

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1983

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

REDACTORI ȘEFI ADJUNCTI: Prof. I. HAIUC, prof. I. KOVACS, 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 01

SUMAR - CONTENTS - SOMMAIRE

L. ONICIU, V. STOICA, Studiul reacției dintre ionul Ni(II) și dimetilgloxima în mediu alcalin oxidant (III). Efectul oxigenului atmosferic ● On the reaction between Ni(II) ion and dimethylglyoxime, in oxidant medium (III). The effect of atmospheric oxygen	3
N. DULĂMIȚĂ, G. CSOMONTANYI, AI. PANOVICI, M. FODOREAN, M. STANCA, A. POP, Deshidratarea metilfenilcarbinolului pe catalizatori de alumina promovată cu oxizi ai lantanidelor ● Methylphenilcarbinole dehydration on promoted alumina with lanthanide oxydes	7
S. MAGER, N. PALIBRODA, I. GROSU, M. HORN, Mass-spectra of some 1,3-dioxanic acids and methyl esters ● Spectre de masă ale unor acizi și esteri 1,3-dioxanici	14
S. GOCAN, V. PETRUȚA, P. PETRESCU, Analiza cromatografică a unor reziduuri de la distilarea acizilor grași ● Chromatographic analysis of some residues from fatty acids distillation	20
S. GOCAN, C. CASTRAVĂȚ, GH. BENGA, A. MOCANU, Utilizarea profilului densitogramei în depistarea unor anomalii ale aminoacizilor plasmatici ● The use of the densitogram profile in detecting anomalous occurrence of plasmatic amino acids	25
GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, M. SOMAY, E. KISS, New heavy metal salts of some mixed sulfito-acids of cobalt (III). ● Noi săruri ale metalelor grele cu câțiva sulfito-acizi micști ai cobaltului (III)	29
N. DULĂMIȚĂ, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (VII). Cinetica oxidohidrogenării etilbenzenului la presiuni parțiale mici ● A study of physico-chemical properties of alumina activated with metallic dioxides (VII). Ethylbenzene oxidehydrogenation at low partial pressures	34
N. DULĂMIȚĂ, I. HOPÂRTEAN, M. FODOREAN, Analiza amestecurilor de gaze necondensabile prin metoda cromatografiei gazoase ● The analysis of uncondensable gas mixtures by gaschromatography	38
M. TOMOAI-A-COTIȘEL, E. CHIFU, I. ALBU, Critical micelle concentration of egg lecithin in the presence of some carotenoids ● Concentrația critică micelară a ovolecitinei în prezența unor carotinoide	42
I. ALBU, E. CHIFU, Interfacial tension variation in the course of liquid-liquid extraction (IV). The extraction of some aliphatic acids. ● Variația tensiunii interfaciale în timpul extracției lichid-lichid (IV). Extracția unor acizi alifatici	46
L. LITERAT, S. GOCAN, Caracteristicile de suprafață și cromatografice ale silicagelului-RÎE ● Surface and Chromatographic Characteristics of the Silicagel-RÎE	52

L. LITERAT, V. CUCIUREAN, I. DRAGOMIR, Cercetări privind reologia unor dispersii în câmp ultrasonic ● Recherches sur la rhéologie des dispersions sous l'action des ultras	56
F. MÁNOK, A. BENKŐ, CS. VÁRHELYI, J. LEPEDUS, On the dioximine complexes of transition metals (LXV). Uranyl complexes with diamino glyoxime and 1,2,3-cyclohexanetrione-dioxime (1,3)-hydrazone-(2) ● Despre dioximații metalelor tranziționale (LXV), Complecși de uranil cu diamino-glioximă și cu 1,2,3-ciclohexantrion-dioximă (1,3)-hidrazonă (2)	60
V. FĂRCĂȘAN, <u>B. TSEREJAMTSIN</u> , V. CHIOREAN, Derivatives of amines and hydrazines wit acridinic nucleus ● Derivați ai aminelor și hidrazinelor cu nucleu acridinic	67
In memoriam	
<u>Profesorul ALEXANDRU SILBERG</u>	72
Recenzii — Books — Livres parus	
J. O'M. Bockris, S. U. M. Kahn, Quantum Electrochemistry (L. ONICIU)	75
Frank G. Riddell, The conformational analysis of heterocycle compounds (S. MAGER)	75
Elena Jercan, Analiza cromatografică (S. GOCAN)	76
Kékedy Ladislau, Chimie analitică calitativă (I. AL. CRIȘAN)	76
Cronică — Chronicle — Chronique	
Participări la manifestări științifice internaționale	78
Organizări de manifestări științifice	78
Publicări de tratate, cărți și cursuri	78
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate	78
Brevete	79
Susțineri de teze de doctorat	79

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

Efectul oxigenului atmosferic

L. ONICIU și VIRGINIA STOICA*

1. **Introducere.** Deși comportarea compușilor de Co(II) de a se închide la culoare în soluții amoniacale și în prezența aerului era cunoscută de multă vreme [1], explicația fenomenului s-a dat de-abia după aproape un secol [2] și constă în apariția unor complecși ce conțin oxigen molecular fixat reversibil ca ligand (cei dinții complecși purtători de oxigen). Compuși similari s-au semnalat și la alte metale tranziționale ale grupei a 8-a a SP, dar literatura conține indicații referitoare și la oxigenarea reversibilă a unor complecși de Mn, Re și Cu [3]; pentru Ni(O), se descrie o astfel de combinație cu fenilfosfina [4].

Referitor la complecșii cobaltului (II), cercetările au stabilit că, invariabil, coordonarea este octaedrică, moleculei de O₂ revenindu-i una din cele 6 legături coordinative. Uneori, completarea coordinației octaedrice se realizează și cu participarea moleculelor de solvent [5].

Dacă saturarea coordinației octaedrice este satisfăcută prin 3 liganzi bidentati sau 2 liganzi tridentati, fixarea oxigenului se realizează prin deschiderea unuia din cicluri, dacă energetic fenomenul este posibil [6]. Mențiuni referitoare la complecșii de nichel în mediu alcalin apar în jurul anilor '70 [7, 8], și se referă la capacitatea de-a fixa reversibil oxigen, într-un raport variind de la 0,5 la 9 moli O₂/nichel; mai recent [9], aceeași proprietate este semnalată și la dimetilgloximatul de Fe(II), în soluție amoniacală.

În prezenta lucrare s-au urmărit spectrofotometric și potențiomtric, condițiile în care complexul de dimetilgloximă-nichel fixează reversibil oxigenul. Aparatura utilizată a fost spectrofotometrul Spekord UV-VIS și Spekol EK 5 și titrimetrul automat MLM—tip AT.2 cuplat cu un înregistrator OH.814/1.

Toți reactivii folosiți au fost de puritate p.a.

2. **Determinări experimentale și discuții.** Adăugînd o sare de nichel unei soluții puternic alcaline de dimetilgloximă în prezența aerului, soluția se colorează în roșu din cauza formării unui complex ușor solubil. Curba de absorbantă luminoasă înregistrată (fig. 1—curba 1) prezintă aceeași formă ca aceea a dimetilgloximatului de nichel obținut în mediu alcalin de K₂S₂O₈ (fig. 1, curba 2) cu un maxim pronunțat la $\lambda = 450-490$ nm, arătînd că în ambele cazuri se obțin aceiași complecși.

Identitatea complecșilor formați în mediu NaOH, sub acțiunea unor oxidanți, inclusiv a oxigenului atmosferic, a fost demonstrată în cercetări anterioare [10]. Această identitate ne-a permis să evaluăm concentrația complexului astfel obținut, utilizînd dreapta de regresie stabilită în mediu alcalin de persulfat

$$y = 0,27 \cdot 10 x - 0,03 \quad (1)$$

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

unde y este extincția măsurată la $\lambda = 470$ nm și x este $[\text{Ni}]$ în probă, practic [complex].

Complecșii s-au studiat în soluții de NaOH având concentrații variabile, după un timp de contact de 24 ore cu aerul, păstrând constant în toate probele raportul ligand : nichel = 10 : 1.

După măsurarea extincțiilor acestor soluții, la $\lambda = 470$ nm, probele au servit la determinarea capacității oxidante, așa cum se arată mai departe.

Rezultatele măsurătorilor de extincție, la 3 serii de soluții izomolare (fig. 2, curbele 1—3) arată că valorile maxime se înregistrează în soluții de NaOH având concentrația între 0,1 și 0,16 M.

Concentrația complecșilor formați în aceste condiții s-a determinat cu ajutorul relației (1), extrapolând valabilitatea acesteia din mediu alcalin de persulfat, la mediul alcalin oxigenat cu aer. Valoarea extincției astfel calculate a fost cu vreo 25% mai mare decât cea măsurată în soluția probei, după 216 ore de păstrare în aer, timp ce corespunde extincției maxime pe curba din fig. 3. Aceasta denotă nu numai că reacția de formare a dimetilglioximaților de nichel este mult mai lentă în aer decât în mediu alcalin oxidant, dar și că dependența dintre concentrație și extincție are în acest caz o altă expresie, determinată experimental de relația :

$$y = 0,23 \cdot 10^6 x - 0,1, \quad (2)$$

cu semnificațiile lui x și y identice celor din relația (1).

Reversibilitatea legării oxigenului, respectiv posibilitatea de regenerare a O_2 din soluțiile alcaline ale dimetilglioximaților de nichel, s-a urmărit pe probele cu extincția deja măsurată, metoda de lucru având la bază oxidarea I^- în mediu acid. Rezultatele determinărilor (fig. 4, curbele 1—3) arată capacitatea de oxidare maximă, dependentă de concentrațiile ionilor Ni^{+2} și a NaOH în mediul de reacție. Valorile extreme, de 2,7 și 7,5 moli O/Ni_2 determinate experimental, corespund cu cele menționate în literatura de specialitate [7, 8].

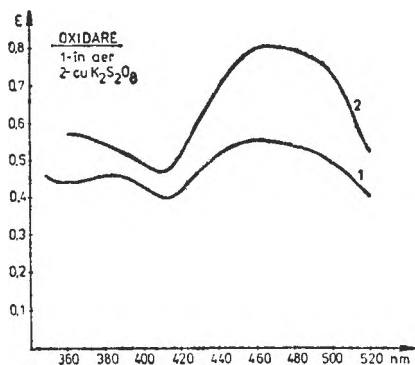


Fig. 1. Curba absorbantelor luminoase a complecșilor în NaOH 0,1 M; 1: oxidare în aer; 2: oxidare cu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

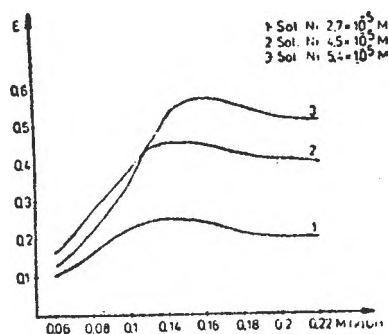


Fig. 2. Concentrația complexului în funcție de concentrația NaOH.

- 1 : $[\text{Ni}^{+2}] = 2,7 \times 10^{-6} \text{M}$
 2 : .. = $4,5 \times 10^{-6} \text{M}$
 3 : .. = $5,4 \times 10^{-6} \text{M}$

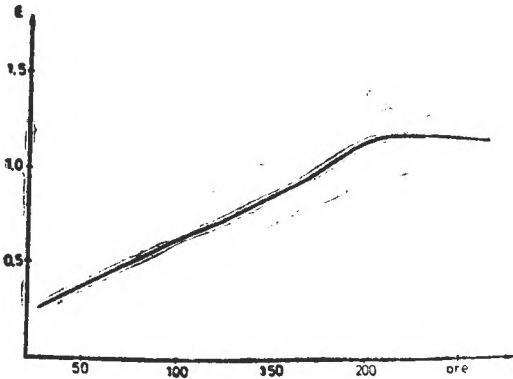


Fig. 3. Variația extincției cu timpul în sol. NaOH 0,15M și $[Ni] = 1,2 \times 10^{-4}M$

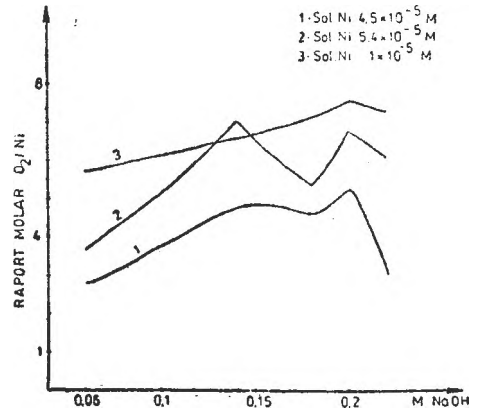


Fig. 4. Dependența capacității de oxidare maximă, de concentrația ionilor Ni^{2+} și a NaOH.

Legarea oxigenului nu mai are loc reversibil atunci când el se barbotează în suspensia complexului $[Ni(HD)_2]$, în soluție NaOH 0,1 M. În aceste condiții s-a obținut un precipitat negru de $Ni_2O_3 \cdot H_2O$, constituind dovada oxidării ireversibile a ionului central.

3. Concluzii. Sub acțiunea oxigenului din aer, complexul de nichel-dimetilgloximă, în mediu de NaOH, este identic cu cel obținut sub acțiunea oxidanților adăugați în soluție.

Concentrația cea mai mare s-a pus în evidență în soluțiile de NaOH 0,1—0,16 M, după 24 de ore de la adăugarea reactanților; valorile găsite ating aproximativ 75% din cele determinate în cazul oxidării cu persulfat.

Prin descompunerea complexelor, ca urmare a acidulării soluțiilor, se pune în libertate O_2 în raport molar de 2,7—7,5 O_2/Ni , în funcție de concentrația ionilor Ni^{2+} și a NaOH.

Reversibilitatea fixării oxigenului s-a pus în evidență prin numeroase cicluri de oxigenare-dezoxigenare a soluțiilor, determinate de alcalinizarea, respectiv acidularea acestora.

S-a determinat experimental că specia $[Ni(HD)_2]$ nu este susceptibilă de a fixa reversibil O_2 în mediu de NaOH 0,1 M.

(Intrat în redacție la 4 iulie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. Fremy, E., Ann Chim. Phys. **3**, 25, 257 (1852).
2. Calvin, M., Bailes, R. H., Wilmarth, W. K., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 2254 (1946).
3. P. Spacu, M. Stan și colab. *Tratat de chimie anorganică*, vol. III. Ed. tehnică, 1974, p. 165.
4. Cook, C. D., Janhal, G. S., Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 31 (1967).
5. Biok, J. P., Halpern, J., Pickard, A. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4491 (1968).
6. M. Brezeanu, P. Spacu, *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. did. și ped., București, ed. a II-a, 1974, p. 265.

7. Ksenzhek, O. S., *Topl. Elem.*, 1968, 161–68 (cf. CA 73, 136625x, 1970).
8. Dinkevich, F., Ksenzhek, O. S., *Him. Tehn. Harkov*, 18, 1971, 126 (cf. CA 76, 53749b, 1972).
9. Străjescu, M., Teodoe, F., *Elemente de chimie bioanorganică*, Ed. Dacia, Cluj, 1979, p. 370.
10. L. Oniciu, V. Stoica, *Stud. Univ. Babeş–Bolyai, Chem.*, 27, 51 și 58, (1982).

ON THE REACTION BETWEEN Ni(II) ION AND DIMETHYLGLYOXIME, IN OXIDANT
MEDIUM (III)

The effect of atmospheric oxygen

(S u m m a r y)

The atmospheric oxygen has a similar effect to other oxidants (persulfate, iodine etc.) on the Ni-dimethyl-glyoxime. In acid medium the complexes decompose and the oxygen liberated lies between 2,7 and 7,5 O₂/Ni, depending on the Ni²⁺ ions and NaOH concentrations.

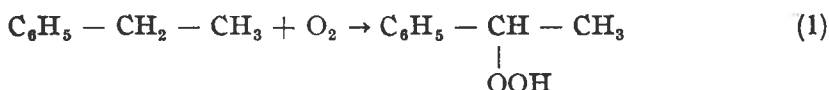
DESHIDRATAREA METILFENILCARBINOLULUI PE CATALIZATORI DE ALUMINĂ PROMOTATĂ CU OXIZI AI LANTANIDELOR*

NICU DULĂMIȚĂ, GEORGETA CSOMONTANYI**, ALEXANDRU PANOVICI***, MIRCEA FODOREAN, MARIA STANCA, **AUGUSTIN POP**

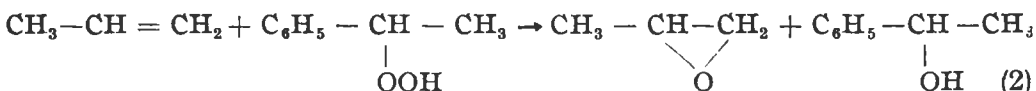
În literatură sînt prezentate studii asupra deshidratării catalitice a alcoolilor primari, secundari și terțiari folosind diferiți catalizatori [1-7].

Catalizatorii încercați pentru deshidratarea metilfenilcarbinolului (MFC) la stiren au fost următorii: alumina, bauxita, alumina promotată, argila, dioxidul de titan, $TiO_2-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3$, sitele moleculare, sulfații de sodiu și alții [8-20].

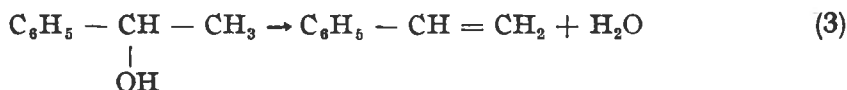
Deshidratarea MFC este importantă pentru că constituie una dintre etapele procedurii H a l c o n [8] de obținere concomitentă a stirenului și propenoxidului plecînd de la etilbenzen și propenă. Într-o primă etapă, etilbenzenul se oxidează cu oxigen sau cu aer, în fază lichidă, la hidroperoxid de etilbenzen:



În a doua etapă se produce epoxidarea propenei cu hidroperoxidul de etilbenzen conținut în produsul brut de oxidare, cînd are loc un transfer de oxigen de la hidroperoxid la legătura dublă a propenei, conform ecuației:



În continuare, MFC rezultat se deshidratează catalitic cu formare de stiren și apă:



Reacția (3) se desfășoară în fază gaz-solid pe catalizator de $TiO_2-Al_2O_3$ [8, 16, 17] așezat în strat fix, la temperaturi cuprinse între 200-400°C și presiunea atmosferică. Randamentul și selectivitatea în raport cu etilbenzenul și propena sînt mai mari de 90% molare.

Avînd în vedere stabilitatea limitată și ancrasarea catalizatorului $TiO_2-Al_2O_3$, în lucrare s-a efectuat testarea activității, selectivității și stabilității unei alumine standard promotată cu dioxid de ceriu și oxizi ai lantanidelor conținuți în minereu argilos de Bihor, cu scopul de a obține performanțe similare

* Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 1981.

** Institutul de energetică chimică și biochimică, București.

*** Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării, Ploiești (I.C.I.T.P.R.).

catalizatorului industrial. Sistemele oxidice studiate s-au caracterizat din punct de vedere textural, iar prin otrăvire cu oxid de potasiu s-a stabilit că centrul activi în deshidratarea MFC sînt acizi de tip Lewis.

Partea experimentală. a) *Materii prime.* — Alumină standard tip I.C.I.T.P.R. livrată de Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării, Ploiești;

— Azotat dublu de ceriu și amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, p.a.

— Mînereuri argiloase din județul Bihor cu conținut global de 0,34% și respectiv 0,28% masă, lantanide.

— Două tipuri de MFC industrial, livrat de I.C.I.T.P.R. — Ploiești, cu următoarea compoziție, în procente de masă:

Proba 1: MFC — 79,5; acetofenonă-20,0; etilbenzen-0,2; impurități diferite — 0,3.

Proba 2: MFC — 72,0; acetofenonă-27,0; impurități diferite — 1,0.

— Catalizator industrial TiO_2 - Al_2O_3 livrat la I.C.I.T.P.R., care a servit ca etalon de comparație.

b) *Prepararea sistemelor oxidice.* În tabelul 1 sînt prezentate sistemele oxidice preparate și compoziția lor. Sistemele oxidice 1—5 s-au preparat prin impregnarea aluminei standard cu un volum de soluție de sare a promotorului respectiv, identic cu capacitatea de sorbție a aluminei.

Tabel 1

Sisteme oxidice și compoziția lor

Nr. crt.	Sistemul oxidic	Forma promotorului	Conținutul de promotor în % masă
1	CeO_2 - Al_2O_3	CeO_2	4,00
2	CeO_2 - Al_2O_3	CeO_2	8,00
3	CeO_2 - Al_2O_3	CeO_2	10,00
4	CeO_2 - Al_2O_3	CeO_2	10,25
5	K_2O - Al_2O_3	K_2O	8,00
6	Oxizi lantanide — Al_2O_3	Lantanide	0,085
7	Oxizi lantanide — Al_2O_3	Lantanide	0,049

Sistemele oxidice 6 și 7 s-au obținut pe cale uscată prin amestecarea mecanică a componentelor și adăugare de soluție de acid azotic 2%, în calitate de liant, pentru a obține o pastă viscoasă. În continuare pasta viscoasă s-a fasonat sub formă de extrudate cilindrice cu diametrul de 3 mm. Toate extrudatele s-au uscat timp de 24 de ore la 80°C și apoi cîte 2 ore la 120 și respectiv 200°C, după care s-au calcinat în cuptor cu mufă, în curent de aer, timp de 2 ore la 1800°C.

c) *Caracterizarea texturală a sistemelor oxidice.* Textura acestora s-a determinat prin adsorbția azotului la temperatura de fierbere a azotului lichid și prin porozimetrie cu mercur pînă la 2 000 at.

Cumularea rezultatelor s-a făcut pentru raza porilor de 150 Å, iar distribuția mărimii porilor s-a calculat aplicînd metoda BJH [21].

d) *Testarea activității, selectivității și stabilității catalizatorilor.*

Deshidratarea MFC s-a condus într-un reactor tubular continuu pe un strat fix de catalizator cu granulația cuprinsă între 1,25—1,63 mm, în regim izoterm. Temperatura s-a variat într-un domeniu cuprins între 250—400°C. Ca diluant al masei de contact s-a utilizat carbură de siliciu de aceeași granulație cu a catalizatorului, material inert în procesul deshidratării MFC.

Înainte de fiecare determinare catalizatorul s-a regenerat în prezența aerului la temperatură de 450—500°C pînă la îndepărtarea completă a cărbunelui de pe catalizator. Aceasta s-a constatat prin lipsa dioxidului de carbon în gazul efluent. Compoziția reactanților și a produșilor lichizi s-a determinat prin cromatografie gazoasă folosind un cromatograf echipat cu detector cu flacără de ionizare. Coloana analitică (lungime 1 m și diametrul 4 mm) s-a umplut cu Igepal 3% deșus pe celule C_{22} de 60—80 mesh și apoi s-a operat în condiții de temperatură programată cuprinsă în domeniul 50—170°C. Debitul de azot (puritate 98% vol), utilizat ca purtător, a fost de 55 cm^3/min .

Rezultate și discuții. Din analiza datelor prezentate în tabelul 2 se constată că la sistemele oxidice 1—4, obținute prin impregnare, suprafața specifică se micșorează de la 199,9 pînă la 141,2 m²/g, în timp ce conținutul în dioxid de ceriu crește de la 4,0 pînă la 10,25%. Volumul microporilor variază între 0,17 și 0,26 cm³/g independent de conținutul în dioxid de ceriu, iar volumul macroporilor este aproape cu un ordin de mărime mai mic decît aceeași valoare la catalizatorul etalon. Prin impregnarea aluminei standard cu carbonat de potasiu (proba 5) se modifică considerabil distribuția mărimii porilor astfel că aproape 53% din pori au rază mai mică de 300 Å, în timp ce aciditatea Lewis este neutralizată complet.

Amestecurile de alumina standard cu minereu argilos conținînd oxizi ai lantanidelor (catalizatorii 6 și 7 preparați pe cale uscată) au volumul porilor cu 0,39, respectiv cu 0,36 cm³/g, iar suprafața specifică cu 45,7, respectiv cu 7,3 m²/g mai mari decît aceleași valori la catalizatorul etalon. Procentajul porilor cu rază mai mare de 300 Å este de 30,2 la catalizatorul etalon, 12,8—21,2 la catalizatorii 1—4, 41,64 la catalizatorul 6 și 21,2 la catalizatorul 7.

Sistemele oxidice discutate prezintă activitate catalitică în reacția de deshidratare a MFC.

Activitatea catalitică s-a exprimat prin randamentul în stiren (luat ca medie a două determinări), în procente molare.

În primele zece ore de funcționare în proces, activitatea catalitică inițială a sistemelor oxidice prezentate în tabelul 1 este mai mare decît a aluminei standard (randamentul în stiren 89,5% molare) și de același ordin de mărime cu a catalizatorului etalon, cu excepția probei 4 (randament 2% molare la 270°C). Centrii activi responsabili ai deshidratării MFC sînt centrii acizi Lewis. Prin doparea aluminei standard cu oxid de potasiu se otrăvesc centrii activi, iar activitatea catalitică în funcție de temperatură are următoarele valori: 3% la 300°C; 5% la 350°C; 8% la 400°C.

Pentru selectivități de 95% s-a determinat stabilitatea catalizatorului în două moduri și anume:

a) în regim izoterm la 270°C și viteză spațială de 3h⁻¹ s-a studiat variația randamentului în stiren cu numărul de ore de funcționare a catalizatorului (fig. 1 și 2);

b) la viteză spațială constantă, pentru a menține randamentul în stiren în jur de 90% molare s-a variat temperatura (tabelul 3).

Curbele din figurile 1 și 2 arată că activitatea catalitică crește cu scăderea concentrației în dioxid de ceriu a sistemelor oxidice studiate. Pentru catalizatorii 6 și 7, activitatea catalitică depinde și de natura minereului cu care s-a făcut amestecarea aluminei standard. Randamentul în stiren pe catalizator cu aceeași compoziție (catalizatorul etalon, catalizatorii 3 și 4 din figurile 1 și 2) crește cu mărirea conținutului de acetofenonă în MFC alimentat în reactor. După 50 de ore de funcționare catalizatorul 7 conduce la un randament de stiren de 86,5% molare, iar catalizatorul etalon la 88% molare. Perioada de activitate catalitică constantă a catalizatorului 7 începe după 35 ore de funcționare în regim de deshidratare.

Din analiza datelor tabelului 3 rezultă de asemenea că la un randament de aproximativ 90% molare stiren, ciclul de deshidratare este influențat de con-

Tabel 2

Caracteristicile texturale ale catalizatorilor studiați

Caracteristica	UM	Catalizator								
		Etalon	1	2	3	4	5	6	7	
Suprafața specifică	m ² /g	161,9	199,9	164,1	156,9	141,2	158,0	207,6	169,2	
Volumul microporilor (0–300 Å)	cm ³ /g	0,291	0,260	0,174	0,210	0,234	0,270	0,520	0,570	
Volumul macroporilor (300–75 000 Å)	cm ³ /g	0,211	0,035	0,025	0,051	0,064	0,300	0,370	0,290	
Volumul total al porilor	cm ³ /g	0,502	0,295	0,199	0,261	0,297	0,570	0,890	0,860	
Raza medie	Å	40,4	29,26	24,40	33,24	35,14	38,17	55,09	67,37	
Distribuția mărimii porilor în procente	Domeniul Å	%								
	0–25		14,75	30,98	69,55	37,46	30,09	12,63	2,96	30,09
	25–50		18,19	46,36	7,50	38,00	30,40	10,80	41,63	30,40
	50–100		14,35	4,19	3,00	2,22	6,57	12,66	10,93	6,57
	100–300		22,50	6,28	7,15	2,68	2,79	10,96	2,85	2,79
	300–10 ³		4,44	0,00	12,80	19,64	7,68	11,28	8,06	7,69
	10 ³ –10 ⁴		24,10	12,90	0,00	0,00	11,97	41,68	32,96	11,97
	10 ⁴ –7,5·10 ⁴		1,67	0,00	0,00	0,00	1,50	0,00	0,62	1,50

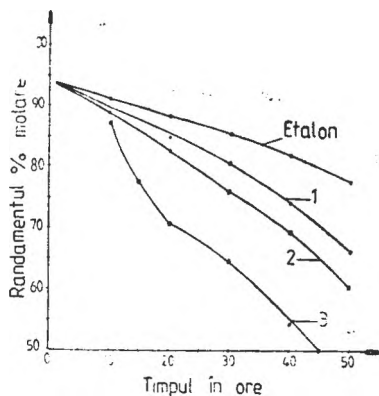


Fig. 1. Stabilitatea catalizatorilor.
Temperatura 270°C. Viteza
spațială 3h⁻¹
Reactant MFC proba 1.

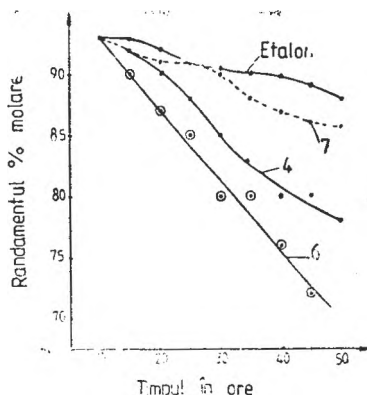


Fig. 2. Stabilitatea catalizatorilor.
Temperatura 270°C. Viteza
spațială 3h⁻¹
Reactant MFC proba 2.

entrația în dioxid de ceriu și de compoziția reactantului alimentat. După 150 ore de funcționare, temperatura catalizatorului etalon este de 300°C față de 320°C la catalizatorul 1 și 290°C la catalizatorul 7. Efectul stabilizant al mine-reului argilos cu conținut de oxizi ai lantanidelor asupra aluminei standard este asemănător cu al dioxidului de titan.

În condiții cinetice, la temperatură cuprinsă în domeniul 240–280°C și timp de contact sub o secundă, deshidratarea MFC se desfășoară după o reacție mono-moleculară, de ordinul zero pentru conversii mai mici de 20% molare. Energia de activare aparentă este de 18,3 kcal/mol și factorul de frecvență $\lg A_0 = 7,672$, în cazul folosirii catalizatorului 7.

Tabel 3

Modificarea temperaturii pentru a menține randamentul la 90% molare. Viteza spațială, 3h⁻¹

Catalizatorul	Temperatura °C						Reactant
Etalon	270	280	280	290	290	300	MFC proba 1
1	280	290	290	300	310	320	
2	280	290	300	320	—	—	
3	290	295	300	320	—	—	
Etalon	270	275	280	290	290	300	MFC proba 2
4	280	280	290	310	330	—	
6	270	280	280	290	290	300	
7	270	280	280	290	290	290	
Durata utilizării în ore	25	50	75	100	125	150	

Concluzii. Alumina promovată cu oxizi ai lantanidelor posedă activitate catalitică în reacția de deshidratare a MFC la stiren.

Activitatea, selectivitatea și stabilitatea acestora scade cu creșterea concentrației în dioxid de ceriu sau în oxizi ai lantanidelor din minereul argilos de Bihor.

Pentru un ciclu de reacție de 150 ore, catalizatorul 7 prezintă performanțe similare cu ale catalizatorului industrial.

Prin dopare cu oxid de potasiu sistemele oxidice studiate își pierd activitatea catalitică, dovedind că centrul acizilor Lewis sînt responsabili ai deshidratării MFC.

Se discută comparativ textura sistemelor oxidice textate, evidențiindu-se cele mai importante caracteristici.

La conversii mai mici de 20% molare stiren, deshidratarea MFC în fază eterogenă gaz-solid se desfășoară după o cinetică de ordinul zero cu energie de activare aparentă de 18,3 kcal/mol.

(Intrat în redacție la 18 septembrie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. M. E. Winifield, *Catalysis*, **7**, 93 (1960).
2. R. Figueras, A. Mohl, Y. Trambouze, *Compt. rend., Ser. C.*, **1968**, 1123.
3. R. Figueras, L. De Mourgues, Y. Trambouze, *J. Catalysis*, **14**, 107 (1969).
4. J. D. Butler, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 905.
5. J. M. Parera, S. N. Figoli, *J. Catalysis*, **14**, 303 (1969).
6. H. M. Minaciev, Yu. S. Hodakov, G. V. Antoșin, M. A. Markov, *Redkie zemli v katalize*, Izd. Nauka, Moskva, 1972.
7. E. Cremer, *Z. Phys. Chem.*, **144** (3/4), 231 (1929).
8. Halcon International Inc., Septième Congrès Mondial du Pétrole, Mexique, 1967, *Petrochemistry*, vol. 5, 1967, p. 67.
9. A. A. Vansheit, V. M. Zeltzer, *Zhur. priklad. Khim.*, **21**, 512 (1948).
10. P. G. Sergheev, B. D. Krujalov, *Khim. Prom.*, **1957**, 201.
11. L. C. Shriver, W. Carleston (to Carbide and Carbon Chemicals Corporation), USA Pat., 2 399 395, 23 sept. 1943; după ref. 1.
12. E. I. Korchak, N. I. Hachensak (to Halcon International Inc.), USA Pat. 3 442 963, 23 mai 1967; *Chem. Abstr.*, **71**, 30 198d (1969).
13. J. Kollar (to Halcon International Inc.), Belg. Pat. 6 57 833, 30 iunie 1965.
14. J. R. Skinner, C. E. Sanborn (Shell Intern. Research Maatschappij N.V.) Ger. Offen. Pat. 2 146 919, 23 martie 1972; *Chem. Abstr.*, **77**, 35 204n (1972).
15. M. Becker, S. Khoobiar (to Halcon International Inc.), Ger. Offen. Pat. 1.939.79, 26 Febr. 1970; *Chem. Abstr.*, **72**, 90 013v (1970).
16. G. Csomontanyi, L. Csomontanyi, P. Tomi, Rom. Pat. 56 184, 15 dec. 1973.
17. G. Csomontanyi, A. Panovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 525 (1972).
18. G. Schwachhofer, F. Contat, Fr. Pat. 2 029 945, 23 oct. 1970; *Chem. Abstr.*, **75**, 39 966g (1971).
19. E. S. Diment, Yu. N. Stepanov, E. S. Artsiss, N. V. Petelin, B. M. Menkin, USSR. Pat. 389.069, 5 Iul. 1973; *Chem. Abstr.*, **79**, 146 982z (1973).

20. Carbide & Carbon Chemicals Corp., Brit. Pat. 595 797, 16 dec. 1947; Chem. Abstr., **42**, P 4 608a (1948).
21. E. P. Barrett, L. G. Joiner, P. P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 373 (1951).

METHYLPHENILCARBINOLE DEHYDRATION ON PROMOTATE ALUMINA WITH
LANTANIDE OXYDES

(S u m m a r y)

The report presents the experimental data upon activity, selectivity and stability of promotate alumina catalyst with lanthanide oxydes in the dehydration reaction of methylphenilcarbinole to styrene. The catalytic activity was expressed by medium molar yield of styrene. When 95% selectivity was achieved, it was determined for two cases :

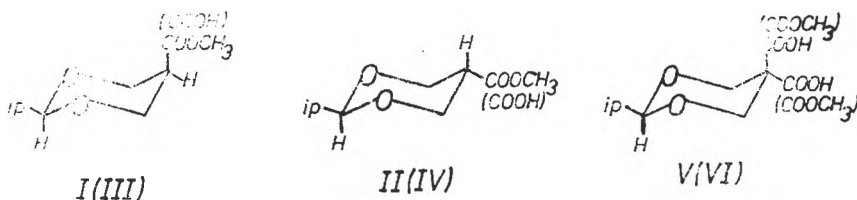
— isotherm condition at 270°C and 3h⁻¹ volume rate, when the variation of styrene yield against time was studied;

— 3h⁻¹ volume rate, when the variation of temperature against time was determined, in order to maintain a styrene molar yield of 90%. The texture properties of oxyde systems metioned were discussed.

MASS-SPECTRA OF SOME 1,3-DIOXANIC ACIDS AND METHYL ESTERS

SORIN MAGER, NICOLAE PALIBRODA, ION GROSU and MIHAI HORN

Taking into account the considerable interest shown in correlating molecular geometry and mass-spectrometric fragmentation (for instance the specific fragmentation of diastereomeric methyl esters of some carboxylic acids [1, 2]), we investigated the behaviour under electronic impact of the isomeric *cis* and *trans* pairs of 2-isopropyl-5-carbomethoxy-1,3-dioxane (I, II) and 2-isopropyl-carboxy-1,3-dioxane (III, IV) as well as of the diacid V and its corresponding dimethyl ester (VI).



The diacid V was prepared by the hydrolysis of 2-isopropyl-5,5-dicarboxy-1,3-dioxane obtained by the acetalisation reaction of bis-(hydroxymethyl) malonic diethylester with isobutyraldehyde [3]. The *cis* and *trans* acids (III, IV) were obtained by stereoselective decarboxylation of V [3, 4]; the methyl esters (I, II, VI) were synthesized from the corresponding acids by means of diazomethane.

Table 1 shows the relative abundances of the major peaks, (more than 3%) except the cases of some small but important ones in the explanation of the fragmentation pattern.

The most general fragmentation pattern of the investigated compounds (I–VI) as well as of other 2-monosubstituted 1,3-dioxanes [5] was proved to be the loss of H (fragmentation A) leading to the characteristic $(M-1)^+$ ion (m/e 245, 217, 187, 173; table 1 and schemes 1, 3, 5, 7) while the molecular peak M^+ is practically absent.

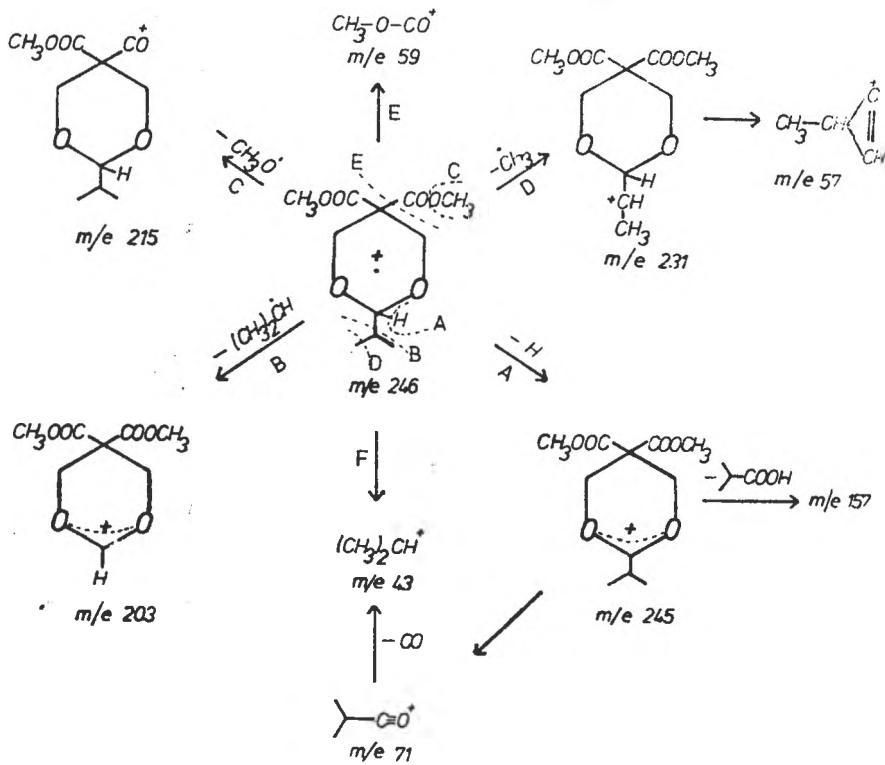
Another general, characteristic fragmentation (B) is the loss of the isopropyl moiety leading to the $(M-R)^+$ fragment stabilized (like the case of the loss of H, fragmentation A) by the symmetrical repartition of the charge between the two oxygen atoms of the 1,3-dioxanic ring (Schemes 1, 3, 5, 7). The $(M-R)^+$ ion represents the base peak for the monoacids III, IV (m/e 131) and the corresponding esters I, II (m/e 145) and a very abundant peak (92%) for the diester VI (m/e 203) for which m/e 113 (Scheme 2) is the base peak.

The loss of the CH_3 radical from the isopropyl group gives rise to a less abundant $(M-CH_3)^+$ ion present in the spectra of all compounds. (Fragmentation D).

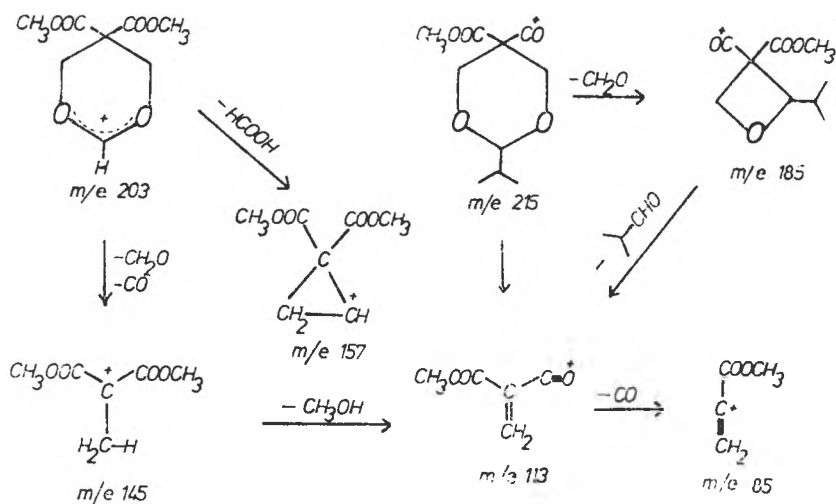
Relative abundances (% of the base peak) for compounds I–VI

Table 1

m/e	I	II	m/e	III	IV	m/e	V	n/e	VI
188	<1	<1	174	<1	<1	218	—	246	<1
187	4	4	173	5	4	217	<1	245	4
159	—	8	157	1	1	203	<1	231	1
157	5	4	131	100	100	176	3,6	215	3
155	<1	<1	113	1,5	1,5	173	<1	203	92
145	100	100	85	29	27	159	<1	185	4
127	1,5	2,5	73	27	26	131	69	157	1
115	<1	<1	71	8	6,5	113	10	145	27
113	3	4	57	9	6,5	85	38	113	100
99	29	30	55	14,5	13	73	42	85	3
87	25	35	45	3	2,5	71	9,6	83	5
85	5	7	43	23	21	57	21	71	10
71	9	11	41	17	15	55	31	59	20
59	7	12	39	4	3	45	9,6	57	4
57	10	12	31	7	8	44	100	55	7
55	50	60	29	10	7	43	80	45	53
45	25	35				39	18	43	15
43	22	30				29	26	41	7
39	3	5						39	3
27	15	20							



Scheme 1.



Fragmentation C and E are typical for the methyl esters (I, II, VI) leading to the $(M-OCH_3)^+$ peak, respectively to the m/e 59 peak as it is easy to observe from schemes 1,3.

In order to bring some confirmation for the fragmentation patterns of the esters I, II and VI, in the case of the *trans* 2-isopropyl-5-carbomethoxy-1,3-dioxane (II), high resolution measurements (Table 2) as well as identification of some metastable transitions (*) were carried out.

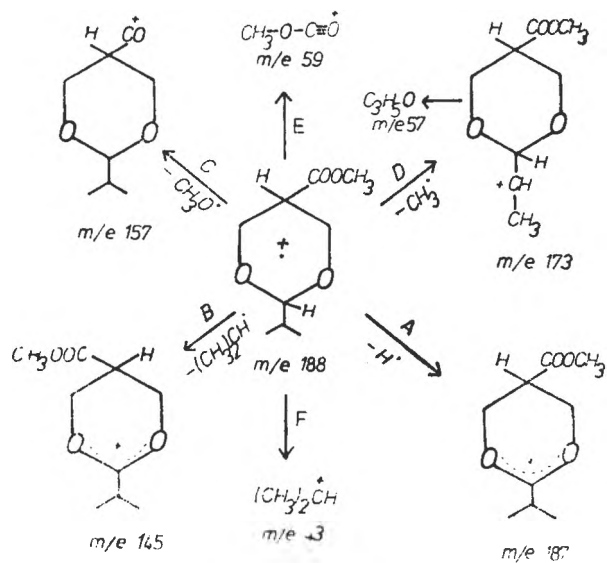
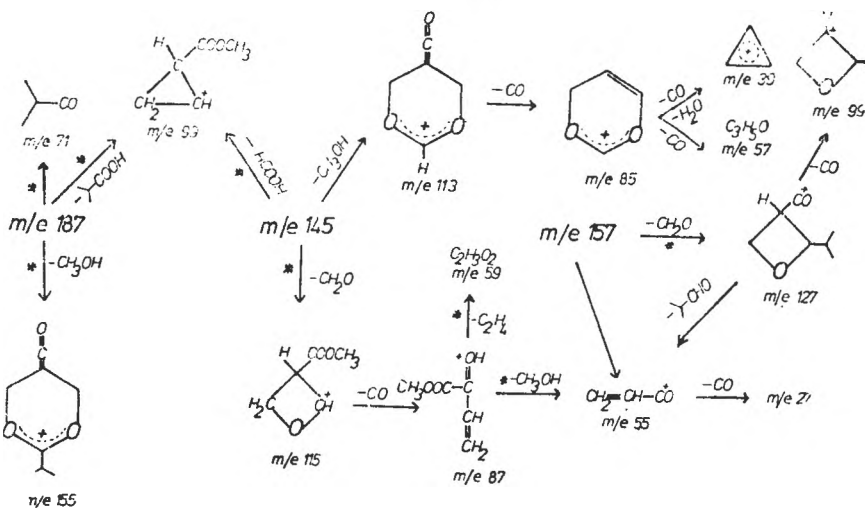


Table 2

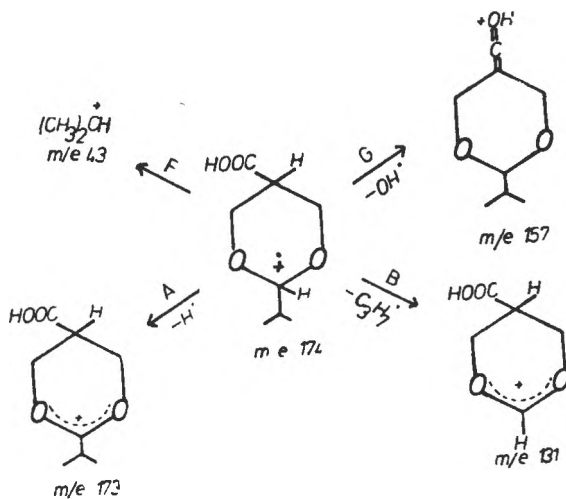
High resolution measurements for compound II

m/e	187	157	145	99	87	55
Composition	$C_8H_{11}O_4$	$C_8H_{11}O_4$	$C_8H_9O_4$	$C_8H_7O_2$	$C_4H_7O_2$	C_3H_5O

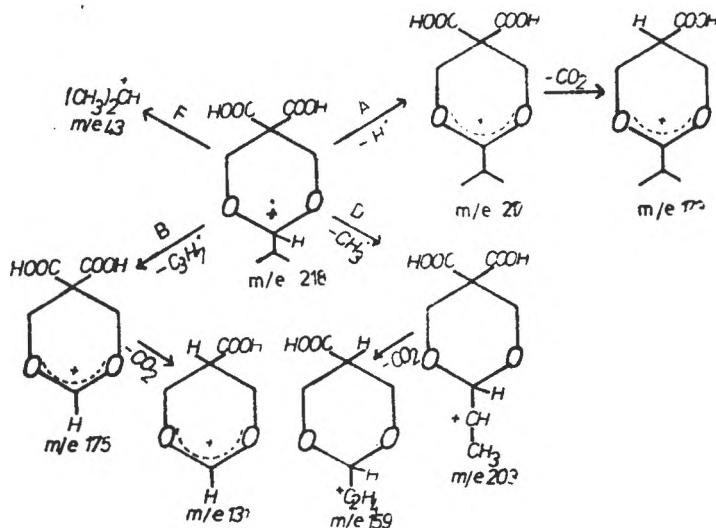


Scheme 4.

Concerning the comparison between the *cis* and *trans* esters (I, II) there is no significant difference either concerning the fragmentation pattern or the abundance of the peaks.



Scheme 5.



Scheme 7.

The dicarboxylic acid V (Scheme 7) shows only a very small $M-1$ peak (no M^+ peak) and a small $M-C_3H_7$ peak because of the very easy decarboxylation of these fragment ions which lead to the abundant m/e 131 (86%) peak and the minor m/e 173 peak. These two peaks represent the starting point for other major fragments m/e : 113, 85, 73, 57, 55, 43, 41, 39.

The absence of a $M-CO_2$ peak is unusual. Carboxyl-carboxyl interactions which favour the expulsion of a CO_2 molecule from the molecular ion of malonic acid [6,7] as well as of other dicarboxylic acids seems not to play part in the fragmentation of the diacid V. Thermal decarboxylation is not operative because of the experimental condition, respectively the low temperature of the direct inlet device.

Experimental. Compounds I–VI were synthesized according to [3, 4]. The mass spectra were recorded using a Perkin Elmer RMU 6L spectrometer operating at 70 eV.

(Received October 13, 1981)

REFERENCES

1. J. Deutsch, A. Mandelbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4288 (1970).
2. R. Bar-Shai, A. Bortinger, I. Sharvit, A. Mandelbaum, *Isr. J. Chem.*, **20** (1–2), 137 (1980).
3. S. Mager, E. Eliel, *Rev. Roumaine Chim.*, **18**, 1379 (1973).
4. E. Eliel, H. D. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 171 (1972).
5. S. Mager, N. Palibroda, M. Horn, I. Grosu, I. Hopârtean, in preparation for press.
6. J. L. Holmes, T. S. Jean, *Org. Mass. Spectrom.*, **3**, 1505 (1970).
7. R. I. Reed, W. K. Reid, *J. Chem. Soc.*, 5933 (1963).

ANALIZA CROMATOGRAFICĂ A UNOR REZIDUURI DE LA DISTILAREA ACIZILOR GRAȘI

S. GOCAN, VIORICA PETRUȚA și PALOMA PETRESCU

Compoziția reziduurilor fiind complexă a necesitat elaborarea unei metodologii în mai multe etape de analiză. În acest sens au fost utilizate metode de separare ca extracția, cromatografia pe strat subțire și de gaze, iar ca metode de identificare și detecție au fost utilizate reacții de culoare, spectre IR și indicele de retenție relativ.

Problema alegerii fazei staționare pentru separarea prin cromatografia de gaze a esterilor acizilor grași a constituit subiectul a numeroase lucrări care sînt analizate critic într-un amplu articol de către H a k e n [1].

Cromatografie pe strat subțire. Cromatografia pe strat subțire a fost utilizată în scopul separării amestecului pe clase de compuși. Separările s-au realizat pe două tipuri de plăci cromatografice cu silicagel de proveniență Merck și indigen. Ca eluent s-a utilizat un amestec ternar format din eter de petrol-eter etilic-acid acetic [2,3]. Developarea a fost făcută în cameră-N saturată. Toate probele au fost diluate 1:10 cu toluen, cantitatea de probă aplicată a fost a 3 μ /spot. Detecția compușilor nesaturați s-a realizat cu acid fosfomolibdenic în H_2SO_4 și încălzire la 140°C. Iar detecția acidului palmitic cu roșu de brom-crezol.

Rezultatele separării sînt redată în figurile 1-3.

Cromatograma din figura 1 pune în evidență prezența în proba nr. 4 a unor spoturi (AGL) cu valori R_f similare acidului palmitic și oleic. De asemenea se detectează un spot (TG) la valori R_f mai mari, care este prezent și în probele nr. 1, 2, 7 și 8. Deci, se emite ipoteza existenței unor trigliceride alături de acizi grași în proba de reziduu.

Cromatograma din figura 2 confirmă concluziile de mai sus, în plus se confirmă și existența colesterolului (C).

Cromatograma din figura 3 confirmă existența unui spot în proba de reziduu cu valori R_f similare cu a tripalmitinei (TG), fapt ce ne îndreptățește a trage concluzia că reziduu conține și trigliceride.

Pentru a elucida problemele arătate precum și a determina compoziția acizilor grași superiori din reziduu a fost nevoie de noi investigații prin alte tehnici de analiză.

Analiza spectrală IR. În continuare s-au efectuat spectrele IR pentru o serie de substanțe cunoscute precum și pentru unele produse naturale, pe care le-am considerat că prezintă anumite caracteristici comune cu componentele conținute în reziduu. Spectrele IR au fost ridicate pe domeniul 4000-650 cm^{-1} . Din analiza acestor spectre s-au desprins o serie de constatări care vor fi expuse mai jos. Domeniul 2800-3000 cm^{-1} este caracteristic grupărilor ν_{C-H} saturate, aceste benzi, așa după cum era de așteptat, sînt prezente în toate probele. De remarcat este faptul că nu apare banda corespunzătoare ν_{C-H} nucleului aromatic.

Din punctul nostru de vedere, un interes deosebit îl prezintă domeniul 1700-1800 cm^{-1} în care apar benzile caracteristice de absorbție în IR pentru grupările esterice și carboxilice (tabelul 1).

Rezultatele din tabelul 1 confirmă ipoteza că reziduu mai conține, alături de acizii liberi, și trigliceride nehidrolizate.

Pentru a avea o confirmare în plus, proba a fost hidrolizată în laborator și supusă din nou analizei IR. Din spectrele IR rezultă că banda caracteristică grupării $\nu_{C=O}$ esterice a dispărut din spectru. Acest fapt confirmă concluziile de mai sus.

Analiza gaz cromatografică a acizilor grași. Pregătirea probei pentru analiză. Analiza gaz cromatografică a acizilor grași din reziduu a necesitat o pregătire a probei. Această pregătire a probei a constat din următoarele etape: extracția acizilor grași liberi și a lipidelor (trigliceride), saponificarea lipidelor, eliberarea acizilor grași și metilarea acizilor grași liberi cu H_2SO_4 - metanol [4-8]. Verificarea dacă metilarea a fost făcută complet s-a efectuat prin analiză spectrală IR.

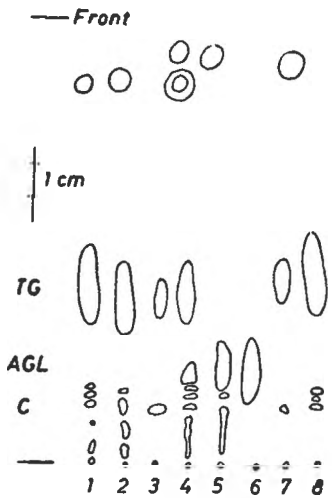


Fig. 1. Placă cu strat subțire de silicagel Merck 60 F₅₄
 Eluent: eter de petrol-eter etilic-acid acetic (90:10:1, v/v)
 Probă: 1) ulei de in, 2) ulei de in fiert, 3) colesterol, 4) reziduu, 5) acid oleic, 6) acid palmitic, 7) untură și 8) ulei de floarea soarelui și soia.
 TG = trigliceride, AGL = acizi grași liberi și C = colesterol

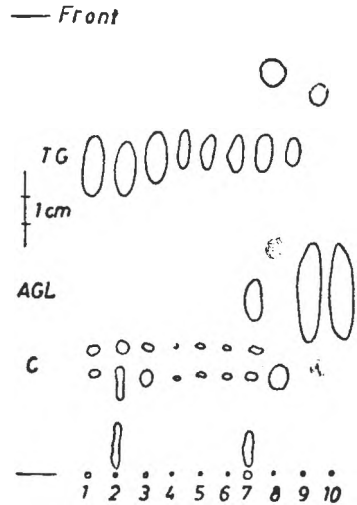


Fig. 2. Placă cu strat subțire de silicagel R
 Eluent: eter de petrol-eter etilic-acid acetic (90:20:1, v/v)
 Probă: 1) ulei de in, 2) ulei de in fiert, 3) ulei de floarea soarelui și soia, 4) unt, 5) untură, 6) margarină, 7) reziduu, 8) colesterol, 9) acid oleic și 10) acid palmitic.
 TG = trigliceride, AGL = acizi grași liberi și C = colesterol

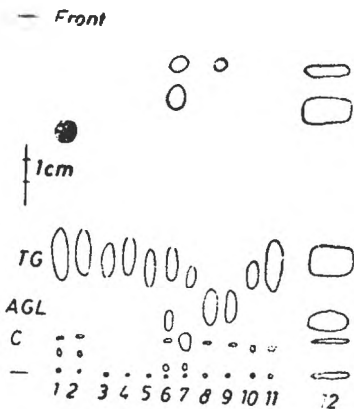


Fig. 3. Placă cu strat subțire de silicagel R
 Eluent: eter de petrol-eter etilic-acid acetic (90:10:1, v/v)
 Probă: 1) ulei de in, 2) ulei de floarea soarelui și soia, 3) unt, 4) untură, 5) margarină, 6) reziduu, 7) colesterol, 8) acid oleic, 9) acid palmitic, 10) tripalmitină și 11) seu.
 TG = trigliceride, AGL = acizi grași liberi și C = colesterol

Separarea. Separarea gaz cromatografică a metilesterilor acizilor grași superiori s-a făcut în următoarele condiții de lucru: coloană din sticlă (1,5 m × 3 mm), umplută cu 9% DEGS + 1% acid fosforic pe Chromosorb G AW 80/100 mesh, gaz purtător argon 28 ml/min. Temperatura coloanei și a detectorului au fost de 200°C. S-a utilizat un Gas Chromatograph F 30 Perkin-Elmer, detector cu flacără de ionizare și integrator digital.

Tabel 1

Benzile de absorbție în IR

Compusul	$\nu_{C=O}$ R-COOR' (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ R-COOH (cm^{-1})
Tripalmitină	1740	—
Acid palmitic	—	1700
Acid oleic	—	1710
Ulei de in	1745	—
Acizi (distilați)	—	1710
Untură	1740	—
Untură industrială	1740	1710
Reziduu	1740	1710
Reziduu după saponificare	—	1710

Timpul de retenție și retenția relativă în cazul separării metilesterilor etalon sint redade în tabelul 2.

Tabel 2

Valorile retenției relative

$$t_r = t'_R / (t'_R)_s \text{ unde } (t'_R)_s = 3,73 \text{ minute pentru acidul palmitic}$$

Metil esterii acizilor	Etalon		Reziduu 1 t_r	Reziduu 2* t_r
	t'_R (min)	t_r		
Lauric, C ₁₂	1,44	0,386	0,385	0,389
Miristic, C ₁₄	2,28	0,611	0,607	0,614
			0,725	0,729
			0,770	0,774
			0,882	0,879
Palmitic, C ₁₆	3,73	1,000	1,000	1,000
			1,158	1,163
			1,297	1,294
			1,481	1,490
Stearic, C ₁₈	6,32	1,694	1,698	1,705
Oleic, C _{18:1}	7,10	1,903	1,930	1,935
Linolic, C _{18:2}	8,80	2,359	2,360	2,364
Arahic, C ₁₈	10,97	2,941	3,032	3,061
			3,288	3,302
			3,626	3,630
			4,027	4,018
Behenic, C ₂₂	19,54	5,239	5,211	5,214
			5,746	5,769

* probă supusă direct metilării

În figura 4 este redată separarea metilesterilor obținuți din proba de reziduu după prelucrarea acestuia. Valorile retenției relative sint redade în tabelul 2.

În figura 5 este redată separarea metilesterilor obținuți dintr-o probă de reziduu care a fost supusă direct metilării. Valorile retenției relative sint redade în tabelul 2.

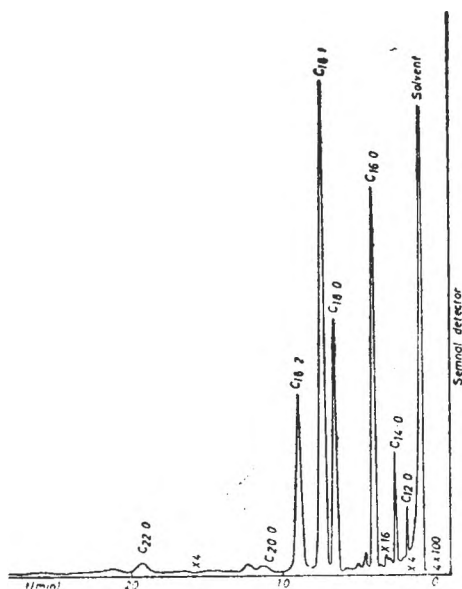


Fig. 4. Gaz cromatograma probei de reziduu prelucrată și apoi metilată.

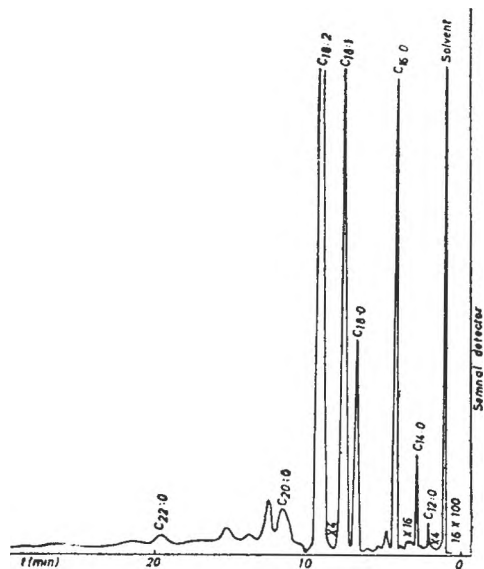


Fig. 5. Gaz cromatograma probei de reziduu supusă direct metilării.

Din examinarea cromatogramelor se constată că picurile sînt simetrice și fără cozi, iar rezoluția între componenți este foarte bună. Componenții C_{18} , $C_{18:1}$ și $C_{18:2}$ sînt foarte bine separați. Timpul de analiză este de cca 24 minute, adică un timp convenabil pentru o astfel de analiză.

Identificarea componenților. Pentru analiza cantitativă a componenților s-a folosit un set de etaloane. Substanțele etalon au fost astfel alese încît să acopere toți acizii principali (considerați de concentrație mai mare de 10%, existenți în cele mai diferite grăsimi).

Dintre posibilitățile pe care ni le oferă analiza calitativă de identificare s-a optat pentru metoda comparării valorilor retenției relative a componenților amestecului etalon cu valorile componenților probelor de analizat.

Calculul retenției relative t_r s-a făcut în raport cu timpul de retenție ajustat t'_R , corespunzător metilesterului acidului palmitic considerat ca substanță standard.

Rezultatele obținute sînt sistematizate și redată în tabelul 2, unde au fost stabilite și identitățile respective pentru probele de reziduu. Coincidențele sînt foarte bune, fapt ce ne îndreptățește să afirmăm cu certitudine existența acestor componenți și în probele de reziduu.

Există un număr însemnat de componenți care nu au fost identificați, din motivul că aceștia se află în urme, adică în concentrație mai mică de 1% și toți împreună sînt sub 5%. În consecință, acești componenți nu prezintă interes practic.

În plus, dacă s-a reprezentat grafic $\log t'_R$ în funcție de numărul atomilor de carbon al acizilor grași saturați sub formă de metilesteri, trebuie să se obțină o dreaptă.

Rezultatele din figura 6 sînt mai mult decît bune, aceasta constituie încă o dovadă în plus a justetei afirmațiilor de mai sus și înscrise în tabelul 2.

Concluzii. În acest mod au fost identificați în proba de reziduu următorii acizi grași: lauric, miristic, palmitic, stearic, oleic, linolic, arahic și behenic, printr-o metodologie adecvată de analiză.

(Intrat în redacția la 14 decembrie 1981)

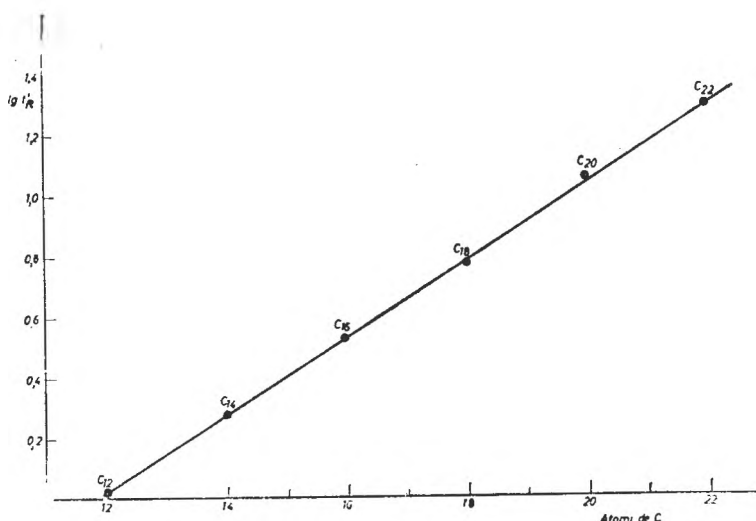


Fig. 6. Dependența $\log t'_R$ în funcție de numărul atomilor de carbon a metilesterilor acizilor respectivi.

BIBLIOGRAFIE

1. J. K. Haken, *J. Chromatog. Sci.*, **13**, 430 (1975).
2. H. K. Mangold, D. C. Malins, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 383(1960).
3. D. C. Malins, H. K. Mangold, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 576(1960).
4. D. van Wijngaarden, *Analyt. Chem.*, **39**, 848(1967).
5. *Report of Instrumental Techniques Committee*, A.O.C.S., 1964–1965, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **43**, 12A(1966).
6. *Official Methods of Analysis*, 10th Ed., A.O.A.C., Washington, DC, 1965, sec. 26. 052, p. 429.
7. *Report of Instrumental Techniques Committee*, A.O.C.S., 1962–1963, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **41**, 158(1964).
8. L. Gosselin, J. de Graeve, *J. Chromatog.*, **110**, 117(1975).

CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF SOME RESIDUES FROM FATTY ACIDS DISTILLATION

(Summary)

For the determination of the residues composition from fatty acids, distillation separation methods like extraction, thin layer chromatography and gas chromatography were used. For detection and identification, colour reactions, IR spectra and relative retention indexes have been used.

In this way in residue samples the following fatty acids were identified: lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic, arahic and behemic acid.

UTILIZAREA PROFILULUI DENSITOGRAAMEI ÎN DEPISTAREA UNOR ANOMALII ALE AMINOACIZILOR PLASMATICI

S. GOCAN, CORINA CASTRAVĂȚ, GH. BENGA și A. MOCANU

În separările aminoacizilor prin cromatografia pe strat subțire se folosesc o serie de eluenți policomponenți, ce diferă în funcție de natura suportului. Lucrările privind acest subiect sînt foarte numeroase.

În continuare vom încerca să restrîngem discuția la posibilitățile pe care ni le oferă cromatografia pe strat subțire în privința testării unui număr mare de subiecți în vederea descoperirii unor anomalii în compoziția aminoacizilor plasmatici.

Astfel a fost elaborată o tehnică de depistare a anomaliilor de aminoacizi plasmatici [1, 2], iar firma Merck asigură baza materială (Mercktest[®], prod. nr. 3345). Acest procedeu constă dintr-o dezvoltare dublă a probelor și a etalonului, urmată de o comparație vizuală. Evident aprecierea rezultatului nu este cantitativă, în plus păstrarea plăcilor nealterate este dificilă.

Prezenta lucrare își propune să creeze un plus de obiectivitate în aprecierea rezultatelor obținute prin acest test. Aprecierea rezultatelor se face pe baza densitogramelor. Acest procedeu permite o detectare și o apreciere calitativ superioară unei examinări vizuale. În plus, înregistrarea se poate păstra în vederea unor examinări ulterioare. În lucrare sînt prezentate o serie de densitograme care vin să susțină avantajele procedurii propus. De asemenea, în lucrare rezultatele sînt discutate comparativ cu cele obținute prin cromatografia de gaze după derivatizarea aminoacizilor.

Partea experimentală. *Cromatografie pe strat subțire.* Prepararea plăcilor cromatografice (4 × 17 cm) cu strat subțire de celuloză microcristalină (Merck) s-a făcut cu un aparat manual de întins straturi. Grosimea umedă a stratului a fost de 0,25 mm. Straturile au fost uscate la aer într-o cameră lipsită de agenți chimici.

Eluentul a fost format dintr-un sistem cuaternar de solvenți: n-butanol-acetonă-acid acetic-apă (35 : 35 : 7 : 23, v/v) [1, 2].

Probă etalon s-a utilizat 5 μl soluție de aminoacizi a căror compoziție este redată în tabelul 1. Proba a fost aplicată pe placa cromatografică sub formă de bandă pe o lungime de 2 cm. Probele biologice au constat din 5 μl de plasmă (obținute din sînge după centrifugare) aplicată în bandă pe o lungime de 2 cm.

Deteția s-a făcut cu o soluție de ninhidrină 0,4 M în n-butanol-acetonă (50 : 50, v/v).

Prima dezvoltare s-a făcut într-o cameră-N cromatografică saturată, simultan pe un număr de 8 plăci. Distanța start-front a fost de 10 cm. Uscarea plăcilor cromatografice după dezvoltare s-a făcut cu aer cald.

A doua dezvoltare s-a făcut tot pe distanța de 10 cm în același eluent la care s-a adăugat la 100 ml eluent 7,5 ml soluție de ninhidrină.

În final plăcile sînt uscate la aer cald iar apoi încălzite la 80°C în etuvă timp de un minut. Aminoacizii apar colorați în albastru în diferite nunațe și intensități sub forma unor benzi. Dacă încălzirea este prelungită se colorează și fondul plăcii cromatografice.

După cca 10 minute de la scoaterea plăcilor cromatografice din etuvă urmează densitometrarea lor. Aceasta s-a realizat cu un aparat de tip ERI-65 Carl Zeiss Jena, R.D.G., filtru 560 mm, sensibilitate maximă; măsurătorile s-au făcut prin reflexie.

Densitogramele obținute sînt prezentate în figurile 1 și 2 iar valorile R_f corespunzătoare diferitelor grupe de aminoacizi în tabelul 1.

Tabel 1

Valorile R_f și timpul de retenție t_R pentru amestecul etalon de aminoacizi

Nr. crt.	Component	R_f	t_R (min)	Luat (mg/100 ml)	Regăsit* (mg/100 ml)
1	Cristină, Cys	0,07	—	—	—
2	Histidină, His	0,12	—	8,5	—
3	Lisină, Lys	0,12	86,84	4,5	3,60
4	Arginină, Arg	0,16	—	2,2	—
5	Glutamină, Gln	0,27	—	—	—
6	Asparagină, Asn	0,27	59,62	2,3	1,80
7	Serină, Ser	0,27	44,52	2,0	1,97
8	Glicină, Gly	0,27	41,33	3,0	3,33
9	Taurină, Alas	0,34	—	0,6	—
10	Treonină, Thr	0,34	38,11	5,5	5,70
11	Alanină, Ala	0,39	33,66	4,5	4,76
12	Prolină, Pro	—	46,60	3,0	2,47
13	Ac. — amino, butiric Abu	0,47	—	0,3	—
14	Tirosină, Tyr	0,47	69,93	2,1	0,90
15	Triptofan, Trp	0,53	—	0,6	—
16	Metionină, Met.	0,59	—	0,5	—
17	Valină, Val	0,59	34,24	5,0	5,16
18	Fenilalanină, Phe	0,67	62,18	2,5	2,33
19	Isoleucină, Ile	0,74	37,66	1,3	1,06
20	Leucină, Leu	0,74	40,32	3,1	2,66

* prin cromatografia de gaze.

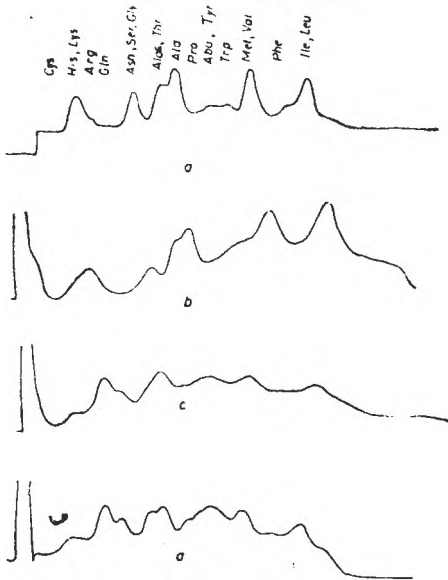


Fig. 1. Densitograma aminoacizilor plasmatici separați prin cromatografia pe strat subțire: a) probă etalon de aminoacizi (tabelul 1); b) probă plasmă de la copil normal; c) probă plasmă de la copil suferind de epilepsie și d) probă plasmă de la copil suferind de megalomanie.

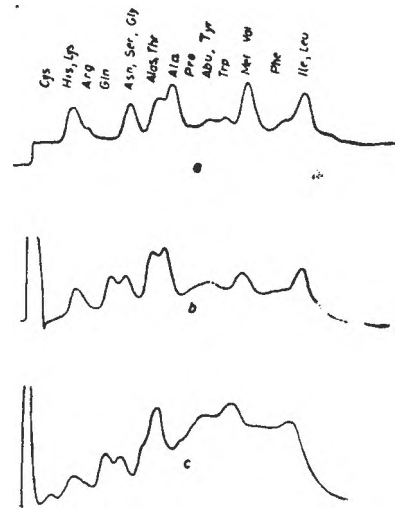


Fig. 2. Densitograma aminoacizilor plasmatici separați prin cromatografia pe strat subțire: a) probă etalon de aminoacizi (tabelul 1); b) probă plasmă adult normal, și c) probă plasmă adult suferind de diabet.

Prin această metodă pot fi testați un număr mare de subiecți într-un timp scurt cu o tehnică simplă și selectate cazurile care prezintă probleme. Aceste cazuri evident vor fi supuse unei analize mai riguroase prin cromatografia de gaze sau cromatografia de lichide cu schimb ionic pe coloană.

Metoda propusă a fost verificată și în cazul unor subiecți adulți normali și a unor subiecți suferind de diabet. Din examinarea comparativă a profilului densitogramelor din figura 2 se constată o diferență netă între densitogramele b și c, punându-se în evidență o intensificare a benzii corespunzătoare cistinei.

În concluzie, metoda cromatografică în strat subțire, cuplată cu densitometrarea plăcilor cromatografice, dă rezultate bune în depistarea unor anomalii ale aminoacizilor liberi din plasmă. Această identificare simplă și rapidă dă posibilitatea selectării în practica clinică sau de investigare în masă doar a cazurilor suspecte de anomalii, care ulterior sînt supuse unei analize cantitative.

(Intrat în redacție la 14 decembrie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. H. J. Bremer, W. Nüzendel, H. Bickel, *Monatsschrift für Kinderheilkunde*, **117**° 32(1969).
2. F. Krafczyk, R. Helger, H. Lang, *Z. Klin. Chem. und Klin. Biochem.*, **7**, 521(1969).
3. J. Metz, W. Ebert, H. Weicker, *Chromatographia*, **4**, 259(1971).
4. J. F. March, *Analyt. Biochem.*, **2**, 420(1975).

THE USE OF THE DENSITOGAM PROFILE IN DETECTING ANOMALOUS OCCURRENCE OF PLASMATIC AMINO ACIDS

(S u m m a r y)

The thin layer chromatography is the best and rapid method to identify some anomalous occurrence of plasmatic amino acids for a large number of subjects. This paper deals with the study of quantitative densitometric estimation of chromatograms instead of subjective visual evaluation.

The results are discussed and compared with those obtained by gas chromatography.

NEW HEAVY METAL SALTS OF SOME MIXED SULFITO-ACIDS OF COBALT(III)

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, MAGDA SOMAY and ERNŐ KISS

Introduction. The mono- and tribasic complex acids of cobalt(III) and chromium(III) form, generally, sparingly soluble salts with some transition metal ions, metal (II, III)-amines, organic N-bases and phosphines. The $H_3[Co(CN)_6]$, $H_3[Co(NO_2)_6]$, $H[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ [1–5] and especially the dioximino-chelates of the type $H[Co(DH)_2X_2]$ ($DH_2 =$ dimethylglyoxime, $X =$ NCS, NCSe) [6–8] form slightly soluble salts with some alkaloids, cobalt(III) – and chromium(III)-amines and with thallium(I) and silver(I), respectively. In contrast with the thiocyanato-chromium(III) derivatives: Amine $\cdot H[Cr(NCS)_4(amine)_2]$, $M[Cr(NCS)_4(amine)_2]$ these complex salts present no analytical importance.

Some ammonium salts of the sulfito-acids of cobalt (III): $(NH_4)_3[Co(DH)_2(SO_3)_2]$, $NH_4[Co(DH)_2(SO_3)Py]$, $NH_4[Co(DH)_2(SO_3)(aniline)]$ were also reported [9–12]. Heavy metal salts of these sulfito-complexes were not described in the literature.

Results and discussion. In order to obtain some information about the formation, stability and potential analytical uses, especially for gravimetric purposes, for the determination of some heavy metals, of the metal – and metal(II, III) -amin salts of the sulfito-complexes of these types, we have synthesized a series of $NH_4[Co(DH)_2(SO_3)(amine)]$ type complexes and performed various double exchange reactions with their aqueous solutions.

We have observed, that in contrast with the dihalogeno- and dipseudo-halogeno-acids: $H[Co(DH)_2X_2]$ ($X = Cl, Br, I, NO_2, N_3, NCS, NCSe$) the sulfito-amino complex anions cannot be separated from aqueous solutions with an excess of diacido-tetramine type cations, e.g. $[Co(en)_2X_2]^+$, $[Cr(en)_2X_2]^+$, $[Co(DH)_2(amine)_2]^+$, etc. The trivalent metal cations: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , and the majority of the mono- and bivalent transition metal ions, e.g. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , UO_2^{2+} , Ag^+ and Tl^+ are not able to form sparingly soluble derivatives. Slightly soluble salts were obtained only with Hg_2^{2+} and Pb^{2+} .

The separation of the mercury and lead salts from the aqueous solutions of the mixture of the above mentioned cations seems to be selective and can find any analytical use.

Table 1 and 2 contain the analytical data of the new mercury and lead salts. It is interesting, that the composition of the lead salts depends on the nature of the anion present in the solution (acetate or nitrate).

The thermal decomposition of some mercury and lead salts was studied by means of derivatography (Fig. 1–6).

The derivatograms show the thermal dehydration of the crystallohydrates to be accomplished up to 150–200°C. The loss of crystallization water begins from about 60–80°C, marked by an inflexion point on the TG curve and by 1–2 endothermal peaks on the DTA curves. The TG curves of the lead salts,

Table 1

New lead salts of the type $\text{PbX}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{amine})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Nr.	Formule	Mol. weight calcd.	Appearance	Analysis		
				Calcd.	Found	
1	$\text{Pb}(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-anisidine})]$	761,6	yellow-orange prisms	Co :	7,74	7,77
2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-aminophenol})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	783,6	square yellow-orange plates	N :	11,04	11,24
				Co :	7,52	7,91
3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{imidazole})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	742,5	long, yellow prisms	N :	10,73	10,85
				H ₂ O :	4,59	4,72
4	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{imidazole})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	739,6	yellow needles	Co :	7,93	7,53
				N :	13,20	13,34
5	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-hydroxy-methyl-morpholine})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	770,6	yellow-orange prisms	H ₂ O :	4,85	4,76
				Co :	7,97	8,20
6	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{pyridine})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	768,6	yellow-orange spears	N :	11,36	11,51
				H ₂ O :	4,87	4,50
7	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	698,5	brilliant yellow-brown plates	Co :	7,64	7,49
				H ₂ O :	2,33	2,48
8	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-xylidine})]$	776,6	yellow micro-crist.	Co :	7,67	7,76
				Pb :	26,96	27,28
9	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{aniline})]$	728,6	brilliant yellow plates	H ₂ O :	7,03	7,10
				Co :	8,43	8,36
10	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\alpha\text{-naphthylamine})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	814,7	yellow brown plates	Pb :	29,66	29,99
				H ₂ O :	6,45	6,34
11	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-xylidine})]$	776,6	yellow micro-crist.	Co :	7,79	7,90
				Pb :	27,39	27,98
12	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{aniline})]$	728,6	brilliant yellow plates	Co :	8,09	8,06
				N :	9,61	9,90
13	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\alpha\text{-naphthylamine})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	814,7	yellow brown plates	Pb :	28,44	28,78
				Co :	7,23	7,48
14	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{p-toluidine})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	759,6	thin yellow-orange plates	Pb :	25,40	25,76
				H ₂ O :	4,42	4,16
15	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{p-toluidine})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	759,6	thin yellow-orange plates	Co :	7,76	7,98
				Pb :	27,28	27,90
16	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-toluidine})]$	741,6	yellow plates	H ₂ O :	2,37	2,50
				Co :	7,94	8,91
17	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{m-toluidine})]$	741,6	yellow plates	Pb :	27,90	28,17
				N :	9,44	9,62
18	$\text{Pb}(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(3,5\text{-lutidine})]$	745,6	yellow-orange needles	Co :	7,90	8,28
				N :	11,27	11,38
19	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(3,5\text{-lutidine})]$	742,6	yellow-orange needles	Co :	7,94	8,39
				N :	9,43	9,59
20	$\text{Pb}(\text{NO}_3)[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{triethylamine})]$	739,6	yellow plates	Co :	7,96	7,71
				N :	11,36	11,45
21	$\text{Pb}(\text{acet})[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{triethylamine})]$	736,6	yellow, brilliant plates	Co :	8,00	8,13
				N :	9,50	9,68

and separately of the mercury salts have a similar shape. After a first rapid decomposition stage no plateau appears, but the decomposition rate becomes smaller. The decomposition of the anhydrous salts is an exothermal process. (sharp exothermal peaks at 250–300°C).

The second decomposition step, the ignition of dimethyl-glyoxime and amine rest is also a complicated exothermal reaction (sharp exothermal peaks at 430–470°C). The TG-curves of the lead salts show no weight loss stop

Table 2

New mercury salts of the type $Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(amine)]_2 \cdot xH_2O$

Nr.	Formule	Mol. weight calcd.	Appearance	Analysis		
				Calcd.	Found	
1	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$	1211,7	brilliant yellow-orange plates	Co : N : H ₂ O :	9,73 9,24 2,97	9,84 9,87 3,10
2	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(aniline)]_2 \cdot 4H_2O$	1397,9	yellow stars	Co : N : H ₂ O :	8,43 10,21 5,15	8,56 10,28 5,20
3	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(\gamma\text{-picoline})]_2$	1325,8	brilliant yellow plates	Co : N :	8,89 10,56	8,60 10,68
4	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(NH_3)]_2 \cdot 2H_2O$	1209,7	rhombohedral yellow plates	NH ₃ : H ₂ O : Co :	2,64 2,98 9,97	2,81 3,06 9,70
5	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(\beta\text{-naphtyl - amine})]_2 \cdot 4H_2O$	1498,0	yellow micro-crystals	Co : N : H ₂ O : Co :	7,87 9,35 4,81 8,06	7,98 9,42 4,98 7,98
6	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(allilthiouree)]_2 \cdot 5H_2O$	1462,09	yellow micro-crystals	N : H ₂ O : Co :	11,49 6,16 9,16	11,62 6,28 9,06
7	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(isobuthylamine)]_2$	12,85,9	sparkling yellow micro-crystals	Co : N : H ₂ O :	9,16 10,89 6,24	9,06 10,98 6,30
8	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(3,5\text{-lutidine})]_2 \cdot 5H_2O$	1444,0	yellow-brown rectangular prisms	Co : N : H ₂ O : Co :	8,16 9,70 6,24 7,71	8,30 9,78 6,30 7,50
9	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(triethanolamine)]_2 \cdot 5H_2O$	1528,0	yellow micro-crystals	N : H ₂ O : Co :	9,16 5,89 9,08	9,25 6,06 8,92
10	$Hg_2[Co(DH)_2(SO_3)(pyridine)]_2$	1297,8	yellow micro-crystals	Co : N :	9,08 10,79	8,92 10,86

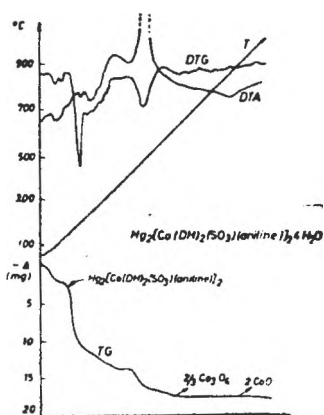


Fig. 1.

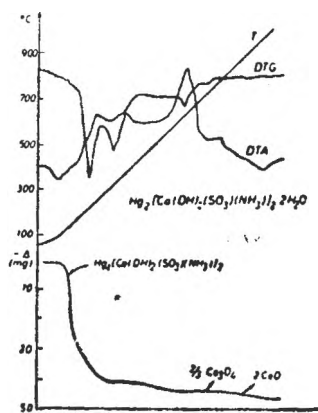


Fig. 2.

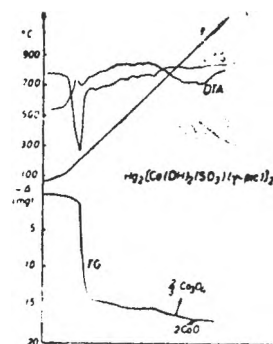


Fig. 3.

Table 3

Derivatographic data on the lead — and mercury complexes

Formula	DTA peaks t°C	DTG peaks t°C
Pb(acet). [Co(DH) ₂ (SO ₃)(p-tol)] · H ₂ O	90(en), 160(en) 300(ex), 380(ex), 465(ex)	190, 295, 440
Pb(acet) [Co(DH) ₂ (SO ₃)(α-naph)] · 2H ₂ O	120–130(en), 290(ex) 340–370(ex), 440(ex)	60–75, 290, 420
Pb(acet) [Co(DH) ₂ (SO ₃)(pyridine)] · 3H ₂ O	130–160(en) 300(ex) 310–350(en), 440(ex)	110, 295, 420
Pb(acet) [Co(DH) ₂ (SO ₃)(H ₂ O)] · 2,5 H ₂ O	140(en), 165(en), 180(en) 250(ex), 310(ex), 430(ex)	150, 180, 250, 420, 450
Hg ₂ [Co(DH) ₂ (SO ₃)(H ₂ O)] ₂ · 2H ₂ O	160(ex), 230(en) 300–350 (ex)	100, 160, 220
Hg ₂ [Co(DH) ₂ (SO ₃)(NH ₃)] ₂ · 2H ₂ O	180(ex), 240(en) 290(ex) 540(ex)	180, 250
Hg ₂ [Co(DH) ₂ (SO ₃)(aniline)] ₂ · 4H ₂ O	90(en), 110(en) 160(ex) 200(ex) 300(ex), 550(ex)	110, 195, 540
Hg ₂ [Co(DH) ₂ (SO ₃)(isobuthylamine)] ₂	160(ex), 240(en) 540(ex), 560(ex)	185, 230
Hg ₂ [Co(DH) ₂ (SO ₃)(γ-picoline)] ₂	180(ex), 200(en) 260–520(ex)	195,

(ex) — exothermal; (en) — endothermal

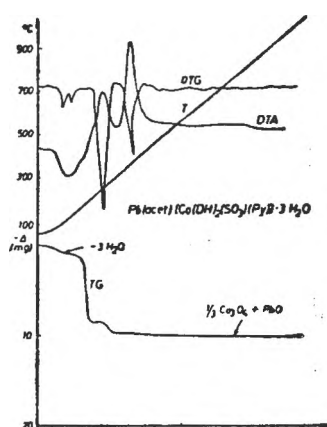


Fig. 4.

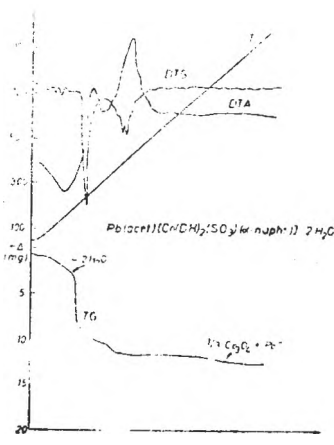


Fig. 5.

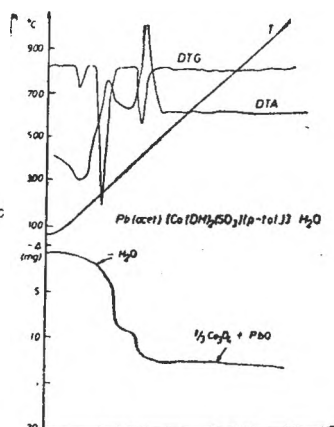


Fig. 6.

corresponding to the formation of a well defined, relatively stable intermediate product in consequence of a thermal deamination reaction:

$$\text{Pb(acetate)[Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(amine)]} = \text{Pb[Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(acetate)]} + \text{amine}$$

(substitution of the amine molecule by the external anion).

Partial deamination reactions of this type were described and studied from kinetic point of view in the case of $[\text{Co(DH)}_2\text{(amine)}_2]\text{X}$ and $[\text{Co(en)}_2\text{X(amine)}]\text{Y}_2$ complexes [13, 14].

The order of the thermal stability of the $\text{Pb(acet) [Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)-amine]}$ derivatives:

amine: p-toluidine > pyridine > α -naphthylamine > H_2O

The final product of the pyrolysis at 850–900°C: $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{PbO}$ in stoichiometrical ratios. The mercury salts show a lower thermal stability: amine: aniline > γ -picoline > NH_3 > isobutylamine > H_2O

The final degradation product in these cases is Co_3O_4 (850–900°C).

The derivatographic measurements show the thermal stability to be influenced in a greater extent from the nature of the external cation, than that of the neutral ligand in the inner co-ordination sphere.

It is worth mentioning, that the disulfito-complex: $\text{Na}_3[\text{Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)}_2]$ forms a gelatinous, insoluble product with Pb^{2+} ions, probably with the composition: $\text{Pb}_3[\text{Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)}_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Experimental. Synthesis of $\text{Pb(acetate) [Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(amine)]}$ and $\text{Pb(NO}_3\text{)}_2[\text{Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(amine)]}$ - salts. -10 m-moles of $\text{NH}_4[\text{Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(amine)]}$ in 100 ml water were treated with 25–30 m-moles of Pb(acetate)_2 ($\text{Pb(NO}_3\text{)}_2$) in 200 ml aqueous solution. After 15–30 min. the crystalline products formed were filtered off, washed with water and dried on air. $\text{Hg}_2[\text{Co(DH)}_2\text{(SO}_3\text{)(amine)}]_2$ -salts. For the double decomposition reaction an excess of freshly prepared saturated solution of $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ was used.

The thermal studies were carried out with a DERIVATOGRAPHMOM (Hungary) in a platinum crucible. Sample weight: 50 mg, heating rate 20°/min.

(Received January 23, 1982)

REFERENCES

1. S. M. Jørgensen, Z. anorg. Chem., **17**, 463, 477(1898).
2. E. Billman, Z. analyt. Chem., **39**, 284(1900).
3. A. V. Baeyer, V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges., **34**, 2687(1901).
4. M. B. Celap, M. J. Molinár, T. J. Janjić, Z. anorg. Chem., **383**, 341(1971).
5. J. Zsakó, Cs. Várhelyi, K. Szász-Sata, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **80**, 177(1974).
6. Z. Finta, Cs. Várhelyi, J. Zsakó, J. inorg. nuclear Chem., **32**, 3013(1970).
7. Cs. Várhelyi, J. Zsakó, Z. Finta, Monatshefte, **101**, 1013(1970).
8. A. V. Ablov, G. P. Syrzoza, Zhur. obshchei Khim., **25**, 2053(1955).
9. A. V. Ablov, G. P. Syrzoza, Zhur. neorg. Khim., **5**, 1221(1960).
10. G. P. Syrzoza, L. N. Korletyanu, Zhur. neorg. Khim., **11**, 2302(1966); **13**, 216(1968).
11. G. P. Syrzoza, N. N. Ceban, Zhur. neorg. Khim., **16**, 247(1971); **18**, 749(1973).
12. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, A. Koch, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **23**, (1), 23(1978).
13. J. Zsakó, E. Kékedy, Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., **15**, 865(1970).
14. J. Zsakó, Gh. Marcu, M. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., *in press*.

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE ALUMINELOR
PROMOTATE CU DIOXIZI METALICI (VII)

Cinetica oxidehidrogenării etilbenzenului la presiuni parțiale mici

NICU DULĂMIȚĂ

Pentru obținerea stirenului prin oxidehidrogenarea etilbenzenului s-au efectuat studii pe diferite sisteme oxidice [1-7] la presiunea atmosferică și temperaturi cuprinse în intervalul 280-650°C. Luându-se gradul de transformare limită al reactanților la ieșirea din reactorul tubular continuu drept grad de transformare la echilibru, s-au stabilit condițiile pentru care oxidehidrogenarea etilbenzenului în stiren atinge nivel maxim [8]. Sistemele oxidice de tipul $Al_2O_3-CeO_2$ prezintă activitate și selectivitate catalitică în acest proces [9]. Etapa determinantă de viteză în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului este reacția în stare adsorbită pe suprafața catalizatorului [9, 10] ai cărui centri activi sînt acizi Lewis [11]. La presiuni parțiale de etilbenzen mai mari de 50 torr și exces de oxigen, procesul complex se desfășoară după o cinetică de ordinul zero. Dacă presiunea parțială a etilbenzenului este redusă sub 30 torr ordinul de reacție va fi unu în raport cu etilbenzenul [9].

Pentru a studia procesul oxidehidrogenării etilbenzenului, la presiuni parțiale mici ale acestuia, sub 30 torri, s-a utilizat tehnica cromatografiei gazoase cuplată cu un microreactor [12], iar rezultatele s-au interpretat după metoda propusă de B a s e t t și H a b g o o d [13].

Partea experimentală. Încercările experimentale s-au efectuat într-un reactor pulsant cuplat cu un cromatograf de gaze, a cărui schemă s-a prezentat într-o lucrare anterioară [9]. Conținutul în oxigen al gazului efluent 2% vol. Carbură de siliciu, masă inertă în proces, s-a utilizat în scopul micșorării activității catalitice și al preîncălzirii gazului purtător.

Ca materii prime s-au folosit:

- etilbenzen (EB) de puritate 99,6% masă;
- oxigen și azot de puritate 99,8% vol.

Studiul experimental s-a condus în domeniul cinetic, utilizînd 0,345 g catalizator $Al_2O_3-CeO_2$ de granulație 0,1-0,2 mm. Catalizatorul s-a activat termic timp de două ore la 550°C, în curent de gaz purtător.

Rezultate și discuții. În procesul oxidehidrogenării etilbenzenului la stiren (S), pentru presiuni parțiale mici ale acestuia, etapa determinantă de viteză este reacția de suprafață. Pentru izoterma de adsorbție liniară [13] se poate scrie relația (1)

$$\ln \frac{1}{1-x} = \frac{RTm}{F} kK \quad (1)$$

- în care: k — este constanta vitezei de reacție, min^{-1} ;
 K — constanta de echilibru în adsorbție, $\text{moli/at} \cdot \text{g} \cdot \text{catalizator}$;
 F — debitul gazului purtător în reactor, în ml/min ;
 R — constanta gazelor perfecte;
 m — masa de catalizator, în g;
 x — conversia etilbenzenului, %mol.

Din datele prezentate în tabelul 1 se vede cum crește conversia în etilbenzen (EB) cu micșorarea debitului de gaz purtător. Pentru debite de gaz purtător mai mici de 50 cm³/min, conținutul în oxigen al efluentului scade paralel cu creșterea concentrației în oxizi de carbon. De asemenea, în tabelul 1 s-au trecut și rezultatele prelucrării datelor experimentale în conformitate cu relația (1). Întrucît oxidehidrogenarea etilbenzenului s-a condus în regim staționar, debitul gazului purtător în reactor F se poate exprima, în condiții normale, cu ajutorul relației (2):

$$F^0 = \frac{273}{T} \cdot F \quad (2)$$

în care: F^0 este debitul gazului purtător în condiții normale, în ml/min. T — temperatura absolută, K .

În condițiile regimului staționar se pot efectua calcule pentru că conversia etilbenzenului exprimată în procente molare este independentă de concentrația momentană a substratului de substanță. Figura 1 indică izotermele de adsorbție în funcție de inversul debitului F^0 . Rezultă că în acest domeniu reacția de oxidehidrogenare este totdeauna de ordinul unu în raport cu etilbenzenul. Constanta aparentă de viteză la o anumită temperatură s-a considerat ca fiind dată de produsul dintre constanta de viteză și constanta echilibrului de adsorbție (kK). Valorile constantelor aparente de viteză se calculează din pantele izotermelor de adsorbție (fig. 1).

La debit de gaz purtător constant și anume $F^0 = 100,5$ ml/min, s-a măsurat conversia etilbenzenului în intervalul de temperatură cuprins între 400—500°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Conversia și randamentul în stiren crește cu mărirea temperaturii, în timp ce selectivitatea catalizatorului se micșorează. Temperaturile mari favorizează și formarea oxizilor de carbon.

Tabel 1

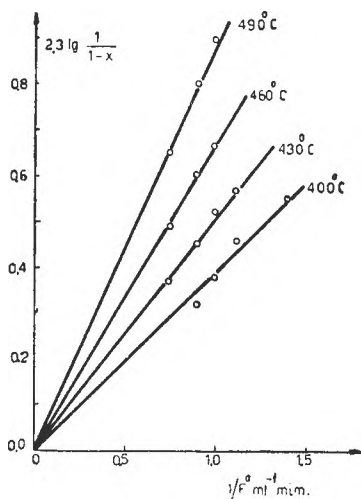
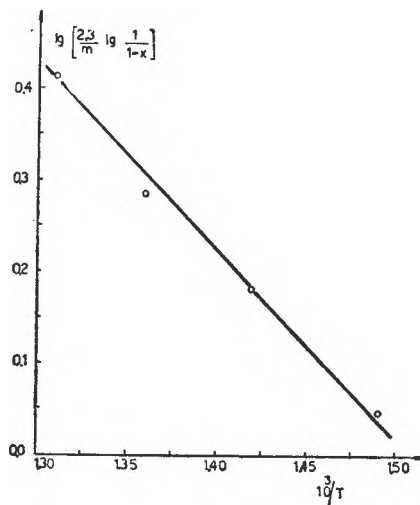
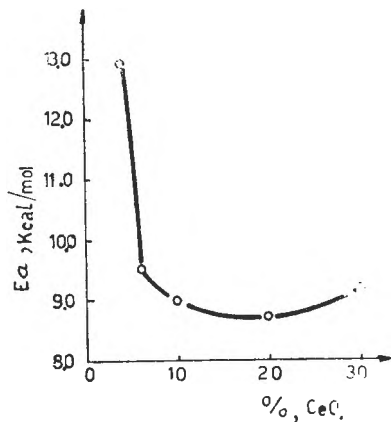
Rezultate cinetice referitoare la oxidehidrogenarea etilbenzenului

Nr. crt.	Debitul F ml/min	Temp. °C	Conv. EB %, mol.	Rand. S % mol.	Selectiv. % mol.	$2,31 \lg \frac{1}{1-x}$	kK mol/at · g · h
1	120,0	400	27,1	25,5	94,2	0,317	0,1698
2	109,0		31,8	29,9	93,9	0,383	
3	96,8		37,1	34,8	93,8	0,464	
4	76,9		42,4	39,1	92,2	0,552	
5	65,2		53,7	46,3	86,2	0,770	
6	144,5	430	31,1	28,7	92,3	0,372	0,1728
7	120,0		36,5	34,0	93,2	0,454	
8	109,0		40,6	38,2	94,2	0,521	
9	96,8		43,4	40,3	92,9	0,571	
10	144,5	460	38,7	34,9	90,2	0,489	0,2160
11	120,0		45,4	41,5	91,4	0,601	
12	109,0		48,7	44,9	92,2	0,667	
13	144,5	490	47,8	43,2	88,7	0,650	0,2910
14	120,0		55,1	47,6	86,4	0,801	
15	109,0		59,2	51,8	87,6	0,897	

Tabel 2

Modificarea conversiei etilbenzenului cu temperatura la debit constant

Nr. crt.	Temp. K	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	Conv. EB $x, \% \text{ mol}$	Rand. S. $\% \text{ mol}$	Selectiv $\% \text{ mol}$	$\lg \left[\frac{2,3}{m} \lg \frac{1}{1-x} \right]$
1	673	1,49	31,8	29,9	93,9	0,0449
2	703	1,42	40,6	38,2	94,2	0,1787
3	733	1,36	48,7	44,9	92,2	0,2862
4	763	1,31	59,2	51,8	87,6	0,4149

Fig. 1. Verificarea cineticii de ordinul unu pentru reacția de oxidohidrogenare a etilbenzenului pe 0,345 g catalizator $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.Fig. 2. Dependența $\left[\lg \left[\frac{2,3}{m} \lg \frac{1}{1-x} \right] \right]$ de inversul temperaturii absolute.Fig. 3. Variația valorilor energiei de activare aparentă cu concentrația în CeO_2 a sistemelor $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Energia de activare aparentă E_a s-a calculat din panta dreptei care arată dependența funcției $\lg \left[\frac{2,3}{m} \lg \frac{1}{1-x} \right]$ de inversul temperaturii absolute (fig. 2).

Valorile funcției menționate sînt redată în tabelul 2. Valoarea E_a determinată în acest mod este de 9,50 kcal/mol.

Pentru alte sisteme oxidice $Al_2O_3-CeO_2$ s-a reprezentat grafic (fig. 3) variația valorilor energiei de activare aparentă cu concentrația în dioxid de ceriu a catalizatorilor. Valorile apropiate ale energiilor de activare aparentă justifică natura identică a centrilor acizi Lewis participanți în actul cinetic. Fenomenele difuzionale au fost evitate în condițiile impuse experimentului, deși energia de activare aparentă are valori mici.

Concluzii. Reacția de oxidehidrogenare a etilbenzenului la presiuni parțiale mai mici de 30 torri etilbenzen și exces de oxigen în gazul purtător este de ordinul unu în raport cu etilbenzenul și de ordinul zero față de oxigen [9].

Etapă determinantă de viteză este reacția în stare adsorbită pe suprafața sistemelor oxidice.

Studiul oxidehidrogenării etilbenzenului în fază gaz-solid demonstrează cum se poate determina rapid și simplu cinetica reacțiilor prin folosirea metodei cromatografiei gazoase.

(Intrat în redacție la 30 octombrie 1981)

BIBLIOGRAFIE

1. O. K. Bogdanova, I. P. Belomestnykh, N. V. Voikina, M. S. Kuznețova, A. A. Balandin, USSR Pat. 189.937, 16 decembrie 1966; Chem. Abstr., **67**, 108417p (1967).
2. O. K. Bogdanova, I. P. Belomestnykh, N. V. Voikina, A. A. Balandin, Neftekhimia, **7**, 544(1967); Chem. Abstr., **68**, 12578m(1968).
3. A. M. Dadașeva, T. G. Alkhazov, M. S. Belenkii, Isv. Vysshikk. Uchebn. Zavedenii, Neft. i Gaz, **8**, 8(1965); Chem. Abstr., **64**, 9615(1966).
4. Distillers Co. Ltd., Neth. Pat. 6402.642, 15 sept. 1964; Chem. Abstr., **62**, 7681a(1965).
5. G. Russo, S. Maselli, Chim. Ind. (Milan), **51**, 343(1969).
6. T. G. Alkhazov, A. E. Lisovskii, M. G. Safarova, A. M. Dadașeva, Kinetika i Kataliz, **13**, 509(1972).
7. N. Dulămiță, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, 1978.
8. A. Pop, N. Dulămiță, Al. Pop, P. Blaga, Rev. Chim. (București), **28**, 937(1977).
9. N. Dulămiță, A. Pop, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **26** (2), 52(1981).
10. N. Dulămiță, M. Stanca, A. Pop, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **25** (1), 45(1980).
11. N. Dulămiță, A. Pop, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **23** (2), 69(1978).
12. R. J. Kokes, H. H. Tobin, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 5860(1965).
13. D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., **64**, 769(1960).

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

Ethylbenzene oxidehydrogenation at low partial pressures

(Summary)

The kinetics of the catalytic oxidehydrogenation of ethylbenzene at partial pressures lower than 30 torr ethylbenzene has been studied by using gaschromatography. The results have been interpreted according to the method elaborated by Bassett and Habgood. The reaction of oxidehydrogenation follows a first-order kinetics.

ANALIZA AMESTECURILOR DE GAZE NECONDENSABILE PRIN METODA CROMATOGRAFIEI GAZOASE

NICU DULĂMIȚĂ, IONEL HOPĂRTEAN, MIRCEA FODOREAN

Analiza amestecurilor de gaze cu temperaturi de fierbere scăzute și a hidrocarburilor cu masă moleculară mică se poate efectua prin cromatografie gaz-solid. În cazul cromatografiei gaz-solid, procesul elementar de repartiție este descris de izoterma de adsorbție a componentului reținut pe solidul activ.

Amestecurile de gaze necondensabile formate din oxigen, azot, metan, etan, etenă, oxid și dioxid de carbon nu au putut fi analizate complet folosind o coloană cromatografică cu o singură fază staționară. Ca faze staționare s-au utilizat următoarele solide active: cărbune, silicagel, oxid de aluminiu, site moleculare (4Å, 5Å, 10X, 13X) și porapak Q [1-4].

Pentru a separa succesiv componentele unui asemenea amestec complex de gaze necondensabile prin metoda cromatografiei gaz-solid s-au cuplat două coloane cromatografice, care conțin diferite faze staționare, la un detector de conductibilitate termică. Folosind o coloană umplută cu porapak Q sau silicagel și alta cu sită moleculară 5Å s-au analizat complet și rapid amestecuri de gaze necondensabile rezultate în procesul oxidehidrogenării etilbenzenului la stiren [4].

Partea experimentală. Ca aparatură s-a folosit un cromatograf de gaze echipat cu detector de conductibilitate termică.

Curgerea gazului purtător prin cromatograful de gaze este indicată în fig. 1. Hidrogenul cu un debit de 70 cm³/min se introduce prin conducta 1 în celula de comparație 2 a detectorului termic, curge prin capul de injecție 3 în coloana cromatografică 4 și pătrunde în celula de măsură 5 a celuiși detector ieșind apoi prin conducta 6. Coloana cromatografică 4 este un tub de oțel (lungime 1,0 m și diametru interior 4 mm), care se umple cu fiecare din fazele staționare folosite (silicagel, porapak Q sau sită moleculară 5Å). Temperatura de operare a coloanei cromatografice: 85°C.

Pentru a analiza complet un amestec de gaze necondensabile s-au cuplat două coloane cromatografice la un detector termic, într-un montaj ca cel prezentat în fig. 2.

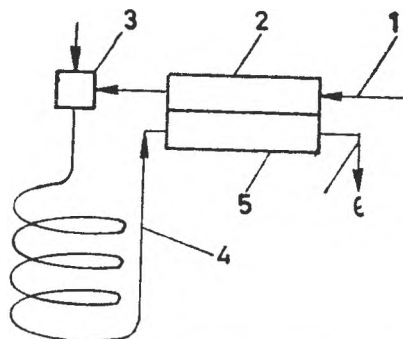


Fig. 1. Schema curgerii gazului purtător într-un cromatograf de gaze.

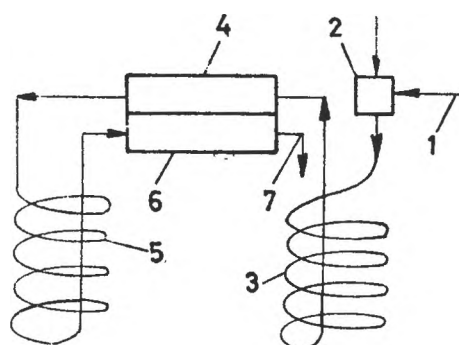


Fig. 2. Schema curgerii gazului purtător printr-un montaj cu două coloane cromatografice cuplate la un detector de conductibilitate termică.

Gazul purtător introdus prin conducta 1 spală capul de injecție 2, coloana cromatografică 3, celula de conductibilitate termică 4, coloana cromatografică 5, celula de conductibilitate termică 6, evacuându-se apoi prin conducta 7. Drept gaz purtător s-a folosit hidrogenul la un debit de $70 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Coloana cromatografică 3 s-a construit dintr-un tub de cupru lung de $0,8 \text{ m}$ și diametru interior de 4 mm . Aceasta s-a umplut cu porapak Q sau cu silicagel.

Porapak Q, de granulație $80-100 \text{ mesh}$, este o fază staționară specifică pentru separarea gazelor necondensabile cu masă moleculară mică. Pentru îndepărtarea solventului rezidual din procesul de copolimerizare al etilvinilbenzenului cu divinilbenzenul, coloana cu porapak Q se condiționează în prealabil, prin activare termică la $220-230^\circ\text{C}$, timp de $10-12 \text{ ore}$, în curent de hidrogen cu debitul de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Silicagelul microporos de granulație $60-80 \text{ mesh}$ se activează termic la $220-230^\circ\text{C}$, în atmosferă de hidrogen la un debit de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, timp de $4-6 \text{ ore}$.

Coloana cromatografică 5 este un tub de oțel lung de $1,0 \text{ m}$, cu diametrul interior de 4 mm , care se umple cu sită moleculară 5Å. În prealabil coloana cu sită moleculară 5Å se condiționează la 400°C , spălându-se continuu cu hidrogen la un debit de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, timp de $3-4 \text{ ore}$. Activarea termică este necesară pentru a obține picuri simetrice.

Rezultate și discuții. La analiza amestecurilor de gaze necondensabile formate din oxigen, azot, metan, etan, etenă, oxid și dioxid de carbon prin cromatografie gaz-solid apar dificultăți în ce privește separarea oxigenului de azot cât și faptul că dioxidul de carbon are un timp de reținere prea lung sau este reținut de faza staționară utilizată.

Observând cromatograma amestecului gazos prezentată în fig. 3, se constată că sita moleculară 5Å (coloana cromatografică 4 din fig. 1) separă componentele amestecului gazos, dar reține ireversibil dioxidul de carbon conținut în probă.

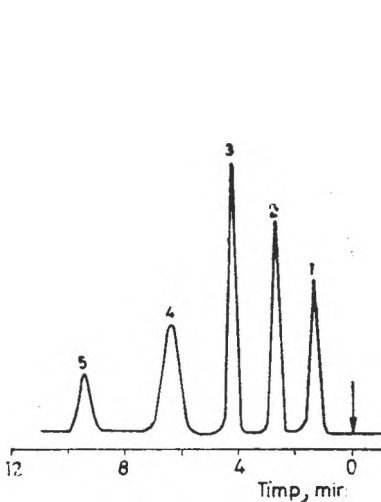


Fig. 3. Cromatograma amestecului gazos separat pe sită moleculară 5Å. 1-Oxigen; 2-Azot; 3-Metan; 4-Oxid de carbon; 5-Etenă.

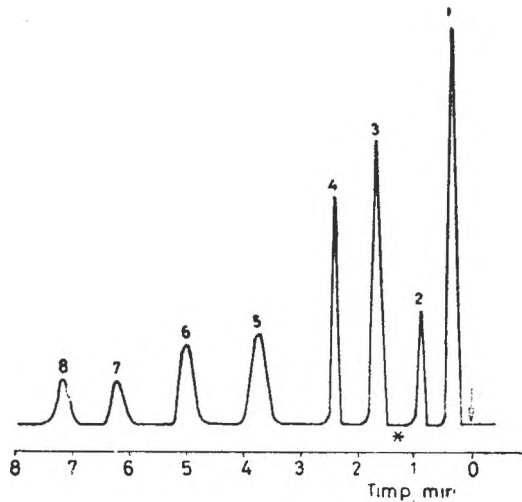


Fig. 4. Cromatograma amestecului gazos separat succesiv pe două coloane cromatografice cu silicagel și sită moleculară 5Å. 1-Vîrfurile cromatografice al amestecului de O_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 și CO ; 2-Dioxid de carbon; 3-Oxigen; 4-Azot; 5-Metan; 6-Oxid de carbon; 7-Etan; 8-Etenă. * - schimbarea polarității.

Pe cărbune activ dioxidul de carbon are un timp de reținere foarte mare, iar azotul nu poate fi separat de oxigen. Utilizînd ca fază staționară silicagelul, izolăm dioxidul de carbon (vîrf 2 fig. 4) de celelalte componente care formează un singur vîrf cromatografic (vîrf 1, fig. 4) cu timp de reținere mai mic. Ambele vîrfuri cromatografice sînt simetrice.

Dacă amestecul de gaze nu conține etan și etenă, folosind porapak Q se pun în evidență două vîrfuri cromatografice. Primul vîrf cromatografic cu timpul de reținere de 3 minute corespunde amestecului gazos format din oxigen, azot, metan, și oxid de carbon, în timp ce al doilea indică prezența dioxidului de carbon la un timp de reținere de 4 minute.

Îmbinînd avantajele separării pe silicagel sau porapak Q cu cele ale sitei moleculare 5Å s-au izolat succesiv toate componentele conținute în proba de amestec gazos. În acest scop s-a realizat montajul prezentat în fig. 2, în care coloana cromatografică 3, umplută cu silicagel microporos sau cu porapak Q, s-a operat la 25°C, în timp ce coloana 5 cu sită moleculară s-a termostatat la 85°C. La începutul măsurătorilor s-au înregistrat ambele deflexii, s-a stabilit linia de bază și modul de schimbare al polarității. În prima etapă componentele amestecului gazos introduse în capul de injecție 2 fig. 2 s-au separat în două fracțiuni (vîrfurile 1 și 2 din fig. 4) la trecerea prin coloana 3, cînd celula de conductibilitate termică 4 funcționează ca celulă de măsură, iar celula de conductibilitate termică 6 ca celulă de referință. După aceasta s-a schimbat polaritatea concomitent cu inversarea rolului celulelor de conductibilitate termică. În a doua etapă, la trecerea gazelor prin coloana 5, s-a reținut dioxidul de carbon, dar s-au înregistrat vîrfurile cromatografice corespunzătoare celorlalte componente aflate în proba de analizat. În fig. 4 s-a prezentat cromatograma amestecului format din dioxid de carbon, oxigen, azot, metan, oxid de carbon, etan și etenă. Separarea amestecului gazos în componentele sale s-a efectuat utilizînd succesiv coloana 3 umplută cu silicagel microporos și coloana 5 umplută cu sită moleculară. Durata de analiză a unei probe este de circa 8 minute.

Înlocuind silicagelul din coloana 3 (fig. 2) cu porapak Q în aceleași condiții de operare, componentele amestecului gazos, care nu conține etan și etenă, s-au separat în următoarea ordine: dioxid de carbon, oxigen, azot, metan, și oxid de carbon, în timp de 8 minute.

Concluzii. Prin cromatografie gaz-solid cu două coloane cromatografice legate succesiv la un detector de conductibilitate termică s-a analizat complet și rapid un amestec de gaze necondensabile format din oxigen, azot, metan, etan, etenă și oxizi ai carbonului, gaze rezultate în procesul oxidohidrogenării cu aer a etilbenzenului.

(Intrat în redacție la 18 martie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. H. McNair, E. J. Bonelli, *Basic Gas Chromatography*, Consolidated Printers, Berkely, California, 1969.
2. O. L. Hallis, *Analyt. Chem.*, **38**, 309(1966).
3. O. Piringer, E. Tătaru, *Cromatografia în fază gazoasă*, Ed. tehnică, București, 1969.
4. N. Dulămiță, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș—Bolyai” Cluj-Napoca, 1978.

THE ANALYSIS OF UNCONDENSABLE GAS MIXTURES BY
GASCHROMATOGRAPHY

(S u m m a r y)

Mixtures of uncondensable gases containing oxygen, nitrogen, methane, ethane, ethene, carbon oxide and carbon dioxide have been completely and rapidly analysed using two chromatographic columns and a thermal conductivity detector. The column packed with microporous silicagel or Porapak Q has separated carbon dioxide, while the other, packed with a 5Å molecular sieve, resolved the other components of the mixtures. The analysis was quite rapid, taking not more than 8-10 minutes.

Experimental. The carotenoid pigments were of chromatographic purity checked by thin — layer chromatography and visible absorption spectra [3, 5, 6]. The egg lecithin was a „Merck” natural product [4].

The aqueous systems of egg lecithin were studied by electrical conductance measurements — a known method for the accuracy of its experimental results [7–9]. In this respect a conductivity meter Radelkis type OK — 102/1, having a precision of 2%, was employed. In view of avoiding adsorption of the surfactants on electrodes, bright platinum electrodes with a cell constant of 0.3 cm^{-1} were utilised.

In the preparation and measurement of the egg lecithin sols care was taken to obtain a homogeneous system. Therefore, aqueous stock solutions of 10^{-4} M egg lecithin were made by ultrasonic irradiation for 20 min at a frequency of 20 kHz. Taking into account the fact that egg lecithin is sensitive to light, hence autoxidation may occur [10], the sonicated stock dispersions were kept in cool and dark places. In order to ensure identical work conditions all the egg lecithin solutions — ranging from $0.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ to $6 \times 10^{-6} \text{ M}$ — used for conductance measurements, were obtained by diluting the stock solutions after about 24 hours with unsonicated doubly—distilled water.

In obtaining the mixed aqueous systems of egg lecithin : carotenoids, owing to insolubility of the latter in water, at first the pigments were dissolved in absolute ethanol. Every carotenoid was added to each system of egg lecithin in constant quantity: zeaxanthin ($3.6 \times 10^{-7} \text{ M}$), canthaxanthin ($3.5 \times 10^{-7} \text{ M}$), ethyl ester of β -apo-8'-carotenoic acid ($3.5 \times 10^{-7} \text{ M}$) and retinyl palmitate ($3.9 \times 10^{-7} \text{ M}$). Mention should be made that for each system studied, the concentration of ethanol pro analysi was constant and equal to $8.6 \times 10^{-3} \text{ M}$. Water doubly-distilled in an all-glass apparatus and having a specific conductance of $1.6 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25°C was used for the preparation of all solutions.

Corrections as regards the solvents were made for the electrical conductance measurements.

In all measurements, temperature was controlled to $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ in a water bath.

Results and Discussion. The clear-cut break points on the electrical conductance (q , ohm^{-1}) versus egg lecithin concentration (c_{EL} , M) plots are taken as the critical micelle concentration CMC (Fig. 2 and Fig. 3, see dashed lines).

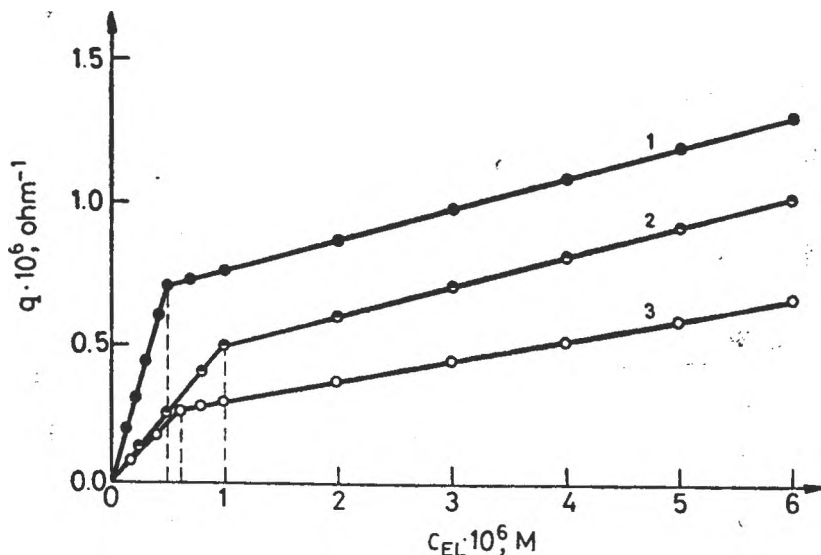


Fig. 2. Conductance measurements: egg lecithin in water (1), in ethanol/water (2), and in the presence of retinyl palmitate in alcohol-aqueous systems (3).

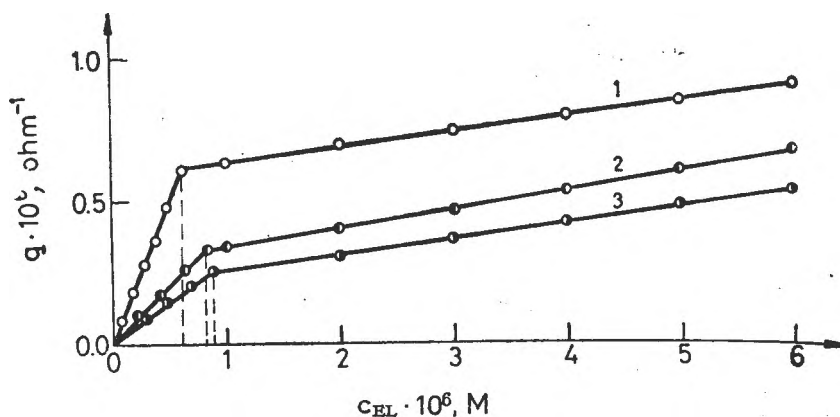


Fig. 3. Effect of some carotenoid pigments: zeaxanthin (1), canthaxanthin (2), and ethyl ester of β -apo-8'-carotenoic acid (3) on the critical micelle concentration of egg lecithin in aqueous-alcohol systems.

Thus, on Fig. 2, curve 1, a critical concentration of micelle formation of egg lecithin in aqueous solution of 0.5×10^{-6} M is determined. This value is in accord with light-scattering measurements reported by other authors [11].

In order to study the effect of the carotenoid pigments on the micellar structure of egg lecithin aqueous solutions, additions of pigment ethanol solutions were employed.

This prompted us to find out the influence of ethanol on the CMC of egg lecithin plotted in Fig. 2, curve 2. On the diagram it is noted an increase of the CMC of egg lecithin, in this case getting to 1×10^{-6} M. We mention that such a deviation of the CMC of zwitterionic amphiphile phospholipids, in the presence of alcohols, has been signaled out in aqueous systems [7, 12].

The carotenoid pigments added to the egg lecithin systems change further the CMC of egg lecithin, what is to be noted on Fig. 2 (curve 3) in the presence of retinyl palmitate, and on Fig. 3 in the presence of zeaxanthin (curve 1), canthaxanthin (curve 2) and ethyl ester of β -apo-8'-carotenoic acid (curve 3). In Figs. 2 and 3 it is observed that the pigment decreases the CMC of egg lecithin, namely from 1×10^{-6} M, peculiar to the alcohol-aqueous system, to 0.6×10^{-6} M what corresponds to the systems containing either zeaxanthin or retinyl palmitate.

The decrease of CMC of egg lecithin in the presence of carotenoid pigments may be caused by the formation of mixed micelles—micellization of the lecithin being favoured by the carotenoids.

These results may be correlated with those obtained by us in the mixed films at the air/water interface [3, 5]. Thus, we have found that both zeaxanthin and retinyl palmitate form bidimensional quasi-ideal solutions with egg lecithin at the air/water interface. The results presented in this paper show that these substances have also a strong effect on the CMC of the egg lecithin. In contrast, the ethyl ester of β -apo-8'-carotenoic acid and canthaxanthin have only a slight effect on the CMC of the egg lecithin. As for these latter pigments,

they are immiscible with egg lecithin in twocomponent monolayers at the air/water interface.

Therefore, it may be suggested that in mixed micelles the carotenoids (which are miscible with egg lecithin in the monolayers) are inserted among the molecules of lecithin, their hydrocarbon chains being mixed with the residues of fatty acids of the egg lecithin. The insertion of the natural pigments in the phospholipid layer might thus bring its share in the orientation of the lipid molecules, hence facilitating their aggregation.

Our studies show that the carotenoid pigments as well as chlorophyll [7] might play an important role in the formation of lipid or lipoprotein structures of chloroplast membranes.

(Received February 22, 1982)

REFERENCES

1. A. Yoshimura, S. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **53**, 1877(1980).
2. D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Third Edition, Butterworths, London, 1980, p. 79.
3. M. Tomoaia-Cotișel, *Ph. D. Thesis*, Babeș—Bolyai University of Cluj-Napoca, 1979.
4. M. Tomoaia-Cotișel, J. Zsakó, E. Chifu, *Ann. Chim. (Rome)*, **71**, 189(1981).
5. M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, Unpublished results.
6. O. Isler, *Carotenoids*, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1971.
7. K. B. Serebrovskaya, G. A. Korneeva, *Kolloid. Zh.*, **34**(6), 954(1972).
8. R. E. Howard, R. M. Burton, *Biochim. Biophys. Acta*, **84**, 435(1964).
9. E. Vikingstad, O. Kvammen, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 16(1980).
10. J. Schreiber, *Pharmazie*, **34**(1), 36(1979).
11. N. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1260(1960).
12. P. H. Elworthy, D. S. McIntosh, *Kolloid - Z. Z. Polym.*, **195**, 27(1964); R. Smith, C. Tanford, *J. Mol. Biol.*, **67**, 75(1972).

CONCENTRAȚIA CRITICĂ MICELARĂ A OVOLECITINEI ÎN PREZENȚA UNOR CAROTINOIDE

(Rezumat)

Concentrația critică micelară a ovolectinei în soluții apă-etanol este micșorată în prezența pigmentilor carotinoidici (zeaxantină, cantaxantină, palmitat de retinil și ester etilic al acidului β -apo 8'-carotinoic). Aceste rezultate sînt comparate cu cele obținute de autori pe modelul filmelor mixte. Se constată că pigmentii (zeaxantina și palmitatul de retinil) care formează cu ovolectina soluții cvasiideale în monostrat etalat la interfața aer/apă au un efect pronunțat asupra concentrației critice micelare a ovolectinei. În schimb, esterul etilic al acidului β -apo-8'-carotinoic și cantaxantina nu modifică esențial concentrația critică micelară a ovolectinei, fiind totodată nemiscibili cu ovolectina în monostrat.

INTERFACIAL TENSION VARIATION IN THE COURSE OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION (IV)

The extraction of some aliphatic acids

IOSIF ALBU and EMIL CHIFU

In earlier published works on extraction [1-4] we have shown that, when the transfer of a component from one phase into another is a simple passage i.e. without any change in the molecular state, an equation from the thermodynamics of irreversible processes, proposed by F r u m i n et al. [5], is verified. It has the following form:

$$\sigma^{(t)} - \sigma = MRT \ln K_D \frac{M_o d_w}{M_w d_o} - MRT \ln \frac{c_w}{c_o} \quad (1)$$

in which $\sigma^{(t)}$ is the liquid-liquid interfacial tension when the distribution equilibrium is reached, σ the same magnitude at the time t in the course of the process (that is, out of equilibrium); M is the surface transfer number (mole/cm²) equal to the ratio of the two phenomenological coefficients involved in the linear relationships between the fluxes and the thermodynamic forces; M_o and M_w , d_o and d_w (g/cm³) are, respectively, the molecular weight and the density of the organic liquid (o) and of the water (w); c_o and c_w (mole/dm³) are the molar concentrations of the component in the two phases at the same moment t of the process; T and R have their usual meanings. K_D is the distribution constant:

$$K_D = \frac{x_w^{(e)}}{x_o^{(e)}} \quad (2)$$

where $x_w^{(e)}$ and $x_o^{(e)}$ are the molar fractions of the component in the two phases when distribution equilibrium is attained.

We have also shown [1] that, for those cases when the molecules of the transferring component remain simple in the water but become double (dimerized) in the oil phase, another equation is valid:

$$\sigma^{(t)} - \sigma = MRT \ln K \frac{d_w}{M_w} \sqrt{\frac{1000 M_o}{d_o}} - MRT \ln \frac{c_w}{\sqrt{c_o}} \quad (3)$$

If the molar volumes of the phases, V_o and V_w , are expressed in dm³/mole, equation (3) can be rewritten as:

$$\sigma^{(t)} - \sigma = MRT \ln K \frac{\sqrt{V_o}}{V_w} - MRT \ln \frac{c_w}{\sqrt{c_o}} \quad (3')$$

In Eq. (3) K is the distribution constant with respect to the analytical concentration of the component subjected to extraction and it is given by the relationship :

$$K = \frac{x_w^{(e)}}{\sqrt{x_o^{(e)}}} \quad (4)$$

which includes the distribution constant K_D defined by (2) as well as the dimerization constant K_2

$$K = \frac{K_D}{\sqrt{2K_2}} \quad (5)$$

The validity of either Eq. (1) or (3) is confirmed if the dependence of $(\sigma^{(e)} - \sigma)$ on either $\ln(c_w/c_o)$ or $\ln(c_w/\sqrt{c_o})$, respectively, leads to a unique correlation straight line for different concentration levels of that component which is subjected to extraction.

In the present work the variations of the interfacial tension and of the concentration are measured, during the extraction of n-butyric acid in the systems n-octane/water and cyclohexane/water, as well as of propionic, n-valerianic and n-capronic acids in the system n-heptane/water. The results are compared with those previously obtained [1, 2].

Experimental. The technicalities have been described in earlier works [1-3]. In principle, the experimental proof of either Eq. (1) or (3) requires simultaneous measurements of the liquid/liquid interfacial tension (σ , mN/m) and of the concentrations c_w and c_o (mole/dm³) at different time intervals, as the process advances, up to the establishment of the distribution equilibrium.

The substances used had the adequate purity and the water was doubly distilled. So, the n-butyric and the n-valerianic acids were of analytical purity from Schuchardt, München; the propionic and the n-capronic acids were from Riedel de Haën A. G. Seelze-Hannover; the n-heptane from VEB Laborchemie Apolda; the n-octane from Merck-Schuchardt and the cyclohexane from AnalAR BDH.

Measurements were performed at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The interfacial tension was determined by the du Noüy method, with an accuracy of ± 0.05 mN/m. The acid concentrations were measured by titrating with $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Results. *The octane/water system.* The experimental results obtained on the extraction of n-butyric acid from octane into water are given in Fig. 1 for two concentration levels, in $\sigma - \log(c_w/c_o)$ coordinates, as indicated by equation (1). Fig. 2 shows the same results represented in $\sigma - \log(c_w/\sqrt{c_o})$ coordinates, according to equation (3).

It can be seen that there is a linear dependence of the interfacial tension σ on $\log(c_w/c_o)$, respectively on $\log(c_w/\sqrt{c_o})$. But, whilst in Fig. 1 the equilibrium values $\sigma^{(e)}$ are situated at different c_w/c_o ratios for the two concentration levels, in Fig. 2 the equilibrium values are at about the same $c_w/\sqrt{c_o}$ ratio. This fact offers a first indication on the validity of Eq. (3) which foresees dimerization.

The slopes of the straight lines (2.3 MRT) are identical for various concentration levels, yet the intercepts have different values, that would result both from Eq. (1) and from Eq. (3).

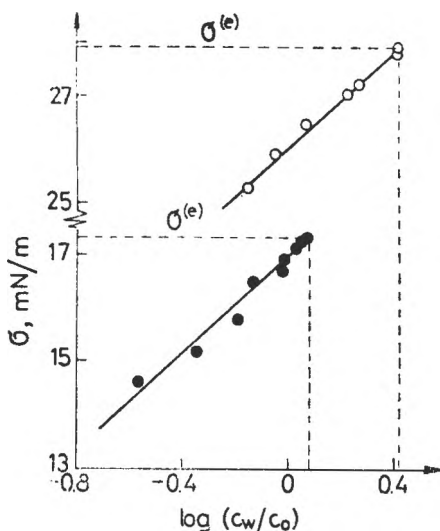


Fig. 1. The interfacial tension (σ) as a function of $\log(c_w/c_o)$ on the extraction of butyric acid from octane into water (Eq. 1). The initial concentrations (mole \cdot dm $^{-3}$) are: 0.87 (●), 0.23(○).

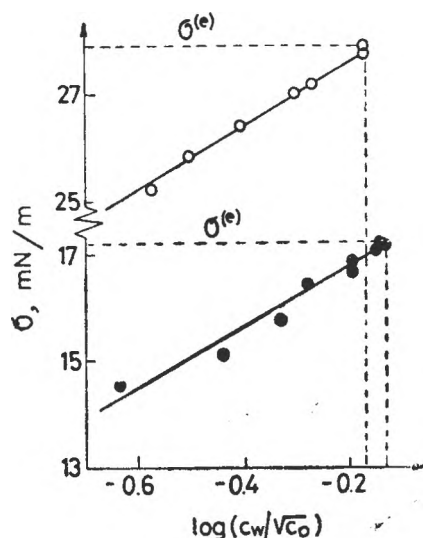


Fig. 2. Data from Fig. 1 represented in $\sigma - \log(c_w/\sqrt{c_o})$ coordinates, in conformity with Eq. (3).

In Fig. 3 is now represented the interfacial tension difference ($\sigma^{(e)} - \sigma$) as a function of $\log(c_w/c_o)$ according to Eq. (1), for the butyric acid extraction from octane into water, at the two concentration levels; and in Fig. 4 the interfacial tension difference is represented against $\log(c_w/\sqrt{c_o})$, as in Eq. (3).

It is obvious that we get a unique straight line (Fig. 4) only by processing the experimental data in conformity with Eq. (3), independently of the initial concentration of the acid.

The cyclohexane/water system. The experimental data obtained on the extraction of butyric acid from cyclohexane into water are represented in Fig. 5 using $(\sigma^{(e)} - \sigma) - \log(c_w/c_o)$ coordinates, as in Eq. (1); and in Fig. 6 using $(\sigma^{(e)} - \sigma) - \log(c_w/\sqrt{c_o})$ coordinates, as in Eq. (3).

The heptane/water system. The extraction of propionic, n-butyric, n-valeric and n-capronic acids from heptane into water was studied at several concentration levels. Some results are represented in Fig. 7.

Discussion. From the data presented one finds that the use of Eq. (1), i.e. the plot in $(\sigma^{(e)} - \sigma) - \log(c_w/c_o)$ coordinates, gives one distinct straight line for each concentration level (Figs. 3 and 5). On the other hand, according to Eq. (3), i.e. by plotting $(\sigma^{(e)} - \sigma)$ against $\log(c_w/\sqrt{c_o})$, a unique correlation straight line is obtained, independently of the concentration level, for a given acid in a given oil/water system (Figs. 4, 6, 7). Like this, it is experimentally confirmed that Eq. (3) is valid for the studied systems, because it foresees dimerization of the acids in the oil phase. Similar results have also been obtained for other systems [1, 2, 4].

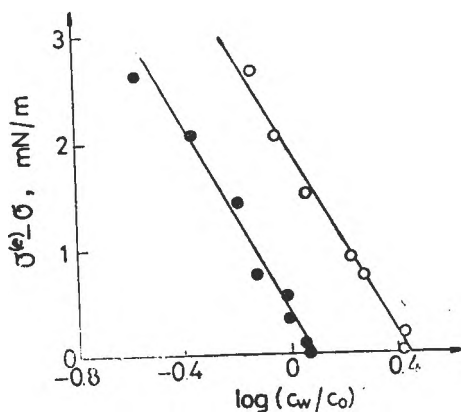


Fig. 3. Variation of the interfacial tension difference $(\sigma^{(e)} - \sigma)$ with $\log(c_w/c_o)$ during the extraction of butyric acid from octane into water, according to Eq. (1). The initial concentrations (mole · dm⁻³) are: 0.87 (●), 0.23 (○).

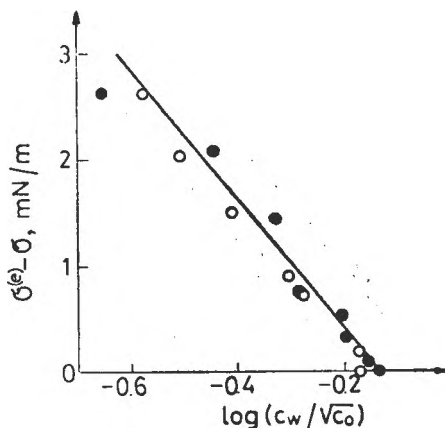


Fig. 4. Data from Fig. 3 in $(\sigma^{(e)} - \sigma) - \log(c_w/\sqrt{c_o})$ coordinates, as in Eq. (3)

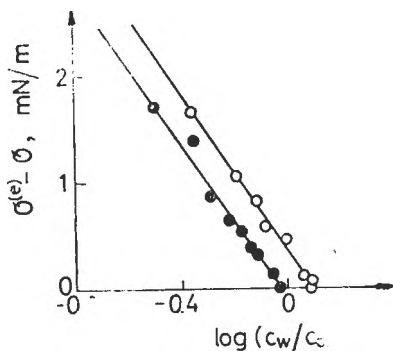


Fig. 5. $(\sigma^{(e)} - \sigma)$ as a function of $\log(c_w/c_o)$, according to Eq. (1), on the extraction of butyric acid from cyclohexane into water. The initial concentrations (mole · dm⁻³) are: 0.869(●), 0.480(○).

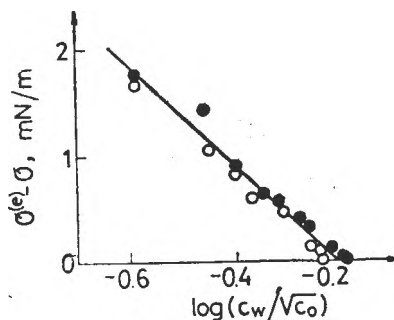


Fig. 6. Data from Fig. 5 in $(\sigma^{(e)} - \sigma) - \log c_w/\sqrt{c_o}$ coordinates, according to Eq. (3).

By making use of Eq. (3), the surface transfer numbers M and the distribution constants K have been calculated from the slope and the intercept of the straight lines in Figs. 4, 6 and 7, obtained by the least squares method.

In table 1 are listed the obtained results for the extraction of n-butyric acid from the oil phase into water (see also Figs. 4 and 6), together with some previously published data [1-2].

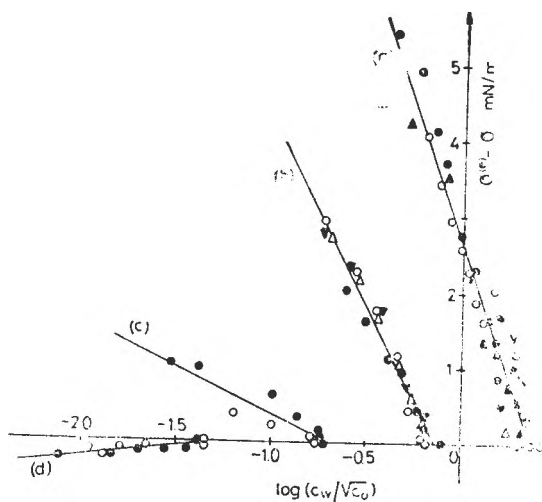


Fig. 7. Plot of $(\sigma^{(e)} - \sigma)$ against $\log(c_w/\sqrt{c_0})$, according to Eq. (3), during the extraction from heptane into water. (a) — propionic acid; initial concentrations (mole \cdot dm $^{-3}$): 0.116 (Δ), 0.316 (\blacktriangle), 0.528 (\bullet), 0.566 (\circ), 0.739 (\blacksquare), 0.966 (∇). (b) — n-butyric acid; concentrations: 0.197 (\circ), 0.321 (Δ), 0.461 (∇), 0.927 (\bullet). (c) — n-valerianic acid; concentrations: 0.256 (\circ), 0.280 (\bullet). (d) — n-capronic acid; concentrations: 0.067 (\bullet), 0.146 (\circ).

In table 2 we have introduced the same kind of results, obtained on the extraction of propionic, n-butyric, n-valerianic and n-capronic acids (see also Fig. 7).

From table 1 it results that both the surface transfer numbers M and the distribution constants K have near values for a given acid in those systems in which neighbouring compounds in the alkane series are chosen as the oil phase.

Table 1

The surface transfer numbers M and the distribution constants K on the extraction of n-butyric acid from the oil phase into water

System	Slope	Intercept	$M \times 10^{11}$ mole. cm $^{-2}$	$K \times 10^3$	
				calcd.	exp.
n-hexane/water[1]	-5.32	-1.09	9.3	3.12	3.29
cyclohexane/water	-4.57	-0.96	8.1	3.39	3.65
n-heptane/water[2]	-5.04	-0.76	8.8	3.33	3.45
n-octane/water	-5.67	-0.73	9.9	3.32	3.72
benzene/water[2]	-0.81	-0.42	1.4	1.82	2.01
toluene/water[2]	-1.31	-0.60	2.3	1.92	1.92

Table 2

The surface transfer numbers M and the distribution constants K on the extraction of some aliphatic acids from heptane into water.

Acid	Slope	Intercept	$M \times 10^{11}$ mole. cm^{-3}	$K \times 10^3$	
				calcd.	exp.
propionic acid	-7.07	2.57	12.36	10.89	11.18
n-butyric acid[2]	-5.04	-0.76	8.80	3.33	3.45
n-valerianic acid	-1.16	-0.82	2.03	0.92	0.84
n-capronic acid	0.29	0.37	-0.51	0.25	0.21

It is also found that there is a considerable difference in M and K for the solvents in the aliphatic series as compared with those in the aromatic series.

The distribution constants K_{calcd} calculated by using Eq.(3) are compared in tables 1 and 2 with the values K_{exp} obtained from the equilibrium curves ($\log c_w^{(e)} - \log c_o^{(e)}$), as described in [1]. The agreement between the series of values is satisfactory.

(Received March 2, 1982)

REFERENCES

1. E. Chifu, I. Albu, *Ann. Chim. (Rome)*, **65**, 519(1975).
2. I. Albu, E. Chifu, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 459(1980).
3. E. Chifu, I. Albu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **19** (2), 83(1974).
4. E. Chifu, I. Albu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **30**, 1004(1979).
5. G. T. Frumin, M. V. Ostrovskii, A. A. Abramzon, *Zhur. priklad. Khim.*, **40**, 1328(1967).

VARIAȚIA TENSIUNII INTERFACIALE ÎN TIMPUL EXTRAȚIEI LICHID-LICHID (IV)

Extracția unor acizi alifatici

(Rezumat)

Se măsoară variația tensiunii interfaciale și a concentrației în timpul extracției lichid-lichid a acidului n-butyric în sistemele n-octan/apă și ciclohexan/apă, și a acizilor propionic, n-butyric, n-valerianic și n-capronic în sistemul n-heptan/apă. Datele experimentale reprezintă noi dovezi pentru validitatea unor ecuații din termodinamica proceselor ireversibile. Se constată că pentru sistemele studiate este valabilă o ecuație propusă de autori într-o lucrare precedentă, în care se ține cont de dimerizarea acizilor în faza ulei. Rezultatele sînt comparate cu unele date obținute anterior.

CARACTERISTICILE DE SUPRAFAȚĂ ȘI CROMATOGRAFICE ALE SILICAGELULUI-RÎE

L. LITERAT și S. GOCAN

Silicagelul este cel mai frecvent adsorbant utilizat în cromatografia pe strat subțire. Caracteristicile de suprafață determină în ultimă instanță o anumită comportare cromatografică. Acestea la rândul lor sînt determinate de procedeele de obținere [1—4] precum și de tratamentele ulterioare [5—9] la care este supus adsorbantul. În acest studiu se încearcă să se coreleze unele proprietăți texturale (suprafață specifică și diametrul mediu al porilor) și granulometrice ale silicagelului-RÎE (silicagel românesc de înaltă eficiență) cu comportarea cromatografică a acestuia.

Partea experimentală. *Prepararea probelor de silicagel.* Au fost preparate două probe de silicagel plecînd de la un sort de silicagel indigen [10]. După purificare, măcinare, sortare, cele două sorturi de silicagel au avut următoarea granulometrie: silicagel-R (40—10 μm) și silicagel-RÎE (10—1 μm). Probele au fost neutralizate cu NaOH (suspensie 10% silicagel în apă distilată) pînă la pH = 7. S-a evaporat suspensia de silicagel sub agitare continuă. După uscare proba a fost activată la 120°C timp de 4 ore.

Caracteristicile texturale (suprafața specifică și diametrul mediu al porilor) au fost evaluate din măsurători de adsorbție a azotului la temperaturi scăzute (–195°C) utilizînd o instalație de tip Sorptomatic 1800 Carlo Erba [11].

Prepararea și dezvoltarea plăcilor cromatografice. Din cele două sorturi de silicagel (silicagel-R și silicagel-RÎE) au fost preparate plăci cromatografice cu strat subțire de 0,25 mm. Pentru aderență s-a folosit amidon în proporție de 3% [12].

Dezvoltarea plăcilor s-a făcut într-o cameră cromatografică N saturată, utilizînd ca eluent benzenul.

Ca probă test s-a folosit un amestec de trei coloranți liofili (Merck) (indofenol, dihidroxiazobenzen și p-dimetilaminoazobenzen) 3 μl /spot.

Densitometrarea plăcilor cromatografice după dezvoltare s-a făcut cu un fotodensitometru de tip ERI-65 Carl Zeiss Jena R.D.G.

Discutarea datelor experimentale. Din izotermele de adsorbție s-a calculat suprafața specifică (metoda BET) [13] și diametrul mediu al porilor. Ramura de adsorbție a izotermei azotului (fig. 1) arată un mers mult asemănător pentru silicagelul cromatografic R și RÎE, ambele indicînd corpuri poroase de suprafață specifică ridicată cu zonă de condensare capilară pregnantă în domeniul presiunilor relative de echilibru mari ($0,8 < x < 0,9$).

Palierul de completare al stratului de sorbție monomolecular este mult apropiat, pentru ambele probe, ușor superior pentru RÎE și ca urmare cu suprafața specifică mai ridicată. Calculul suprafeței specifice după BET [13] a dat valoarea medie de 430 m^2/g pentru RÎE și 397 m^2/g pentru silicagelul-R. Diferența de arie se datorește selecției fracțiunilor sub 10 μm care formează masa silicagelului-RÎE și în nici un caz texturii care se păstrează intactă la ambele sorturi (diametrul mediu al porilor fiind aproximativ 40 Å pentru ambele tipuri). Influența dimensiunii particulelor se regăsește și în poziționarea izotermelor atît relativ la presiunile de echilibru cît și al volumului de azot condensat

în spațiile intergranulare. Curbele 1, respectiv 2 (fig. 1) arată fără îndoială că silicagelul-RÎE determină condensarea capilară în zona de porozitate mai fină și volum corespunzător umplerii, mai ridicat față de eșantionul R.

Informații suplimentare asupra texturii aduce imaginea ramurilor de sorbție din figura 2. Aceasta închide o histerază de sorbție intermediară tipurilor B și D din clasificarea BDDT [14] cu zonă largă de condensare în pori largi și spații intergranulare cu dimensiune mică, variabilă. Este posibil ca tocmai această tranziție de dimensiune a porilor intrinseci și spațiilor exterioare masei de silicagel-RÎE să se facă răspunzătoare de comportarea de înaltă eficiență sub aspect cromatografic.

Straturile subțiri obținute din cele două sorturi de silicagel au fost testate în privința unor proprietăți cromatografice. În acest sens s-a studiat comportarea celor două sorturi de silicagel privind viteza de migrare a benzenului pe plăci cu strat subțire în cameră—N saturată (fig. 3).

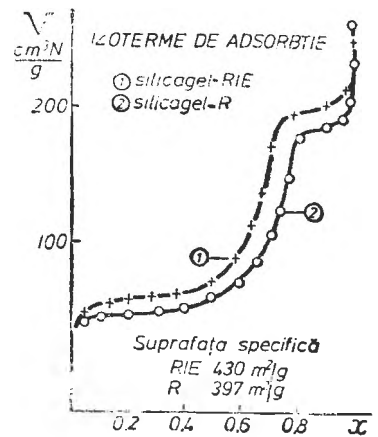


Fig. 1. Izotermele de adsorbție ale azotului (—196°C) pe silicagel-RÎE (1) și silicagel-R (2).

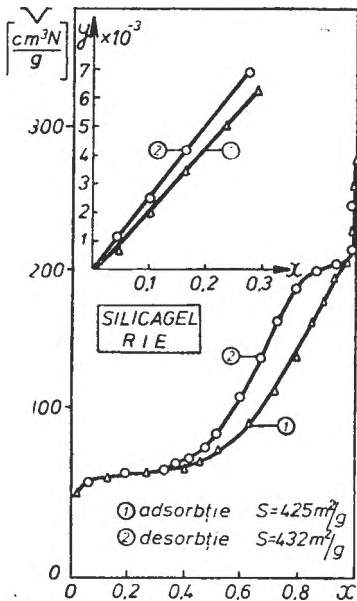


Fig. 2. Izotermele de adsorbție (1) și desorbție (2) ale azotului (—196°C) pe silicagel-RÎE. În partea superioară izoterma BET.

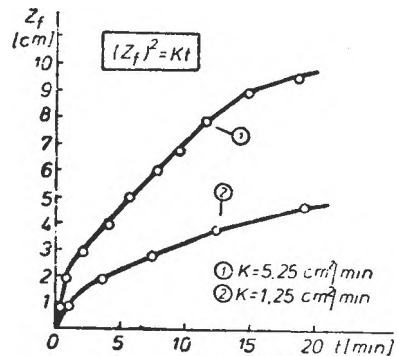


Fig. 3. Ascensiunea capilară a benzenului în cameră-N saturată pe plăci cu strat subțire din: silicagel-R (1) și silicagel-RÎE (2).

Din prelucrarea acestor date s-a calculat coeficientul K din ecuația de ascensiune capilară a eluentului $Z_t^2 = K t$ [15]; în care Z_t reprezintă distanța de migrare a frontului eluentului în timpul t iar K este o constantă specifică fiecărui sistem cromatografic (fază staționară, fază mobilă și condiții de mediu). Astfel, silicagelul-RÎE are o valoare de circa 4 ori mai mică decât silicagelul-R. Aceasta se datorește granulometriei mai mici a silicagelului-RÎE față de cel R. În privința coeficientului K există o valoare optimă pentru care înălțimea echivalentă a talerului devine minimă [16]. Calculând această valoare pentru condițiile experimentale date s-a găsit $K_{opt.} = 2,25 \text{ cm}^2/\text{min}$. Această valoare se situează între cele două valori experimentale, apropiindu-se mai mult de valoarea corespunzătoare pentru silicagelul-RÎE.

Pe de altă parte Snyder [17] dă o formulă empirică pentru primul termen din ecuația înălțimii talerului teoretic, $A = 0,8 d_p^{0,6}$ și arată că acest termen ar fi singurul care influențează în cromatografia lichid-solid valoarea înălțimii echivalente a talerului. În consecință, A este o caracteristică pentru „difuzia structurală” care depinde de diametrul particulelor d_p .

Din prelucrarea densitogramelor înregistrate pentru cei trei coloranți lipofili s-a calculat înălțimea talerului H și numărul de talere N pe centimetru în cazul celor două sorturi de silicagel. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1. În toate cazurile cantitatea de probă a fost de $3 \mu\text{l}/\text{spot}$, deoarece așa după cum este știut înălțimea talerului depinde de cantitatea de probă.

Tabel 1

Înălțimea talerului H și numărul de talere N pe cm
 Probă trei coloranți $3 \mu\text{l}/\text{spot}$, plăci cu strat subțire de silicagel, eluent benzen, cameră-N saturată, timp de dezvoltare 20 min.

Component	Silicagel-R		Silicagel-RÎE	
	$H = \sigma_x^2/z_x^2$ (cm)	N (talere/cm)	$H = \sigma_x^2/z_x^2$ (cm)	N (talere/cm)
Indofenol	0,019	52	0,007	143
Dihidroxiazobenzen	0,015	67	0,006	167
p-Dimetilaminoazobenzen	0,012	83	0,006	167

În concluzie, se poate afirma că răspunzătoare pentru creșterea eficienței stratului de silicagel-RÎE sînt caracteristicile de suprafață, alături de mărimea granulelor.

(Intrai în redacție la 18 martie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. K. Unger, J. Schick-Kalb, F. Krebs, J. Colloid Polymer Sci., **253**, 658(1975).
2. K. Unger, B. Scharf, J. Colloid Interface Sci., **55**, 377(1976).
3. M. Le Page, R. Beau, J. Duchene, Patent francez, 1.473.239(1966).
4. J. J. Kirkland, Patent U.S.A., 242.038(1971).

5. M. Le Page, A. De Vries, Patent francez, 1.475.929(1966).
6. A. V. Kiselev, V. M. Lukyanovich, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian, A. J. Sarakhov, Kolloid. Zh., **31**, 388(1969).
7. K. F. Krebs, H. Heinz, Patent german, 2.042.910(1971).
8. A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, A. J. Sarakhov, O. B. Oganessian, Kolloid. Zh., **30**, 842(1968).
9. A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian, Kolloid. Zh. **31**, 525(1969).
10. S. Gocan, C. Liteanu, E. Ursu, Brevet R.S.R., 65337(1977).
11. L. Literat, I. Gros, Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **22** (1), 3(1977).
12. S. Gocan, H. Naşcu, C. Măruţoiu, E. Ursu, C. Liteanu, Brevet R.S.R., 62715 (1976).
13. S. Brunauer, J. Colloid Interface Sci., **38**, 265(1972).
14. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967, p. 83.
15. V. V. Rachinskii, in *Stationary Phase in Paper and Thin Layer Chromatography*, Proc., 2nd Int. Symp. Liebfice, 1964, K. Macek and I. M. Hais (eds), Elsevier, 1965, p. 284.
16. F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, Friedr. Vieweg-Son Braunschweig, 1972, p. 31.
17. L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, M. Dekker, New York, 1968, p. 118.

SURFACE AND CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF THE SILICAGEL-RÎE

(Summary)

A comparative study is presented concerning the separation efficiency thin layer chromatographic plates covered with Silicagel-R: $40-10 \mu\text{m}$, $S = 397 \text{ m}^2/\text{g}$, $\bar{d}_p \approx 40 \text{ \AA}$ and Silicagel-RÎE: $10-1 \mu\text{m}$, $S = 430 \text{ m}^2/\text{g}$, $\bar{d}_p \approx 40 \text{ \AA}$ respectively. It has been found from the analysis of results obtained by the separation of 3 dyes that the Silicagel-RÎE had the highest efficiency as compared to the Silicagel-R.

CERCETĂRI PRIVIND REOLOGIA UNOR DISPERSII ÎN CÎMP ULTRASONIC

LIVIU LITERAT, VIORICA CUCIUREAN, ION DRAGOMIR*

Din aria extrem de largă a studiilor privind aplicațiile ultrasunetelor în generarea și stabilizarea dispersiilor heterogene, relatăm câteva observații experimental-aplicative referitoare la comportarea reologică a unor barbotine ceramice din materii prime indigene.

Ne-a interesat în mod deosebit influența cîmpului ultrasonic asupra aptitudinii de turnare și mai departe consecințele asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale ciobului format.

Informațiile de literatură în această direcție, nu foarte abundente, sînt destul de contradictorii, din cauza multipleror influențe, parametri și factori care intervin în sistemele studiate [1, 2, 3]. În genere acțiunea ultrasunetelor modifică viscozitatea, tensiunea de forfecare, tixotropia, ca urmare a măririi gradului de dispersie, alte ori ca o consecință a aglomerării particulelor fazei disperse [4] sau a modificărilor de textură [5].

În privința maselor ceramice de turnare fluiditatea și stabilitatea suspensiilor are importanță tehnologică deosebită, fapt pentru care barbotinelor se aduc corecții prin adaos de electroliți, plastifianți și fluidificatori, adaosuri care în unele situații pot influența negativ calitatea produselor [6]. Astfel, silicatul de sodiu generează pete întunecate pe suprafața produselor, carbonatul de sodiu prelungește durata de întărire și deci menținerea timp suplimentar în forme, aluminatul de sodiu, silicatul de potasiu și acizii humici în prezența unor electroliți tari determină destabilizarea prin flocurare și peptizare [1, 3] etc.

În cercetările întreprinse s-a urmărit influența vibrațiilor ultrasonore asupra proprietăților reologice ale barbotinelor, în scopul unor corelări și potențiale eliminări ale dezavantajelor fluidizării cu adaosuri.

Partea experimentală. Studiul s-a efectuat pe o barbotină ceramică fără adaos de electroliți formată din 3% feldspat de Muntele Mare, 15% argilă de Aghireș, 15% argilă sort III și 40% apă. Greutatea litrică a fost 1600 g și un rest de 10% pe sita 0063 STAS 1077-65.

Generatorul de ultrasunete a fost un emițător de tip MAGNETOSTRICTIV monocromatic cu caracteristicile: frecvența (ν) 20 kHz, lungimea de undă (λ) 0,0108 m, viteza de propagare a undelor 218 m/s.

Caracteristicile reologice au fost măsurate cu un aparat ROTOVISKO HAAKE.

În tot timpul determinărilor s-a termostatat suspensia la $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Măsurătorile s-au efectuat pe probe de barbotină supusă cîmpului ultrasonor timp de 2,5 și 8 minute și comparate cu barbotina nevibrată (martor). Acțiunea cîmpului ultrasonor cu durată de peste 10 minute determină fierberea suspensiei prin energia disipată.

Cu dispersiile vibrante s-au confecționat prin turnare epruvete de dimensiunea $14,25 \times 5,65 \times 1,2$ cm, care după ardere au fost încercate la rupere prin încovoiere, iar pe ciobul ars s-au făcut determinări de porozitate prin absorbție de apă și penetrare de mercur (porozimetru Carlo Erba). Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 1, 2 și tabelul 1.

* I.P.C.F.C. „SANEX”, Cluj-Napoca

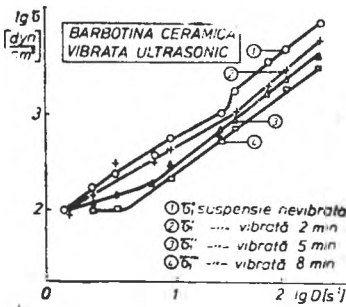


Fig. 1. Curbe caracteristice ale barbotinei nevibrate (1) și supusă ultrasonării două (2), cinci (3) și opt (4) minute.

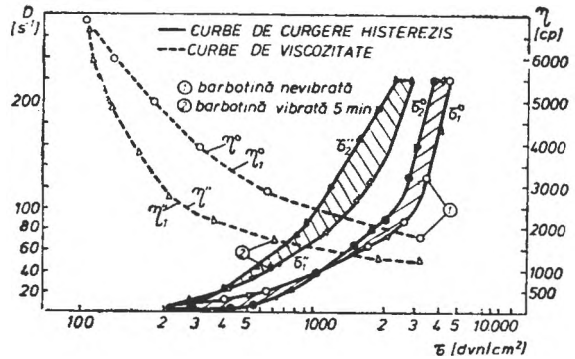


Fig. 2. Diagrama de curgere — viscozitate și histeresis pentru barbotina nevibrată (1) și vibrată 5 minute (2)

Tabel 1

Caracteristicile texturale și mecanice ale globului

Proprietate măsurată	Timpul de vibrare ultrasonoră (min)			
	0	2	5	8
Viscozitatea η , cP	2040	1560	1200	1080
Rezistența de rupere R_e , da N/cm ²	11,56	13,13	14,69	15,76
Porozitate, %	5,27	4,92	3,52	2,13

Interpretare — discuții. Curbele de caracterizare ($\lg \tau - \lg D$) ridicate cu valorile tensiunilor de forfecare ($\tau_1^0, \tau_1', \tau_1''$ și τ_1''') la creșterea gradientului de viteză $D(s^{-1})$ arată o dispunere sistematic dependentă de timpul de iradiere ultrasonoră. Avînd un mers aproximativ paralel cu suspensia martor, curbele subliniază că influența undelor ultraacustice constau exclusiv în reducerea consistenței fără a modifica tipul comportamentului reologic. Se remarcă o deplasare descendentă a valorilor τ , pentru același D cu creșterea timpului de expunere la ultrasunete și o modificare a pantei ($\text{tg } \alpha$) curbelor care în domeniul inițial (τ și D mici) variază între 25 și 180°, iar în final devin paralele, cu $\alpha = 38^\circ$ ($\text{tg } 38^\circ = 0,78$). Mai exact, în porțiunea inițială α și $\text{tg } \alpha$ sînt respectiv pentru barbotina nevibrată (τ_1^0) $\alpha = 35^\circ$ ($\text{tg } \alpha = 0,70$), pentru cea vibrată 2 min. (τ_1') $\alpha = 25^\circ$ ($\text{tg } \alpha = 0,17$), cea vibrată 5 min (τ_1'') $\alpha = 180^\circ$ ($\text{tg } \alpha = 0$) și respectiv $\alpha = 35^\circ$ (τ_1''') pentru barbotina supusă 8 minute în cîmp ultrasonor. Forma curbelor caracteristice și valoarea pantei subunitară atestă comportamentul reologic de fluide newtoniene pseudoplastice [7].

Curbele de viscozitate și curgere-histeresis (fig. 2) îngăduie de asemenea unele concluzii cu privire la influența ultrasunetelor. Se observă că atît barbotina martor (1) cît și cea vibrată (2) timp de 5 minute prezintă histeresis cu suprafața ochiului în dependență sinbată cu timpul de vibrare.

Pe de altă parte, pentru același gradient de viteză $D(s^{-1})$ se observă o micșorare sensibilă a tensiunilor de forfecare τ (dyne/cm^2) atât la creșterea (τ_1) cât și mai ales la descreșterea (τ_2) parametrului D , dovadă de variație a viscozității în timp. Faptul este subliniat pregnant de însăși variația viscozității, aceasta avînd valori sistematic inferioare (η'') în urma vibrării față de suspensia martor (η_0). Cu alți termeni fluiditatea barbotinelor vibrante este mai mare ca a celei nevibrate ultrasonic.

O măsură cantitativ caracteristică este și valoarea pragului de forfecare ce descrește de la 2 200 dyne/cm^2 la proba martor, la 1 400 dyne/cm^2 la proba vibrată 5 minute.

Creșterea fluidității poate fi atribuită în egală măsură unei dispersări a componentelor figurative ale suspensiei, unei aglomerări însoțite de sedimentare, unei destructurări prin absorbția energiei de vibrație sau unor intervenții în structura liofilă micelară [8]. Este greu de făcut o alegere între acești factori în lipsa unor determinări amănunțite, diferențiate.

Am încercat însă pe firul cercetării consecințelor ultrasonării, detalii cu privire la textura și caracteristicile fizico-mecanice ale ciobului format din aceste barbotine.

Grupate în tabelul 1, concluziile sînt semnificative în vederea unor aplicații tehnologice. Astfel, viscozitatea se înjumătățește după 8 minute de vibrare, fapt cu mari implicații în tehnologia fasonării prin turnare, rezistența mecanică a ciobului ars sporește cu 36,3%, iar porozitatea scade de la 5,27 la 2,13%.

Concluzii. Studiul influenței ultrasunetelor de putere mică, monocromatice, asupra unor barbotine ceramice de turnare indigene, arată modificări cu efect pozitiv asupra comportărilor reologice și cu consecințe favorabile unor aplicații practice în tehnologia obiectelor sanitare și a ceramicii fine.

(Intral în redacție la 13 martie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. E. Bădărău, M. Grumăzescu, *Ultraacustica fizică și tehnică*, Ed. tehnică, București, 1967, p. 125.
2. O. Floarea, G. Jinescu, *Procese intensive în operațiile unitare de transfer*, Ed. tehnică, București, 1975, p. 139.
3. R. N. Weltmann, *Rheology*, vol. 3, Academic Press, New York, 1960, p. 189.
4. V. I. Nikitenko, I. V. Tumberov, *Akusticeski Jurnal*, 8, 370(1970).
5. I. A. Borisov, N. M. Ghinkina, *Ultrazvuka*, 3, 579(1971).
6. T. Alexenco, *Chimia și tehnologia silicaților tehnici și compușilor oxidici*, vol. 1, Brașov, 1972, p. 294.
7. Z. R. Tudose, I. Ibănescu, M. Vasiliu, A. Stancu, Gh. Cristian, M. Lungu, *Procese, operații, utilaje în industria chimică*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1977, p. 45.
8. I. Mîndru, M. D. Ceacăreanu, *Chimia coloizilor și suprafețelor, metode experimentale*, Ed. tehnică, București, 1976, p. 144.

RECHERCHES SUR LA RHÉOLOGIE DES DISPERSIONS SOUS L'ACTION DES
ULTRASONS

(R é s u m é)

Des barbotines céramiques en matériaux indigènes, soumises à l'action des ultrasons, ont montré des modifications rhéologiques favorables à substituer les additions de stabilité et fluidisation.

La viscosité, la tension et le seuil de coupure s'abaissent avec la durée du traitement ultrasonore et la tixotropie croît en même temps.

Des échantions céramiques obtenus par remplissage avec des barbotines vibrées montrent des caractéristiques physico-mécaniques et de texture supérieures aux échantions non vibrés.

ON THE DIOXIMINE COMPLEXES OF TRANSITION METALS (LXV*)

Uranyl complexes with diaminoglyoxime and 1,2,3-cyclohexanetrione-dioxime-(1,3)-hydrazone-(2)

FERENC MÁNOK, ANDRÁS BENKŐ, CSABA VÁRHELYI and JÓZSEF LEPEDUS

Introduction. The α -substituted aliphatic and heterocyclic oximes, e.g. pyridine-2-aldoxime, isatine-2-oxime [1–3], salicylaldoxime, 2-hydroxy-1-naphthaldoxime [4–6], 3-brom-1, 2-naphtochinon-monoxime, phenantrenchinon-monoxime [7–8], acenaphtenchinon-monoxime [9–10], form, with uranyl, generally, water soluble, yellow colored complex compounds. The spectrophotometric measurements show that the derivatives of this type with a lower stability have a stoichiometric composition of $UO_2 \cdot L_2$ (L = chelating agent).

Some slightly soluble compounds were also characterized and used for the gravimetric determination of the UO_2^{2+} .

From the α -dioximes, dimethylglyoxime, polyvinyl-methylglyoxime [11, 12], maleinimido-dioxime and tetrahydrophthalimido-dioxime [13] form also $UO_2 \cdot L_2$ complexes.

The chelate forming properties of the alicyclic oxime derivatives towards UO_2^{2+} were not investigated.

Results and discussion. In this paper the color reactions of UO_2^{2+} with diaminoglyoxime and with alicyclic dioximes: 1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3) and its condensation products with semicarbazide, thiosemicarbazide, hydrazine or phenylhydrazine, respectively, were studied. The results of the qualitative tests with $10^{-3}M$ $UO_2(NO_3)_2$ and the dil. aqueous solutions of the chelating agents are presented in table 1.

In the case of diaminoglyoxime, 1,2,3-cyclohexane-trione (dioxime-(1,3) hydrazone-(2), ... phenylhydrazone (2) yellow colored uranyl complexes are formed.

The composition of the complexes was determined colorimetrically using continuous variation method at a pH value of 4,0 (to avoid the hydrolysis of the uranyl salt during the complex formation).

Job's curves of two systems (Fig. 1.) with a total concentration of $UO_2^{2+} + HL = 4 \cdot 10^{-3} M$ present maxima at a molar ratio of $UO_2^{2+} : HL = 1 : 2$. The aspect of these curves shows the formation of $UO_2 \cdot L_2$ complexes with a lower stability. The shape of these curves do not exclude the formation of $UO_2 \cdot L^+$ derivatives either.

The formation of the $UO_2 \cdot L^+$ and $UO_2 \cdot L_2$ complexes was studied by means of the method of the corresponding solutions.

The extinction of a series of solutions with constant UO_2^{2+} concentration ($1 - 2 \cdot 10^{-3} M$) and various ligand concentrations was measured and the

* Part LXIV, J. Zsakó, J. Horák, Cs. Várhelyi, A. Benkő, Monatshefte, 112, 945(1981).

Qualitative tests for UO_2^{2+} with some alicyclic dioximes

Table 1

Reagent	Appearance
1, 2-cyclopentane-dione-dioxime	slight yellow color
1, 2-cyclohexane-dione-dioxime	slight yellow color
1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3)	yellow color (yellow amorphous precipitate from conc. solutions)
1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3)-hydrazone (2)	yellow color
1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3)-phenylhydrazone (2)	yellow color
1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3) semicarbazone (2)	yellow turbidity
1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3)-thiosemicarbazone (2)	yellow turbidity
diamino-glyoxime	yellow color
10^{-3} M $UO_2(NO_3)_2$	0,2 - 0,5% reagent in dil. alcohol

formation function \bar{n} , and the concentration of the free, non complexed ligands were calculated.

$$\bar{n} = \frac{c_{HL} - [HL]}{c_M} = \frac{c'_{HL} - [HL]}{c'_M} \quad (1)$$

(c_M, c'_M = the total UO_2^{2+} concentration, c_{HL}, c'_{HL} = the total concentration of the ligand; $[HL]$ = the concentration of the free ligand.

The absorbances of the UO_2^{2+} -diaminoglyoxime and UO_2^{2+} -1, 2, 3-cyclohexane trione dioxime (1, 3)-hydrazone (2) solutions in function of the total ligand concentration are represented in fig. 2-3.

With the aid of these diagrams the formation function \bar{n} and the free ligand concentration can be calculated. (Table 2 and 3)

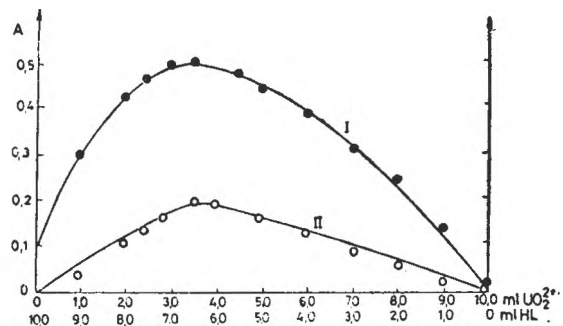


Fig. 1. Job's curves I. 1, 2, 3-cyclohexane trione dioxime (1, 3)-hydrazone(2) - iranyl - system II. diamino - glyoxime - iranyl - system

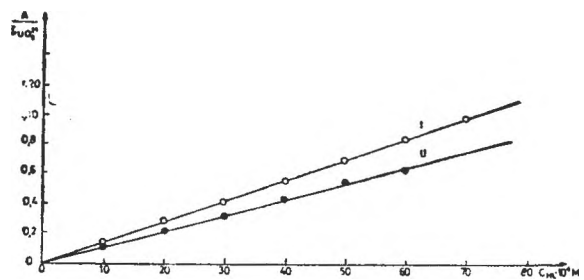


Fig. 2. Absorbance of the UO_2^{2+} - 1, 2, 3-cyclohexane trione-dioxime (1, 3)-hydrazone (2) solutions in function of the ligand concentration: I. $UO_2^{2+} = 1,0 \times 10^{-3}$ M, II. $UO_2^{2+} = 2,0 \times 10^{-3}$ M;

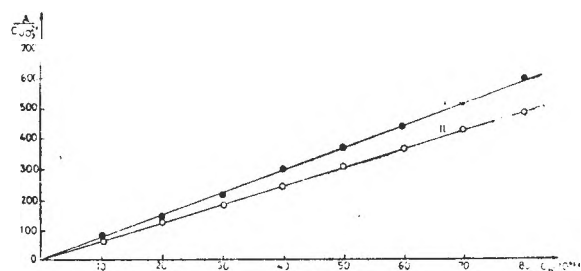


Fig. 3. Absorbance of the UO_2^{2+} - diamino-glyoxime solutions in function of the ligand concentration. I. $\text{UO}_2^{2+} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; II. $\text{UO}_2^{2+} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

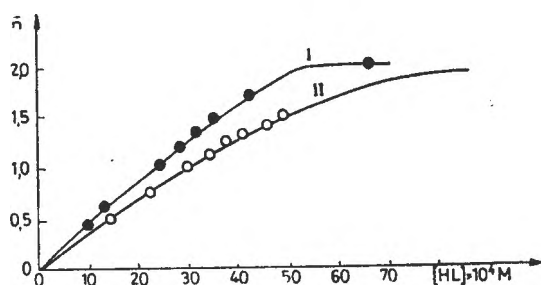
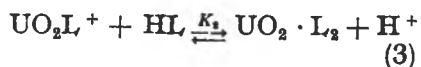
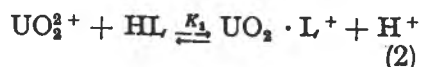


Fig. 4. Formation functions of the uranyl-oxime complexes I. HL = 1, 2, 3-cyclohexane-trione-dioxime (1, 3)-hydrazone (2). II. HL = diamino-glyoxime

$[\text{HL}]$ gives the K_2 value, and the intersection of this straight line with the ordonata axis the corresponding K_1 one. (Table 4 and 5)

The formation functions of the uranyl complexes are presented in fig. 4.

In the studied systems the following equilibria take place:



The values of the equilibrium constants were calculated by means of the Rossotti and Rossotti's method 13.

One can presume the following equation to be valid:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [\text{HL}]} = K_1 + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} K_2 [\text{HL}] \quad (4)$$

The slope of the straight line obtained by the graphical plot of $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [\text{HL}]}$ versus $\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}}$

Table 2

Data on the UO_2^{2+} -1,2,3-cyclohexane-trione-dioxime(1,3)-hydrazone (2)-system

$C_{\text{HL}} \times 10^4$	$C_{\text{HL}} \times 10^4$	$[\text{HL}] \times 10^4$	\bar{n}
14,5	19,0	10,0	0,450
20,0	26,5	13,5	0,650
29,0	37,5	20,5	0,850
35,0	45,0	25,0	1,000
40,0	52,0	28,0	1,200
45,0	58,5	31,5	1,350
50,0	65,0	35,0	1,500
60,0	77,0	43,0	1,700

$C_{\text{UO}_2^{2+}} = 10 \times 10^{-4} \text{ M} \quad 20 \times 10^{-4} \text{ M}$

Table 3

Data on the UO_2^{2+} -diamino-glyoxime system

$C_{HL} \times 10^4$	$C_{HL} \times 10^4$	$[HL] \times 10^4$	\bar{n}
20,0	25,0	15,0	0,500
30,0	37,5	22,5	0,750
40,0	50,0	30,0	1,000
45,0	54,0	34,0	1,110
50,0	62,5	37,5	1,250
55,0	68,0	42,0	1,300
60,0	74,0	46,0	1,400
65,0	80,0	50,0	1,500

$$C_{UO_2^{2+}} = 10 \times 10^{-4}M \quad 20 \times 10^{-4} M$$

Table 4

Determination of the equilibrium constants for the 1,2,3-cyclohexanetrione-dioxime (1,3) hydrazone (2)- UO_2^{2+} -system

\bar{n}	$[HL] \times 10^4$	$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [HL]}$	$\frac{2 - \bar{n}}{(1 - \bar{n}) [HL]} \times 10^3$
0,250	7,5	445	1,75
0,325	10,0	485	2,50
0,400	12,0	555	3,20
0,500	15,0	666	4,50
0,600	18,0	835	6,30
0,650	19,0	1090	7,75
0,750	22,5	1330	11,25

Table 5

Determination of the equilibrium constants for the diamino-glyoxime- UO_2^{2+} -system

\bar{n}	$[HL] \times 10^4$	$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [HL]}$	$\frac{2 - \bar{n}}{(1 - \bar{n}) [HL]} \times 10^3$
0,250	5,0	666	1,16
0,450	10,0	820	2,82
0,500	11,0	910	3,11
0,575	12,5	1080	4,20
0,675	15,0	1380	6,15
0,750	17,0	1760	8,50

The equilibrium constants obtained are presented in table 6.

For the determination of the acidity constant of the above mentioned hydrazone the method of the partial neutralized solutions was used.

$$\frac{[H^+][L^-]}{[HL]} = K_a \quad (5)$$

$$\frac{[L^-]}{[HL]} = \frac{1 \cdot K_a}{[H^+]} \quad (6)$$

Table 6

Equilibrium constants for the U_3^{+} -O-oxime systems

Ligand	K_1	K_2
1, 2, 3-cyclohexane trion dioxime (1, 3)-hydrazone (2) diamino-glyoxime	$4,5 \times 10^8$ $2,6 \times 10^8$	$1,49 \times 10$ $9,72 \times 10^4$

The graphical plot of the ratio $[L^-]/[HL]$ versus $1/[H^+]$ give a straight line, whose slope is equal with the acidity constant. The experimental values are given in Table 7.

Table 7

Determination of the acidity constant for 1,3-cyclohexanetrione-dioxime(1,3)-hydrazone(2)

pH	$[H^+]$	$1/[H^+]$	$[L^-] \times 10^4$	$[HL] \times 10^4$	$[L^-]/[HL]$
9,14	$7,23 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10$	7,86	32,14	0,244
9,48	$3,31 \times 10^{-10}$	$3,01 \times 10$	15,70	24,30	0,645
9,70	$2,00 \times 10^{-10}$	$5,00 \times 10$	21,30	18,70	1,150
9,96	$1,09 \times 10^{-10}$	$9,20 \times 10$	26,66	13,30	2,000

$$K_a = 2 \cdot 17 \times 10^{-10} \quad (pK_a = 9 \cdot 64)$$

$$K_a = 4,25 \times 10^{-12} \quad (pK_a = 11,37) \text{ for diamino-glyoxime 14.}$$

The values of the acidity and equilibrium constants were used for the determination of the formation constants. (Table 8)

$$\beta_1 = \frac{[UO_2 \cdot L^+]}{[UO_2^{2+}][L^-]} = \frac{K_1}{K_a} \quad (7)$$

$$\beta_2 = \frac{[UO_2 \cdot L_2]}{[UO_2 \cdot L^+] \cdot [L^-]} = \frac{K_2}{K_a} \quad (8)$$

Table 8

Formation constants for the uranyl-oxime complexes

Ligand	β_1	β_2	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
1, 2, 3-cyclohexane-trionediome- (1, 3)hydrazone (2) diamino-glyoxime	$2,07 \times 10^{10}$ $6,14 \times 10^{10}$	$6,87 \times 10^{14}$ $2,29 \times 10^4$	12,31 13,79	14,84 16,36

With the aid of the equilibrium constants K_1 and K_2 the formation diagram of the above complexes has been constructed at $\text{pH} = 4.0$, taking into account the following relations:

$$C_{\text{UO}_2^{2+}} = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2 \cdot \text{L}^+] + [\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2] \quad (9)$$

$$[\text{UO}_2 \cdot \text{L}^+] = K_1 \cdot [\text{UO}_2^{2+}][\text{HL}]/[\text{H}^+] \quad (10)$$

$$[\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2] = K_1 \cdot K_2 [\text{UO}_2^{2+}][\text{HL}]^2/[\text{H}^+]^2 \quad (11)$$

Fig. 5. Formation diagram of the uranyl-1, 2,3-cyclohexanetrione-dioxime-(1,3)-hydrazone-(2) complexes

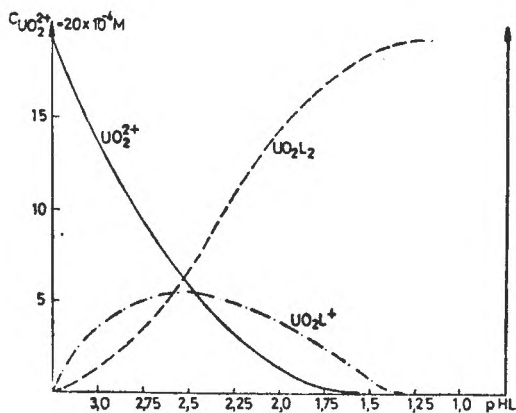
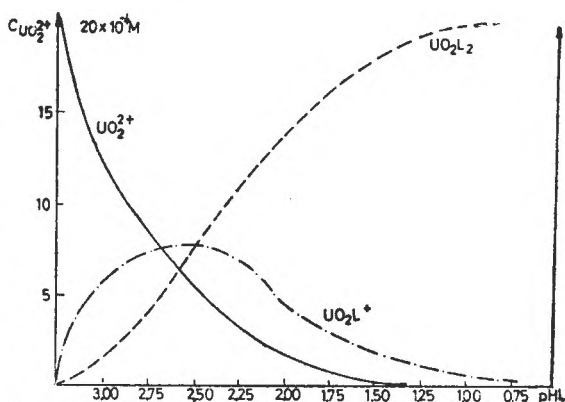


Fig. 6. Formation diagram of the uranyl-diamino-glyoxime complexes.

Experimental. The condensation products of 1, 2, 3-cyclohexanetrione-dioxime (1, 3) with hydrazine, phenylhydrazine, semicarbazide and thiosemicarbazide were obtained by refluxing the trione-dioxime with the corresponding reagents (molar ratio: 1:1) in ethanol during 2–3 hours. The crude products were recrystallized.

The colorimetric measurements were carried out with a FEK (UdRSS) colorimetric, using a green filter.

(Received March 16, 1982)

R E F E R E N C E S

1. F. Buscarons, A. Izquierdo, *Inform. Quim. Anal. (Madrid)*, **18**, 103(1964).
2. V. Havorka, L. Divis, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **14**, 116(1949).
3. V. Havorka, V. Sykora, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **10**, 90(1938).
4. G. Almássy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **15**, 225(1958).
5. B. Bannerjea, *J. Indian Chem. Soc.*, **46**, 824(1969).
6. K. K. Panday, S. L. Garg, *J. Indian Chem. Soc.*, **49**, 771(1972).
7. I. A. Savici, A. K. Pichae, J. A. Lebedev, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 2736(1956).
8. K. S. Trihta, J. Rutt, R. P. Singh, *Indian J. Chem.*, **6**, 376(1968).
9. S. K. Sindhvani, R. P. Singh, *Chim. Anal. (Paris)*, **53**, 701(1971).
10. S. K. Sindhvani, R. P. Singh, *Indian J. Chem.*, **9**, 1000(1971).
11. J. B. Andelmann, G. K. Hoeschele, H. P. Gregor, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2061(1959).
12. J. J. Israeli, *Bull. Soc. chim. France*, **90**, 199(1965).
13. F. Buscarons, H. Huniaga, *Annales Real. Soc. Espan. Fiz. Quim., Ser. B.*, **62**, 661(1966).
14. F. E. Rossotti, H. S. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, Mc Graw-Hill, New-York, 1961, p. 108.
15. P. E. Wenger, D. Monnier, I. Kapétanidis, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1456(1957).

DESPRE DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (LXV)

Complecși de uranil cu diamino-glioximă și cu 1, 2, 3-ciclohexantrion-dioximă (1, 3)-hidrazonă (2)

(R e z u m a t)

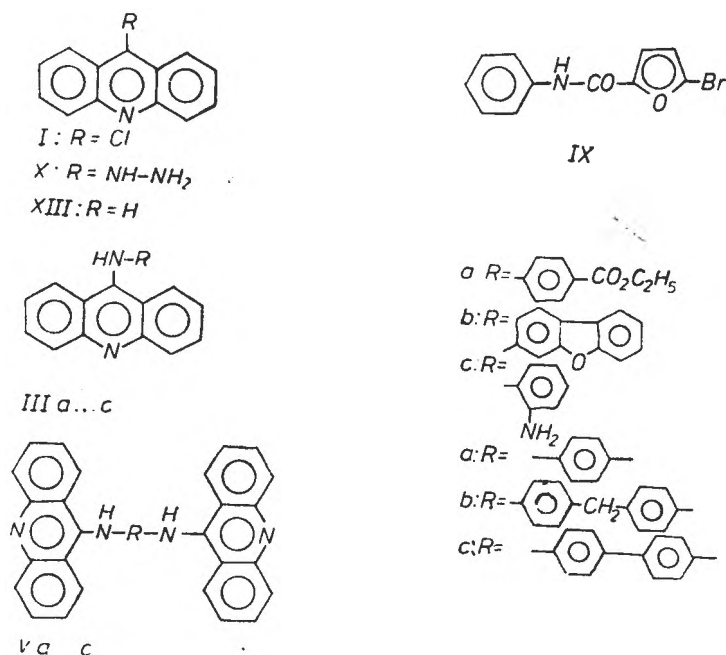
S-a studiat pe cale colorimetrică formarea complecșilor de uranil cu diamino-glioximă și cu 1, 2, 3-ciclohexantrion-dioximă (1, 3)-hidrazonă (2) la un pH = 4, 1. Curbele Job arată o compoziție $UO_2(L)_2$ cu o stabilitate mai redusă (LH = agent de complexare). S-au determinat constantele de stabilitate succesive ale complecșilor $UO_2 \cdot L^+$ și $UO_2 \cdot L_2$ cu ajutorul metodei lui Rossotti, precum și diagramele de formare respective.

DERIVATIVES OF AMINES AND HYDRAZINES WITH ACRIDINIC NUCLEUS

VALER FĂRCAȘAN, **BYAMBAA TSEREJAMTSIN*** and VASILE CHIOREAN

Derivatives of amines and hydrazines with acridinic nucleus may be of interest as potential biological active compounds. Some such products have been obtained earlier [e.g. 1 ... 7]. This paper deals with the preparation of new N-arilamines, N-acylamines and hydrazones of this type,

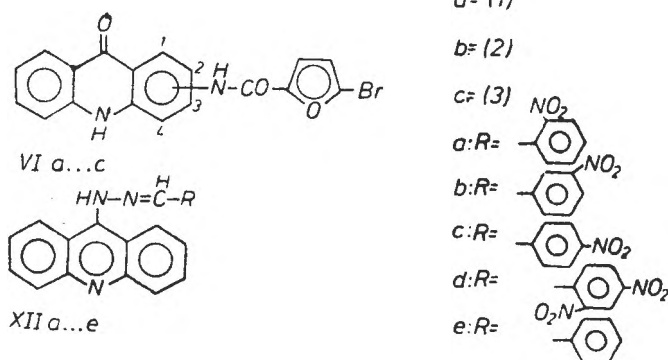
By condensation of 9-chloroacridine (I) with aromatic monoamines (II_{a, b}) the compounds III_{a, b} were prepared. In the same conditions the diamines IV_{a... d} were reacted with I in 1:2 ratio and thus the diacridylderivatives V_{a... c} have been obtained.



* Part of the doctor's degree thesis.

The 1,2-phenylenediamine (IV_a), despite an excess of I, afforded the formation of the monosubstituted derivative (III_c). This behaviour may be explained in terms of a steric hindrance owing to the small distance between the two amino groups and the bulky acridyl radical.

The N-(5-bromo-2-furoyl) aminoacridones VI_{a...c} were synthesized by the reaction of the aminoacridones (VII_{a...c}) with 5-bromo-2-furoyl chloride (VIII). These compounds are characterized by two ν_{CO} bands in the IR spectrum (see Table 1). The first one (by lower frequencies) is assigned to the endocyclic C=O group based on the position of the ν_{CO} band in the spectra of the 1-, 2- and 3-aminoacridone (VII_{a...c}) — 1640, 1635 and 1650 cm^{-1} — and of 5-bromo-2-furoylaminobenzene (IX) — 1670 cm^{-1} .



By reacting 9-hydrazinoacridine (X) with the nitrobenzaldehydes XI_{a...d}, the hydrazones XII_{a...d} have been obtained.

The data concerning the new compounds are listed in Table 1.

With the view to the biological testing of the new compounds their purity was checked by TLC and the R_f values determined. The data obtained for hydrazones XII_{a...d} suggest some conclusions concerning the correlation structure-chromatographical behaviour, particularly if the R_f values are compared with those of the parent nitrobenzaldehydes (XI_{a...d}) and of compounds X, XII_e and XIII.

It can be observed (see Table 2) that the hydrazones (XII_{a...d}) are stronger retained than the aldehydes (XI_{a...d}). This behaviour as well as the difference between the R_f values of acridine (XIII) and 9-hydrazinoacridine (X), point out the importance of the hydrazinic part of the molecule for the interaction compound — stationary phase. Here the acid-base type interactions seem to be of major importance. Indeed if the R_f values of the unsubstituted hydrazone (XII_e) is compared with those of the nitrohydrazones (XII_{a...d}) the weaker retention of the last ones is obvious and can be ascribed to the electronwithdrawing effect of the nitrogroup which diminishes the basicity of the hydrazone. In the nitrohydrazones series (XII_{a...d}), the higher R_f values of the orthosubstituted derivatives (XII_{a,d}) suggest a steric effect which hinders the approach of the molecule in a suited position for the interaction with the surface of the stationary-phase. If only an electronic effect were operating it

Table 1

New compounds

Compound	Starting substances	Method of preparation (Yield %)	Solvent used for recrystallization	Melting point °C (Colour)	Formula (Molecular weight)	Analysis N%		IR data ν_{CO} cm^{-1}
						Calculated	Found	
III _a	9-Chloroacridine (I) + ethyl 4-aminobenzoate (II _a)	A (60.5)	Amyl alcohol	266–7 (pale yellow)	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ (342.37)	8.18	8,8	—
III _b	9-Chloroacridine (I) + 3-amino-dibenzofuran (II _b)	A (30.0)	Nitrobenzene-ethyl ether	326–8 (red)	C ₂₅ H ₁₈ N ₂ O (360.39)	7,78	8.1	—
III _c	9-Chloroacridine (I) + 1,2-phenylenediamine (IV _a)	B (26.0)	Ethanol-water and some drops of ammonia	139–40 (red)	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ (285.33)	14.73	15.5	—
V _a	9-Chloroacridine (I) + 1,4-phenylenediamine (IV _b)	B (47.0)	Ethylene glycol	345–6 (red)	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ (462.52)	12.12	11.9	—
V _b	9-Chloroacridine (I) + 4,4'-diaminodiphenylmethane (IV _c)	B (60.0)	Acetic acid-water	250–2 (red)	C ₃₆ H ₂₈ N ₄ (552.64)	10.14	10.6	—
V _c	9-Chloroacridine (I) + benzidine (IV _d)	B (57.0)	The crude product was washed with DMFA and ethanol	> 350 (deep red)	C ₃₈ H ₂₈ N ₄ (538.61)	10.41	9.6	—
VI _a	1-Aminoacridone (VII _a) + 5-bromo-2-furoyl chloride (VIII)	C (54.2)	DMFA-water	345 (greenish)	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ O ₃ Br (383.20)	7.31	6.5	1620, 1645 1682
VI _b	2-Aminoacridone (VII _b) + 5-bromo-2-furoyl chloride (VIII)	C (25.5)	—	320 (brown)	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ O ₃ Br (383.20)	7.31	7.1	1640 1675
VI _c	3-Aminoacridone (VII) + 5-bromo-2-furoyl chloride (VIII)	C (54.7)	—	> 350 (brown)	C ₁₈ H ₁₁ N ₂ O ₃ Br (383.20)	7.31	7.3	1640 1678
XII _a	9-Hydrazinoacridine (X) + 2-nitrobenzaldehyde (XI _a)	D (20.0)	Ethanol	165–6 (red)	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ (342.34)	16.37	16.0	—
XII _b	9-Hydrazinoacridine (X) + 3-nitrobenzaldehyde (XI _b)	D (31.0)	DMFA-water	225–6 (red)	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ (342.34)	16.37	17.0	—
XII _c	9-Hydrazinoacridine (X) + 4-nitrobenzaldehyde (XI _c)	D (61.0)	The crude product was washed with hot ethanol	235–6 (deep brown)	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ (342.34)	16.37	16.6	—
XII _d	9-Hydrazinoacridine (X) + 2,4-dinitrobenzaldehyde (XI _d)	D (27.0)	—	255 (deep brown)	C ₂₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (387.34)	18,08	17.8	—

Table 2

TLC data for compounds X, XI_{a...d}, XII_{a...e}, and XIII

Compound	R _f × 100
<i>Aldehydes</i>	
2-Nitrobenzaldehyde (XI _a)	88
3-Nitrobenzaldehyde (XI _b)	81
4-Nitrobenzaldehyde (XI _c)	79
2,4-Dinitrobenzaldehyde (XI _d)	54
<i>Acridine</i> (XIII)	45
<i>9-Hydrazinoacridine</i> (X)	14
<i>Hydrazone of</i>	
Benzaldehyde (XII _e)	23
2-Nitrobenzaldehyde (XII _a)	36
3-Nitrobenzaldehyde (XII _b)	32
4-Nitrobenzaldehyde (XII _c)	31
2,4-Dinitrobenzaldehyde (XII _d)	33

could expect a higher R_f value for XII_d as for XII_a; the experimental data show the opposite.

The microbiostatic activity of compounds listed in Table 3 was measured by diffusion test procedure against four bacteria strain.

Table 3

Microbiostatic activity of compounds III_a, V_b, VI_{a...c}, VII_{a...c} and XII_{a...d}

Compound	Diameter of the zone of complete inhibition in mm			
	Bacteria			
	A	B	C	D
9-(p-Carboxyphenyl)amino/acridine (III _a)	10	0	0	0
p,p'-Di-(9-acridylamino)diphenyl-methane (V _b)	14	16	0	0
1-Aminoacridone (VII _a)	20	17	0	0
2-Aminoacridone (VII _b)	16	18	0	0
3-Aminoacridone (VII _c)	18	18	11	0
1-(5-Bromo-2-furoyl)amino/acridone (VI _a)	0	0	0	0
2-(5-Bromo-2-furoyl)amino/acridone (VI _b)	0	0	0	0
3-(5-Bromo-2-furoyl)amino/acridone (VI _c)	0	0	0	0
Hydrazone of 2-nitrobenzaldehyde with 9-hydrazinoacridine (XII _a)	16	18	0	0
Hydrazone of 3-nitrobenzaldehyde with 9-hydrazinoacridine (XII _b)	10	0	0	0
Hydrazone of 4-nitrobenzaldehyde with 9-hydrazinoacridine (XII _c)	0	0	0	0
Hydrazone of 2,4-dinitrobenzaldehyde with 9-hydrazinoacridine (XII _d)	13	12	0	0

A = *Staphylococcus aureus* var. Oxford,
C = *Escherichia coli* var. Bruxelles and

B = *Bacillus subtilis*,
D = *Pseudomonas aeruginosa*.

The data obtained (see Table 3) indicate a considerable susceptibility of Gram-positive bacteria to the compounds V_b, VII_{a...c}, XII_{a,c}. Unexpected, the acylation with the 5-bromo-2-furoil chloride (VIII) of the aminoacridones VII_{a...c} cancel the microbiostatic activity.

Experimental. The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected. For the recording of IR spectra a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR-20 was used. The products were chromatographed on silicagel plates („Silicagel RF UV plates manufactured by Institute of Chemistry Cluj-Napoca) using chloroform as eluent.

The following compounds were prepared using literature data: I [8], II_b [9], VII_{a...c} [10] VIII [11], X [8, p. 25] and XII [6].

General methods. Method A. A solution of 0.2 g 9-chloroacridine (I) and 0.2 g amine (II_{a,b}) in 15–30 ml ethanol was refluxed for two hours on a steam-bath. After cooling it was filtered and the precipitate was recrystallized.

Method B. To a solution of 0.2 g diamine (IV_{a...d}) in 8 ml ethanol a solution of 0.5 g 9-chloroacridine (I) in 10 ml ethanol was added and the mixture was boiled for 90 min. on a steam-bath. After cooling the precipitate was filtered and recrystallized.

Method C. A mixture of 0.1 g aminoacridone (VII_{a...c}) and 0.2 g 5-bromo-2-furoyl chloride in 5 ml pyridine was heated on a steam-bath for two hours, then poured into 50 ml water and acidified with diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered, washed with hot water, dried and recrystallized.

Method D. A mixture of 0.3 g 9-hydrazinoacridine (X) and 0.3 g nitrobenzaldehyde (XI_{a...d}) in 20–30 ml methanol was refluxed on the steam-bath for 1–1.5 hours. After cooling the precipitate was filtered. The crude product was washed with ethanol or recrystallized.

Biological tests. For the diffusion test the agar was used, the medium inoculated and the solutions of the compounds in dimethyl formamide (DMFA) were introduced into the wells punched in the gel. After incubation the diameters of the complete inhibition were measured.

(Received March, 22, 1982)

REFERENCES

1. F. Mietsch, H. Mauss, Chem. Abstr., **30**, 2578 (1936).
2. A. Albert, B. Ritchie, J. Chem. Soc., **1943**, 458.
3. A. I. Gurevich, Yu. N. Sheinker, Zhur. fizicheskoi Khim., **33**, 883 (1954).
4. D. J. Dupré, F. A. Robinson, J. Chem., Soc. **1954**, 548.
5. V. Ettel, J. Neumann, Chem. listy, **51**, 1906 (1957).
6. D. Mayer, G. Hermann, K. Sasses, Chem. Abstr., **73**, 55983k (1970).
7. R. L. Ferguson, A. W. Denny, J. Med. Chem., **22**, 251 (1979).
8. A. Albert, *The Acridines*, Second Edition, London Edward Arnold (Publishers), 1966, p. 50.
9. V. Fărcășan, S. Florea, Rodica Beju, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15**, (1), 63 (1970).
10. K. Lehmsstedt, Ber. dtsch. chem. Ges., **70**, 849 (1937).
11. S.E. Hazlet, R. A. Cory, J. Org. Chem., **27**, 2280 (1962).

DERIVAȚI AI AMINELOR ȘI HIDRAZINELOR CU NUCLEU ACRIDINIC

(Rezumat)

Se prepară o serie de noi N-arilamine (III_{a...c} și Va...c), N-acilamine (VI_{a...c}) și hidrazone (XII_{a...d}) cu nucleu acridinic. Se fac unele corelații privind structura și comportarea la cromatografia în strat subțire a hidrazonelor obținute. Pentru o parte a compușilor se testează activitatea microbiostatică.

IN MEMORIAM

Profesorul ALEXANDRU SILBERG

La 13 decembrie 1982 ne-a părăsit pentru totdeauna profesorul Alexandru Silberg.

Născut la 27 martie 1902 în orașul Roman, a terminat aici liceul ca apoi să urmeze cursurile Facultății de științe, secția fizico-chimice, la Universitatea din Iași.

Odată cu obținerea licenței, a venit la Cluj unde timp de patru decenii a slujit cu o neostentă dăruire învățămîntul superior din Ardeal.

Activitatea didactică și de cercetare a început-o la Catedra de chimie organică sub conducerea academicianului Ion Tănăsescu, a continuat-o la Institutul de medicină și farmacie pentru ca să revină ca șef de catedră la Facultatea de chimie a Universității clujene unde a funcționat pînă la pensionare.

Înzestrat cu o memorie rar întilnită și manifestînd un interes deosebit pentru chimie a ajuns să stăpînească ca puțini alții domeniul atît de vast al chimiei organice. Experimentator înnăscut, pentru care laboratorul a însemnat locul celor mai mari satisfacții, a reușit să rezolve probleme din cele mai dificile. Exigent față de sine însuși, tot ce a creat poartă pecetea lucrului șlefuit cu migală.

Rod al valorificării acestor calități sînt numeroase lucrări științifice publicate în reviste din țară și de peste hotare, lucrări în care se aduc contribuții din cele mai valoroase în clasa heterociclorilor, trifenilmetanilor și bazelor Schiff. De rezultatele obținute în domeniul substanțelor antituberculoase, antiaritmice, anestezice ș.a. au beneficiat cercetările întreprinse în sprijinul direct al industriei noastre de medicamente.

Pasiunea pentru munca de laborator a reușit să o insuflă numeroșilor săi elevi și colaboratori, cărora era oricînd gata să le împărtășească din vastele sale cunoștințe.

Cursurile de înaltă ținută științifică, entuziasmul cu care erau expuse, ca și exigența la examene, au făcut ca generații întregi de studenți să beneficieze de o foarte temeinică pregătire de chimice organică.

Om de aleasă cultură, profesorul Silberg a fost un mare îndrăgostit de muzică, pe care a cultivat-o ascultînd și interpretînd.

Aceste trăsături definitorii pentru personalitatea profesorului Alexandru Silberg vor stărui mereu în amintirea celor care au avut prilejul să-l cunoască.

Lista lucrărilor publicate de profesorul Alexandru Silberg în perioada în care și-a desfășurat activitatea la catedra de chimie organică a Universității din Cluj-Napoca

- Sur l'o-nitro-p-dimethyl-triphenyl-methane, *Bull. Soc. Chim. France* [4], **51**, 1932, 97–99 (în colaborare).
- Sur la condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec l'aniline, *Bull. Soc. Chim. France* [4], **51**, 1932, 1357–1365 (în colaborare).
- Synthesen in der Homoneurinreihe. II. Homoneurine der China-alkaloide, *J. Prakt. Chem.*, **135**, 1932, 237–244 (în colaborare).
- Mechanismus der G. Mayerschen Triphenylpiperidon synthese, *J. Prakt. Chem.*, **137**, 1933, 131–140 (în colaborare).
- Synthesen in der Homoneurinreihe. III. Homoneurine der Chinaalkaloide als qualitative Reagenzien für Iodionen, *J. Prakt. Chem.*, **139**, 1934, 254–260 (în colaborare).
- L'action de l'aniline sur l'o-nitro-benzaldéhyde en milieu acétique, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **3**, 11, 1936, 1777–1782 (în colaborare).
- L'action des chlorures d'acides sur les bases de Schiff et considérations sur les produits d'addition de ces bases, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **3**, 1936, 224–239 (în colaborare).
- Sur la condensation des amino-formyle dérivés aromatiques avec l'acide pyruvique, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **3**, 1936, 1767–1776.
- Sur les acridones. X. p-Chloro-phenyl-anthranil et chloro-3-acridone, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **3**, 1936, 2383–2385 (în colaborare).
- Sur l'acide méthyl-2-benzo-7, 8 quinoldine-carbonique-4, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **6**, 1939, 510–518.
- Beiträge zum Studium der Thiazole. I. Über die Herstellung und die Eigenschaften von 2-Aryl-4-halogenmethyl-thiazolen, *Chem. Ber.*, **94**, 1961, 2887–2894 (în colaborare).
- Contribuții la studiul tiazolilor. II. Asupra obținerii unor amino-acizi tiazolici, *St. Cerc. Chim. Cluj*, **12**, 1961, 135–318 (în colaborare).
- Beiträge zur Untersuchung der Thiazole. II. *Rev. Roumaine Chim.*, **7**, 1962, 513–519 (în colaborare).
- Contribuții la studiul tiazolilor. III. Asupra 2-/para-nitro-fenil-4 formil-tiazolului, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, **7**, 1962, 23–30 (în colaborare).
- Contribuțiuni la elucidarea mecanismului reacției Lehmstedt–Tănăsescu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, **7**, 1962, 53–57 (în colaborare).
- Beiträge zum Studium der Thiazole. V. Über die Herstellung und Eigenschaften vom 5-Nitro-2-acetamino-4-formyl-thiazol, *Chem. Ber.*, **96**, 1963, 2992–2995 (în colaborare).
- Contribuțiuni la studiul tiazolilor. IV. Asupra nitrării unor derivați 4-formil și 4-carboxilici ai 2-fenil-tiazolilor. Sintezele acidului 2-(p-nitrofenil)-4-tiazolcarboxilic, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **1**, **8**, 1963, 273–281 (în colaborare).
- Contribuții la studiul tiazolilor. VI. Asupra unor produși de condensare și reducere a 2-(p-nitrofenil)-4 formil-tiazolului, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, **8**, 1963, 135–139 (în colaborare).
- Beiträge zum Studium der Thiazole. VIII. Neue Phenylthiazol-aldehyde, *Chem. Ber.*, **97**, 1964, 1684–1687 (în colaborare).
- Beiträge zum Studium der Thiazole. IX. Thiazolylaminosäuren. *Chem. Ber.*, **97**, 1964, 1767–1769 (în colaborare).
- Contribuții la studiul tiazolilor. X. Considerații asupra unor noi derivați tiazolici di- și tri-substituiți, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **2**, **9**, 1964, 7–15 (în colaborare).
- Contributions a l'étude des thiazols. VII. Étude comparative des spectres infrarouges de quelques dérivés thiazoliques di- et trisubstitués, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 1964, 215–228 (în colaborare).
- Neue Chloramphenicol – Analoge mit Thiazolring. I. Synthese von Dichloracetamino-1-[2-(p-nitro-phenyl)-thiazolyl-(4)]-propandiol-1, *Chem. Ber.*, **97**, 1964, 1915–1920 (în colaborare).
- Neue Chloramphenicol – Analoge mit Thiazolring. II. Synthese von 2-Acetamino-1-4-(p-nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)-propandiol-(1,3), *Chem. Ber.*, **97**, 1964, 3045–3050 (în colaborare).
- Contribuții la studiul tiazolilor. XI. Despre sintezele și comportările unor noi derivați formiltiazolici halogenați, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **1**, **10**, 1965, 27–31 (în colaborare).

Studii asupra o-nitrozobenzofenonei, produs intermediar ipotetic în reacția Lehmstedt—Tănăsescu, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 2, 10, 1965, 31—34 (în colaborare).

Tiazoli. XII. Reacția de nitrare în seria fenil-tiazolilor, *St. Cerc. Chim.*, 13, 1965, 655—661; și în l. germană în *Rev. Roumaine Chim.*, 10, 1965, 617—623 (în colaborare).

Tiazoli. XIII. Obținerea și unele proprietăți ale 2-halogen-4-clormetil-tiazolilor, *St. Cerc. Chim.*, 13, 1965, 1095—1099; și în l. germană în *Rev. Roumaine Chim.*, 10, 1965, 897—902 (în colaborare).

Unele considerații asupra mecanismului reacției Lehmstedt—Tănăsescu, *St. Cerc. Chim.*, 13, 1965, 1071—1078; și în l. franceză în *Rev. Roumaine Chim.*, 10, 1965, 1035—1043 (în colaborare).

Contribuții la studiul tiazolilor. XIV. 2-N-Dialchil-amino-tiazoli, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 1, 11, 1966, 57—59 (în colaborare).

Contribuții la studiul tiazolilor. XV. Obținerea 2-halogen-4-metil-5-nitro-tiazolilor și studiul reactivității lor, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 2, 11, 1966, 29—31 (în colaborare).

La condensation de l'acide pyruvique avec la méta-nitro-aniline, *Rev. Roumaine, Chim.*, 11, 1966, 267—272 (în colaborare).

Studium der Kondensierung der Brenztraubensäure mit N-Formyl-p-brom-anilin, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 1, 11, 1966, 129—133 (în colaborare).

Untersuchungen in der Klasse der 2-Methylcinchoninsäuren. II. Über die Reaktion von Brenztraubensäure mit Aminophenolen (în colaborare). Ein neuer Weg zur Darstellung von 5,7-Dichlor-8-hydroxychinaldin. III. (în colaborare), în *Omagiu acad. prof. Raluca Ripan*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1966, p. 519—521, 523—524.

Contribuții la studiul tiazolilor. XVIII. Sintezele unor noi derivați tiazolici trisubstituiți cu activitate potențial bactericidă și citostatică, *Farmacologia*, 15, 1967, 275—278 (în colaborare).

Contributions a l'étude des thiazols. XVI. Synthèses de quelques aldéhydes thiazoliques et de leurs dérivés d'un intérêt thérapeutique présomptif, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 2335—2238 (în colaborare).

Contributions a l'étude des thiasoles. XVII. Les synthèses et les propriétés de quelques nouveaux dérivés diphenyl-2, 4-méthyl-5-thiazoliques, *Rev. Roumaine Chim.*, 12, 1967, 905—911 (în colaborare).

La condensation de l'acide pyruvique avec la 2-nitro-4-amino-toluene, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 1, 12, 1967, 71—74 (în colaborare).

Contribuții la studiul tiazolilor. XIX. Sintezele unor analogi ai procainamidei conținând și un nucleu tiazolic, *Farmacologia*, 16, 1968, 455—457 (în colaborare).

Contributions a l'étude des thiazoles. XX. Synthèses de quelques chlorométhyle — et formyl-dérivés nouveaux du naphthylamino-2-thiazole, *Rev. Roumaine Chim.*, 13, 1968, 1251—1256 (în colaborare).

Beiträge zum Studium der Thiazole. XXII. Thiazolylaminosäuren, *Chem Ber.*, 102, 1969, 423—426 (în colaborare).

On some Quinolinic Hydrazides, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 1, 16, 1971, 9—11 (în colaborare).

On the Nitration of 2,4-Diphenylthiazole, *Stud. Univ. Babeș—Bolyai, Chem.*, 1, 18, 1973, 59—62 (în colaborare).

Die Darzens-Reaktion mit Thiazolaldehyden, *J. prakt. chem.*, 322, 1980, 207—212 (în colaborare).

J. O' M. Bockris, S. U. M. Kahn, *Quantum Electrochemistry*, Plenum Press, New York-London, 1979, 518 p.

Lucrarea sistematizează implicațiile mecanicii cuantice în procesele de electrod și poartă girul unor renumiți oameni de știință contemporani. Deși interpretarea cuantică a transferului de sarcină la interfața electrod/gaz și electrod/electrolit debutează în anii '30 (Oliphant, Moon, Gurney, Fowler, Horvut, Polanyi și Butler), înțelegerea și acceptarea ei se semnalează doar peste două decenii (anii '50) când sînt vrednice de remarcat lucrările lui Libby (tranzitii Franck-Condon în procesele de electrod), Weiss (aplicarea ecuației Born-Landau la cinetica electrochimică), Marcus (reorganizarea sferei de solvatare înainte de transferul de sarcină), Levici și Dogonadze (hamiltonian formulat în termenii teoriei polarizării dielectrice), Gerischer (reformularea lui Gurney) ș.a. În sfîrșit, în deceniul al 8-lea interpretările cuantice se generalizează (Schultze și Vetter, Bockris, Kahn și Mathews, Christov, Schmickler ș.a.).

Cartea este scrisă la un nivel ridicat și se adresează studenților din anii terminali, electrochimistilor și cercetătorilor aparținînd unor echipe interdisciplinare, confrunțați cu domenii aparținătoare fizicii, chimiei, ingineriei, biologiei, științei energiei ș.a. Aparatul matematic nu este exagerat, bazele fizicii sînt bine ilustrate și fenomenologia chimică a procesului de electrod este, și ea, prezentă și complet formulată.

Materialul cuprins în lucrare este sistematizat în 13 capitole (Strat dublu electric pe metale; Cinetică de electrod; Cuantele și suprafețele; Teoria perturbațiilor dependente de timp; Transfer de energie neradiativ, de bătaie lungă, în medii condensate; Mecanismul activării; Teoria continuului; Tunelarea interfacială a electrodului; Transferul protonului în soluție; Transferul protonului la interfață; Electronul hidratat; Cinetică fotoelectrochimică; Cinetică cuantică de electrod) și se bazează pe 1065 citate bibliografice. Textul este bine ilustrat, cu multe figuri și tabele și este redactat într-un stil fluent și reliefat (specific lui Bockris), ceea ce face lectura plăcută. De relevat un bun index alfabetic la sfîrșitul lucrării și o prezentare grafică excelentă.

LIVIU ONICIU

Frank G. Riddell. *The conformational analysis of heterocyclic compounds*, Academic Press, London-New York, 1981, 153, p.

Cartea lui F. G. Riddell, *Analiza conformațională a compușilor heterociclici*, apărută în prestigioasa editură „Academic Press” este dedicată aplicării și extinderii principiilor analizei conformaționale în domeniul stereochemiei compușilor heterociclici saturați.

După o scurtă dar extrem de utilă și competentă precizare cu privire la subtilitatea și implicațiile noțiunilor legate de conceptul de analiză conformațională, autorul trece în revistă aspectele deosebite pe care le aduce cu sine prezența heteroatomilor în moleculele compușilor heterociclici saturați și prezintă cele mai adecvate metode de investigație în acest domeniu, cum ar fi metoda echilibrării, spectroscopia RMN, de microunde și vibrațională, difracția electronică, determinări de dipolmomente etc.

Lucrarea, reprezentînd o premieră în domeniul abordat, este organizată în șapte capitole dintre care primele două, introductive (cu conținutul menționat mai sus), sînt urmate de capitolul referitor la heterociclicurile cu patru și cinci atomi. Următoarele trei capitole tratează cele mai importante și bine studiate cicluri, cele hexahetero-atomice remarcîndu-se numeroasele date (inclusiv din anul 1979) dedicate heterociclicurilor cu oxigen (îndeosebi piranului și 1,3-dioxanului), celor cu azot (piperidina, hexahidrodiazine) și celor cu sulf și fosfor (titan, ditan, oxatitan, fosforinan). Mai ales în cazul hexaheterociclicurilor sînt prezentate cele mai noi și importante date referitoare la barierele de inversie, entalpiile libere conformaționale ale diversilor substituenți legați de ciclu, efectele provocate de interacțiunile van der Waals, de legăturile de hidrogen, de solvenți sau de forțele dipolare etc. Ultimul capitol, al șaptelea, cuprinde datele referitoare la heterociclicurile cu 7-10 atomi în moleculă, făcîndu-se cîteva trimiteri bibliografice și la ciclurile mai mari din domeniul peptidelor ciclice, al eterilor coronari, criptaților și altor agenți complexanți macrociclici dintre care unii prezintă interese și importante aplicații biologice.

Cartea lui Riddell, o lucrare de referință în domeniul analizei conformaționale a heterociclicurilor saturate, avînd la bază conceptele fundamentale ale stereochemiei,

prin cele peste 650 indicații bibliografice citate prezintă cititorilor interesați cele mai noi și semnificative date de ordin teoretic și practic conținute în lucrările apărute în acest domeniu mai cu seamă în ultimii 10—12 ani.

SORIN MAGER

Elena Jercan, *Analiza cromatografică*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1982, 286 p.

Lucrarea este o sinteză reușită a principalelor probleme teoretice și practice ale cromatografiei.

Prima parte, intitulată „Echilibrul de distribuție și dinamica migrării cromatografice”, cuprinde trei capitole: Capitolul întâi, „Elemente introductive”. Capitolul al doilea: „Distribuția interfazică în cromatografie”. În acest capitol sînt discutate principalele echilibre ce au loc la diferite interfețe și care de fapt constituie procese elementare de separare. În capitolul al treilea, intitulat „Dinamica migrării și rezoluția în cromatografie”, sînt abordate problemele legate de migrarea eluentului, după care autoarea acordă o atenție deosebită tratării dinamicii proceselor cromatografice, reușind să ne dea un tablou cit mai fidel al fenomenelor ce au loc, precum și al consecințelor care trebuiesc a fi exploatare în vederea măririi eficienței de separare a coloanei.

Partea a doua, „Tehnici cromatografice și aplicații”, este structurată pe patru capitole. Primele trei tratează probleme ale cromatografiei pe coloană în fază lichidă și gazoasă, iar în ultimul capitol sînt trecute în revistă posibilitățile pe care le oferă cromatografia în rezolvarea celor mai complexe sisteme.

Lucrarea este redactată într-un stil clar, unitar și de un bun nivel științific; raportul între partea teoretică, tehnici și aplicații a fost bine dozat.

Prin întregul său cuprins, lucrarea se adresează tuturor celor care se ocupă de cromatografie și studenților cu profil de chimie.

S. GOCAN

Kékedy Ladislau, *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982, 518 pagini.

Cunoscuta editură craioveană a tipărit recent o carte de chimie analitică calitativă deosebit de interesantă și utilă atît pentru

studenți, cit și pentru chimiști, ingineri, cercetători, cadre didactice etc., umplînd un gol de multă vreme resimțit în literatura de specialitate din țara noastră. Materialul modern și foarte bine sistematizat este prezentat în patru părți, fiecare parte oferind chimistului analist instrumente teoretice sau practice necesare în întreaga sa activitate, începînd cu studiul noțiunilor fundamentale și terminînd cu munca de zi cu zi atunci cînd are de făcut analize calitative, punîndu-i la dispoziție și o gamă largă de probleme teoretice utile în orice domeniu al analizei chimice.

În „Partea teoretică”, cea mai dezvoltată, autorul tratează clar, dar la un înalt nivel științific toate aspectele legate de echilibrele chimice care stau la baza reacțiilor analitice, ilustrînd fiecare problemă cu suficiente exemple, făcînd trimiteri la literatura de specialitate acolo unde cel ce se inițiază în tainele chimiei analitice simte nevoia lărgirii orizontului ce-l interesează, prezentînd figuri, diagrame, desene etc. pe cît de bine alese, pe atît de folositoare și scoțînd în evidență aspectele caracteristice fiecărui fenomen, odată cu implicațiile sale în analiza chimică. Prin logica expunerii, prin înaltul nivel teoretic și prin buna dozare a materialului, autorul reușește să capteze nu numai atenția, dar și deplinul interes al cititorului, fapt deosebit de important mai ales pentru începători. Terminînd de citit această parte, studentul sau chimistul analist își poate însuși ușor și rapid sau își poate împropăța și completa la zi cunoștințele necesare azi celui ce va face analize, deoarece bogatul material acoperă toate tipurile de reacții chimice folosite în analiză.

Cea de a doua parte, „Reacțiile analitice ale ionilor”, se referă la identificarea cationilor și anionilor. Reacțiile cationilor sînt prezentate urmărind schema clasică și bine verificată de practica analitică, dar completată la zi cu multe reacții noi, fapt ce reflectă o judicioasă alegere a datelor utile aflate azi în imensa literatură de specialitate. Identificarea anionilor este prezentată urmărind elementele sistemului periodic, fapt ce prezintă multe avantaje celui ce se apropie pentru prima dată de studiul destul de greu al analizei anionilor.

Partea a treia, „Metodologia analizei calitative”, este prezentată sintetic și urmărind ordinea logică a efectuării oricărei analize calitative, așa ca în a doua parte, autorul prezintă probleme specifice nu numai elementelor aflate obișnuit în problemele de analizat, dar se referă și la elemente sau grupuri de elemente mai puțin frecvente sau care pot provoca multe greutăți, mai ales începă-

torilor. Schemele prezentate sînt clare și constituie un mijloc util în mina oricărui student sau chimist analist.

În ultima parte, „Anexe”, autorul a sintetizat cele mai importante date ce pot folosi atît pentru studiul analizei calitative, cît și pentru rezolvarea multor alte probleme. Se remarcă în mod deosebit buna sistematizarea a datelor cifrice și multele și bine alesele scheme de separare analitică a unor cationi sau anioni, fapt prin care autorul reușește să deschidă noi orizonturi atît pentru începători, cît și pentru cei cu mai multă experiență. Mi se pare important acest aspect, deoarece cartea oferă cititorului interesat prilejul de a merge și pe căi mai grele, dar poate mai promițătoare, fapt important în formarea unor deprinderi proprii pentru rezolvarea multiplelor probleme ce le ridică analiza unor probe mai complexe, pe lângă cîștigarea unei încrederi în forțele proprii, încredere absolut necesară oricărui chimist

analist, mai ales dacă se are în vedere faptul că nici o probă de analizat nu este identică cu nici unul din cazurile teoretice studiate.

Cartea profesorului Kékedy Ladislau se citește cu pasiune, fiind scrisă pe baza unei experiențe vaste — de peste trei decenii — și într-un stil plăcut, ce depășește cărțile obișnuite, motiv pentru care cititorul nici nu simte ariditatea inerentă prezentării unui atît de mare număr de reacții analitice. Peste tot se simte viziunea proprie a autorului, condiție sine qua non a oricărei cărți de specialitate, mai ales cînd se adresează studenților și colegilor. Această nouă carte de chimie analitică se prezintă ea însăși prin calitățile sale și prin faptul de a constitui un moment important în literatura noastră de specialitate, mai ales în domeniul analizei calitative. O recomand cu toată căldura tuturor celor interesați, avînd convingerea că-mi vor confirma cele de mai sus.

IOAN AL., CRIȘAN

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice internaționale

● Prof. dr. Emil Chifu a participat în calitate de delegat al C.N.Ș.T. la ședința grupei de lucru permanente de Fizică spațială „Intercosmos” care a avut loc la Plovdiv în R.P. Bulgaria în perioada 21–27 iunie 1982. A prezentat comunicarea „Experimente spațiale privind lichidele sub acțiunea gradientilor de tensiune superficială”.

● La cel de al 5-lea Simpozion internațional de biochimie și metabolismul lipidelor din plante, care a avut loc în Groningen, Olanda, între 7–10 iunie 1982, s-a prezentat lucrarea:

Galactolipid and lecithin monolayers at the air/water interface, autori: M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, A. Sen, P. J. Quinn.

Organizări de manifestări științifice

● Din inițiativa colectivului de electrochimie de la Catedra de chimie fizică și a grupului de cercetare al Institutului de energetică chimică și biochimică, integrat în Catedra de chimie fizică, au avut loc între 14–15 mai 1982, în Cluj-Napoca, lucrările Celui dintâi Seminar Național de Electrochimie Aplicată. Au participat 75 cadre didactice, cercetători și specialiști din producție și s-au susținut 5 conferințe plenare și 63 comunicări în cele patru secții (Conversa electrochimică a energiei, Tehnologiile electrochimice, Coroziune și galvanizare, Aspecte teoretice și metode).

Publicări de tratate, cărți și cursuri

● L. Oniciu, E. Constantinescu, *Electrochimie și coroziune*, Editura didactică și pedagogică, București, 1982, 320 p.

● *Probleme actuale de chimie*, culegere de texte din programul de perfecționare postuniversitară (coordonatori: I. Haiduc și F. Makkay), cuprinzând 12 lucrări elaborate de cadrele didactice ale Facultății de tehnologie chimică, Litogr. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 1982, 332 p.

● L. Kékedy, *Chimie analitică calitativă*, Editura Scrisului românesc, Craiova, 1982, 518 p.

● L. Kékedy, Cs. Muzsnay, *Caiet de lucrări practice de chimie analitică calitativă*, ed. a V-a, Litogr. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 1982, 350 p.

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

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Mixed films of retinyl palmitate with lipids at the air/water interface, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 27 (1982).

Z. Finta, E. Chifu, E. Gavrilă, M. Sălăjan, Surface oxidation of some sulphurous minerals by the hypochlorite ion, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 191 (1982).

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Filme mixte de pigmenți carotinoidici și lipide la interfața aer/apă, *Rev. Chim. (București)*, **33**, 125 (1982).

E. Chifu, I. Stan., Surface mobility of surfactant solutions. X. Marangoni flow against gravity forces, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 703 (1982).

S. Florea, V. Fărăcșan, Benzofurobenzotiazoli. VI. 2-Furil-benzofuro[2, 3-e]benzotiazol, *Rev. Chim. (București)*, **33**, 429 (1982).

I. Haiduc, L. Silaghi-Dumitrescu, Organotin and tin(IV) derivatives of dimethyldithioarsinic acid, *J. Organomet. Chem.*, **225**, 225 (1982).

P. Clare, D. B. Sowerby, I. Haiduc, The crystal structure of a cyclosilazone $[(Me_2Si)_2ONC_2F_5]_n$, *J. Organomet. Chem.*, **236**, 293 (1982).

I. Haiduc, Interconversion reactions of inorganic heterocycles, *Revs. Inorg. Chem.*, **4**, 179 (1982).

C. Silvestru, I. Haiduc, Combinații coordinative și organometalice în chimioterapia cancerului, *Rev. Chim. (București)*, **33**, 81 (1982).

I. Haiduc, Contribuții la chimia coordinativă a liganzilor ditiofosforici, *Rev. Chim. (București)*, **33**, 234 (1982).

I. Haiduc, Coordination Patterns of Dithiophosphorus Ligands, *Revs. Inorg. Chem.*, **3**, 353 (1981) (Publ. 1982).

E. Moraru, T. Hodișan, M. Cloromela, Legarea zaharurilor pe straturi impregnate, *Rev. Chim. (București)*, **33**, 857 (1982).

H. Naşcu, C. Sârbu, E. Moraru, T. Hodişan, Caracterizarea unor faze staţionare indigene, utilizate în CSS cu ajutorul unor parametri de separare a amestecurilor multi componente, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 550 (1982).

L. Kékedy, M. Olariu, F. Kormos, The redox potential of the $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ system on tin oxide electrodes, *Analisis (Paris)*, **10**, 288 (1982).

L. Kékedy, Senzori ceramici pentru gaze (I). Electroliţi solizi, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 186 (1982).

L. Kékedy, Senzori ceramici pentru gaze (II). Semiconductori, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 290 (1982).

S. Mager, R. Ţăranu, M. Horn, M. Mureşan., Stereochemie und 1H -NMR-Spektren einiger 1,3-Dioxane, *Monatsh. Chem.*, **113**, 565 (1982).

Gh. Marcu, C. Naşcu, Separarea Pd(II) şi Pt(IV) de Rh(III) utilizând acidul ascorbic ca agent reducător, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 374 (1982).

J. Zsakó, Gh. Marcu, M. Várhelyi, Kinetic analysis of thermogravimetric data. XV., Thermal decomposition of $[Co(en)_2(pyridine)-Br]X_2$ type complexes, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 815 (1982).

M. A.S. El Absy, Gh. Marcu, J. Zsakó, Cs. Várhelyi, Spectrophotometric and derivatographic study on some new tetradentate mixed chelates of cobalt(III) with acetylacetonone derivatives, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 917 (1982).

L. Oniciu, C. Oniciu, Progrese în electro-sinteză organică, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 868 (1982).

L. Oniciu, E. Babeş-Dornea, Procese de membrană, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 1060 (1982).

L. Oniciu, I. Marian, Conversia foto-electrochimică, *Acad. R.S.R., Memoriile secţiei ştiinţifice (Iaşi)*, **4**, (1) (1982).

L. Oniciu, Despre bioelectrochimie, *Acad. R.S.R., Memoriile secţiei ştiinţifice*, **4**, (2) (1982).

L. Oniciu, I. Mureşan, Polarografia neconvenţională, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **33**, 1210 (1982).

I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Bonding in organophosphorus dithioacids. A CNDO/2 calculation of electronic structure, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 205 (1982).

I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Normal coordinate analysis of the vibration spectrum of dimethyl-dithioarsinate, *Rev. Roumaine Chim.*, **27**, 911 (1982).

M. Tomoaia-Coliţel, E. Chifu, A. Sen, P. J. Quinn, Galactolipid and lecithin monolayers at the air/water interface, *Biochemistry and Metabolism of Plant Lipids*, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 1982, p. 393-396.

Á. Mocanu, G. Niac, A. Ivanof, V. Gorun, N. Palibroda, E. Vargha, M. Bologa, O. Bârzú, Preparation of ^{16}N -labeled L-alanine by coupling the alanine dehydrogenase and alcohol dehydrogenase reactions, *FEBS Letters*, **143**, 153 (1982).

C. Dumitru, E. Grünwald, Cs. Várhelyi, Studiul proprietăţilor electrolitului de zincare lucioasă slab acidă, *Industria uşoară (Bucureşti)*, **29**, 117 (1982).

J. Zsakó, G. Liptay, E. Brandt-Petrik, Cs. Várhelyi, Kinetic analysis of thermogravimetric data. XX. Study of the thermal decomposition of some tetrathiocyanato-diamino-chromate complexes with derivatograph, *J. Thermal Anal.*, **23**, 123 (1982).

Brevete

Gh. Marcu, G. Schmidt, A. Doruţiu, I. Pîrv, Procedeu de stabilizare a sulfului insolubil, *Brevet, R.S.R. nr. 79354* din 28. 03. 1982.

Gh. Marcu, E. Perţe, L. Păcurar, O. Ceuca, C. Ghiata, O. Crucin, Metodă de dozare a platinei şi rodiului, *Brevet. R.S.R., nr. 79404* din 9.04.1982.

Gh. Marcu, M. Paniti, Procedeu de obţinere a produselor de porţelan colorat natural, *Brevet. R.S.R., nr. 80286* din 20. 09. 1982.

Susţineri de teze de doctorat

Silaghi-Dumitrescu Ioan, *Determinarea parametrilor structurali ai compuşilor tiofosfororganici prin metode adaptate la calculatorul Felix IX C-256*, conducător ştiinţific prof. dr. Ionel Halduc (14 ianuarie 1982).

Dumitreanu Alexandrina *Cercetări privind reacţii de decarbonilare a unor acizi carboxilici şi derivaţi funcţionali ai lor*, conducător ştiinţific prof. dr. doc. George Ostrogovich (6 martie 1982).

Alexandru Rozalia, *Analiza frecventometrică pe cale fotometrică*, conducător ştiinţific prof. dr. doc. Candin Liteanu (9 martie 1982).

Pop Ileana, *Reacţii redox ca baza formării filmelor metalelor nobile*, conducător ştiinţific prof. dr. Gheorghe Marcu (8 iunie 1982).

Buțurca Flaviu Emil, *Influența compoziției asupra stabilității chimice a unor sticle din sistemul oxidic $B_2O_3-CdO-SiO_2$ cu aplicații în tehnica nucleară*, conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (8 iunie 1982).

Donea Adriana, *Contribuții la studiul unor derivați tiazolici 2,4-disubstituiți*, conducător științific prof. dr. Valer Părcășan (10 iulie 1982).

Ciube Romano, *Unele aplicații biomedicale ale cromatografiei în fază gazoasă*, conducător științific prof. dr. Valer Părcășan (19 noiembrie 1982).

.

[2]



În cel de al XXVIII-lea an (1983) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în specialitățile :

matematică

fizică

chimie

geologie-geografie

biologie

filozofie

Științe economice

științe juridice

istorie

filologie

На XXVIII году издания (1983) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит по следующим специальностям :

математика

физика

химия

геология-география

биология

философия

экономические науки

юридические науки

история

филология

Dans sa XXVIII-e année (1983) *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