c$ . Thus a series of steps required by the usual method to prepare  $I_c$  [9], starting with the same substances (aniline and 2-furoic acid), were avoided.

A more detailed investigation of this substitution reaction will be published later.

Some preliminary experiments show that this reaction takes place also if nitrogen oxide — generated by reacting starch with nitric acid — was bubbled in a solution of 5-bromo-2-furanilide (II) in glacial acetic or benzene.

In order to find an adequate method for a quantitative survey of the above mentioned process we examined the behaviour of the anilides I and II by TLC and their electronic spectra.

TLC has been performed on "Silicagel RF UV" plates, using benzene as eluent. The data obtained are presented in Table 2.

Table 2

TLC\* data for 2-furanilides  $I_{a...h}$  and  $II_{a...h}$ 

2-Furanilide	$h \times R_F$	2-Furanilide	$h \times R_F$	$\Delta(h \times R_F)**$
$II_c: R_1 = Br; R_2 = Br$	57	$I_c: R_1 = NO_2; R_2 = Br$	27	30
$II_g: R_1 = Br; R_2 = A$	42	$I_g: R_1 = NO_2; R_2 = A$	24	18
$II_b: R_1 = Br; R_2 = CH_3$	37	$I_b: R_1 = NO_2; R_2 = CH_3$	21	16
$II_a: R_1 = Br; R_2 = H$	32	$I_a: R_1 = NO_2; R_2 = H$	22	10
$II_f: R_1 = Br; R_2 = NO_2$	31	$I_f: R_1 = NO_2; R_2 = NO_2$	9	22
$II_h: R_1 = Br; R_2 = B$	24	$I_h: R_1 = NO_2; R_2 = B$	12	12
$II_d: R_1 = Br; R_2 = OCH_3$	18	$I_d: R_1 = NO_2; R_2 = OCH_3$	9	9
$II_e: R_1 = Br; R_2 = CO_2C_2H_5$	15	$I_e: R_1 = NO_2; R_2 = CO_2C_2H_5$	8	7

\* „Silicagel RFUV" plates manufactured by I stitute of Chemistry from Cluj-Napoca and benzene as eluent were used.

\*\*  $\Delta(h \times R_F) = h \times R_F II_{a...h} - h \times R_F I_{a...h}$ .

Table 3

Electronic spectra of 2-furanilides I<sub>a...h</sub> and II<sub>a...h</sub> in 240–360 nm range\*

2-Furanilide	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon_{\max}$ )	2-Furanilide	$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon_{\max}$ )
I <sub>a</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = H	320.0(8000); 252.0(10,000) 245.0(9500)	II <sub>a</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = H	284.0(19,000)
I <sub>b</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	333.0(31,000)**; 293.0(37,500); 252.0(45,000)	II <sub>b</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	289.0(22,000)
I <sub>c</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = Br	326.5(16,000); 286.5(20,500) 255.0(26,000)	II <sub>c</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = Br	274.0(23,500); 263.0(8,500) 252.0(7,000)
I <sub>d</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub>	281.5(32,500)	II <sub>d</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = OCH <sub>3</sub>	291.5(21,500); 263.0(16,000)**
I <sub>e</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	317.0(40,000); 271.0(49,000)	II <sub>e</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	301.0(44,500); 242.5(8500)**
I <sub>f</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	317.0(24,500); 284.0(20,500)	II <sub>f</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = NO <sub>2</sub>	325.0(26,500)
I <sub>g</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = A	277.5(76,500)	II <sub>g</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = A	301.0(30,000)
I <sub>h</sub> : R <sub>1</sub> = NO <sub>2</sub> ; R <sub>2</sub> = B	283.5(64,500)	II <sub>h</sub> : R <sub>1</sub> = Br; R <sub>2</sub> = B	312.0(41,000); 263.0(22,500)

\* The spectra were registered in ethanol

\*\* Shulder

It can be seen (see  $\Delta R_F$  (mm)) that by TLC a good separation of the 5-bromo-2-furanilides (II) from the corresponding 5-nitro-2-furanilides (I) is possible. All the nitroderivatives (I) have a smaller  $R_F$  than the bromo ones (II). In the case of 5-bromo-2-furanilides (II) the  $R_F$  diminishes in the sequence:  $II_c > II_g > II_b > II_a > II_p > II_h > II_d > II_e$ . In the case of 5-nitro-2-furanilides (I) some inversions of this sequence occurs namely at compounds  $I_b - I_a$  and  $I_r - I_h$ .

The electronic spectra of the two series of compounds (I and II) were recorded in the 240 – 360 nm range in ethanol. The  $\lambda_{max}$  and  $\epsilon_{max}$  are listed in Table 3.

The differences between the spectra of 5-bromo-2-furanilides (II) and the corresponding 5-nitro-2-furanilides (I) enable the spectrophotometric survey of the kinetics of this substitution reaction.

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

**2-Furanilides. Method A.** To a solution of 0.01 mole amine in pyridine (ethyl ether or dioxan) a solution of 0.01 mole of the corresponding 2-furoylchloride in pyridine (ethyl ether or dioxan) was added and the mixture was allowed to stand at room temperature for 3...4 hours. The precipitate was filtered. If no precipitation occurred the mixture was poured into diluted hydrochloric acid and then filtered. The crude product was recrystallized.

**Method A'.** As method A but the mixture was heated on a steam bath for 30...60 min.

**Method B.** The solution of 0.02 mole amine in 20 ml pyridine was cooled to 0°C and at this temperature 0.022 mole chlorosulfonic acid was added dropwise under stirring. The stirring at 0° was maintained for one hour and then 0.02 mole of the corresponding 2-furoic acid was added. The mixture was warmed one hour at 50...60°C, 4 hours at 115...120°C and after cooling it was poured on 200 g ice. The precipitate was filtered, washed with 5% sodium hydroxide, 7% hydrochloric acid and water. Thus the pure product was obtained.

**Method C.** To a solution of 0.0053 mole 2-furanilide (V) in 30 ml glacial acetic acid a mixture of 0.02 mole bromine and 3 ml glacial acetic acid was added. The mixture was boiled for 30 min. and after cooling it was poured into 200–300 ml water. The precipitate was filtered, washed with water, than with diluted ammonia and dried. After recrystallization from ethanol-water, 1 g (54%) II m.p. 154–5°C was obtained.

**Method D** – (substitution reaction).

To a solution of 0.01 mole 5-bromo-2-furanilide (II) in 30 ml glacial acetic acid warmed on the steam bath, 3 g sodium nitrite was added in three portions during 2...5 hours. After cooling the mixture was poured into 200 ml water, the precipitate filtered and recrystallized from the adequate solvent.

The following compounds were prepared using literature data:  $I_a$  [10],  $I_{b,c}$  [9],  $I_{d,f}$  [11],  $I_e$  [12],  $II_a$  [13],  $II_{b,e,g}$  [12],  $II_c$  [14].

(Received April 4, 1981)

## REFERENCES

1. V. Fărcășan, F. Paiu, C. Iușan, Stud. Univ. Babeș–Bolyai, Chem., **22** (1), 15 (1977).
2. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, ed. II. Ed. tehnică, București, 1966, p. 561.
3. M. Avram, *Antidăunători*, Ed. tehnică, București, 1966, p. 369, 372, 468.
4. R. Stoermer, B. Kahlert, Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 1633 (1902).
5. F. T. Pojarskii, V. T. Buhaeva, A. M. Simonov, R. A. Saveleva, Khimia getero-  
tiklicheskih Soedinenii, 183 (1969).
6. V. Fărcășan, F. Paiu, Stud. Univ. Babeș–Bolyai, Chem., **15** (2), 145 (1970).
7. A. J. Sitkin, V. I. Klimenko, A. L. Fridman, Zhur. org. Khim., **13**, 648 (1977).
8. C. L. Chiriac, Rev. Roumaine Chim., **25**, 403 (1980).
9. V. Fărcășan, C. Makka, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **8**, 151 (1957).

10. R. Marquis, *Compt. rend.*, **137**, 520 (1903).
11. Torizo Takahashi, Haruo Saikachi, Tadashi Sasaki, Keiro Suzuki, Eiji Moritani, *J. Pharm. Soc. Japan*, **69**, 286 (1949); *Chem. Abstr.* **44**, 5373c (1950).
12. V. Fărcășan et al., unpublished data.
13. L. C. Raiford, W. G. Huey, *J. Org. Chem.*, **6**, 858 (1941); *Chem. Zentr.*, **II**, 1788 (1942).
14. V. Hahn, Ž. Stojanac, E. Emer, *Arhiv za Kemiju*, **27**, 155 (1955).
15. E. Braun, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **37**, 2949 (1904).

## DERIVAȚI AI FURANULUI (XIV)

*5-Bromo- și 5-nitro-2-furanilide*

(R e z u m a t)

Se urmărește obținerea de 5-nitro-2-furanilide (II) din 5-bromo-2-furanilide (I), prin înlocuirea bromului cu gruparea nitro sub acțiunea nitritului de sodiu în acid acetic glacial. Se stabilesc condițiile în care nitroderivații (II) pot fi separați de bromoderivați (I) prin cromatografie în strat subțire. Se înregistrează spectrele electronice ale celor două tipuri de compuși. Diferențele care apar recomandă metoda spectrofotometrică pentru un studiu cinetic al acestei reacții de substituție.

## REAȚII REDOX LA FORMAREA FILMELOR METALICE (II) Sensibilizarea și activarea fibrelor poliamidice în vederea metalizării chimice

GHEORGHE MARCU și ILEANA POP

**Introducere.** Fazele procesului tehnologic de metalizare chimică a dielectricilor cu metale comune sînt: degresarea, asperizarea, sensibilizarea, activarea și metalizarea chimică propriu-zisă. Fiecare fază va fi urmată de spălare cu apă distilată sau deionizată.

Aderența peliculei metalice pe suprafața dielectricului este asigurată printr-o bună asperizare, cînd are loc formarea unei rețele de microcavități [2] în care se ancorează germeii de metal nobil (activator) ce catalizează reacția de reducere a metalului comun. Dimensiunea acestor microcavități în cazul asperizării A.B.S. cu amestecuri oxidante de acizi a fost determinată prin microscopie electronică ca fiind de 0,03–2  $\mu\text{m}$  [3].

Scopul studiului efectuat de noi a fost stabilirea condițiilor optime pentru fazele de sensibilizare și activare a fibrelor poliamidice în vederea metalizării chimice a lor.

**Partea experimentală.** Experimentările s-au făcut pe fibre poliamidice cu diametrul de 44  $\mu\text{m}$ , tratarea cu soluții realizîndu-se prin imersie. Sensibilizarea s-a făcut cu clorură de Sn(II), în diferite condiții iar activarea cu soluții ale sărurilor de Pd, Au, Ag, Pt și Rh. Efectul de sensibilizare și activare s-a urmărit prin determinarea rezistenței electrice a filmului de cupru depus pe fibre, măsurătorile de rezistență electrică făcîndu-se cu un voltmetru electronic tip E 0401. Reactivii utilizați au fost de grad p.a. sau chimic puri.

**Rezultate și discuții.** a) *Sensibilizarea cu clorură de Sn(II).* Asperizarea suprafeței fibrelor poliamidice este o problemă dificilă avînd în vedere dimensiunile reduse ale acestora. În acest scop s-a pus la punct o metodă chimică adecvată.

În scopul sensibilizării suprafețelor se utilizează în mod curent săruri de Sn(II), Pb(II) și Ti(III) ce poartă denumirea și de fotopromotori pozitivi [4]. În determinările preliminare făcute de noi, cele mai bune rezultate s-au obținut cînd s-a utilizat clorura de Sn(II). Ținînd cont de dificultățile ce se întîmpină la umectare și rezistența redusă la agenți chimici a fibrelor de 15 denier, pentru stabilirea parametrilor optimi de sensibilizare a fost necesară întreprinderea unui studiu. Factorii studiați sînt: concentrația diclorurii de staniu, a acidului clorhidric, clorurii de sodiu, etanolului, temperaturii și timpului de imersie. Determinările s-au făcut la 19,5°C păstrînd constanți parametrii celorlalte faze ale procesului tehnologic. Durata de depunere a cuprului a fost de 15 minute, folosindu-se băi de cuprare uzuale [5]. Rezultatele obținute sînt redată în tabelul 1.

După cum rezultă din datele experimentale, concentrații mai mari de 0,4 N HCl influențează negativ asupra sensibilizării. Fenomenul se poate explica prin favorizarea formării  $\text{HSnCl}_3$ , complex ce va încetini hidroliza clorurii de Sn(II) în faza de spălare.

Tabel 1

Influența diferiților factori la sensibilizarea fibrelor poliamicice cu  $\text{SnCl}_2$ 

Nr. crt.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HCl 0,1 M)	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	[HCl] (2% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (HCl 0,3 M, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2%)	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	NaCl% (HCl 0,3 M, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2%)	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	timers min. ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2%, HCl 0,3 M, NaCl 4%)	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	t°C ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2%, HCl 0,3 M, NaCl 4%)	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$
1	0,25	$>10^6$	0,2	27	5	$>10^6$	1	37	1	$>10^6$	10	$>10^6$
2	0,50	$>10^6$	0,3	27	10	$>10^6$	2	35	2	100	13	150
3	1,00	$>10^6$	0,4	$>10^6$	20	$>10^6$	3	37	2,5	30	15	15
4	2,00	32	0,5	$>10^6$	30	$>10^6$	4	30	5	30	17	42
5	3,00	32			40		5	$10^6$	7,5	30	19,5	90
6	4,00	32							10	30	22	$>10^6$
7	5,00	32										

Efectul negativ asupra sensibilizării, jucat de etanol se explică prin acumularea lui în stratul superficial [6], fenomen ce va împiedica adsorbția ionilor de  $\text{Sn(II)}$  pe suprafața fibrelor.

Clorura de sodiu are drept efect îmbunătățirea stabilității soluțiilor și micșorarea unghiului de contact (îmbunătățirea umectării) [7].

Timpul de imersie optim este echivalent cu timpul necesar stabilirii echilibrului de adsorbție.

Influența temperaturii asupra sensibilizării se redă în fig. 1.

Se observă o eficacitate maximă la  $15^\circ$ . La temperaturi mai mici echilibrul de adsorbție se stabilește mai greu iar la temperaturi mai mari, prin intensificarea mișcării termice a moleculelor, scade adsorbția.

Condițiile optime de sensibilizare cu clorură de  $\text{Sn(II)}$  sînt redată în tabelul 2.

În astfel de condiții fibrele prezintă stabilitate chimică iar soluțiile pot fi utilizate timp de cîteva săptămîni în procesul tehnologic în flux continuu de metalizare a fibrelor.

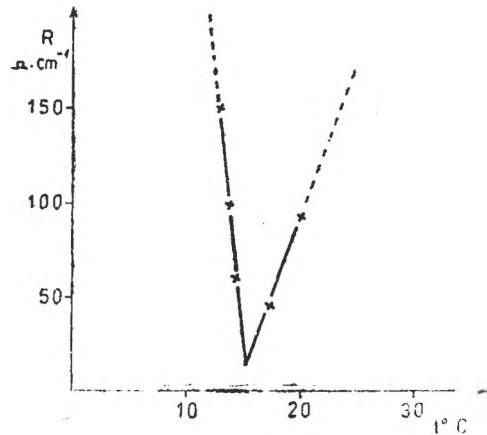


Fig. 1. Influența temperaturii asupra efectului de sensibilizare.



Tabel 2

## Condiții optime de sensibilizare cu clorură de Sn(II)

SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O%	HCl M	NaCl%	t °C	timp imersie min
2-5	0,2-0,3	1-4	15-19,5	2,5-5

b) *Activarea cu săruri de metale nobile.* Activarea suprafeței se realizează prin formarea unui strat de germeni de nucleație, constând în general din metale nobile, care va cataliza reacția de reducere a metalului comun. În cazul de față formarea acestor germeni are loc prin reducerea ionilor metalelor nobile cu Sn(II). Ciclul tratărilor în fazele anterioare metalizării a fost de 2,5 minute.

Lucrându-se cu cloruri de Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Au(III) în mediu de HCl 0,1 M și cu azotat de argint în amoniac 0,1 M s-au obținut datele cuprinse în tabelul 3.

Tabel 3

Rezistența electrică a peliculei de cupru obținută prin activare cu cloruri de Au, Pd, Pt, Rh și azotat de argint la concentrații de  $3,38 \cdot 10^{-3}$  N ( $t = 20^\circ\text{C}$ )

Activatorul	R $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ /timp de metalizare min.				
	2,5	5	10	15	20
Pd(II)	25	17,5	7,5	7,5	7,5
Au(III)	—	17,5	12,5	7,5	7,5
Pt(IV)	—	—	—	—	—
Ph(III)	—	—	—	—	—
Ag(I)	—	15	7,5	7,5	7,5

În conformitate cu rezultatele experimentale în condițiile determinărilor noastre se poate constata că numai Au, Pd și Ag joacă rol de activator. Paladiul se dovedește a fi cel mai eficient, chiar la durate scurte de imersie în soluția de cuprare chimică. Probabil că numai în cazul sistemelor redox Pb(II)—Sn(II); Au(III)—Sn(II); Ag(I)—Sn(II) condițiile experimentale au favorizat apariția particulelor de germeni cu dimensiune critică, ce vor cataliza reacția redox din baia de cuprare chimică [8].

Menționăm însă că în literatura de specialitate nu se găsesc date referitoare la valorile dimensiunilor critice ale germeților metalici pentru sistemele amintite.

Pentru stabilirea condițiilor optime de activare cu Pb(II) s-a cercetat influența naturii sării, a concentrației acesteia și a pH-ului. În tabelele 4 și 5 sunt prezentate rezultatele obținute la concentrații diferite de clorură de paladiu și respectiv acid clorhidric.

Se constată că după o perioadă de 10 minute de cuprare chimică în tot domeniul de concentrație în PdCl<sub>2</sub> studiat se obțin aceleași rezultate, iar în cazul concentrațiilor de HCl mai mari de 0,025 N viteza de depunere a cuprului este

Tabel 4

Influența concentrației clorurii de paladiu la activarea fibrelor poliamidice (HCl 0,1 N, t = 20°C)

PdCl <sub>2</sub> N · 10 <sup>3</sup>	RΩ · cm <sup>-1</sup> /timp de metalizare min.			
	2,5	5	10	15
0,33	33	18,5	8	8
0,67	33	22	8	8
1,69	26	17	8	8
3,38	25	16	8	8
6,76	25	13	8	8

Tabel 5

Influența concentrației HCl la activarea cu clorură de paladiu 3,38 · 10<sup>-3</sup> N (t = 20°C)

HCl	RΩ · cm <sup>-1</sup> /timp de metalizare min.				
	2,5	5	7,5	10	25
0,01	26	16	12	8	8
0,025	47	30	22	17	13
0,05	71	45	42	33	14
0,075	79	46	44	41	15
0,10	87	49	46	44	15
0,15	89	50	48	46	15
0,20	92	55	52	48	15,5
0,30	93	57	54	52	15,5
0,40	95	70	60	55	16
0,50	10 <sup>3</sup>	750	350	200	16

încetinită, rezultatele cele mai bune obținându-se după 25 minute. Acidul clorhidric în concentrații mai mari duce la stabilirea clorocomplexului de Pd(II).

Rezultatele obținute la activarea cu bromură de Pd(II) sînt redată în tabelul 6.

Tabel 6

Activarea cu bromură de paladiu în prezența HBr 0,01 N la temperatura de 20°C

PdBr <sub>2</sub> N · 10 <sup>3</sup>	RΩ · cm <sup>-1</sup> /timp de metalizare min		
	2,5	5	7,5
0,22	50	18	18
0,44	32,5	12,5	12,5
0,88	32,5	12,5	12,5
1,76	32,5	12,5	12,5

Activarea cu alte săruri de paladiu, cum ar fi sulfatul și azotatul, are loc cu rezultate bune obținându-se pelicule de cupru de grosime corespunzătoare după 5 și respectiv 10 minute, așa cum reiese din tabelele 7 și 8.

Tabel 7

Influența concentrației sulfatului de paladiu asupra rezistenței electrice a peliculei de cupru ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ )

PdSO <sub>4</sub> N · 10 <sup>3</sup>	pH	R.Ω · cm <sup>-1</sup> /timp de metalizare min.	
		5	10
0,22	3	27	12,5
0,44	2,5	15	12
0,88	2	10	9
1,76	1	10	9
3,52	1	12	9

Tabel 8

Rezistența electrică a peliculei de cupru la activarea cu azotat de paladiu ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ )

Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N · 10 <sup>3</sup>	pH	R.Ω · 1cm <sup>-1</sup> /timp de metalizare min.		
		2,5	5	10
0,22	5	225	35	17
0,44	5	75	35	16
0,88	5	73	22	15
1,76	5	73	22	15
3,52	5	72,5	21	14,5

Spre deosebire de soluțiile pe bază de halogenuri de Pd acestea prezintă o stabilitate mai redusă, avînd tendința de a hidroliza. De aceea se recomandă utilizarea clorurii de Pd(II) care prezintă mare stabilitate în mediu de acid clorhidric.

Condițiile optime de activare cu Pd(II) sînt redată în tabelul 9.

Tabel 9

Condițiile optime de activare cu clorură de paladiu

PdCl <sub>2</sub> N · 10 <sup>3</sup>	HCl N	timp imersie min.	t°C
1,69–6,76	0,01–0,4	2,5	20

**Concluzii.** În urma studiului experimental privind sensibilizarea fibrelor poliamidice de 44 μm s-au stabilit drept condiții optime următoarea compoziție: 2–5% SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O; 1–4% NaCl; 0,2–0,3 N HCl. Timpul de imersie indicat este de 2,5–5 minute la temperatura de 15–19,5°C. Condițiile optime de activare cu soluție de clorură de paladiu sînt: 1,69–6,76 · 10<sup>-3</sup> N PdCl<sub>2</sub> în HCl 0,01–0,4 N, timp de imersie 2,5 minute la temperatura de 20°C.

(Intrat în redacție la 22 mai 1981)

## BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu, I. Pop, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **25** (1), 41 (1980).
2. K. Heymann, W. Riedel, G. Waldt, Angew. Chemie. **82**, 412 (1970).
3. Wan, Chi-Chaco, K'o Hsueh Pa Chan Yueh K'an, **615**, 448 (1978).
4. M. Anthony De Angelo, Patent U.S., 3 562 005 (1968).
5. E. Geller, *Metalizarea materialelor plastice*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1974, p. 52.
6. E. Chifu, *Chimie coloidală*, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 108, 113.
7. N. Feldstein, Patent U.S., 3 982 054 (1976).
8. A. Vaskelis, *Elektrokhimiya*, **14**, 1770 (1978).

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

*Sensitizing and activation of polyamide fibers for chemical metallizing*

## (S u m m a r y)

The parameters which influence the sensitizing and activation of polyamide fibers were studied. The optimum conditions experimentally determined for sensitizing are: 2–5%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2–0,3 M HCl; 1–4% NaCl; immersion time 2,5–5 minutes and temperature 15–19,5 °C.

Optimum conditions for activation are:  $1,69\text{--}6,76 \cdot 10^{-3}$  N  $\text{PdCl}_2$ ; 0,01–0,4 M HCl; immersion time 2,5 min. at 20 °C.

## UTILIZAREA KIESELGURULUI INDIGEN CA FAZĂ STAȚIONARĂ ÎN CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE (IV)

Separarea zaharurilor pe straturi impregnate

T. HODIȘAN, E. MORARU și G. MURGU

Dificultățile ce apar la separarea zaharurilor pe diferite suporturi de fază staționară a impus modificarea condițiilor obișnuite de lucru în scopul creșterii capacității de separare. O metodologie mult utilizată în acest sens constă în impregnarea suportului cromatografic cu diferite sisteme de soluții tampon, agenți complexanți, acizi, baze, săruri, schimbători de ioni etc., în urma căreia s-ar părea că suportul nu mai are nici o influență asupra procesului de separare. S-a constatat, totuși [1,2], că există o diferență între coeficienții de repartiție calculați din date cromatografice și cei calculați din date de extracție, fapt ce se datorește, probabil, interacțiunii suportului cu solventul.

Kieselgurul indigen a fost testat ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire, pe diferite clase de substanțe, în câteva lucrări anterioare [3-5]. Compoziția, suprafața specifică, distribuția porilor, precum și etapele procesului de obținere în final a suportului s-au descris într-o lucrare anterioară [3].

Totodată, într-o altă lucrare anterioară [5] s-a studiat influența unor agenți impregnanti (soluție de fosfat monosodic 0,5 M și soluție de acid boric 0,03 M) asupra capacității de separare a unui amestec de zaharuri pe kieselgur indigen ca fază staționară, comparativ cu silicagelul-R. S-a arătat că, în prezența agenților impregnanti, capacitatea de separare crește și că kieselgurul indigen poate fi utilizat cu bune rezultate la separarea acestei clase de substanțe.

În prezenta lucrare s-a luat în studiu un amestec de zaharuri format din următorii componenți: galactoză (1), zaharoză (2), maltoză (3), fructoză (4), rafinoză (5), glucoză (6) și lactoză (7). S-a lucrat pe cele două faze staționare (kieselgur indigen și silicagel-R) neimpregnate și impregnate cu o soluție tampon de  $\text{pH} = 6,9$  ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , soluție 0,05 M). Impregnarea s-a făcut prin imersarea plăcilor în soluția cu agent impregnant, după care acestea sînt lăsate să se usuce timp de 24 ore la temperatura camerei. Eluțiile s-au efectuat în cameră N-nesaturată, utilizînd următorul sistem de fază mobilă: alcool n-butilic-alcool etilic-apă (5 : 3 : 2 v/v).

Pentru vizualizarea zonelor s-a folosit sistemul format din: anilină-alcool etilic-acid fosforic-benzen (0,1 : 20 : 1,0 : 75). După pulverizare, plăcile se introduc în etuvă la  $140^\circ\text{C}$  timp de 5 minute.

*Interpretarea rezultatelor obținute.* În cazul în care se folosește kieselgurul neimpregnat ca fază staționară, în urma unei singure dezvoltări (fig. 1) amestecul celor șapte componenți este fracționat în cinci zone, spre deosebire de silicagel-R, de asemenea neimpregnat, care fracționează același amestec în numai patru zone (fig. 2).

După două eluții succesive unidimensionale, kieselgurul fracționează amestecul studiat în șase zone (fig. 3), în timp ce în aceleași condiții silicagelul-R îl fracționează numai în cinci zone (fig. 4).

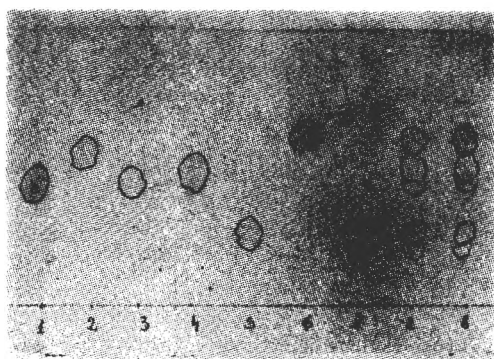


Fig. 1. Cromatograma amestecului de zahăruri pe kieselgur-R.

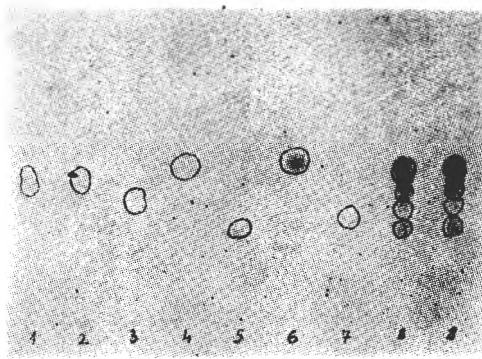


Fig. 2. Cromatograma amestecului de zahăruri pe silicagel-R.

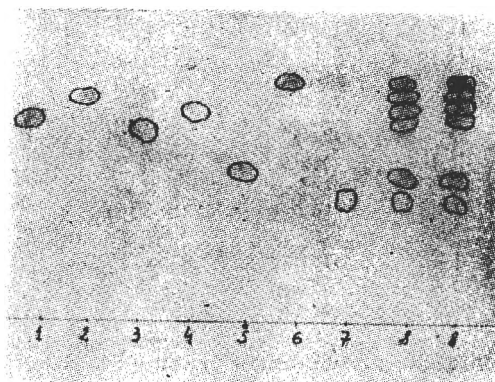


Fig. 3. Cromatograma pe kieselgur-R (2 eluții succesive).

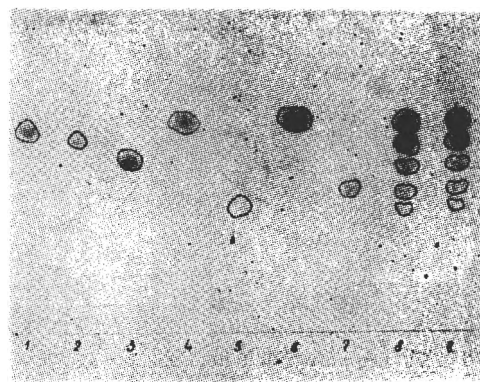


Fig. 4. Cromatograma pe silicagel-R (2 eluții succesive).

Efectuându-se trei eluții succesive, numărul zonelor fracționate rămâne același pentru ambele faze staționare studiate, putându-se remarca însă o creștere evidentă a gradului de separare a zonelor în cazul kieselgurului (fig. 5), lucru ce nu se evidențiază în cazul silicagelului-R (fig. 6).

În cazul impregnării straturilor de kieselgur și silicagel cu soluție tampon de  $\text{pH} = 6,9$  se constată următoarele: după o singură eluție, kieselgurul impregnat fracționează amestecul considerat în șase zone relativ bine separate (fig. 7), în timp ce pe silicagel se obțin numai cinci zone bine separate (fig. 8).

Efectuând trei eluții succesive, numărul de zone fracționate rămâne același pentru ambele suporturi impregnate, crescând numai gradul de separare în ambele cazuri (fig. 9, 10).

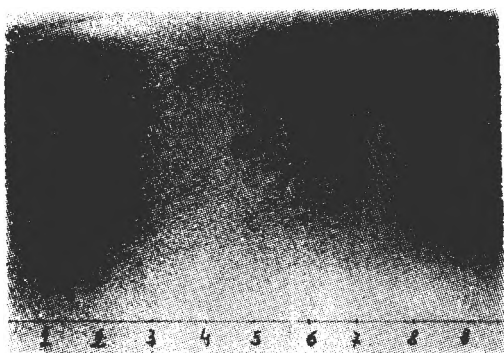


Fig. 5. Cromatograma pe kieselgur-R (3 eluții succesive).

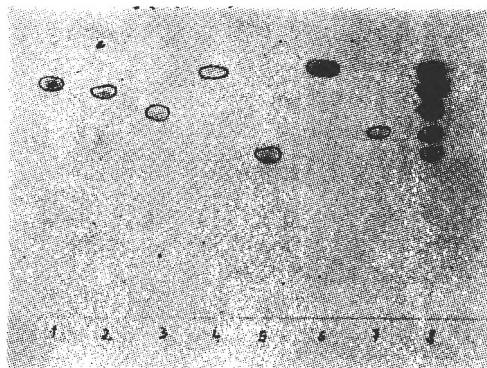


Fig. 6. Cromatograma pe silicagel-R (3 eluții succesive).

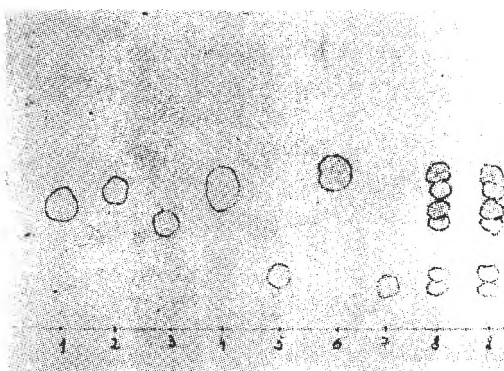


Fig. 7. Cromatograma pe kieselgur-R impregnat cu soluție tampon de pH = 6,9 (o singură eluție).

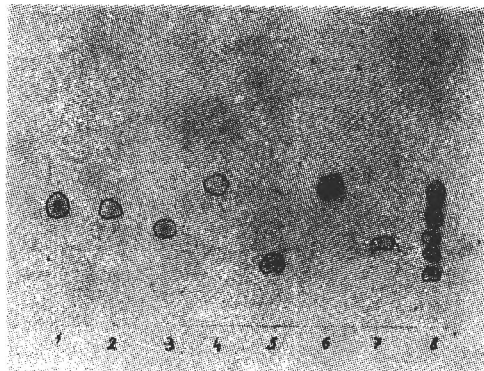


Fig. 8. Cromatograma pe silicagel-R impregnat cu soluție tampon de pH = 6,9 (o singură eluție).

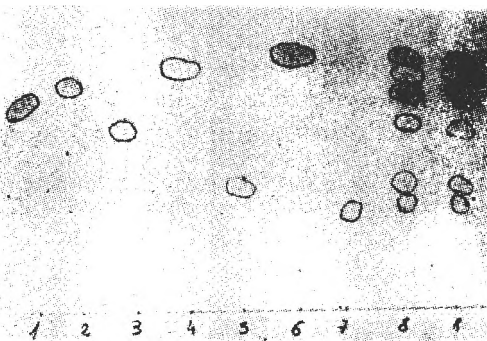


Fig. 9. Cromatograma pe kieselgur-R impregnat cu soluție tampon de pH = 6,9 (3 eluții succesive).

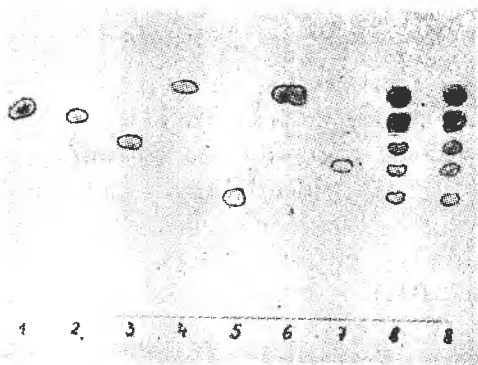


Fig. 10. Cromatograma pe silicagel-R impregnat cu soluție tampon de pH = 6,9 (3 eluții succesive).

În concluzie, se poate afirma că rezultatele obținute în cazul utilizării kieselgurului sînt superioare celor obținute pe silicagel-R, pentru compușii studiați, evident în sistemul de eluție utilizat. Acest lucru este evidențiat atît în cazul suportului impregnat, cît și în cazul celui neimpregnat.

(*Intrat în redacție la 2 iunie 1981*)

#### BIBLIOGRAFIE

1. D. V. Chimil, Zhur. Fiz. Khim., **42**, 2332 (1968).
2. D. E. Laskowski, W. C. McCrone, Analyt. Chem., **23**, 1579 (1951).
3. E. Moraru, T. Hodișan, C. Sârbu, Rev. Chim. (București), **1981** (*sub tipar*).
4. T. Hodișan, Elena Moraru, C. Sârbu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **26** (2), 17 (1981).
5. E. Moraru, Mirela Cioromela, T. Hodișan, C. Sârbu, Rev. Chim. (București), **1981** (*subtipar*).

#### THE USE OF THE NATIVE KIESELGUR AS A STATIONARY PHASE IN TLC (IV)

*The separation of sugars on impregnated layers*

(Summary)

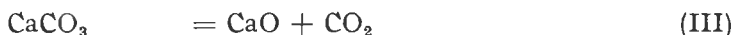
Some results are presented concerning the separation of a complex mixture of sugars using a new stationary phase, the native Kieselgur. As compared with Silica Gel-R, the Kieselgur has a better capacity of separation for this class of compounds either in impregnated or unimpregnated form.



KINETIC ANALYSIS OF THERMOGRAVIMETRIC DATA (XXII)\*  
Dehydration of calcium oxalate monohydrate

JÁNOS ZSAKÓ, CSABA VÁRHELYI, MARIA-JARMILA TÓTH and ÉVA PÉTER

**Introduction.** The thermal decomposition of the calcium oxalate monohydrate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) has been studied by many authors. It is known that during the thermal decomposition the following successive endothermal decomposition processes occur:



Since reaction (II) is followed immediately by the strongly exothermal reaction



the second stage of the reaction gives an exothermal peak on the DTA curve.

Many papers have dealt with the kinetic analysis of the TG curves and reactions (I) and (III) could be well characterized by means of the 3 apparent kinetic parameters  $n$ ,  $E$  and  $Z$ , which will be referred to as reaction order, activation energy and preexponential factor, respectively.

Due to the high reproducibility of the TG curves, reaction (I) has been used for testing different procedures of deriving kinetic parameters from TG curves [1–3]. Although the apparent activation energy values obtained in the papers cited are rather close to each other (92 [1], 85 [2] and 90 kJ/mole [3]) and close to that obtained by Bancroft and coworkers (88 kJ/mole [4]), respectively, the dependence of the kinetic parameters upon working conditions has been observed. This effect has been studied by Simon [5], by using the calculation method proposed by one of the authors [6]. The results reported by Simon are given in Table 1.

As seen, the values obtained are very much affected by the working conditions. Generally, the apparent activation energy decreases both with increasing sample weight and increasing heating rate.

**Results and discussions.** In the present paper the influence of heating rate and of the sample weight upon the kinetic parameters  $n$ ,  $E$  and  $Z$  of reaction (I) has been studied, by deriving the kinetic parameters from the TG curves by means of "method 3", a computerized integral method proposed in our earlier paper [7].

The kinetic parameters obtained are presented in Tabl. 2–4. In these tables the last column gives the mean values calculated for the same sample weight

\* XXI = [18]

Table 1

State of the $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sample holder	Heating rate K/min	Sample weight, mg			
			70	200	300	1000
ground	Pt plate	1	222	188	168	—
		5	151	146	130	—
		10	126	126	109	—
	Pt crucible	1	—	—	113	—
		5	—	—	96	—
		10	—	—	92	—
crystallized	Pt plate	1	276	188	159	—
		5	213	168	122	—
		10	146	130	126	—
	Pt crucible	1	—	—	101	96
		5	—	—	101	67
		10	—	—	75	67

$m_0$ , irrespective to the heating rate  $q$  and in the last line one finds the mean values calculated for the given heating rate, irrespective to the sample weight. In the lower right side corner the general mean value is written.

Table 2

Apparent reaction order values  $n$ 

q : K/min Sample weight, mg. $m_0$	1	2.5	5	7.5	10	$\bar{n}$
25	1.62	1.75	1.08	0.75	0.69	1.18
50	1.60	0.75	1.14	0.66	0.62	0.95
75	1.00	0.81	0.93	0.64	0.87	0.85
100	0.79	0.67	0.72	0.55	0.52	0.65
$\bar{n}$	1.25	0.99	0.97	0.65	0.67	0.91

Table 3

Apparent activation energies  $E$  (in kcal/mole)

q : K/min Sample <sup>c</sup> weight, mg. $m_0$	1	2.5	5	7.5	10	$\bar{E}$
25	279	190	138	96	85	158
50	244	157	121	79	73	135
75	131	133	101	74	63	100
100	118	114	107	72	58	94
$\bar{E}$	193	148	117	80	70	122

Table 4

**Logarithm of the apparent pre-exponential factor values  
(calculated in s<sup>-1</sup>)**

q : K/min Sample weight, mg, m <sub>0</sub>	1	2.5	5	7.5	10	$\overline{\log Z}$
25	31.1	20.1	14.3	9.3	7.9	16.5
50	26.9	15.9	11.5	6.9	6.1	13.5
75	12.7	12.6	9.5	5.7	5.0	9.1
100	11.5	10.8	9.6	5.3	4.1	8.3
$\overline{\log Z}$	20.5	14.8	11.2	6.8	5.8	11.8

The apparent reaction order  $n$  shows a systematic variation with both  $q$  and  $m_0$ , viz.  $n$  decreases with increasing  $q$  and with increasing  $m_0$  (Table 2). A similar effect has been observed earlier e.g. with the thermal de-amination of Co(amine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> complexes [8] but sometimes also an opposite effect is possible [9].

The physical significance of this effect might be the following: in the kinetics of the thermal decomposition the diffusion of the gaseous product towards the surface of the sample plays an important part. Both with increasing heating rate and with increasing sample weight this diffusion becomes more hindered, which modifies the shape of the TG curve, characterized by the shape parameter defined as [10]

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

where  $\vartheta_\alpha$  means the reciprocal absolute temperature at which the conversion attains the value  $\alpha$ . Since the shape parameter increases with increasing apparent reaction order  $n$ , the modification of the shape means in terms of kinetic parameters a modification of  $n$ . If the hindering of the diffusion is more important at  $\alpha > 0.5$ ,  $n$  increases, but if this effect appears at earlier stages ( $\alpha < 0.5$ ), the apparent reaction order might decrease. Since in our experiences  $n$  decreases with increasing  $q$  and  $m_0$ , the hindering of the diffusion must be important at the beginning of the thermal decomposition. This is quite easy to understand, since at the beginning the sample is more compact, but the loss of water presumably makes it to be more loose.

As seen from Table 3, the apparent activation energy decreases clearly both with increasing  $q$  and increasing  $m_0$ . This effect is well known [11] and it might be also explained by the hindrance of the diffusion of the gaseous product. It is worth mentioning that an attempt has been made by F è v r e et al. [12] to eliminate the influence of heating rate and to derive the "real" activation energy of the dehydration reaction (I). These authors reported a very high value, viz.  $E = 610$  kJ/mole. Since our values obtained at low heating rates and low sample weights are also high enough, the value reported by F è v r e et al. seems to be realistic. Nevertheless, the physical meaning of this "real" activation energy remains quite obscure.

The apparent pre-exponential factor values (Table 4) vary in parallel with  $E$  values which is called the kinetic compensation effect, corresponding to the linear kinetic compensation law [11].

$$\log Z = aE + b$$

The data presented in Tab. 3 and 4 allow us to calculate the kinetic compensation parameters  $a$  and  $b$  by performing a linear regression. These calculations showed the validity of the above linear relation, since for Jaffé's correlation coefficient [13] a rather high value ( $R = 0.99$ ) has been obtained. The compensation parameters derived from our data are the following

$$a = 0.1218 \text{ mole/kJ and } b = -2.969$$

If one compares the  $a$  value obtained with the value of this parameter in the case of other thermal dehydration reactions, given in Table 5, it is obvious, that this value is relatively low.

Table 5

Kinetic compensation parameter  $a$  of thermal dehydration reactions

Hydrate	$Q$ , mole/kJ	Reference
$[M(en)_3]r \cdot X_3 \cdot t H_2O$ , $X = \text{simple anion}^*$	0.1479	14
$[M(en)_3]r Is \cdot t H_2O$ , $Y = \text{complex anion}^*$	0.1613	14
$M(I)_2S_2O_8 \cdot xH_2O$ and $M(II)S_2O_8 \cdot xH_2O^{**}$	0.1464	15
cis- $[Co(en)_2(\text{pyridine})Cl] \cdot Cl_2 \cdot 1.5 H_2O$	0.1644	16
$[Co(Nyox. H)_2(\text{pyridine})_2] \cdot NCS \cdot 1.5 H_2O$	0.134	17
$[Co(en)_2X_2]Y \cdot n H_2O^{***}$	0.152	18
$[Co(en)_2(\text{amine})X]Y_2 \cdot n H_2O$ ; $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	0.1218	this paper

\*  $M = Co, Cr$ , en = ethylenediamine  $X = \text{halide or pseudohalide}$ ,  $Y = [Co(DH)_2XY]$  with  $DH_1 = \text{dimethylglyoxime } X$ ,  $Y = \text{pseudohalide, } SO_3, S_2O_3$

\*\*  $M = Na, NH_4, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn$ ;

\*\*\*  $X, Y = Cl, Br$ , amine = aniline, pyridine, picoline

In our earlier paper [14] a correlation between the  $a$  parameter and the bond strength of the leaving group has been presumed, viz. the higher the bond strength, the lower the value of this parameter. In terms of this hypothesis, the crystallization water of the calcium oxalate must be bonded much stronger than with the other hydrates presented in Table 5. Garn presumes the kinetic compensation parameter to have nothing to do with the bond strength and to be simply [19]

$$a = \frac{\log e}{RT_c}$$

where  $T_c$  stands for a certain decomposition temperature. Our earlier results [16–18], [20–22] seem to be in agreement in first approximation with Garn's hypothesis, if one takes for  $T$  the experimental  $T_{0.1}$  value, but this agreement is not complete [8].

In order to verify Garn's hypothesis, the experimental  $\tau = 10^3 T_{0.1}^{-1}$  values have been determined. These values considered as being the standard position parameters of the TG curves [23], together with their arithmetical means, are presented in Table 6.

Table 6

The position parameter  $\tau$  as function of the working conditions

q: K/min Sample weight, mg, $m_0$	1	2.5	5	7.5	10	$\bar{\tau}$
25	2.422	2.358	2.397	2.372	2.432	2.396
50	2.379	2.352	2.412	2.409	2.403	2.391
75	2.421	2.334	2.369	2.320	2.364	2.362
100	2.372	2.310	2.351	2.372	2.405	2.362
$\bar{\tau}$	2.398	2.338	2.382	2.368	2.401	2.378

The kinetic compensation parameter

$$a' = \frac{\log e}{1000 R} \bar{\tau}$$

calculated by using the general mean value of  $\tau$  is of

$$a' = 0.1242$$

in quite good agreement with Garn's hypothesis.

From a theoretical point of view, if the kinetic parameters  $n$ ,  $E$  and  $Z$  were not influenced by the working conditions, the parameter  $\tau$  could be independent of  $m_0$ , but it would decrease with increasing heating rate, because of the shift of the theoretical TG curves, caused by the modification of  $q$  [24]. The mean values presented in Table 6 are in complete disagreement with this "theoretical" picture, viz. they do not show such a shift with  $q$ , and a decreasing tendency of  $\tau$  with increasing  $m_0$  is obvious.

As show in our previous paper [23], there is a possibility to define some reduced shape and position parameters, which allow to derive the kinetic parameters  $n$ ,  $E$  and  $Z$  by using a theoretical nomogram and an iteration procedure. The reduced position parameter  $\tau^*$  has been calculated for our experimental TG curves, by using the empirical formula given in our paper [23], as well as the kinetic parameters presented in Tables 2–4. These values, together with their arithmetical means, are presented in Table 7.

If the shift of the TG curves with increasing  $q$  occurred as for seen theoretically,  $\tau^*$  would show a higher constancy than the experimental  $\tau$  values. Actually, exactly an opposite phenomenon is observed, as clearly seen from the standard deviations of the individual values from their arithmetical mean:

$$\tau = 2.378 \pm 0.033$$

$$\tau^* = 2.326 \pm 0.058$$

Table 7

The reduced position parameter  $\tau^*$  as function of the working conditions

q : K/min	1	2.5	5	7.5	10	$\bar{\tau}^*$
Sample weight, mg; $m_0$						
25	2.355	2.305	2.353	2.349	2.432	2.359
50	2.306	2.281	2.368	2.385	2.402	2.348
75	2.284	2.250	2.320	2.294	2.363	2.302
100	2.220	2.217	2.302	2.343	2.401	2.297
$\bar{\tau}^*$	2.291	2.263	2.336	2.343	2.399	2.326

At the same time the decrease with increasing  $m_0$  is much clearer in the case of  $\tau^*$  as compared to  $\tau$ , and  $\tau^*$  shows a well defined increasing tendency with increasing  $q$ , as seen from the mean values calculated for different heating rates. This means the experimental TG curves to be shifted towards higher temperatures with increasing heating rate much less than expected theoretically. This might be one of the principal features of the so called kinetic compensation effect, which influences mainly the temperature interval of the thermal decomposition and not so much the "decomposition temperature", the temperature at which practically begins the thermal decomposition. This reveals once more the incorectness, shown in our earlier paper [25], of the procedures, trying to derive kinetic parameters for a thermal decomposition by recording several TG curves at different heating rates [26].

**Experimental.**  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been prepared by precipitation of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in boiling aqueous solution with an excess of oxalic acid in the presence of 0.1 mol acetic acid. The crystalline product was filtered off, washed with water and dried on air.

TG curves have been recorded in atmospheric air by means of a thermobalance constructed on the basis of literature data [27], by using a platinum crucible.

Calculations have been performed by means of a Felix 256 computer.

(Received June 24, 1981)

#### REFERENCES

1. E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
2. H. H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
3. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).
4. G. M. Bancroft, H. D. Gesser, *J. inorg. nuclear Chem.*, **27**, 1537 (1965).
5. J. Simon, *J. Thermal Anal.*, **5**, 271 (1973).
6. J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).
7. J. Zsakó, J. Zsakó jr., *J. Thermal Anal.*, **19**, 333 (1980).
8. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, B. Csegedi, J. Zsakó jr., *Thermochim. Acta*, **45**, 11 (1981).
9. J. Zsakó, J. Horák, Cs. Várhelyi, *J. Thermal Anal.*, **20**, 000 (1981).
10. J. Zsakó, *Rev. Roumaine chim.*, **15**, 693 (1970).
11. J. Zsakó, M. Lungu, *J. Thermal Anal.*, **5**, 77 (1973) and references therein.
12. A. Fèvre, M. Murat, C. Conel, *J. Thermal Anal.*, **12**, 429 (1977).
13. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
14. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, G. Liptay, K. Szilágyi, *J. Thermal Anal.*, **7**, 41 (1975).

15. J. Zsakó, E. Brandt-Petrik, G. Liptay, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **12**, 421 (1977).
16. J. Zsakó, M. Várhelyi, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **17**, 123 (1979).
17. J. Zsakó, J. Horák, Cs. Várhelyi, J. Thermal Anal., **20**, 000 (1981).
18. J. Zsakó, Gy. Liptay, M. Várhelyi, Cs. Várhelyi, in press.
19. P. D. Garn, J. Thermal Anal., **7**, 475 (1975); **10**, 99 (1976).
20. J. Zsakó, Gh. Marcu, M. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim. 1982, in press.
21. J. Zsakó, J. Horák, Cs. Várhelyi, A. Benkő, Monatsh., 1982, in press.
22. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, S. Magyarósi, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **26**, (1), 49 (1981).
23. J. Zsakó, J. Thermal Anal., **15**, 369 (1979).
24. J. Zsakó, J. Chim. Phys. **66**, 1041 (1969).
25. V. Zsakó, J. Thermal Anal., **5**, 239 (1973).
26. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1881 (1965).
27. L. Erdey, F. Paulik, Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., **5**, 461 (1955);  
L. Kékedy, P. Kröbl, Á. Szurkos, E. Kékedy, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.,  
**3**, 99 (1958).

## ANALIZA CINETICĂ A DATELOR TERMOGRAVIMETRICE (XXII)

### *Deshidratarea oxalatului de calciu hidratat*

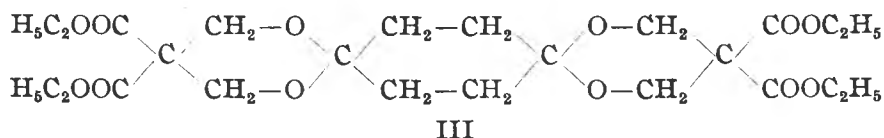
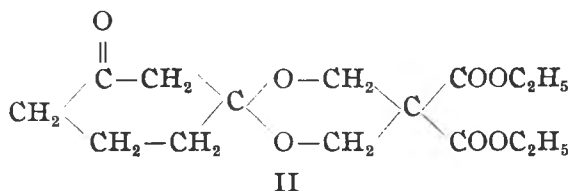
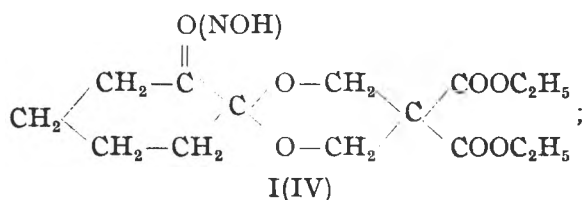
#### (R e z u m a t)

Se studiază cu ajutorul unei termobalanțe deshidratarea oxalatului de calciu hidratat, folosind probe de mase diferite și viteze de încălzire diferite. Se determină parametrii cinetici ai reacției: ordi-  
rul de reacție, energia de activare și factorul preexponențial. Se discută influența condițiilor de lucru  
asupra valorii acestor parametri aparenti, dând o explicație plauzibilă efectelor observate. Se discută  
efectul de compensație cinetică.

## MASS SPECTRAL STUDIES OF SOME SPIRANIC 1,3-DIOXANES

SORIN MAGER, RUXANDRA ȚĂRANU, MIHAI HORN and NICOLAE PALIBRODA

As a continuation of our earlier studies in the field of 1,3-dioxanic compounds containing conformationally "mobile" and "fixed" structures [1,2] we examined the mass spectrometric fragmentation of some mono- and dispiranic 1,3-dioxanes (I—III) obtained by the ketalisation reaction of 1,2-, 1,3-, and 1,4- cyclohexanedione with bis-(hydroxymethyl)-malonic diethylester. As it was shown [2], while cyclohexane-1,4-dione gave the dispiranic 1,3-dioxane III, the other two isomers gave in the same conditions the isomeric monospiranic 1,3-dioxanes I and II:



Since only a few papers are dedicated to mass spectral studies, concerned only with simple 1,3-dioxanic structures [3—9], some of them being dedicated only to conformational energy evaluation, we decided to investigate the fragmentation under electronic impact of the dioxanes I—III as well as of the oxime IV obtained from the ketone I.

Table 1 shows the relative intensity in percentage values of the base peak, containing only major peaks (more than 3%), except the case of some small but important ones for the explanation of the fragmentation patterns. The common main fragmentation of the three spiranic dioxanes I—III under the electronic impact begins with the breaking of the central cyclohexanic ring in the case of symmetrical dioxane III (Scheme I) or of the cyclohexanonic ring in the case of the monospiranic dioxanes I and II (Scheme II).

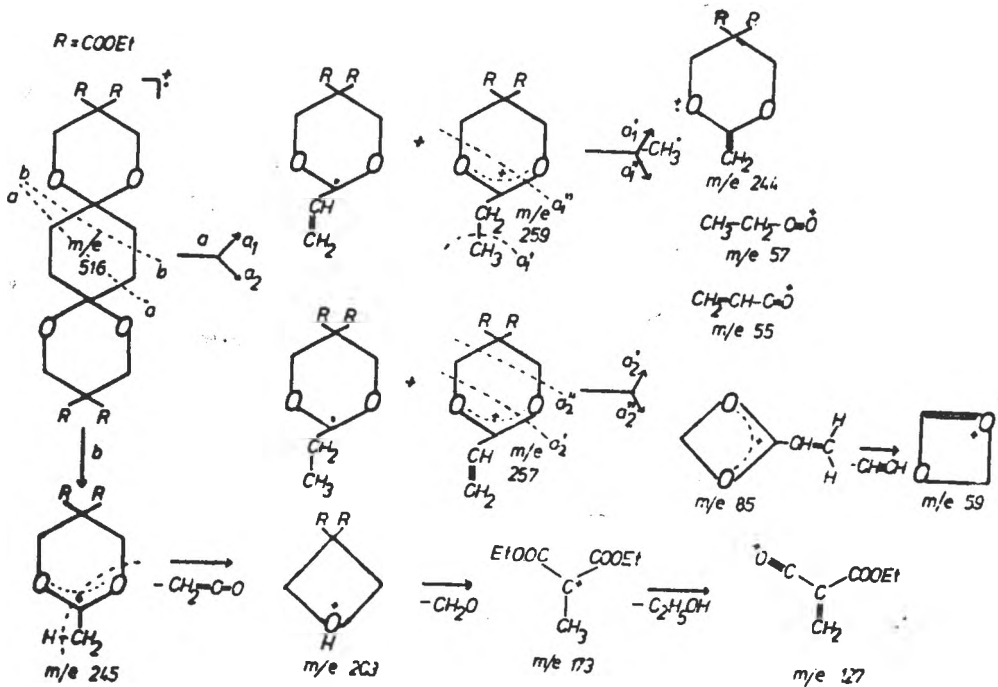


Table 1

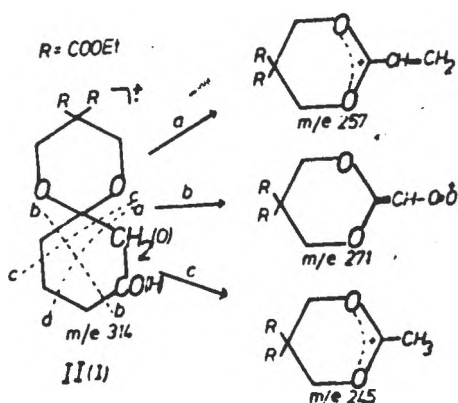
m/e	I	II	III	IV	m/e	I	II	III	IV	m/e	I	II	III	IV
516	—	—	0.5	—	245	—	10	1	6	113	1	9	15	9
471	—	—	5	—	244	—	—	5	—	111	1	3	6	17
329	—	—	3.5	5	239	3	—	—	6	101	1	5	6	5
314	1	27	—	—	231	—	—	—	65	99	6	30	23	35
312	—	—	—	28	221	—	—	4.5	—	85	4	11	19	35
286	25	8	—	—	203	1	1	6	—	84	3	25	2.5	13
284	—	—	—	4	187	—	—	3.5	—	83	4	12	10	39
271	—	58	—	—	186	—	—	3.5	—	69	1	7	6	54
269	5	12	—	—	173	3.5	15	6.5	26	59	47	85	74	100
260	—	—	12	—	172	—	7	1.5	—	57	3	2	40	83
259	—	—	100	—	145	1.5	1	1.5	4	56	13	4	23	36
258	13	1	—	—	139	4	1	1	—	55	41	61	30	91
257	100	28	26	12	129	2	17	17.5	7					
					127	46	100	46	96					

The resulting main fragments,  $m/e = 257$  and  $m/e = 259$  represent for compounds I respectively III the base peak of the spectrum and for compound II an abundant peak (28%).

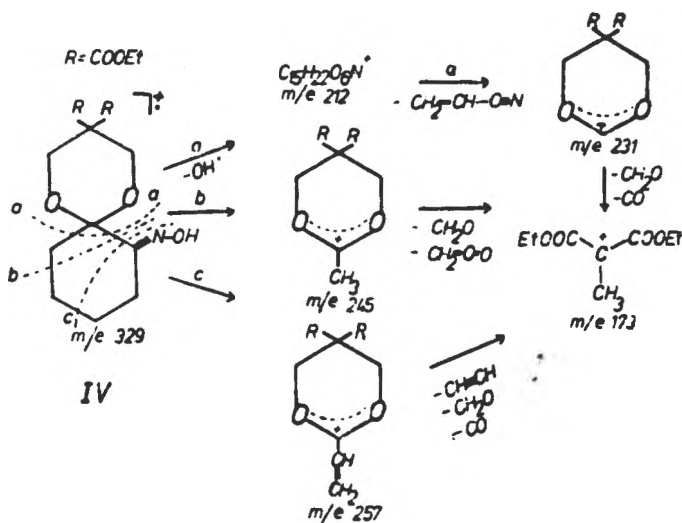
The same fragmentation occurs for the oxime IV (Scheme III) but the  $m/e = 257$  peak has a much lower abundance (12%).



Scheme I



Scheme II



Scheme III

As shown by schemes I–III the first fragmentation of the molecular ions involves the formation of the characteristic 1,3-dioxanic fragments with a positive charged double bonded oxygen atom ( $m/e = 231, 245, 257, 259$ ) obtained by the suited migration of hydrogen atoms of the cyclohexanic respectively cyclohexanonic ring.

Table 1 shows three main differentiations for the four spectra, pointed out by the abundant peaks  $m/e = 271$  (58%), 259 (100%) and 231 (65%)

present only in one of the three spectra belonging to the compounds II respectively III and IV.

Concerning the peak  $m/e = 271$  its origin can be only the fragmentation b (Scheme II) of the 3,3-dicarbethoxy-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane-8-one (II). The peak  $m/e = 259$  can be generated only by the cleavage a (Scheme I) of the symmetrical 3,3,12,12-tetracarbethoxy-1,5,10,14-tetraoxadispiro [5.2.5.2]hexadecane (III). The presence of the  $\text{>C=N-OH}$  constellation in the oxime IV, favouring the elimination of the neutral fragments  $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$  and  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (after the cleavage of OH), offers the explanation for the formation of the characteristic abundant peak  $m/e = 231$  (Scheme III, a) present only in the spectrum of the oxime IV.

It is noteworthy to mention also the possibility of the specific splitting of an ethene fragment only from the cyclohexanonic ring of the monospiranic 1,3-dioxanes I and II generating the  $m/e = 286$  fragment (M-28).

A general fragmentation pattern of all the 1,3-dioxanic esters (I-IV) involves the loss of an ethoxy group giving rise to characteristic M-45 peaks:  $m/e = 471$  (III,5%), 284 (IV,4%) and 269 (I,5%; II,12%).

The confirmation of the structures of some fragmentation ions was made by means of high resolution measurements. Table 2 shows the molecular formula of the respective  $m/e$  fragments.

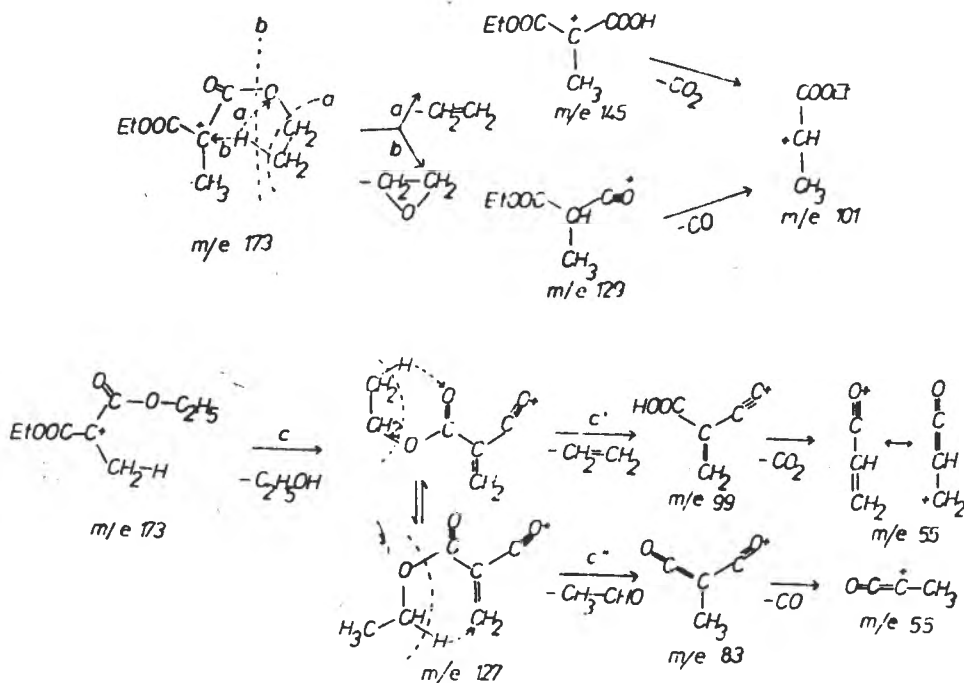
Table 2

m/e value	314	286	271	269	257
Mol. formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6$
245	244	231	173	127	99
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_6$	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$

Concerning the common fragmentation pattern of all the four compounds (I-IV), starting from the common fragment  $m/e = 257$ , the situation is presented in schemes I and III which explain between other common fragmentations, the origine of the  $m/e = 173$  fragment, too. Its subsequent fragmentation pattern is shown in scheme IV.

The most abundant fragments included in the scheme IV are the ions  $m/e = 127$  representing the base peak for compound II and  $m/e = 55$  (91% for compound IV).

A good confirmation of all these results may be considered Budzikiewicz's work [10] concerned with mass spectral studies of some spiranic ethylen- and bis-ethylen acetals.



Scheme IV

**Experimental.** The compounds I-IV were prepared by the condensation reaction of 1,2-, 1,3- and 1,4-cyclohexanedione with bis-(hydroxymethyl)-malonic diethylester, according to [2]. Mass spectra were recorded using a Perkin-Elmer RMU 6L mass-spectrometer operating at 70 eV; temperature 180–200°; pressure  $2 \times 10^{-7}$  Torr.

(Received June 27, 1981)

## REFERENCES

1. S. Mager, I. Hopârtean, M. Horn, I. Grosu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **24** (1), 32 (1979).
2. S. Mager, R. Țăranu, M. Horn, M. Mureşan, *Monatsh.* (in press).
3. J. E. Collin, G. Condé, *Bull. Classe Sci., Acad. roy. Belg.*, **57**, série 5(7), 978 (1966).
4. K. Pihlaja, *Ann. Univ. Turku, Ser. AI*, 114 (1967).
5. K. Pihlaja, P. Pasanen, *Org. Mass Spectrom.*, **5**, 763 (1971).
6. K. Pihlaja, J. Jalonen, *Org. Mass Spectrom.*, **5**, 1363 (1971).
7. M. Vandewale, N. Schamp, K. Van Canwenberghe, *Bull. Soc. chim. belges*, **77**, 33 (1968).
8. D. Jeremic, V. Vajas, J. Bihelovic, S. Milosavljevic, *Bull. Soc. chim., Belgrade*, **44** (6), 406 (1979).
9. V. I. Kadentsev, M. R. Skurko, O. S. Chizhov, S. S. Zlotskii, U. B. Imashev, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, **1979**, 23 (11), 1030.
10. H. Budzikiewicz, A. Römer, *Org. Mass Spectrom.* **14**, 514 (1979).

STUDIUL REACȚIEI DINTRE IONUL Ni(II) ȘI DIMETILGLIOXIMA  
ÎN MEDIU ALCALIN OXIDANT (I)

Cercetări spectrofotometrice

L. ONICIU și VIRGINIA STOICA\*

1. **Introducere.** Dimetilglioxima,  $\text{CH}_3\text{—C—C—CH}_3$ , notată  $\text{H}_2\text{D}$ , a fost



propusă pentru prima dată ca reactiv analitic pentru nichel, în mediu alcalin oxidant, în 1924, de către Feigl [1]. Mai târziu Hooreman [2] arată că din această reacție rezultă doi complecși de coordinanță 2 și 4, ceea ce se confirmă ulterior, primul complex fiind specific mediului amoniacal, iar al doilea, mediului alcalin [3].

Încă de la început, asupra structurii complecșilor formați, s-au formulat păreri contradictorii. Astfel Feigl [1] explică formarea complexului prin oxidarea ionului central la  $\text{Ni}^{+4}$  pe când alți cercetători [3, 4] limitează oxidarea la  $\text{Ni}^{+3}$ , propunând structurile  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{HD})_2(\text{H}_2\text{D})$  sau  $\text{Ni}(\text{HD})_4^-$  — în mediu alcalin și înlocuirea parțială a ligandului cu molecule  $\text{NH}_3$ , în mediu amoniacal. Ulterior, prezența speciei  $\text{Ni}^{+3}$  va fi infirmată de măsurătorile magnetice, care vor demonstra diamagnetismul lor [5].

S-a avansat de asemenea și ipoteza că ligandul este cel care se oxidează [6], sau că se oxidează ambii parteneri de reacție [7].

Cercetări mai recente au pus în evidență și alte proprietăți ale dimetilglioximatului de nichel în mediu alcalin, cum ar fi:

— fixarea reversibilă a oxigenului și formarea unui complex Ni: ligand: oxigen în raport 1:6:0,5 ... 9 [8],

— capacitatea de polimerizare, sub acțiunea oxigenului sau a grupărilor  $\text{—CH}_2\text{—}$  [9] și

— efectul catalitic la ciclizarea compușilor cu duble legături [10], importanța lor lăsînd oarecum pe planul al doilea problema elucidării structurii.

Prezenta lucrare își propune cercetarea sistemului Ni-dimetil-glioximă, în mediu alcalin oxidant, prin metode optice.

## 2. Cercetări spectrofotometrice

2.1. *Reactivi și aparatură.* Soluția de bază de dimetilglioximă p.a. de  $10^{-2}$  M s-a obținut prin dizolvarea reactivului în NaOH 0,025 M, iar cea de sare de nichel  $10^{-2}$  M, s-a obținut pornind de la nichel electrolitic p.a. dizolvat în  $\text{HNO}_3$  0,045 M. Din acestea, prin diluții convenabile, s-au preparat soluțiile de lucru.

Datele spectrale au fost furnizate de spectrofotometrele Spekkord UV—VIS și Spekol EK 5, iar pH-ul s-a măsurat cu pH-metrul titrimetru MLM-tip AT 2.

\* Întreprinderea mecanică de mașini și utilaj minier (IMMUM), Baia Mare.

2.2. *Comportarea ligandului în mediu alcalin.* Caracterul slab acid al dimetilgloximei se datorează grupelor oximino protogene. În mediu alcalin, disocierea are loc în două trepte, cărora le corespund următoarele valori ale  $pK$  [11]:

$$pK_1 = 10,57 \pm 0,1 \quad (1)$$

$$pK_2 = 12,05 \pm 0,2 \quad (2)$$

Întrucît ne-am propus să studiem comportarea ligandului în funcție de  $pH$ , am înregistrat, în lumină UV, curbele de adsorbantă luminoasă ale dimetilgloximei în soluții tampon de  $NH_4OH + NH_4Cl$  cu  $pH$  9,1 – 11,8 (fig. 1) și de  $NaOH + Na_2HPO_4$  cu  $pH$ , de la 9,2 – 12,1 (fig. 2).

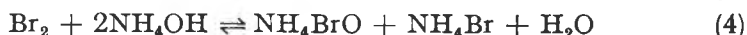
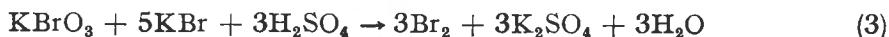
Din fig. 1 rezultă că, în mediu alcalin, curbele prezintă alura caracteristică echilibrului a 3 specii prezente în soluție și anume:

- molecule nedisociate,
- anionul mononegativ, cu adsorbție maximă la  $\lambda = 226$  nm, și
- anionul dinegativ, cu adsorbție maximă la  $\lambda = 258-267$  nm.

Existența echilibrului de disociere în trepte este confirmată și de apariția celor două puncte izosbestice, de la  $\lambda = 210$  nm ( $pH \leq 10$ ) și  $\lambda = 240$  nm.

În mod obișnuit, obținerea complexului de nichel în prezență de oxidant și în mediu amoniacal, are loc la valori de  $pH$  cuprinse între 9,5 și 10, iar mediu alcalin, la  $pH > 11$ .

2.3. *Spectrele electronice ale combinației complexe.* 2.3.1. *Influența pH-ului în domeniu UV.* În mediu de tampon amoniacal, ca oxidant s-a utilizat hipobromitul de amoniu, rezultat din reacțiile:



iar în mediu alcalin tamponat cu fosfat, soluție 2% de persulfat de potasiu.

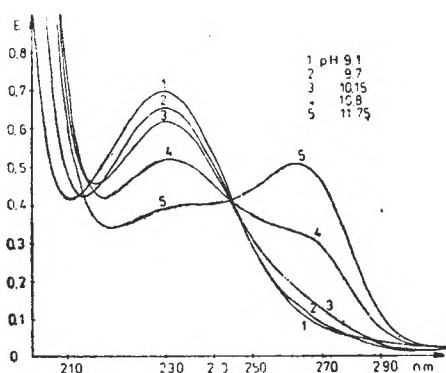


Fig. 1. Variația absorbantei  $H_2D$   $5 \cdot 10^{-4}$  M, în sol. tampon amoniacale. 1— $pH$  9,1; 2— $pH$  9,7; 3— $pH$  10,15; 4— $pH$  10,8; 5— $pH$  11,75

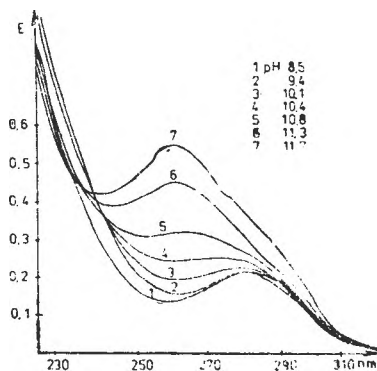


Fig. 2. Variația absorbantei complexilor de  $pH$ -ul în UV.  $[Ni^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M;  $[H_2D] = 9x[Ni^{2+}]$  — sol. tampon amoniacale. 1— $pH$  8,5; 2— $pH$  9,4; 3— $pH$  10,1; 4— $pH$  10,4; 5— $pH$  10,8; 6— $pH$  11,3; 7— $pH$  11,7;

Curbele de absorbție a luminii în UV (fig. 2) arată că în soluții cu  $\text{pH} > 8,5$ , absorbanța maximă se deplasează de la  $\lambda = 280$  nm, apropiat de al ligandului liber, spre 260 nm, corespunzător unei disocieri mai pronunțate a ligandului.

După 24–72 ore, alura curbelor înregistrate în soluție alcalină tamponată cu fosfat nu suferă nici o modificare, indicând o bună stabilitate a dioximei în sistem.

În soluție amoniacală tamponată, însă, după 48 de ore (fig. 3) bande de absorbție maximă se aplatizează și la  $\text{pH} > 10$  apare o bandă de adsorbție maximă spre  $\lambda = 280$  nm și un umăr la  $\lambda = 260$  nm, sugerând transformarea ligandului în acest sistem (curbele 5 și 6).

**2.3.2. Influența pH-ului, în domeniul vizibil.** Curbele de absorbție în vizibil au fost înregistrate în aceleași condiții de lucru ca în UV, mai puțin concentrațiile reactanților ( $\text{Ni}^{+2}$  și  $\text{H}_2\text{D}$ ), care au fost mai mari.

În mediu amoniacal (fig. 4, curba 5) se înregistrează o curbă unică de absorbție a luminii, în tot intervalul de pH de la 8,8 la 11, cu două maxime de absorbție la  $\lambda = 445$  nm, respectiv  $\lambda = 537$  nm.

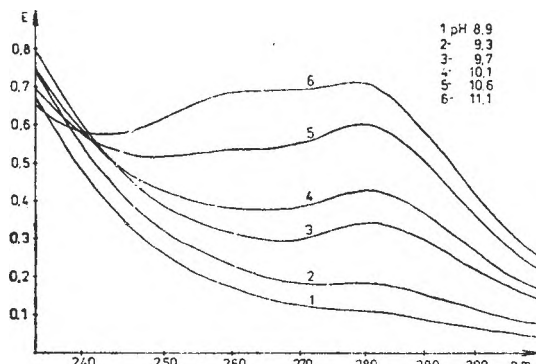


Fig. 3. Datele fig. 4 după 48 ore. 1—pH 8,9; 2—pH 9,3; 3—pH 9,7; 4—pH 10,1; 5—pH 10,6; 6—pH 11,1

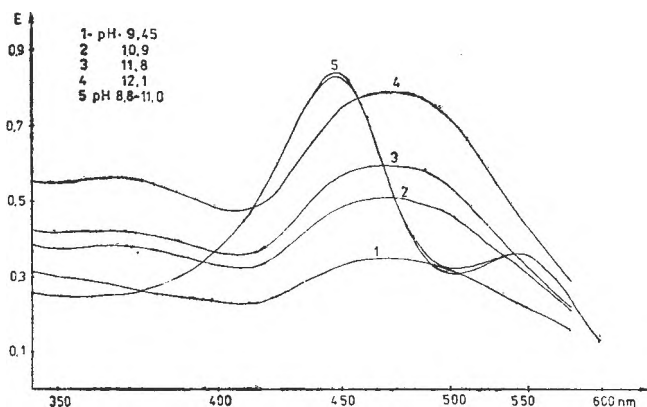


Fig. 4. Variația absorbției complexilor cu pH-ul în VIS; mediu tampon amoniacal și alcalin. pH de la 8,8 la 11 (curba 5) și pH 9,45–12,1 (curbele 1–4).

În mediu alcalin (fig. 4, curbele 1–4), în afară de efectul hiperchrom (observat de modificarea pH-ului de la 9,45 la 12,1), creșterea pH-ului peste 11 generează și apariția celui de al doilea maxim de absorbție de la 360–390 nm, pe lângă banda principală de absorbție maximă de la 440–470 nm; ambele benzi prezintă tendință de îngustare la creșterea pH-ului.

După 48 de ore de la adaosul reactanților, curbele înregistrate în mediu alcalin nu prezintă nici o modificare, așa cum s-a constatat și în UV. Dar, în mediu amoniacal curbele de absorbantă luminoasă se modifică după 48 de ore (fig. 5), înregistrându-se o variație cu pH-ul a valorilor de extincție. Dispariția maximului de absorbție de la  $\lambda = 535$  nm și prezența benzii principale de la 440–470 nm, împreună cu cea de la  $\lambda = 360–390$  nm, duc la curbe similare celor înregistrate în mediu tamponat cu fosfat (fig. 4, curbele 1–4). Această transformare în timp am observat-o și în domeniul UV, și este menționată în literatura de specialitate [4].

Remarcăm că banda de absorbție maximă, situată în vizibil între 360 și 390 nm, a fost considerată caracteristică doar complexilor obținuți la oxidarea cu persulfat [12], probabil din cauză că nu s-au urmărit modificările spectrelor de absorbție cu timpul.

2.3.3. *Influența naturii oxidantului.* Efectul naturii oxidantului la formarea dimetilgloximatului de nichel s-a urmărit atât în mediu amoniacal cât și alcalin. Oxidanții utilizați sînt  $\text{Br}_2$  (1);  $\text{I}_2$  (2);  $\text{KMnO}_4$  (3) și  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (4), iar curbele corespund acestei numerotări. Înregistrările s-au făcut la 15 minute, respectiv 24 de ore de la adaosul reactanților. PH-ul de lucru în soluția amoniacală de citrat (necesar legării  $\text{Mn}^{+4}$ ) a fost de 9,5, iar în soluție alcalină, de 12,1.

Permanganatul în exces, jenant prin culoare proprie, a fost redus cu azotit, iar excesul de  $\text{NO}_2^-$ , cu uree, conform reacțiilor:

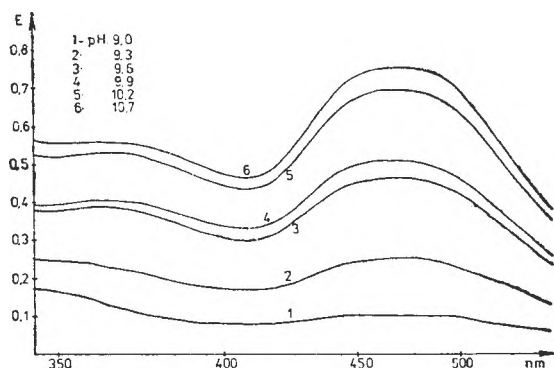
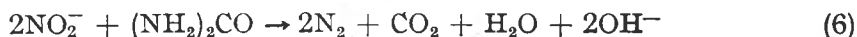
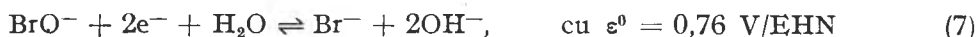


Fig. 5. Datele fig. 4 (curba 5) după 48 de ore. 1—pH 9,0; 2—pH 9,3; 3—pH 9,6; 4—pH 9,9; 5—pH 10,2; 6—pH 10,7

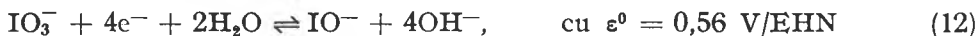
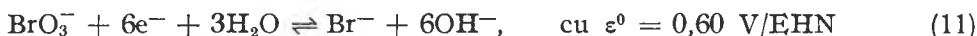


Dacă pentru obținerea complexilor, în mediu amoniacal de halogen (fig. 6, curbele 1—2) schimbarea ordinii de adaos a reactanților a fost fără efecte, la oxidarea cu permanganat și persulfat (fig. 6, curbele 3—4), complexii s-au obținut numai respectând ordinea ligand-bază, oxidant și  $\text{Ni}^{+2}$ , adică oxidând în prealabil ligandul în mediu alcalin. Aceeași ordine s-a păstrat și în mediu de  $\text{NaOH}$ , unde curbele înregistrate reproduc alura curbei 5 din fig. 6.

În mediu amoniacal, oxidarea a avut loc sub acțiunea sistemelor redox :



În mediu alcalin, primele două sisteme se modifică :



în timp ce ultimele două vor avea  $\epsilon^0$  micșorat, corespunzător creșterii pH-ului de la 9,5 la 12,1.

Din fig. 6 se observă rolul determinant pe care îl are mediul alcalin de reacție la formarea dimetilgloximatului de nichel, același oxidant generând complecși diferiți în mediu amoniacal și alcalin. Se remarcă de asemenea și stabilitatea mai redusă în timp a complexilor obținuți în soluție amoniacală, ca și tendința lor de transformare în structuri stabile, identice cu cele obținute în mediu de  $\text{NaOH}$  (fig. 6, curbele 5, 6).

Influența mediului alcalin de reacție se poate explica fie prin valoarea diferită a pH-ului în cele două experimente (9,5 față de 12,1), fie prin coordinarea moleculelor  $\text{NH}_3$  în complecșii obținuți în soluția amoniacală.

Rolul pH-ului a fost studiat într-o soluție de  $\text{NaOH}$  cu pH-ul de 12,1, în care dimetilgloximatul de nichel a fost obținut sub acțiunea persulfatului de

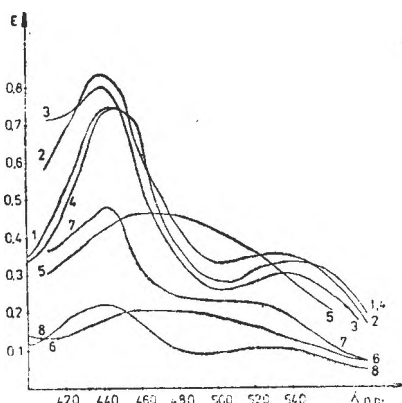


Fig. 6 Influența naturii oxidantului, mediu  $\text{NH}_4\text{OH}$ .  
1 —  $\text{Br}_2$ ; 2 —  $\text{I}_2$ ; 3 —  $\text{KMnO}_4$ ; 4 —  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — după 15 min  
5 —  $\text{Br}_2$ ; 6 —  $\text{I}_2$ ; 7 —  $\text{KMnO}_4$ ; 8 —  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — după 24 ore

amoniu, în concentrație de 1 g, 0,5 g și 0,3 g/100 ml soluție (fig. 7). Se observă că în cazul unei concentrații mai mari de oxidant și implicit de ioni  $\text{NH}_4^+$ , se obțin complecși caracteristici mediului amoniacal (curbele 1, 2), pentru ca, pe măsură ce scade concentrația de ioni  $\text{NH}_4^+$ , să se regăsească structurile obținute în lipsa amoniacului, în mediu alcalin de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (fig. 7, curba 3). Rezultă că influența mediului amoniacal de reacție rezidă doar în angajarea moleculei de  $\text{NH}_3$ , alături de dimetilgloximă la formarea complexilor în acest mediu, ipoteză deja semnalată [4], dar neverificată practic.

Stabilitatea complexilor cu ligand  $\text{NH}_3$  este însă influențată de natura oxidantului, transformarea în complecși cu stabilitate maximă fiind condiționată de potențialul redox al acestuia. Astfel, la 24 de ore după adaosul reactanților, tranziția este completă în mediu amoniacal de halogen (fig. 6, curbele 5–6), pentru ca în prezența unui oxidant puternic (permanganat) ea să înceapă abia după 48 de ore (fig. 8).

Complexul de nichel s-a obținut și prin oxidarea în aer a soluției alcaline de dimetilgloximă și  $\text{Ni}^{+2}$  cu  $\text{pH} > 11$ , curba absorbantei luminoase fiind identică celei corespunzătoare complexilor obținuți în mediu de  $\text{NaOH}$  (fig. 5), oricare ar fi fost oxidantul utilizat, chiar și  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , căruia i s-a adăugat o soluție alcalină de dimetilgloximă. Stabilitatea acestui complex este practic nelimitată și este demonstrată de posibilitatea cristalizării din probele evaporate în aer.

**3. Concluzii.** Încercările de pînă acum arată că dimetilgloxima formează cu nichelul, în mediu alcalin oxidant, complecși ce conțin și oxigen molecular ca ligand.

Structura complexilor ce se formează nu depinde de natura oxidantului, ci numai de prezența sau absența ionilor  $\text{NH}_4^+$  în mediul alcalin de reacție.

În mediu de  $\text{NaOH}$ , la  $\text{pH} > 11$ , se formează complecși cu stabilitate practic nelimitată, pe cînd în mediu amoniacal, la  $\text{pH} > 10$  se formează complecși

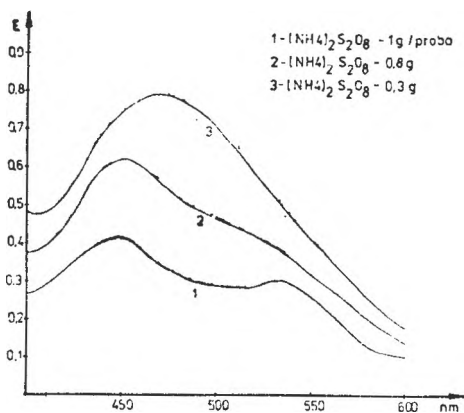


Fig. 7. Influența concentrației oxidantului  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  în  $\text{NaOH}$   
1 - 1 g; 2 - 0,5 g; 3 - 0,3 g oxidant

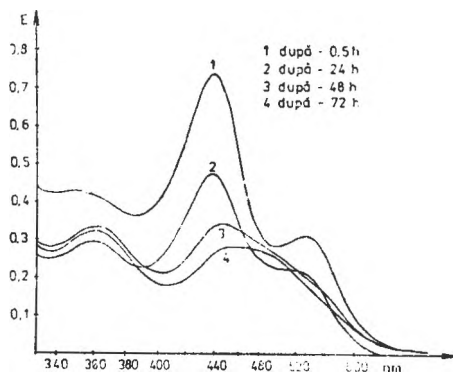


Fig. 8. Stabilitatea în timp, oxidant  $\text{KMnO}_4$ , în  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 - după 0,5 h; 2 - după 24 h; 3 - după 48 h; 4 - după 72 h

în care, probabil, ionul central coordinează și molecule  $\text{NH}_3$ . Stabilitatea acestora este redusă, prezentînd tendințe de transformare în complecși cu stabilitate maximă din mediu alcalin. Acest proces se desfășoară cu atît mai rapid, cu cît tăria și concentrația oxidantului sînt mai mici.

În mediu alcalin, fixarea oxigenului în sfera de coordinare necesită pH ridicat ( $>11$ ) și exces de ligand. Cînd aceste condiții nu sînt asigurate, procesul de oxidare nu are loc cantitativ și o parte din ionii  $\text{Ni}^{+2}$  precipită  $\text{Ni}(\text{HD})_2$ , aspect neîntîlnit niciodată în mediu amoniacal.

Autorii mulțumesc conferențiarului dr. I. Zsakó pentru discuții fructuoase.

(Intrat în redacție la 4 iulie 1981)

#### BIBLIOGRAFIE

1. F. Feigl, Ber. dtsch. chem. Ges., **57**, 758 (1924), cf. [4].
2. M. Hooreman, Analyt. Chim. Acta, **3**, 635 (1949).
3. E. Booth, J. D. H. Strickland, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3017 (1973).
4. E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New York, Interscience, 1959.
5. M. Simek, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 337 (1962), cf. [4].
6. A. Wulff, L. Lundberg, Z. Deutsch. Chem., **48**, 76 (1044) (1965) [4].
7. A. K. Babko, Zhur. Neorg. Khim., **1**, 485 (1956), cf. [4].
8. F. Dinkevich, O. Ksenzhek, Khim. Tehn. Harkov, **18**, 1267 (1971); Chem. Abstr., **76**, 53749b (1972).
9. M. E. B. Jones, A. D. Thornton, Makromol. Chem., **49**, 69 (1961), cf. Chem. Abstr., **56**, 10375e (1962).
10. Truji Jiro ș.c., Kagaku No Roiki, **29**, 50 (1975); Chem. Abstr., **83**, 14687g (1975).
11. V. M. Sovostina, ș.c., Vestnik, Mosk, Univ. Ser. II Khim., **18**, 2, 43 (1963); cf. Chem. Abstr., **59**, 1062b (1963).
12. Z. M. Grafova, Ukrain. Zap. Yaroslavsk. Tehnol. Just., **1**, 225 (1962); cf. Chem. Abstr., **60**, 15129g (1964).

#### ON THE REACTION BETWEEN Ni(II) ION AND DIMETHYLGLYOXIME, IN OXIDANT ALKALINE MEDIUM (I)

##### *Spectrophotometrical research*

##### (S u m m a r y)

The stability of Ni(II)-dimethylglyoxime complexes in alkaline (NaOH) and amoniacal media, in absence and presence of various oxidants is investigated. The effect of pH and of the nature of oxidants on the stability and on the oxygen molecule bounding capacity of these has been proved.

## STUDIUL REACȚIEI DINTRE IONUL Ni(II) ȘI DIMETILGLIOXIMA ÎN MEDIU ALCALIN OXIDANT (II)

Cercetări potențimetrice

L. ONICIU și VIRGINIA STOICA\*

1. **Introducere** Într-o lucrare anterioară [1], s-a urmărit, pe cale spectrofotometrică, formarea complexilor de nichel (II) cu dimetilglioxima, în mediu amoniacal și alcalin cu pH variabil, sub acțiunea unor oxidanți.

În nota prezentă se urmărește, pe cale potențimetrică, fixarea reversibilă a oxigenului molecular în complexii menționați.

1.1. *Reactivi și aparatură.* Titrările potențimetrice automate au fost executate cu titrimetrul MLM tip AT 2. Parametrii de lucru au fost stabiliți din curbele de titrare obținute cu ajutorul înregistratorului tip OH 814/1. Fixarea reversibilă a oxigenului în complexi s-a dedus atât din consumul de oxidant necesar formării lor, cât și din determinarea capacității oxidante a complexilor față de unii reducători.

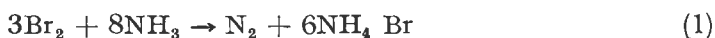
2. **Determinarea consumului de oxidant.** Consumul de oxidant s-a determinat prin adăugarea unei cantități cunoscute (în exces) la soluția bazică a reactanților și retitrarea excesului cu un reducător, în condițiile menținerii complexilor nedecompuși.

Un reducător convenabil, care să nu reacționează cu complexii formați, utilizabil în mediu amoniacal de Br<sub>2</sub> și I<sub>2</sub>, a fost soluția de arsenit, adăugată în unele cazuri pînă la echivalență, alte ori în exces, retitrat cu soluție de iod.

Oxidantul utilizat a ridicat unele probleme legate de pericolul unor reacții nedorite, soldate cu un consum suplimentar și deci cu denaturarea rezultatelor. Minimizarea acestor efecte a fost arătată în fiecare caz particular.

Deși excesul de ligand necesar formării acestor complexi este de 8L : Ni [2], cînd oxidantul utilizat reacționează și cu ligandul liber, s-a lucrat doar cu raportul 4L : Ni; în aceste cazuri, s-a determinat în prealabil gradul de formare al complexilor prin măsurători de extincție.

2.1. *Oxidarea cu brom în mediu amoniacal.* În acest caz, reacția nedorită a fost oxidarea amoniacului de către brom, catalizată de ioni Ni<sup>+2</sup>



Efectul catalitic al ionilor Ni<sup>+2</sup> s-a demonstrat prin titrarea unei soluții de hipobromit cu arsenit, în prezența și în absența ionilor Ni<sup>+2</sup> (fig. 1). Urmărirea scăderii concentrației oxidantului cu timpul (fig. 1) arată că din cauza reacției (1) oxidantul este diluat și instabilizat. Influența nedorită a ei s-a evitat prin adaosul reactanților în ordinea: ligand — ioni Ni<sup>+2</sup> — oxidant în exces — reducător în

\* Întreprinderea mecanică de mașini și utilaj minier (IMMUM), Baia Mare.

exces — retitrându-se excesul de arsenit cu soluție de iod, conform reacțiilor :



Pentru reacția (4) s-a fixat la titrarea potențio-metrică,  $\epsilon_s = +170$  mV/ECS, la pH 10,5.

Rezultatele determinărilor (tabel 1) arată un consum de oxidant aproape constant, atât pe mol de ligand coordinat, cât și pe mol de nichel. Aceasta denotă că ligandul liber nu este oxidat de către hipobromit în condițiile date, deci consumul de oxidant se datorește exclusiv formării complexilor de nichel. Consumul determinat astfel, de 3 echiv. oxigen/Ni concordă și cu unele date din literatură [2], fiind pus pe seama oxidării ionului central, într-o treaptă superioară de valență.

2.2. Oxidarea cu iod în mediu amoniacal. În mediu alcalin de iod, are loc reacția



care furnizează un oxidant mult prea nestabil, hipoioiditul. De aceea, am preferat soluția de ( $\text{I}_2 + \text{KI}$ ), deplasând puternic spre stînga echilibrul reacției (5) și utilizînd de fapt sistemul



cu  $\epsilon^\circ = 0,54$  V/EHN

Dar în aceste condiții are loc și iodurarea dimetilgloximei, ceea ce obligă la determinarea prealabilă a consumului de oxidant/mol ligand pur (tabel 2)

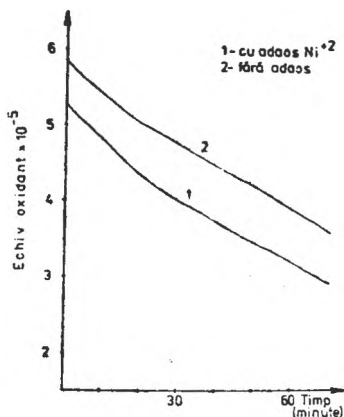


Fig. 1. Scăderea concentrației de  $\text{NH}_4\text{BrO}$  în timp. 1 — cu adaos de  $\text{Ni}^{2+}$ ; 2 — fără adaos.

Tabel 1  
Consumul de hipobromit la formarea complexilor în mediu amoniacal

Nr. crt.	Proba	Raport de consum echiv./mol	
		O/Lc	O/Ni
1	L singur	Nu consumă	—
2	$\text{Ni}^{+2}$ singur	—	Nu consumă
3	L : Ni = 1 : 8	1,1	3*
4	— „ —	1,0	3**
5	L : Ni = 1 : 6	1,06	3,2
6	L : Ni = 1 : 4	1,03	3,1

L = ligand  $\text{H}_2\text{D}$ ; Lc = ligand coordinat ;

O = oxigen

\*  $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$

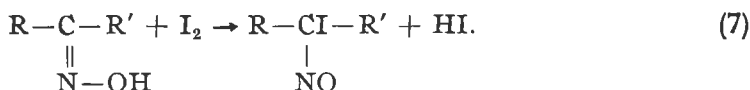
\*\*  $[\text{Ni}^{+2}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Tabel 2

Consumul de iod echiv./mol H<sub>2</sub>D în mediu alcalin

Nr. crt.	Proba	Raport de consum echiv./mol H <sub>2</sub> D	Timp de reacție (min.)
1	Dimetilgloximă H <sub>2</sub> D în NaOH 0,025 M	1,06	5
2	— — — — —	2,07	30
3	— — — — —	2,1	60
4	— — — — —	2,08	90

Deoarece probele 1—4, după reacția cu iodul nu au mai reacționat deloc cu nichelul în mediu alcalin, indiferent că era prezent sau nu oxidantul, rezultă că produsul de reacție nu mai este o oximă ci, probabil, un iod-nitrozoderivat,



Rămînea deci să delimităm, din consumul total de iod, cît anume revine ligandului coordinat și cît celui liber, în exces, respectiv cantitatea de oxidant necesară formării complexilor. Urmărind în timp aceste valori, cu concentrații diferite ale reactanților, am stabilit niște relații în funcție de parametrul  $m$  (echiv. oxidant/mol ligand coordinat) și  $n$  (numărul de coordinare aparent).

$$x = \text{moli ligand liberi} = \frac{4}{2 - m} = n \text{ Ni}$$

$$y = \text{moli ligand liberi} = \frac{26 - 16 m}{2 - m} = \text{H}_2\text{D} - n \text{ Ni},$$

din care s-a obținut  $0 < m < 1,6$  și  $n \leq 3,2$ .

Numărul de coordinare aparent  $n \leq 3,2$ , reprezintă o medie ponderată a numerelor de coordinare 2 și 4; menționate în literatură [2]. Dacă  $n = 3$ , parametrul  $m$  se situează între 1,3 și 1,6, valori ceva mai mari decît în cazul oxidării a hipobromit. Aceste rezultate pledează pentru o iodurare la catenă a ligandului coordinat, ceea ce duce la un consum de oxidant ceva mai mare decît cel efectiv necesar formării complexilor.

2.3. Oxidarea cu persulfat în mediu NaOH. Ionul  $\text{SO}_4^{2-}$  rezultat din reacția de oxidare



a fost dozat gravimetric, prin metoda obișnuită, cu ioni  $\text{Ba}^{+2}$  în mediu clorhidric

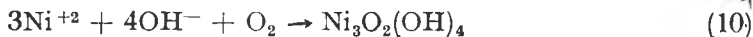


Deși pe această cale complexii au fost descompuși, ireversibilitatea reacției (8) a asigurat corectitudinea metodei de lucru.

Ionii  $\text{SO}_4^{2-}$  s-au dozat și volumetric, prin titrarea pînă la pH neutru a soluției alcaline a reactanților, înainte și după formarea complexilor; diferența

volumelor de soluție acidă utilizată este o măsură a cantității de ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  rezultați din reacția (8).

Precizăm că în acest mediu oxidant s-a lucrat doar cu ordinea de adaos ligand-nichel, deoarece la pH-ul de lucru (cca 12) trebuie împiedicată oxidarea  $\text{Ni}^{+2}$ , care, în soluție alcalină, are loc conform reacției



Rezultatele obținute (tabel 3) arată că, în acest caz, consumul de oxidant necesar formării complexilor nu este riguros reproductibil. El variază de la 1,9 la 3,3 echiv./Ni și de la 0,8 la 1,2 echiv./mol ligand coordonat, dar valorile medii reproduc pe cele găsite în cazul oxidării cu hipobromit, de 1 echiv./mol ligand coordonat.

Tabel 3

Consum  $\text{K}_2\text{SO}_4$  în echiv. oxigen/mol la formarea complexilor în mediu de NaOH

Nr. crt.	Reactanți moli/probă		$\text{H}_2\text{SO}_4$ găsit, moli	Raport de consum		Metoda de lucru
	$\text{H}_2\text{D}$	Ni		Echiv. O/Ni	Echiv. O/Lc	
1	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$	5,01	—	Volum.
2	—	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	4,25	—	—, —
3	—	$5 \cdot 10^{-5}$	$16,9 \cdot 10^{-5}$	3,4	—	Gravim.
4	$5 \cdot 10^{-5}$	—	Nu consumă oxidant	—	—	—
5	$15 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$8,34 \cdot 10^{-5}$	2,8	1,1	Gravim.
6	$25 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-5}$	2,1	0,84	—, —
7	$25 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	1,9	0,8	—, —
8	$25 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$16,6 \cdot 10^{-5}$	2,5	0,98	—, —

O = oxigen

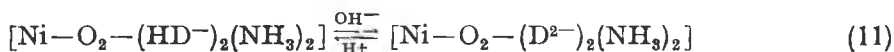
Lc = ligand  $\text{H}_2\text{D}$  coordonat

Dacă reținem constanța consumului de oxidant pe mol de ligand coordonat, am putea explica prezența oxigenului în sfera de coordinare prin formarea unor complecși de tipul

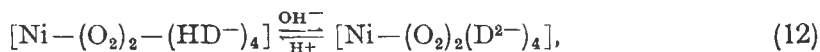


asemănători celor descriși în ultima vreme pentru metalele grupei VIII, cu oxigenul fixat reversibil [3]. În mediu amoniacal, complecșii formați inițial cuprind, probabil, și molecule  $\text{NH}_3$  în sfera de coordinare [1], în condiții de pH ridicat în care în soluție se găsesc atât ioni  $\text{HD}^-$  cât și  $\text{D}^{2-}$ .

Complecșii astfel obținuți s-ar putea formula în felul următor :

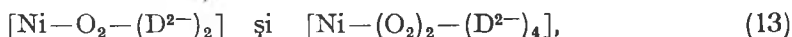


sau



prezenți concomitent în soluție.

În mediu de NaOH, unde disocierea ligandului este mai avansată, s-ar putea forma complecșii



cu stabilitate foarte mare.

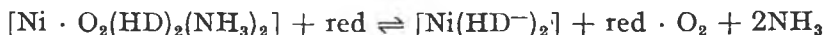
Complexul format conform reacției (11) e mai puțin stabil și s-ar transforma, în timp, astfel :



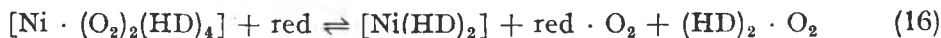
ceea ce rezultă din modificarea curbelor de absorbantă luminoasă cu timpul, în mediu amoniacal, pînă la identitatea cu cele înregistrate în mediu de NaOH, în prezența aceluiași oxidant [1].

**3. Capacitatea oxidantă.** Cercetările efectuate asupra aducțiilor cu oxigen au stabilit că, prin coordinare, reactivitatea oxigenului molecular crește. În sistem omogen, au fost realizate o serie de reacții de oxidare prin aducții cu oxigen ai combinațiilor complexe de nichel, care au proprietatea de a fixa reversibil  $\text{O}_2$  [3, 4].

În cazul complecșilor studiați, reversibilitatea fixării oxigenului a fost urmărită prin determinarea capacității oxidante asupra unor reductori, produsul de reacție fiind întotdeauna precipitatul  $\text{Ni}(\text{HD})_2$ . Reacțiile ce au loc ar putea fi formulate astfel :



și



Reducătorii capabili să prezinte o variație suficient de mare de potențial la punctul de echivalență (la un pH 9,5) au fost acidul ascorbic și hidrochinona; cu ei s-au titrat potențiomtric automat, pe rînd, complecșii obținuți în mediu amoniacal de  $\text{Br}_2$  și  $\text{I}_2$ . Îndepărtarea excesului de oxidant s-a făcut cu arsenit, conform reacției (3), iar potențialul de echivalență s-a fixat la  $-20$  mV/ECS pentru acidul ascorbic și la  $+10$  mV/ECS, pentru hidrochinonă.

Deoarece și ligandul singur este reducător (fapt confirmat prin obținerea aceluiași precipitat  $\text{Ni}(\text{HD})_2$  și atunci cînd în reacțiile (15, 16) specia red. a fost dimetilglioxima), am evitat excesul acestuia la obținerea complecșilor. Raportul ligand : Ni a fost de 4 : 1, la care pe cale spectrofotometrică s-a determinat un grad de formare al complecșilor de 80%, valoare luată ulterior în calcul.



Rezultatele determinărilor (tabel 4) arată un raport de consum reducător/complex apropiat de 2:1 și, corelînd cu datele din tabelul 1, rezultă un consum de 3 echiv./mol complex format în reacția reversibilă. Acestea corespund reacției globale, deduse din însumarea reacțiilor (15) și (16).

Tabel 4

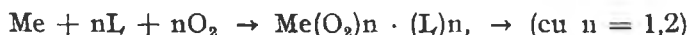
Consum de reducător în echiv./mol complex

Nr. crt.	Reducătorul	Complex mol/probă	Consum reducător		Aspect la echivalență
			echiv. probă	echiv. mol complex	
1	Acid ascorbic	$4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	2,08	pp Ni(HD) <sub>2</sub> în sol. incoloră
2	Acid ascorbic	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	2,2	—, —, —
3	Hidrochinonă	$4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	1,8	—, —, —
4	Hidrochinonă	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,7	—, —, —
	Valoare medie			1,95	—

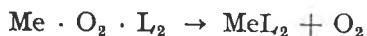
Faptul că din reacția (16) ar putea rezulta un produs de oxidare al dimetilgioximei, a fost verificat după reducerea complexului cu acid ascorbic și filtrarea precipitatului rezultat Ni(HD)<sub>2</sub>. La adăugarea atentă a unei soluții diluate de sare Ni<sup>+2</sup> în filtrat, se constată apariția culorii roșu-deschis, ceea ce demonstrează că o parte din ligandul aflat în soluție a fost oxidat și că deci reacția (16) este veridică. S-a găsit că în urma acestei reacții ia naștere complexul Ni · O<sub>2</sub> · (HD)<sub>2</sub>, în care raportul de combinare Ni : (HD)<sub>2</sub> · O<sub>2</sub> este de aproximativ 1:2,5.

4. **Concluzii.** Complecșii pe care îi formează nichelul cu dimetilgioxima, în mediu alcalin oxidant, sînt de tipul transportorilor de oxigen în soluție, fiind oxigenul molecular în mod reversibil.

În reacția de formare a complecșilor oxidarea s-ar reprezenta, schematic, astfel :



Capacitatea oxidantă a complexului rezultă din reacțiile



Formarea acestor complecși necesită un consum de 3 echiv. oxidant/mol, cîtă vreme pentru reducere se consumă doar 2 echiv. reducător/mol, complex, deoarece, probabil, în mediu alcalin de reacție o parte din oxigen rămîne fixat ireversibil.

(Intrat în redacție la 4 iulie 1981)

## BIBLIOGRAFIE

1. L. Oniciu, V. Stoica, Stud., Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **27**, (1), 51, (1982).
2. E. Both, J. D. Strickland, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3017 (1953).
3. P. Spacu, S. Stan și colab, *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. tehnică, București, 1978, p. 172-174 și 1156.
4. S. Atsuka, A. Nahamura, Y. Tatum a, Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 836 (1967).

ON THE REACTION BETWEEN Ni(II) ION AND DIMETHYLGLYOXIME, IN OXIDANT  
ALKALINE MEDIUM (II)*Potentiometric research*

(S u m m a r y)

In oxidant alkaline medium, the Ni-dimethylglyoxime complexes are oxygen carriers. The formation of these requires 3 equiv. of oxidant/mol but in the reverse reaction of reduction only 2 equiv. of oxidant/mol of complex are liberated. This is a proof of the partial irreversible bounding of oxygen in the complex.

PEPTIDE SYNTHESIS (XVII)<sup>1</sup>  
 Aminoacyl and dipeptidyl p-anisidines<sup>2</sup>

EUGEN VARGHA, DORIN BREAZU<sup>3</sup>, ÉVA SZÁNTAI<sup>3</sup>, LIVIA MORARU<sup>3</sup>

Late literature reports obtain pseudopeptides with important physiological activity. They are containing a biogen amine or one having therapeutical activity, the amine group being acylated with a simple peptide [1]. Pharmacological properties are considerable improved when drugs are administered as pseudopeptides, especially those having central nervous system action [2].

This paper presents our research to obtain substituted dipeptide amides in which p-anisidine is the amino component.

To realise our purpose, enamine-method was utilised for N-protection of amino acids and the mixed anhydride technique for the amine and peptide bond formation.

Four C-terminal amino acids were utilized for model synthesis: L-alanine, glycine, L-leucine, and L-phenylalanine, while for N-protection of amino acids ethyl acetoacetate, 2-ethoxycarbonyl cyclopentanone, acetylacetone and benzoylacetone.

Stepwise buildup of pseudopeptides, via the mixed anhydride technique requires the following phases:

a) *α-Amino group protection* was realised according to Balog and co-workers [3] method. A mixture of the amino acid, a β-ketoester (or β-diketone) and dicyclohexylamine in methanol was refluxed 30 min—2 hrs, till an almost clear solution resulted.

N-Protected derivatives are isolated from the reaction mixture as dicyclohexylammonium salts, which were fairly soluble in organic solvents used for peptide synthesis. Table 1 presents dicyclohexylammonium salts of N-protected L-alanine, glycine and L-phenylalanine unknown in literature.

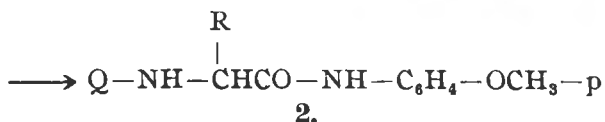
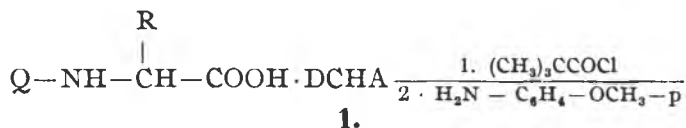
b) *Amide bond formation of amino acids with p-anisidine* was realized thro-

<sup>1</sup> Previous paper: F. Gönczy, A. Balog, E. Vargha, D. Breazu, I. Haller, Rev. Roumaine Chim., **23**, 1092 (1978).

<sup>2</sup> Standard abbreviations as recommended by the IUPAC — IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1972) are used. Additional abbreviations used: MeOH, methanol; EtOH, ethanol; Ac(O)Et, ethyl acetate; DMF, dimethylformamide; Et<sub>3</sub>N, triethylamine; TsOH, p-toluene sulphonic acid; EMV, 2-ethoxy-1-methylvinyl; EcPe, 2-ethoxycarbonyl-cyclopenten-(1)-yl-; AMV, 2-acetyl-1-methylvinyl-; BMV, 2-benzoyl-1-methylvinyl; DCHA, dicyclohexylamine; DCC, dicyclohexylcarbodiimide; An, -NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>-p; Pyr, 2-pyrrolidone-1-carboxylic acid.

<sup>3</sup> Institute for Chemical and Pharmaceutical Research, Cluj-Napoca.

ugh the mixed anhydride method in presence of pivaloyl chloride, ethyl chloroformate or izobutyl chloroformate.



Q = EMV, EcPc, AMV or BMV

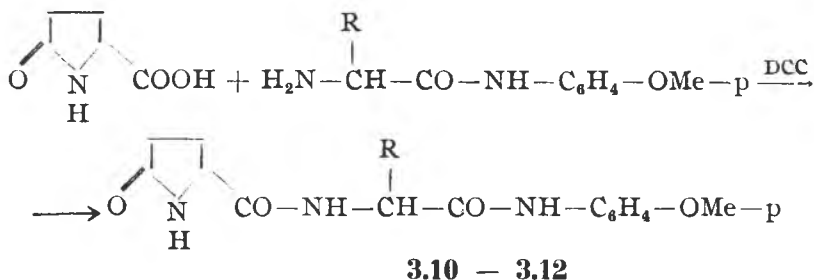
This coupling step was carried out according to the general method given in literature [3], using dichloromethan as solvent. The BMV-aminoacyl-p-anisidines are the most easily crystallizable N-protected derivatives from those presented in table 2. AMV-Leu-An couldn't be separated as a solid, the oily product was worked up without isolation, it was deprotected with ethanolic hydrochloric acid.

The solubility of enaminoacyl-p-anisidines is very reduced, that is why the removal of the N-protecting group is more difficult as in the case of enaminoacid esters. Reaction time for removal of the N-protecting group is 3–6 times longer (even 5 days) in the case of substances presented in table 2, as indicated in literature [4].

c) *Coupling of the enaminoacyl-p-anisidines to N-terminal amino acid.* This step includes peptide bond formation between four 4-aminoacyl-anisidines (2.8–2.11) with another N-protected amino acid (EMV-Ala-O<sup>-</sup>, EMV-Gly-O<sup>-</sup>, EMV-Ile-O<sup>-</sup> and EMV-Leu-O<sup>-</sup>).

Mixed anhydride procedure was used for peptide bond formation, resulting N-protected dipeptidyl-anisidines 3.1–3.4 with good yields (80%) (table 3). Removal of N-protecting group was carried out similarly to enaminoacyl-p-anisidines.

When the N-terminal aminocid is 2-pyrrolidone-1-carboxylic acid (pyroglutamic acid), dicyclohexylcarbodiimide was used as coupling agent [5];



**Experimental.** Capillary melting points are reported uncorrected. Optical rotations were measured with an automat polarimeter (Polamat), Carl Zeiss, Jena in a 2 dm tube at 20–24°C. Infrared spectra were recorded on a Carl Zeiss UR-10 Spectrophotometer.

1. *N*-Protected amino acid salts

*N*-[2-Ethoxycarbonyl-cyclopenten-(1)-yl]-*L*-alanine dicyclohexylammonium salt (**1.1**). A mixture of 5.34 g (60 mmol) *L*-alanine, 10.3 g (66 mmol) 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone and 11 ml (66 mmol) dicyclohexylamine in 80 ml methanol was refluxed 3 hrs. The unreacted amino acid (1.45 g) was filtered and the solution was evaporated to dryness in a rotatory evaporator. The residue was triturated with petroleum ether, filtered, washed with petroleum ether and dried, giving 17.2 g (72.2%) product. For constants and analysis see table 1.

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-*L*-alanine dicyclohexylammonium salt (**1.2**). It was obtained as **1.1**, replacing ethoxycarbonyl-cyclopentanone with 6.5 ml (66 mmol) acetylacetone. The amino acid was dissolved completely after 2 hrs refluxing.

Yield 18.7 g (88.4%).

*N*-[2-Ethoxycarbonyl-cyclopenten-(1)-yl]-glycine dicyclohexylammonium salt (**1.3**). A mixture of 7.5 g (100 mmol) glycine, 15.6 g (100 mmol) 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone and 16.5 ml (100 mmol) dicyclohexylamine in 130 ml methanol was refluxed 5 hrs. The unreacted amino acid (2.2 g) was filtered. The solution was worked up in the usual manner (given for **1.1**) to yield 26.8 g (68%) **1.3**.

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-glycine dicyclohexylammonium salt (**1.4**). It was obtained as **1.3**, replacing ethoxycarbonyl-cyclopentanone with 10 ml (100 mmol) acetylacetone. After 4 hrs refluxing, the unreacted amino acid (0.3 g) was filtered.

Yield 29.5 g (87.2%).

*N*-(2-Ethoxycarbonyl-cyclopentenyl-(1)-yl)-*L*-phenylalanine dicyclohexylammonium salt (**1.5**). A mixture of 9.9 g (60 mmol) *L*-phenylalanine, 9.3 g (60 mmol) 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone and 10 ml (60 mmol) dicyclohexylamine in 80 ml methanol was refluxed 1 hr. The unreacted amino acid was filtered (0.5 g).

Yield 21.7 g (74.6%).

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-*L*-phenylalanine dicyclohexylammonium salt (**1.6**). It was obtained as **1.5** replacing 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone with 6.8 ml acetylacetone. After 30 min refluxing the amino acid was quantitatively dissolved.

Yield 25.2 g (98%).

Table 1

New dicyclohexylammonium salts of enamino acids involved in dipeptidyl-*p*-anisidine syntheses

Nr	N-Protected amino acid salts	M.p. °C	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20-25</sup> (c=1, MeOH)	Formula (Mol. Weight)	N%	
					Calcd.	Found
1.1	EcPe-Ala-OH	143-45	77.5	C <sub>23</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (408.6)	6.86	6.99
1.2	AMV-Ala-OH	93-95	155	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (352.5)	7.95	8.04
1.3	EcPe-Gly-OH	156-158	—	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (394.6)	7.1	6.57
1.4	AMV-Gly-OH	142-144	—	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (338.5)	8.28	8.38
1.4	EcPe-Phe-OH	157-159	-139	C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (484.7)	5.78	6.05
1.6	AMV-Phe-OH	167-169	-203	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (428.6)	6.54	6.55

2. *General method for obtaining of aminoacyl p-anisidine derivatives.* A solution of 10 mmol dicyclohexylammonium salt of the *N*-protected amino acid in 20-30 ml dichloromethane was treated at -5°C with 10 mmol ethyl chloroformate or pivaloyl chloride and 1 drop of *N*-methylmorpholine was added. After 30 min stirring at -5°C, the separated dicyclohexylamine hydrochloride was collected and washed with dichloromethane. The filtrate cooled again to -5°C, was treated with cooled solution of 10 mmol *p*-anisidine (distilled freshly under reduced pressure) in a mixture of 20 ml methanol and 40 ml ethyl acetate. The reaction mixture was stirred for 2 hrs at -5°C and then kept overnight at room temperature. Most of the solvent removed under reduced pressure. The residue was treated with 12 ml saturated aqueous sodium hydrogen carbonate and 20 ml of water. Distillation was continued until the complete elimination of organic solvent. The crude product was separated usually as a solid, filtered, washed with water and recrystallized from ethanol.

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-*L*-alanyl-*p*-anisidine (**2.1**). A mixed anhydride was prepared from 3.52 g (10 mmol) AMV—Ala—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 1.2 ml (10 mmol) pivaloyl chloride in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The cooled filtrate was treated with 1.23 g (10 mmol) *p*-anisidine in 20 ml ethanol and 40 ml ethyl acetate. The reaction mixture was worked up in the usual manner, to yield 2 g (72.5%) crude product. Recrystallization from 10 ml absolute ethanol yield 0.7 g **2.1**. For constants and analysis see table 2.

*N*-(2-Benzoyl-1-methylvinyl)-*L*-alanyl-*p*-anisidine (**2.2**). The mixed anhydride was prepared from 16.58 (40 mmol) BMV—Ala—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 4.8 ml (40 mmol) pivaloyl chloride in 100 ml dichloroethane. After filtration it was treated with 4.9 g *p*-anisidine in 70 ml absolute methanol and 70 ml anhydrous ethyl acetate, to yield 21.8 g crude product. It was recrystallized from 50 ml ethanol (abs). Yield 9.8 g (72.4%) **2.2**.

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-glycyl-*p*-anisidine (**2.4**). The mixed anhydride prepared from 25.15 g (74 mmol) AMV—Gly—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 8.9 ml (74 mmol) pivaloyl chloride was treated with 9.1 g *p*-anisidine in 140 ml methanol and 140 ml anhydrous ethyl acetate, to yield 16 g (82.4%) crude product. It was recrystallized from absolute ethanol.

*N*-(2-Benzoyl-1-methylvinyl)-glycyl-*p*-anisidine (**2.5**). The mixed anhydride prepared from 25.8 g (65 mmol) BMV—Gly—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 7.74 ml pivaloyl chloride in 160 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was treated with 7.92 g *p*-anisidine in 110 ml methanol and 110 ml ethyl acetate to yield 17.7 g (84.7%) crude product. 5 g crude **2.5** was recrystallized from 150 ml anhydrous ethanol.

*N*-(2-Benzoyl-1-methylvinyl)-*L*-leucyl-*p*-anisidine (**2.7**). Was obtained from a mixed anhydride (prepared from 14.3 g BMV—Leu—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 3.76 ml pivaloyl chloride in 78 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and 3.84 g *p*-anisidine in 35 ml methanol and 55 ml ethyl acetate. It was separated an oily product, which crystallized from ethanol to yield 8.3 g (69.69%) crystalline product.

*N*-(2-Acetyl-1-methylvinyl)-*L*-phenylalanyl-*p*-anisidine (**2.9**). Was prepared from 15.3 g (35 mmol) AMV—Phe—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> as described by general method. Yield 9.7 g (74%) crude product. It was recrystallized from 30 ml ethanol. Yield 5.4 g **2.9**.

*N*-(2-Benzoyl-1-methylvinyl)-*L*-phenylalanyl-*p*-anisidine (**2.10**). Was prepared from 17.9 g BMV—Phe—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 4.38 ml pivaloyl chloride in 90 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, to yield 16.3 g crude product. After recrystallization from 150 ml ethanol yielded 10.25 g (67.9%) **2.10**.

### 3. Removal of the *N*-protecting group

*L*-Alanyl-*p*-anisidine hydrochloride (**2.3**). Was prepared from 9.25 g BMV—Ala—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe in 100 ml anhydrous ethyl acetate by treating to pH 1 with a solution of ethanolic hydrochloric acid. The obtained oily product was crystallized in 2 days. Yield 5.7 g (90.4%) crude product. Crystallization from ethanol-anhydrous ether yielded 5 g pure product.

Glycyl-*p*-anisidine hydrochloride (**2.6**). Was obtained from 8.5 g AMV—Gly—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe in 100 ml anhydrous ethyl acetate with ethanolic hydrochloric acid. The crude product was filtered off after 5 days. The crude product (6.50 g — 96%), recrystallized from anhydrous ethanol-anhydrous ether, yielded 5.7 g pure **2.6**.

*L*-Leucyl-*p*-anisidine *p*-toluene sulfonate (**2.8**). 7.75 g BMV—Leu—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe in 75 ml anhydrous ethyl acetate was acidified with a solution of ethanolic hydrochloric acid. It wasn't crystallized not even in 2 days. The clear solution was treated with 6 g *p*-toluene-sulfonic acid in ethyl acetate and evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was triturated with ether and filtered. Yield 7.3 g (87.7%). The crude product was recrystallized from ethanol-anhydrous ether. Yield 5 g pure **2.6**.

*L*-Phenylalanyl-*p*-anisidine hydrochloride (**2.11**). 9.7 g MBV—Phe—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe in 125 ml ethyl acetate was acidified with ethanolic hydrochloric acid. The crude product was crystallized from the obtained clear solution in 2 days. It was collected by filtration. Yield 7 g (97.5%).

### 4. Peptide bond formation through the mixed anhydride procedure

*N*-(2-Ethoxycarbonyl-1-methylvinyl)-*L*-alanyl-glycyl-*p*-anisidine (**3.1**). A solution of 2.85 g (7.4 mmol) BMV—Ala—O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> in 22 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was treated at -5°C with 0.9 ml (7.4 mmol) pivaloyl chloride and 1 drop of *N*-methylmorpholine was added. After 45 min stirring at -5°C, the separated dicyclohexylamine hydrochloride was collected and washed with dichloromethane. The filtrate cooled again to -5°C, was treated with a cooled solution of 1.33 g H—Gly—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe (set free from 1.6 g—7.4 mmol —H<sub>2</sub><sup>+</sup>—Gly—NH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OMe.Cl<sup>-</sup> with 1 ml triethylamine in 15 ml absolute methanol and 24 ml anhydrous ethyl acetate). The reaction mixture was stirred for 2 hrs at -5°C and than kept overnight at room temperature. Most of the solvent was removed under reduced pressure. The residue was treated with 10 ml saturated aqueous sodium hydrogen

Table 2

Aminoacyl-*p*-anisidines

Nr.	<i>p</i> -Anisidine derivatives*	M.p. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20-25</sup>	Formula M. weight	N%	
					Calcd.	Found
2.1	AMV-Ala-An	145-147	423° (c=1, EtOH)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (276.3)	10.13	10.30
2.2	BMV-Ala-An	102-104	368.6° (c=1, EtOH)	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (338.4)	8.28	7.90
2.3	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Ala-An.Cl <sup>-</sup>	165-167	12.6° (c=1, EtOH)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (230.7)	12.14	12.40
2.4	AMV-Gly-An	158-160	—	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (262.3)	10.68	10.52
2.5	BMV-Gly-An	178-180	—	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (324.4)	8.63	8.62
2.6	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Gly-An.Cl <sup>-</sup>	197-199	—	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (216.7)	12.93	12.60
2.7	BMV-Leu-An	111-113	368.5° (c=1, MeOH)	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (380.5)	7.36	7.25
2.8	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Leu-An.TsO <sup>-</sup>	188-190	35.4° (c=1, EtOH)	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S (408.5)	6.86	7.07
2.9	AMV-Phe-An	133-135	73.5° (c=1, EtOH)	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (352.4)	7.94	7.87
2.10	BMV-Phe-An	158-160	214.4° (c=1, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (414.5)	6.76	6.75
2.11	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Phe-An.Cl <sup>-</sup>	181-183	131° (c=1, EtOH)	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (306.8)	9.13	9.20

\* Abbreviation: An=NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe

carbonate and 40 ml water. Distillation was continued until the disappearance of organic base odour. The precipitated crude product was collected (2.5 g, 92.9%). After recrystallization from 10 ml ethanol yield 1.45 g pure product.

*L*-Alanil-glycyl-*p*-anisidine hydrochloride (3.2). 1 g EMV-Ala-Gly-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe in 15 ml anhydrous ethyl acetate was acidified to pH 1 with a solution of ethanolic hydrochloric acid. By acidification a clear solution was obtained. After 2 days 0.8 g crystalline product was collected. It was recrystallized from ethanol-ether to yield 0.65 g pure 3.2.

*N*-(2-Ethoxycarbonyl-1-methylvinyl)-glycyl-*L*-leucyl-*p*-anisidine (3.3). A mixed anhydride was prepared from 0.02 g BMV-Gly-O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 0.7 ml pivaloyl chloride in 17 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as indicated for 3.1. It was treated with a solution of 1.35 g H-Leu-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (set free from 2.35 g H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Leu-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe.TsO<sup>-</sup> with 0.8 ml Et<sub>3</sub>N in absolute methanol and 19 ml anhydrous ethyl acetate. The reaction mixture was worked up as given for 3.1 to yield 2 g crude product (85.8%). It was recrystallized from 45 ml ethanol. Yield 0.8 g pure product.

Glycyl-*L*-leucyl-*p*-anisidine *p*-toluene sulfonate (3.4). 0.8 g BMV-Gly-Leu-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe in 10 ml ethyl acetate was acidified to pH 1 with a solution of ethanolic hydrochloric acid. The clear solution was treated after 2 days with 0.4 g toluenesulfonic acid in ethyl acetate and evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was triturated with ether and filtered. Yield 0.8 g (87.1%) 3.4.

*N*-(2-Ethoxycarbonyl-1-methylvinyl)-glycyl-*L*-phenylalanyl-*p*-anisidine (3.5). A mixed anhydride prepared from 2.88 g BMV-Gly-O<sup>+</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 0.96 ml pivaloyl chloride in 24 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was treated with a solution of 2.1 g H-Phe-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe in 25 ml DMF. The reaction mixture was worked up as given for 3.1 to yield 3.4 g (99.2%) crude product. Recrystallization from ethanol gave 1.95 g pure 3.5.

Glycyl-*L*-phenylalanyl-*p*-anisidine hydrochloride (3.6). 0.9 g BMV-Gly-Phe-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe on 15 ml ethyl acetate was acidified to pH 1 with a solution of ethanolic hydrochloric acid. The starting material was slowly dissolved, then crystallization began. After 2 days the crystals were

collected by filtration. Yield 0.65 g (87%) crude product. It was recrystallized from ethanol-anhydrous ether to yield 0.55 g pure product.

*Glycyl-L-phenylalanyl-p-anisidine (3.7)*. The free peptidamide was obtained from solution of 0.45 g hydrochloride **3.6** in 20 ml water by treating with aqueous ammonia to pH 7. The precipitated product was collected by filtration. Yield 0.25 g **3.7** (61.7%).

*N-(2-Ethoxycarbonyl-1-methylvinyl)-L-isoleucyl-glycyl-p-anisidine. (3.8)*. A mixed anhydride prepared from 4.25 g (10 mmol) EMV-Ile-O<sup>-</sup>.DCHA.H<sup>+</sup> and 1 ml (10 mmol) ethyl chloroformate in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was treated with a solution of 1.8 g (10 mmol) H-Gly-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe in 20 ml methanol and 40 ml ethyl acetate. The reaction mixture was worked up as given for **3.1** to yield 3.4 g crude product (83.8%). It was recrystallized from 10 ml ethanol. Yield 1.9 g pure product.

*L-Isoleucyl-glycyl-p-anisidine-hydrochloride (3.9)*. Was obtained from 1.9 g EMV-Ile-Gly-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe as described for **3.9**. The crude product (1.55 g) was recrystallized from ethanol to yield 1.2 g (77.4%) pure **3.8**. It crystallizes with 1 mol H<sub>2</sub>O.

5. Peptide bond formation through the carbodiimide method

*L-pyroglutamyl-L-alanyl-p-anisidine (3.10)*. A mixture of 1.21 g (9.5 mmol) pyroglutamic acid, 2.2 g (9.5 mmol) H<sup>+</sup>-Ala-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe. Cl<sup>-</sup> and 1.26 ml Et<sub>3</sub>N in 10 ml DMF was cooled to 0°C and treated with 2 g (10 mmol) DCC in 5 ml DMF. The reaction mixture was stirring 6 hrs at 0°C, then kept at room temperature overnight. The N,N'-dicyclohexylurea was filtered off and the solution was concentrated to dryness under reduced pressure. The residue was dissolved in ethyl acetate, washed with a solution of 0.5 n HCl, water, 5% solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, water and dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The resulted solution was evaporated under reduced pressure and the dipeptidamide was filtered off. Yield 0.55 g (32%) **3.10**.

Table 3

## Dipeptidyl-p-anisidines

Nr.	Dipeptidyl derivatives <sup>1</sup>	M.p. °C	[α] <sub>D</sub> <sup>20-25</sup> (c = 1, DMF)	Formula (Mol. weight)	Analysis Calcd./Found		
					C	H	N
3.1	EMV-Ala-Gly-An	111-113	147.5° <sup>2</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (363.4)	59.50 59.72	6.94 7.62	11.56 11.19
3.2	H <sup>+</sup> -Ala-Gly-An.Cl <sup>-</sup>	235-237	28.8° <sup>2</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (287.7)	50.10 49.89	6.31 7.07	14.60 14.50
3.3	EMV-Gly-Leu-An	176-178	25.8° <sup>3</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (405.5)	62.20 62.77	7.71 8.56	10.36 10.50
3.4	H <sup>+</sup> -Gly-Leu-An.TsO <sup>-</sup>	60	31.3° <sup>2</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S (465.6)	56.76 55.91	6.71 7.56	9.03 9.47
3.5	EMV-Gly-Phe-An	210-dec.	-8.6°	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (439.5)	65.58 66.04	6.65 7.49	9.56 9.76
3.6	H <sup>+</sup> -Gly-Phe-An.Cl <sup>-</sup>	191-193	5.1°	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (363.8)	59.43 58.93	6.10 6.45	11.56 11.05
3.7	H-Gly-Phe-An	165-167	29.1°	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (327.3)	66.04 65.92	6.47 7.21	12.83 13.22
3.8	EMV-Ile-Gly-An	123-125	156° <sup>2</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (405.5)	62.20 61.70	7.71 8.73	10.36 10.13
3.9	H <sup>+</sup> -Ile-Gly-An.Cl <sup>-</sup>	190-192	53.5°	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (347.8)	51.79 51.63	7.56 8.25	12.08 11.95
3.10	Pyr-Ala-An	183-185	8.4°	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (305.3)	59.01 58.55	6.27 6.94	11.76 14.40
3.11	Pyr-Leu-An	164-166	-6.6°	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (347.4)	62.22 62.30	7.25 8.66	12.09 12.34
3.12	Pyr-Phe-An	188-190	32.2°	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (381.4)	66.12 66.42	6.07 6.99	11.01 11.40

<sup>1</sup> Abbreviations: An = NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe-p

<sup>2</sup> c=1, in ethanol

<sup>3</sup> c=0.5, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Characteristic infrared absorption frequencies:  $\nu_{\text{N-H}}$  3320  $\text{cm}^{-1}$ ; amide I 1720–1690  $\text{cm}^{-1}$ ; amide II 1655  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1250  $\text{cm}^{-1}$  (asimm.) and 1040  $\text{cm}^{-1}$  (simm.).

*L-Pyroglutamyl-L-leucyl-p-anisidine (3.11)*. A mixture of 1.92 g (15 mmol) pyroglutamic acid, 6.12 g (15 mmol)  $\text{H}_2^+-\text{Leu}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe.Ts}-\text{O}^-$  and 2 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  in 15 ml DMF was cooled to 0°C and treated with 3.15 g (16 mmol) DCC in 8 ml DMF. The reaction mixture was worked up as given for **3.10** to yield 3.6 g (69%).

Characteristic infrared absorption frequencies:  $\nu_{\text{N-H}}$  3300  $\text{cm}^{-1}$ ; amide I 1720  $\text{cm}^{-1}$ ; amide II 1640  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1260  $\text{cm}^{-1}$  (asimm.) and 1040  $\text{cm}^{-1}$  (simm.).

*L-Pyroglutamyl-L-phenylalanyl-p-anisidine (3.12)*. A mixture of 1.92 g (15 mmol)  $\text{H}-\text{Phe}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe.Cl}^-$  and 2 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  in 15 ml DMF was treated with 3.15 g DCC in 8 ml DMF. The reaction mixture was worked up as given for **3.10** to yield 3.4 g (59.4%) dipeptidamide **3.12**.

Characteristic infrared absorption frequencies;  $\nu_{\text{N-H}}$  3340–3310  $\text{cm}^{-1}$ ; amide I 1710  $\text{cm}^{-1}$ ; amide II 1655  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-O-C}}$  1240  $\text{cm}^{-1}$  (asimm.) and 1045  $\text{cm}^{-1}$  (simm.).

## SINTEZE DE PEPTIDE (XVII)

### *Aminoacil- și dipeptidil-p-anisidine*

(R e z u m a t)

Pornind de la săruri de dicitlohexilamoniu [3] ale N-aminoacizilor și aplicind metoda anhidridelor mixte s-au obținut o serie de N-aminoacil-p-anisidine (tabel 2). Amidele au fost caracterizate atit sub formă de derivați N-protejați, cit și sub formă de clorhidrați (**2.3**, **2.6**, **2.11**), respectiv toсилаți (**2.9**). Prin cuplarea acestor săruri cu enaminoacizi, după metoda anhidridelor mixte, s-au obținut dipeptidil-anisidinele **3.1–3.9**. Dipeptidil-anisidinele cu acid piroglutamic N-terminal **3.10–3.12** au fost preparate folosind ca reactiv dicitlohexilcarbodiimida (tabel 3).

# INSTALAȚIE PENTRU ÎNREGISTRAREA AUTOMATĂ A PRESIUNII ÎN SCOPURI CINETICE

— Notă de laborator —

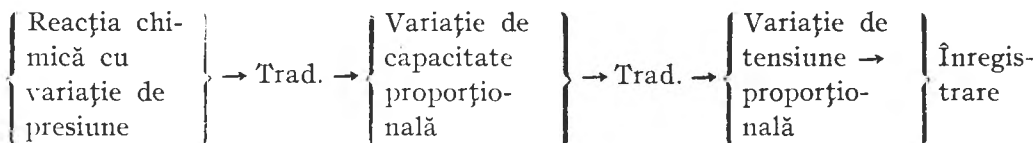
NICOLAE ALMĂSI, EUGEN CĂMPIAN, FRANCISC KACSÓ, IUDITA MUREȘAN

Cinetica reacțiilor, cu participarea unui component gazos, se poate efectua într-o instalație la presiune constantă, în care se înregistrează variația de volum, sau într-o instalație de volum constant, în care se înregistrează variația de presiune.

Instalația prezentată lucrează la volum constant, pînă la o presiune de plus o jumătate de atmosferă față de presiunea externă. Ea permite înregistrarea continuă și automată a variațiilor de presiune în ambele sensuri, permițînd și urmărirea unor reacții complexe în care etapele de formare și de consumare de gaz au loc consecutiv.

1. **Descrierea instalației.** Instalația la volum constant se compune din următoarele părți: 1.1. vas de reacție cu accesorii; 1.2. traductor presiune-capacitate; 1.3. traductor capacitate-tensiune; 1.4. înregistrator de tensiune.

Schema de principiu a funcționării instalației este următoarea:



1.1. *Vasul de reacție* (1) (fig. 1), un balon cu trei gîturi, are ca anexe o pîlnie de picurare (2) și un agitator magnetic (3). Pîlnia de picurare are un robinet cu deschidere largă (4), iar în partea superioară are un aplic cu șlif avînd o prelungire din tub plastic în interiorul pîlniei (5). Aplicul cu șlif este legat de unul din gîturile vasului de reacție prin intermediul unui robinet cu trei căi (6). Aplicul mai are un robinet simplu (7) spre atmosferă. Al doilea gît al vasului de reacție se conectează — printr-un șlif sau alt sistem care permite conectarea și deconectarea fără schimbare de volum — cu traductorul presiune-capacitate. Întregul sistem este termostatat. Șlifurile și robinetele trebuie să fie asigurate cu arcuri pentru a rezista presiunii interioare. Turația agitatorului se controlează cu un spidometru (8).

1.2. *Traductorul presiune-capacitate* este un manometru de mercur, adaptat pentru funcționarea de condensator variabil. O capilară în formă de „U” (9), gradată în mm la ambele brațe, este prevăzută la unul din brațe cu o ramificație (10) și un robinet (11). Celălalt braț al capilarei este acoperit în exterior cu o folie de cupru (12) cu un contact (13), aceasta avînd rolul armăturii fixe a condensatorului. Mercurul din capilară — a cărei poziție depinde de presiune — formează armătura mobilă și este prevăzută cu un contact din platină (14). Diametrul capilarei este de 1 mm, diametrul exterior al tubului este

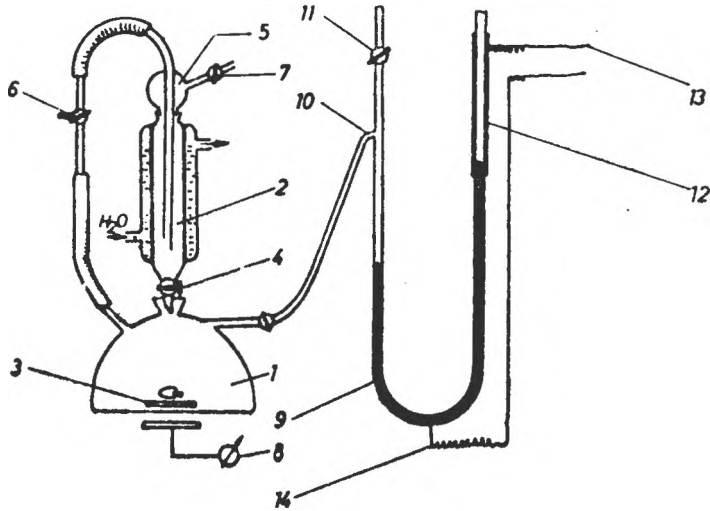


Fig. 1.

8 mm, înălțimea armăturii de cupru este de 200 mm. În aceste condiții capacitatea condensatorului variază între 80–130 pF.

1.3. *Traductorul capacitate-tensiune* (fig. 2.) se compune dintr-un oscilator RC și un divizor de tensiune ( $R_5 - R_9$ ) legat de condensatorul variabil ( $C_v$ ), adică de traductorul presiune-capacitate. Modificarea capacității condensatorului aduce cu sine variația frecvenței oscilatorului. Prin acesta se modifică curentul de bază al tranzistorului  $T_3$  și se obține o tensiune variabilă la bornele AB ale divizorului în funcție de capacitatea condensatorului. Variația de tensiune de la bornele AB este urmărită cu un înregistrator automat. Potențiometrul P servește la stabilizarea punctului zero (relativ) al milivoltmetrului înregis-

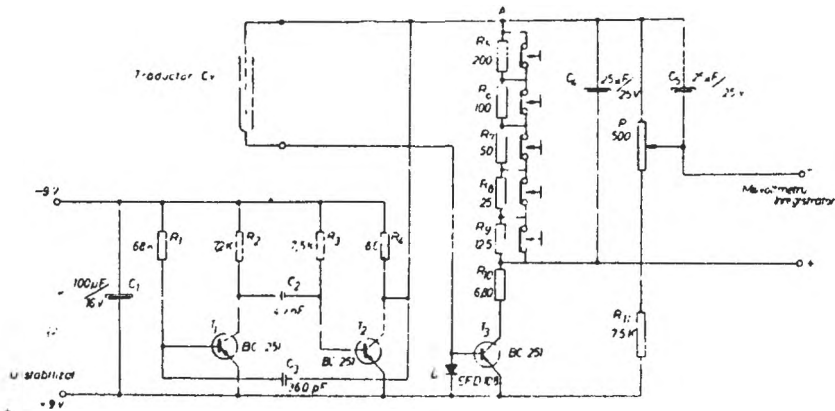


Fig. 2.

trator. Oscilatorul se alimentează cu o sursă de tensiune continuă stabilizată la 9 volți.

1.4. *Înregistratorul* folosit este cel de producție indigenă tip E.536 G.

2. **Tehnica experimentală.** 2.1. *Operații preliminare.* Pentru efectuarea măsurătorilor cinetice este nevoie de următoarele operații preliminare :

2.1.1. Determinarea volumului instalației.

2.1.2. Calibrarea înregistratorului :  
tensiune = f (presiune)

2.1.3. Determinarea solubilității gazului în mediul de reacție.

2.1.1. *Volumul vasului de reacție* cu accesorii se determină conectând prin robinetul (7) (fig. 1) o biuretă de gaz termostatăă — avînd ca lichid de închidere mercur.

Se notează :  $p_A$  — presiunea atmosferică ;  $\Delta p$  — creșterea de presiune ;  $V_g$  — volumul gazului din biuretă la  $p_A$  ;  $V_c$  — volumul capilarei de legătură ;  $V^g = V_{\text{vas}} + V_c$ .

Conform legii Boyle—Mariotte avem :

$$p_A(V_g + V') = (p_A + \Delta p)V'$$

de unde

$$V' = \frac{p_A V_g}{\Delta p}$$

și

$$V_{\text{vas}} = V' - V_{\text{tub de legătură}}$$

unde  $V_{\text{tub de legătură}}$  se evaluează din grosimea și lungimea tubului de legătură dintre robinetul biuretei și robinetul (7) al instalației.

Se fac mai multe determinări, pornind de la diferite valori  $V_g$  (la presiune atmosferică). De fiecare dată, prin ridicarea brațului biuretei, gazul se comprimă pentru a obține  $V_g = 0$ . Valorile corespunzătoare  $\Delta p$  se citesc pe gradațiile traductorului presiune-capacitate. Se face media aritmetică a determinărilor.

2.1.2. Pentru *calibrarea înregistratorului* se notează valorile indicate de acul milivoltmetrului (MV) în funcție de presiune ( $\Delta p$ ), măsurată pe manometru (mm col. Hg). În acest scop, cu ajutorul potențimetrului P (fig. 2) se potrivește acul înregistratorului la zero. Apoi se cuplează una din rezistențele  $R_5 - R_9$  (fig. 2) astfel încît devierea maximă (5 mV) a înregistratorului să corespundă aproximativ presiunii maxime care se va atinge în cursul determinării. După aceasta, cu ajutorul unei pere de cauciuc (legată la robinetul 7, fig. 1) se stabilesc presiuni  $\Delta p$ , pe întreg intervalul de măsurare și se citesc valorile mV corespunzătoare. Se întocmește un tabel :

$\Delta p$
mV

iar din tabel se construiește graficul : tensiune =  $f(\Delta p)$ .

Dacă instalația este corect executată, funcția de mai sus este lineară.

2.1.3. *Solubilitatea gazului* care se formează în reacție (sau care se consumă) în solventul folosit se ia din literatură sau se determină separat prin metodele cunoscute.

2.2. *Mersul determinării.* Soluția de concentrație cunoscută se introduce în vasul de reacție, respectiv în pîlnie. Volumul total al celor două soluții trebuie să fie constant la toate determinările ( $V_{\text{sol}}$ ). După pornirea agitatorului, prin robinetul (11) se introduce timp de 10–15 minute un curent din gazul care se formează în cursul reacției. Robinetul (4) este închis, (6) este închis spre exterior, (7) deschis. Concomitent are loc și termostatarea soluțiilor la temperatura dorită a reacției.

Se închid robinetele (11) și (7). Se controlează poziția de pornire a acului înregistratorului și se pornește — potrivit viteza adecvată — hîrtia înregistratoare. Se potrivește viteza agitatorului la o turație în care viteza difuziei este mai mare decît viteza reacției. Se dechide brusc robinetul (4). Se obține curba experimentală înregistrată:  $p = f(\text{timp})$ .

2.3. *Obținerea curbelor de conversie.*

Se notează:  $V_{\text{sol}}$  — volumul ocupat de faza lichidă;  $V_{\text{liber}} = V_{\text{vas}} - V_{\text{sol}}$ ;  $S_{\text{gaz}}$  — solubilitatea gazului în solvent la temperatura reacției și la presiunea  $p_t$ , exprimată în  $\text{cm}^3/\text{cm}^3(\alpha)$ ;  $p_t$  — presiunea la momentul  $t$  al reacției;  $\Delta p = p_t - p_A$ .

Volumul gazului, format pînă la momentul  $t$ , exprimat în  $\text{cm}^3$ , adus la condiții normale, se calculează pe baza ecuației:

$$V_0 = \left[ \frac{V_{\text{liber}}}{760(1 + 0,0037t)} + \frac{S_{\text{gaz}} + V_{\text{sol}}}{760} \right] \cdot \Delta p$$

exprimat în mol/litru avem:

$$X = \frac{1}{N} \cdot \frac{1000}{V_{\text{sol}} \cdot 22415} \cdot V_0$$

Pînă la o suprapresiune de 0,2–0,25 atm.  $S_{\text{gaz}}$  poate fi considerat — în prima aproximație — constant și atunci curbele înregistrate pot fi folosite — cu ajutorul graficului: tensiune =  $f(p)$  — drept curbe de conversie. Peste aceste presiuni, curba experimentală trebuie recalculată punct cu punct, conform valorilor corespunzătoare ale  $S_{\text{gaz}}$ .

Scala timpului se stabilește prin viteza de derulare a hîrtiei înregistratoare.

(Intrat în redacție la 14 aprilie 1981)

## AUTOMATISCHES DRUCKAUFZEICHNUNGSGERÄT FÜR KINETISCHE ZWECKE

### (Z u s a m m e n f a s s u n g)

Es wird eine Einrichtung beschrieben die die automatische und kontinuierliche Aufzeichnung der Druckveränderungen, in beiden Richtungen, und die Verfolgung der Kinetik einiger komplexen Reaktionen bei welchen die Bildungs- und Verbrauchsetappen, des Gases, aufeinander folgen, erlaubt.

Das Funktionsprinzip der Einrichtung ist folgendes:

$\left. \begin{array}{l} \text{f Chemische Reaktionen} \\ \text{mit Druckveränderung.} \end{array} \right\}$	Geber	$\left. \begin{array}{l} \text{f Verhältnismässige} \\ \text{Kapazitätsänderung} \end{array} \right\}$	Geber
		$\left. \begin{array}{l} \text{f Verhältnismässige} \\ \text{Spannungsveränderung.} \end{array} \right\}$	Aufzeichnung

## ANIVERSĂRI

### PROFESORUL, CONSTANTIN GH. MACAROVICI LA 80 ANI



La 7 martie 1982 profesorul Constantin Gh. Macarovici, membru corespondent al Academiei R.S.R., împlinește venerabila vîrstă de 80 ani. Timp de 55 ani a slujit Universitatea clujeană și știința românească, continuînd să fie prezent și astăzi în viața științifică, cu lucrări, cărți și conferințe.

S-a născut în Negrești (Vaslui), a urmat școala primară și liceul la Vaslui și Huși, și-a continuat studiile la Facultatea de științe a Universității din Iași, iar doctoratul în chimie l-a obținut la Universitatea din Cluj, în 1931, sub conducerea lui Gh. Spacu.

Numit în anul 1927 ca asistent la Universitatea din Cluj, a parcurs întreaga ierarhie universitară pînă la postul de profesor. A rămas fidel acestei instituții, slujind-o cu devotament pînă în anul 1972, cînd s-a pensionat, continuîndu-și activitatea ca profesor consultant. Activitatea de dascăl și-a început-o de timpuriu, ca învățător și profesor suplinitor, încă din ultimele clase de liceu. Ca profesor universitar a dat curs vocației și pasiunii sale, inițiind multe generații de studenți în taincele chimiei anorganice și analitice. A scris pentru ei mai multe cărți, mult apreciate, printre care „Chimie generală”, „Chimie analitică cantitativă. Gravimetria”, „Chimie anorganică-Metale”, ur-

mate de cărți adresate specialiștilor: „Chimia oxizilor dubli și utilizările lor”, „Analiza chimică cantitativă anorganică”, precum și lucrări de istoria chimiei, între care se remarcă biografia lui Nicolae Teclu.

Preocupările profesorului Constantin Macarovici în domeniul cercetării științifice, concretizate în peste 200 lucrări publicate, singur sau cu colaboratorii săi, cuprind o arie vastă a chimiei anorganice și analitice, și aduc contribuții notabile la chimia combinațiilor complexe (în particular cu benzidină, toluidină, sulfonamide, hidroxiacizi organici, baze Schiff și alte tipuri de liganzi), chimia oxizilor dubli (elaborarea unor metode originale de sinteză) și chimia analitică (noi metode de analiză pentru numeroase elemente). Aceste preocupări s-au împletit cu cercetări de chimie aplicată (obținerea oxidului de magneziu din dolomite, obținerea dioxidului de titan din minereuri indigene) și cu contribuții la istoriografia chimiei românești și a nomenclaturii chimiei anorganice în limba română.

La împlinirea vârstei de 80 ani, pe care profesorul Constantin Macarovici o întâmpină activ, continuând să scrie, să îndrume pe alții mai tineri, să-și aducă contribuția la patrimoniul științei românești, Facultatea de tehnologică chimică a Universității clujene își exprimă dragostea, respectul și prețuirea față de distinsul său profesor și îi urează mulți ani de viață, sănătate deplină și bogată activitate.

RECENZII

David J. Pickett, **Electrochemical Reactor Design** (Proiectarea reactoarelor electrochimice), Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, Oxford, New York, 1977, 434 p.

Lucrarea reprezintă cea dintâi încercare (izbită) de-a oferi informații fundamentale și de detaliu într-un domeniu de activitate practică avînd o deosebită importanță în ultimii 10-15 ani. Datorită conjuncturii economice și a crizei de combustibili, o serie de tehnologii convenționale (în special cele energointensive) sînt părăsite și regîndirea lor conduce din ce în ce mai des la o alternativă electrochimică. De aceea, în ultima vreme, electrosinteza a depășit net preocupările tehnologice limitate, de pe platformele clorosodice, dezvoltîndu-se mai ales ramura organică (electrosinteza organică), grație și cunoștințelor fundamentale dobîndite în ultimele decenii asupra transferului de sarcină și a electrocatalizei și datorită apariției unor materiale noi.

Cartea lui Pickett încearcă să demonstreze inginerului chimist că proiectarea reactorului electrochimic (celula de electroliză) nu este atît de misterioasă și dificilă de abordat. Tratarea teoretică este limitată la strictul necesar, urmărindu-se mai degrabă explicații de detaliu asupra subiectelor tratate. Materialul din carte este divizat în două părți, dintre care cea dintâi, cuprinzînd cunoștințe de bază, este tratată în primele 4 capitole, iar cea de-a doua, dedicată aplicațiilor, în următoarele 3 capitole.

Primele două capitole se ocupă cu aspectele termodinamice și cinetice ale reacțiilor de electro, capitolul 3 este consacrat transportului ionic, iar capitolul 4 transportului de masă.

Capitolele 5 și 6 prezintă metodele de proiectare, avînd la bază criteriul de clasificare a reactoarelor electrochimice după modul lor de funcționare.

Capitolul 7 este mai hibrid, incluzînd, pe lîngă elemente de proiectare, variante de conexiuni electrice, optimizare, culegerea de date necesare proiectării ș.a.

Textul este clar, ușor de urmărit, bine ilustrat și cu foarte puține erori de tipar.

I. ONICIU

Körös Endre, **Molekulakomplexek** (Complecși moleculari), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979, 332 p.

Chimia complecșilor moleculari, capătă o importanță din ce în ce mai mare atît din punct de vedere teoretic, cît și practic.

Monografia lui Körös E., bogat ilustrată cu numeroase figuri și tabele, cu o bibliografie amplă tratează în 13 capitole problemele cele mai importante ale chimiei acestor compuși.

În cap. 2 este vorba de legăturile chimice care apar în complecșii moleculari pe baza teoriei lui Mulliken.

Cap. 3 dă o scurtă privire asupra structurii cristaline a mai multor tipuri de complecși pe baza măsurătorilor roentgenografice.

Cap. 4-7 sînt consacrate studiilor fizico-chimice referitoare la structura moleculară a combinațiilor mai sus amintite. Astfel de exemplu, cercetările spectroscopice de rezonanță magnetică nucleară, Mössbauer, spectrele infraroșii și electronice. Ultimele au importanță la identificarea și caracterizarea benzilor de transfer de sarcină.

Complecșii moleculari prezintă în general o stabilitate mai redusă și din acest motiv determinarea constantelor de stabilitate relevă o serie ue greutăți experimentale. Dintre aceste metode se ocupă mai pe larg cu metodele spectrofotometrice, polarografice, cinetice, calorimetrice, cromatografice, și altele (cap. 8, 9).

Proprietățile complecșilor moleculari nu sînt mărini aditive ale partenerilor. Acest fenomen joacă un rol important la diferite procedee de separare în chimia organică și analitică.

Cap. 11 oglindește rolul complecșilor moleculari la separările și determinările cantitative pe cale cromatografică.

În cap. 12 se subliniază importanța biochimică a complecșilor formați cu chinone, indoli, flavine, proteine cu hidrocarburi carcinogene, cu derivați de piridiniu etc.

Majoritatea complecșilor moleculari se încadrează în domeniul chimiei organice. Dintre derivații anorganici se ocupă mai pe larg cu formarea și structura clatrașilor metalelor tranziționale cu N-baze organice cu o importanță deosebită la separarea unor hidrocarburi izomere (cap. 13).

Monografia se adresează studenților și cercetătorilor, anorganicieni, organicieni și specialiștilor din diferite ramuri ale biochimiei.

F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI



## CRONICĂ

### Participări la manifestări științifice internaționale

● Prof. dr. Gheorghe Marcu, în fruntea unei delegații române a făcut un schimb de experiență în domeniul chimiei compușilor de coordinație la Institutul de Chimie Anorganică din Moscova (12–16 ianuarie 1981).

● În perioada 26–31 iulie 1981, asist. dr. Maria Tomoaia-Cotișel a participat la al 6-lea Simpozion Internațional de chimia carotinoidelor, organizat la Universitatea din Liverpool (Anglia), și a prezentat lucrările:

*Monolayer properties of xanthophylls at the air/water interface* (autori: E. Chifu, I. Zsakó și M. Tomoaia-Cotișel)

*Mixed films of egg lecithin with xanthophylls at the air/water interface* (autori: M. Tomoaia-Cotișel și E. Chifu).

● În perioada 17–22 august 1981, prof. dr. Ionel Haiduc, ca membru în Comitetul științific internațional, a participat la cel de al III-lea Simpozion Internațional de chimia ciclurilor anorganice la Graz (Austria) și a prezentat lucrările:

*The coverage of inorganic heterocycles in Chemical Abstracts* (autor I. Haiduc),

*Some interconversion reactions of inorganic heterocycles* (autori: I. Haiduc și M. Curtui).

● În perioada 23–29 august 1981, prof. Ionel Haiduc, membru în Comitetul internațional de organizare, a participat la cel de al VI-lea Simpozion Internațional de chimie silicoorganică, Budapesta (R. P. Ungară), și a prezentat lucrările:

*Reactions of phenylamino-organosilanes with phosphorus and arsenic chloro derivatives* (autori: I. Haiduc, M. Curtui și L. Silaghi-Dumitrescu).

*Organosilicon derivatives of phosphorus and arsenic dithioacids* (autori: I. Haiduc, L. Silaghi-Dumitrescu, R. Grecu, R. Constantinescu)

● În perioada 1 august–30 septembrie 1981, asist. dr. Maria Tomoaia-Cotișel a efectuat un schimb de experiență la Universitatea din Londra, Colegiul Chelsea pe tematica filmelor interfaciale — modele de membrană biologică.

● Prof. dr. Gheorghe Marcu, participant la cel de al XII-lea Congres Mendeleev de chimie generală și aplicativă, organizat la Baku (U.R.S.S.), între 21–26 sept. 1981, a

prezentat lucrarea *New Heteropolytungstates with Transition Metals Ti(IV) and Ni(II) as Heteroatoms* (autori: G. h. Marcu, R. Vățulescu, T. Budiu).

### Publicări de tratate, cărți și cursuri

● G. h. Marcu, M. Brezeanu, C. Bejan, A. Bîtcă, R. Cătuneanu, *Chimie anorganică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1981, 726 pag.

● S. Gocan, *Chimie analitică*, partea a II-a. Metode de separare, Lito. Univ. „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, 1981.

● C. Lîteanu, S. Gocan, A. Bold, *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.

● M. Văgăonescu, *Lucrări practice de chimie organică*, fasc. 3., Lito. Univ. „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, 1981, 100 pag.

● Ábrahám S., Felszeghy Ö., Makka F., Makkay K., Vodnár J., Zsakó J., *Kémiai Kélexikon*, Kriterion Könyvkiadó, 2 vol., 1981, 1038 pag.

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

E. Chifu, Z. Finta, M. Sălăjan, E. Gavrilă, Surface mobility of surfactant solutions, IX. Surface and capillary flow between drops linked by surface canals, *Rev. Roumaine Chim.*, **26** 1345 (1981).

I. Stan, E. Chifu, Z. Finta, Efectul Maragoni și difuziunea convectivă pe o interfață sferică, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 916 (1981).

M. Curtui, I. Haiduc, Solvent extraction of dioxouranium(VI) with dialkylphosphorodithionic acids. VI. Synergetic effect of triphenylphosphine oxide, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1076 (1981).

M. Curtui, I. Haiduc, Solvent extraction of thorium(IV) with diethyldithiophosphoric acid, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **50**, 55 (1981).

I. Haiduc, A survey of the nomenclature of inorganic ring systems. Proposals for a unified nomenclature, *Revs. Inorg. Chem.*, **2**, 219 (1980/81).

I. Haiduc, Inorganic heterocycles as ligands, *Chem. Brit.*, **17**, 330 (1981).

V. Coldea, M. Coldea, I. Haiduc, Proton magnetic resonance spectra of some di- and triorganotin mono- and dithiocarboxylates, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 71 (1981).

S. Barbu, V. Zăharia, L. Ghizdavu, Physico-chemical studies of some heteropoly salts of vitamine B<sub>6</sub>, *Pharmazie*, **36**, 544 (1981).

S. Gocan, C. Măruțoiu, Studiul influenței condițiilor de mediu asupra separării unor pesticide organoclorurate prin cromatografia ascendentă pe strat subțire cu silicagel de înaltă eficiență, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 166 (1981).

C. Sârbu, T. Hodișan, S. Gocan, C. Lileanu, Analiza prin CSS a acetazolamnei, *Farmacia (București)*, **29**, 105 (1981).

C. Sârbu, T. Hodișan, C. Lileanu, Cromatografia pe strat subțire cu fluorescență pe bază de amestec de luminofoři, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 589 (1981).

E. Gyárfás, B. Tökés, L. Kékedy, Indirect polarographic study of acid-base equilibria of some benzoic acid derivatives. III. Structural interactions in acid-base equilibria, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **108**, 191 (1981).

C. Lileanu, Gh. Rădulescu, V. Gorea, M. Moise, V. Lileanu, Determinarea titrimetrică pe bază de standard intern, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 188 (1981).

L. Literat, Contribuții experimentale și de calcul privind aplicarea procedeeilor de sorpție la studiul caracteristicilor texturale și ue suprafață a solidelor, *Anal. Acad. R.S.R., Memorule Științ.*, vol. 2, 138, 1981, București.

Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, D. Avramescu, Neue Kobalt(III)-Komplexverbindungen mit Methylisopropylglyoxim, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 515 (1981).

R. Vățulescu, T. Budiu, Gh. Marcu, Dozarea procainei din crema Gerovital H<sub>3</sub> ca sare a heteropolioxitramaiților cu Ti(IV) și Ni(II), *Rev. Chimie (București)*, **32**, 609 (1981).

R. Vățulescu, T. Budiu, Gh. Marcu, Heteropolytungstates with Ti(IV) and Ni(II). I. The formation of two new heteropolyanions with Ti(IV) and Ni(II) in Solution, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 851 (1981).

R. Vățulescu, T. Budiu, Gh. Marcu, Heteropolytungstates with Ti(IV) and Ni(II). II. The synthesis and basicity of heteropolyanions [H<sub>2</sub>ONiTiW<sub>11</sub>O<sub>29</sub>]<sup>6-</sup> and [H<sub>2</sub>ONiTiW<sub>5</sub>O<sub>20</sub>]<sup>7-</sup>, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 911 (1981).

Gh. Marcu, R. Vățulescu, T. Budiu, New heteropolytungstates with transition metals Ti(IV) and Ni(II) as heteroatoms, XII. Mendeleevskii siezu po obšeci i prikladnoi himii. Tezis dokladov predstavleniie inostrannii učenimii, Izd. „Nauka”, Moskva, 1981, Referatı dokladov i soobščeniı, Nr. 7. p. 79.

L. Oniciu, Surse electrochimice de energie, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 197 (1981).

L. Oniciu, L. D. Boboș, Cs. Bolla, G. Țarălungă, F. Popescu, Obținerea electrolitului ce-

ramic din acumuloatoarele sodiu-sulf, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 567 (1981).

L. Oniciu, L. D. Boboș, Cs. Bolla, G. Țarălungă, Sisteme neconvenționale pentru stocarea energiei electrice. Acumulatorul Na-S, *Educație, Economie, Energie, U.T.C., Cluj-Napoca*, **1**, 79 (1981).

L. Oniciu, Bazele conversiei electrochimice a energiei, *Energetica*, 81 C.J.S., Cluj-Napoca, 1981, p. 31.

I. Grozeanu, L. Oniciu, V. A. Toșan, Ș. Agachi, Aspecte constructive ale realizării pilei de combustie N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Energetica*, 81, C.J.S., Cluj-Napoca, 1981, p. 32.

L. Oniciu, E. Kus, F. Ciomoș, D. Constantin, Stocarea energiei electrice în sisteme convenționale. Acumulatorul Ni-Zn, *Energetica*, 81, C.J.S., Cluj-Napoca, 1981, p. 33.

I. Siminiceanu, Al. Pop, L. Cormoș, Berechnung des Gleichgewichts bei der Methanolsynthese mit Hilfe eines neuen mathematischen Modells, *Chemische Technik*, **33**, 77 (1981).

M. Tomoara-Cotișel, J. Zsákó, E. Chifu, Dipalmitoyl lecithin and egg lecithin monolayers at an air/water interface, *Ann. Chim. (Rome)*, **71**, 189 (1981).

M. Tomoara-Cotișel, E. Chifu, Filme și pigmenți carotmoidici la interfețe fluide, *Rev. Chimie (București)*, **32**, 1063 (1981).

A. Ivanot, L. Mureșan, L. Quai, M. Bologa, N. Palibroda, A. Mocanu, E. Vargha, O. Birzu, Preparation of <sup>14</sup>N-labeled L-aspartic acid using whole bacteria as enzyme source, *Analyt. Biochemistry*, **110**, 267 (1981).

E. Grünwald, A. Willing, Cs. Várhelyi, Observații privind galvanizarea materialelor plastice de tip ABS inaigne, *Industria ușoară, (București)*, **28**, 255 (1981).

E. Grünwald, A. Willing, Cs. Várhelyi, Einige Beobachtungen über das Galvanisieren von ABS-Kunststoffen, *Galvanotechnik*, **72**, 1048 (1981).

I. Gănescu, Cs. Várhelyi, M. Preda, G. Brințan, Thiocyanato-chrom(III)-Komplexe in der chemischen Analyse, 38. Mitt., Oxidimetrische und spektrophotometrische Bestimmung von Chloroquimaldol mit Thiocyanato-chrom(III)-Komplexen, *Pharmazie*, **36**, 542 (1981).

J. Zsákó, J. Horák, Cs. Várhelyi, A. Benkő, On the dioximine complexes of transition metals, LXIV., Thermal deamination of some complexes of the type Co(Diox.H)(Amine)X, *Monatsh. Chem.*, **112**, 945 (1981).

J. Zsákó, J. Horák, Cs. Várhelyi, Thermal decomposition of some complexes of the type Co(Dyox.H)<sub>2</sub>(Amine)<sub>2</sub>X, *J. Thermal Anal.*, **20**, 435 (1981).

J. Zsákó, Cs. Várhelyi, B. Csegedi, J. Zsákó jr., Kinetic analysis of thermogravimetric data,

XVIII. Thermal decomposition of some Co-(amine) (NCS) type complexes, *Thermochim. Acta*, 45, 11 (1981).

#### Brevete

L. Kékedy, F. Kormos, Electrode pH sensibil pe bază de Sb depus pe sticlă conductibilă de  $\text{SnO}_2$ , *Brevet R.S.R.*, Nr. 78 115 din 1981.

S. Mager, I. Cristea, I. Hoșrtean, I. Panea, F. Paiu, V. Fărcășan, Procedeu de obținere a 5-butil-6-metil-2-metoxi-4-pirimidinolului, *Brevet R.S.R.*, Nr. 76 712 (Art. No. 80/31, 01, 1981).

S. Mager, I. Cristea, I. Hoșrtean, V. Fărcășan, F. Paiu, I. Panea, V. Popa, Procedeu de obținere a 2-metoxi și 2-metil-5-butil-6-metil-4-pirimidinolului, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 114 (Art. Nr. 308/31, 03, 1981).

A. Toma, R. Ardelean, L. Fey, S. Mager, A. Mătieș, Soluție contra aftelor bucale, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 124 (Art. Nr. 404/29, 04, 1981).

Gh. Marcu, Gh. Morar, Gh. Sigartău, V. Cor-diș, M. Jitan, Procedeu de obținere a pulberii de argint, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 823 din 27 iulie 1981.

Gh. Marcu, T. Budiu, R. Vățulescu, N. Bojan, I. Pal, Procedeu de recuperare a vanadiului din catalizatori uzați, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 275 din 20 martie 1981.

Gh. Marcu, Gh. Pop, I. Pop, C. Nașcu, R. Băciu, M. Pop, M. Lungu, A. Iepure, Procedeu de degresare a fibrelor sintetice, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 797 din 23 iulie 1981.

Gh. Marcu, Gh. Pop, C. Nașcu, I. Pop, M. Iudușan, S. Pelea, V. Iepure, I. Puia, M. E. Soaită, Preparat și procedeu de obținere a geamurilor transparente, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 822 din 23 iulie 1981.

Gh. Marcu, M. Jitan, Gh. Morar, Gr. Sigartău, Procedeu de obținere a fulgilor de argint, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 805 din 25 iulie 1981.

I. Panea, V. Fărcășan, F. Paiu, V. Chiorean, Coloranți polimetinici și procedeu pentru pre-

pararea acestora, *Brevet R.S.R.*, Nr. 77 770 din 17 iunie 1981.

I. Panea, S. Mager, V. Fărcășan, F. Paiu, I. Hoșrtean, I. Cristea, Procedeu de obținere a 5-metil-2-etilamino-6-metil-4-pirimidinolului *Brevet R.S.R.*, Nr. 79 028 din 17 dec. 1981.

M. Văgăonescu, D. Tomuș, M. Brodski, Z. Gáll, Procedeu de preparare a sării de sodiu a hemisuccinatului de cloramfenicol, *Brevet R.S.R.*, Nr. 76 978 din 1979.

#### Susțineri de teze de doctorat

Marta Liana-Teodora, *Studiul formării și proprietățile unor oxizi miciți cu structură perowskitică*, conducător științific prof. dr. doc. șt. Constantin Gheorghe Macarovici (18 aprilie 1981).

Haller Radu, *Procedee pentru epurarea unor reziduuri industriale*, conducător științific prof. dr. doc. șt. Augustin Pop (22 aprilie 1981).

Coldea Victoria-Margareta, *Derivați metalorganici ai tio- și amino-acizilor*, conducător științific prof. dr. Ionel Haiduc (4 iunie 1981).

Borda Mircea, *Nou traductor electrochimic pentru determinarea concentrației totale de ioni liberi din soluții*, conducător științific prof. dr. doc. șt. Liviu Oniciu (5 sept. 1981).

Tserenjamtsun Byambaa, *Contribuții în clasa compușilor cu nucleu acridinic*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (8 iulie 1981).

Mureșan Viorica, *Studiul unor derivați tiofosforanici și fosforați cu radical ciclic, Corelația structura chimică — efect insecticid la unii analogi ai disulfotonului*, conducător științific prof. dr. Valer Fărcășan (8 iulie 1981).

Kacsó Francisc-Alexandru, *Mecanisme de reacții în chimia carbonililor metalici*, conducător științific prof. dr. doc. șt. Maria Ionescu (27 sept. 1981).

Muste Adelina, *Contribuții la chimia arilamidelor substituie ale acidului oxalic*, conducător științific prof. dr. doc. șt. Ioan Simiti (19 noiembrie 1981).



În cel de al XXVII-lea an (1982) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în specialitățile:

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

На XXVII году издания (1982) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит по следующим специальностям:

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

Dans sa XXVII-e année (1982) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* paraît dans les spécialités:

mathématiques  
physique  
chimie  
géologie-géographie  
biologie  
philosophie  
sciences économiques  
sciences juridiques  
histoire  
philologie



43 870

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin ILEXIM, Departamentul export-import presă, P. O. Box 136-137, telex 11226, București, str. 13 Decembrie nr. 3.

**Lei 35**