

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1984

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. VLAD

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

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

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

Redacția: 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 1 61 01

SUMAR – CONTENTS – INHALT

N. DULĂMIȚĂ, [A. POP,] V. CORBEANU, Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promovate cu dioxizi metalici (VIII). Studiul termic, textural și structural al unor sisteme catalitice $Al_2O_3 - CeO_2$ ● A study of physico-chemical properties of alumina activated with metallic dioxides (VIII). A thermic, textural and structural study of several $Al_2O_3 - CeO_2$ catalytic systems	3
D. C. CORMOȘ, Determinarea potențiometrică a HNO_3 și H_2SO_4 din amestecul lor ● Potentiometric determination of nitric and sulphuric acids in their mixtures	13
I. SIMINICEANU, L. CORMOȘ, AL. POP, M. STANCA, Study of the magnesium hydroxide precipitation with hydrated dolomitic lime from solutions containing magnesium chloride (I). Process structure and stoichiometry ● Studiul precipitării hidroxidului de magneziu cu var dolomitic hidratat din soluții de clorură de magneziu (I). Structura și stoichiometria procesului	17
I. VODNĂR, Absorbția dioxidului de carbon în soluții apoase de hidroxid de sodiu ● The absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium hydroxide	25
F. MÁNOK, CS. VÁRHELYI, A. TÖRÖK, On the dioximine complexes of transition metals (LXVI). Colorimetric and polarographic study on the uranyl – 1, 2, 3 – cyclohexanetrione trioxime system ● Despre complexii dioximici ai metalelor tranziționale (LXVI). Studiu colorimetric și polarografic asupra sistemului uranil – 1, 2, 3 – ciclohexantriontrioximă	32
S. MAGER, M. VAGAONEȘCU, E. HOPÎRTEAN, L. STOICESCU, N. CRISTEA, Synthesis of N-methylmorpholine and of N-cetyl-N-methylmorpholinium chloride ● Prepararea N-metilmorfolinei și a clorurii de N-cetil-N-metilmorfoliniu	40
M. RUSU, AL. BOTAR, S. RIDI, Heteropolivolfrațai cu ion central Se(IV) ● Heteropolytungstates with Se(IV) as central ion	45
CS. MUZSNAY, Complex equilibrium structure of heavy water (I). Simplified treatment by means of two elementary equilibrium constants ● Structura de echilibru complex a apei grele (I). Tratarea simplificată prin intermediul a două constante de echilibru elementare	49
E. CORDOȘ, A. POPESCU, A. FODOR, M. COSMA, Studiul și caracterizarea unui sistem de nebulizare pentru fotometria de flacără ● The study and characterization of a nebulizig system for flamephotometry	57

I. MUREȘAN, L. ZADOR, FR. KACSÓ, Studii fizico-chimic al separării prin rectificare a esterilor acrilici de alcoolii corespunzători (I). Acrilat de butil -- alcool butilic ● The physico-chemical study of the separation by rectification of acrylic esters from the corresponding alcohols (I). Butyl acrylate--butyl alcohol	62
GM. MARCU, M. SOMAY, CS. VÁRHELYI, B. SZALMA, Neue gemischte Komplexsäuren und -- Basen des Kobalts(III) mit Propoxim ● Noi acizi și baze complexe mixte de cobalt(III) cu propoxima	73
Cronică -- Chronicle -- Chronik	
Participări la manifestări științifice internaționale	78
Publicări de cărți și cursuri	78
Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate	78
Brevete	79
Proșuri	79
Susțineri de teze de doctorat	79

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

Studiul termic, textural și structural al unor sisteme catalitice $Al_2O_3-CeO_2$ *

NICU DULĂMIȚĂ, AUGUSTIN POP și VIRGIL CORBEANU

Folosindu-se sisteme oxidice $Al_2O_3-CeO_2$ [1, 2] s-au studiat procese de transformare a hidrocarburilor, din rîndul cărora menționăm:

- Dehidrogenarea alcanilor [3, 5-7] și ciclohexanului [8, 9];
- Dehidrociclizarea și reformarea alcanilor [4, 9-15];
- Oxidehidrogenarea etilbenzenului, în prezența oxigenului din aer, cu formare de stiren [16-18].

Activitatea și selectivitatea sistemelor $Al_2O_3-CeO_2$ este dependentă de următorii factori: metoda de preparare a hidroxizilor precursori, viteza precipitării componenților, pH-ul soluției, ordinea de adăugare a reactanților, durata și modul spălării precipitatului, temperatura de uscare, durata și temperatura tratamentului termic etc.

În funcție de acești factori se obțin sisteme oxidice $Al_2O_3-CeO_2$ cu caracteristici fizico-chimice specifice procesului de oxidehidrogenare catalitică a etilbenzenului la stiren [19-27].

Studiul termic, textural și structural s-a efectuat pe sisteme oxidice de tipul $Al_2O_3-CeO_2$, oxid de aluminiu și dioxid de ceriu prelucrate în condiții identice. Hidroxizii precursori s-au obținut prin precipitare omogenă cu parametri prestabiliți. Prin interpretarea datelor experimentale s-a observat influența dioxidului de ceriu asupra texturii și structurii aluminei în funcție de compoziția sistemelor oxidice.

1. Partea experimentală. 1.1. *Prepararea hidroxizilor precursori și a sistemelor oxidice.* Pentru obținerea hidroxizilor de aluminiu și ceriu, liberi sau în amestec, s-a utilizat azotat de aluminiu cristalizat, azotat dublu de ceriu (IV) și amoniu $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 1,5H_2O$ și carbonat de amoniu. Cantitățile corespunzătoare de azotat de aluminiu și azotat dublu de ceriu și amoniu, exprimate sub formă de oxizi, amestecate în raportul corespunzător (tabelul 1), s-au introdus în cinci litri apă distilată. Soluția obținută are pH-ul inițial în jur de 2. Se încălzește soluția cationilor, se agită cu viteză constantă și se precipită omogen cu o soluție de carbonat de amoniu 10%, prin adăugare treptată timp de 30 minute.

După terminarea operației de precipitare, se adaugă apă caldă încît volumul final să fie de 9 litri în toate cazurile. În tabelul 1 sînt prezentate condițiile precipitării omogene (pH-ul final, temperatura, durata agitării și timpul de maturare în contact cu soluția mamă). Precipitatele separate se spală cu apă cu 5% etanol pînă la îndepărtarea completă a ionului azotat (reacție negativă cu difenilamină). Precipitatele separate se usucă pînă cînd se formează o pastă viscoasă și se fasonează sub formă de extrudate cu diametrul de 3 mm. Temperatura și durata uscării extrudatelor, în curent de aer se arată în tabelul 1.

Probele 1a-6a s-au preparat prin inversarea ordinea de adăugare a reactanților, avînd în soluție un exces de carbonat de amoniu și pH-ul inițial 9,5. Hidroxizii precursori s-au transformat în oxizi prin descompunere termică, la 550°C, în curent de aer, timp de patru ore.

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

Tabel 1

Compoziția, condițiile de obținere și uscare a hidroxizilor precursori

Nr. probei	Compoziția, în % masă		Condițiile precipitării omogene				Uscarea probelor	
	Al ₂ O ₃	CeO ₂	pH final	Temp., °C	Timp agitare min	Maturare, zile	Temp., °C	Durata în ore
1;1a	100	0	7,0	59	130	1,0	105	20
2;2a	99	1	7,0	59	130	1,0	105	30
3;3a	98	2	7,0	67	142	2,0	105	43
4;4a	96	4	7,0	61	123	1,0	108	54
5;5a	94	6	7,5	58	161	2,0	108	42
6;6a	92	8	7,5	60	180	2,0	107	38
7	90	10	7,5	63	140	2,0	107	27
8	87	13	8,0	55	125	2,0	107	27
9	85	15	7,5	59	90	7,0	108	28
10	83	17	7,5	60	120	4,0	108	28
11	80	20	7,0	60	120	5,0	105	29
12	77	23	7,0	49	90	1,0	105	27
13	75	25	7,0	55	90	1,0	105	28
14	73	27	7,0	58	135	2,0	105	30
15	70	30	7,5	60	120	2,0	105	29
16	65	35	8,0	58	130	2,0	105	44
17	60	40	8,0	58	120	2,0	105	31
18	50	50	7,5	56	120	1,0	105	26

1.2. Metode de studiu. 1.2.1. Studiul termic. S-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf, la temperaturi cuprinse în domeniul 30–1050°C. Viteza de încălzire programată, 10°C/min. Am utilizat probe uscate cu granulație de 0,1–0,2 mm. Simultan cu programul de temperatură s-a înregistrat curba termogravimetrică (TG), curba termodiferențială (TD) și curba termogravimetrică derivată (TGD). Pierderile de masă s-au calculat de pe curba TG. Cu ajutorul curbei TD am stabilit semnul transformărilor entalpice care însoțesc modificările fizico-chimice și temperaturile la care apar acestea. Pe curba TGD am citit corect temperaturile corespunzătoare transformărilor cu pierdere de masă.

1.2.2. Textura sistemelor oxidice. Caracteristicile texturale s-au determinat utilizând metodele: a) adsorbția-desorbția azotului la temperatura azotului lichid pe o instalație volumetrică de tip BET [28] pentru aprecierea microporozității; b) Penetrarea mercurului până la 1 000 at. pe un porozimetru Carlo Erba pentru a determina macroporozitatea sistemelor oxidice.

Cumularea datelor obținute prin adsorbția cu azot cu cele rezultate prin penetrarea mercurului s-a efectuat la raza de 150Å a porilor. Datele experimentale s-au interpretat pe baza unui program de calcul, rezolvat pe un calculator Hewlett-Packard [2].

1.2.3. Determinări de structură prin difracție cu raze X. Studiul structural al hidroxizilor uscați la 105°C și al oxizilor calcinați la 550°C s-a făcut prin metoda Debye-Scherrer, folosind o instalație tip TUR-M62 cu radiația K_α a unui anod de cupru, având lungimea de undă λ = 1,5418 Å, trecută prin filtru de nichel. Indexarea liniilor de pe röntgenogramă s-a efectuat după metoda analitică și prin comparare cu fișele ASTM.

1.2.4. Caracterizarea structurii superficiale prin spectrometrie în infraroșu (IR). Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat cu un spectrometru Zeiss UR-10, folosindu-se tehnica pastilării în bromură de potasiu. Raportul probă-bromură 1:300. Hidroxizii precursori s-au tratat termic la diferite temperaturi. Modificarea temperaturii s-a făcut în trepte, menținându-se constantă câte o oră la fiecare temperatură.

2. Rezultate și discuții. Reactivul de precipitare se formează prin hidroliza carbonatului de amoniu la cald, chiar în mediul de reacție, în concentrație identică în tot volumul său. Cei doi hidroxizi au pH de început de precipitare diferit,

Tabel 2

Variația masei probelor cu temperatura de tratare termică

Nr. probei	Temperatura, în °C						
	140	240	270	400	460	600	800
	Fierderea de apă, în % greutate						
1	2,0	21,0	24,0	33,5	35,2	37,0	37,8
2	2,4	15,0	17,2	30,4	34,4	37,0	37,8
3	3,2	14,0	19,0	27,0	29,6	32,0	33,2
4	3,6	14,0	22,0	28,0	32,0	34,4	35,2
5	5,2	21,0	26,0	34,0	37,4	40,4	41,0
6	11,2	27,0	29,0	38,0	41,6	43,6	44,5
7	3,0	21,0	29,0	36,0	37,2	39,2	40,0
8	11,2	22,0	23,4	33,7	36,2	37,2	38,5
9	10,7	23,7	26,2	37,5	40,7	42,0	43,0
10	17,5	27,5	29,5	37,5	38,5	39,2	40,0
11	3,0	14,0	18,4	25,0	27,0	29,0	30,0
12	12,0	17,6	19,0	26,0	27,6	28,8	29,0
13	11,2	20,0	22,0	28,7	32,5	33,7	34,7
14	11,2	21,5	22,5	28,5	31,5	33,0	34,0
15	2,8	10,0	12,0	18,0	21,4	23,8	24,7
16	11,2	23,7	25,5	30,7	32,2	33,5	34,2
17	2,4	10,2	12,8	18,4	20,4	22,4	23,2
18	1,0	7,6	9,2	13,6	15,4	16,8	17,6
1a	4,0	17,2	22,0	30,0	32,0	34,4	35,2
2a	3,2	13,4	16,0	23,0	26,4	29,2	30,2
3a	11,2	16,2	18,0	25,0	30,0	32,0	33,2
4a	8,7	16,2	17,5	22,5	27,0	30,7	32,2
5a	9,6	12,5	13,2	20,0	25,0	28,7	30,0
6a	8,0	11,0	11,6	15,6	19,6	22,0	23,0

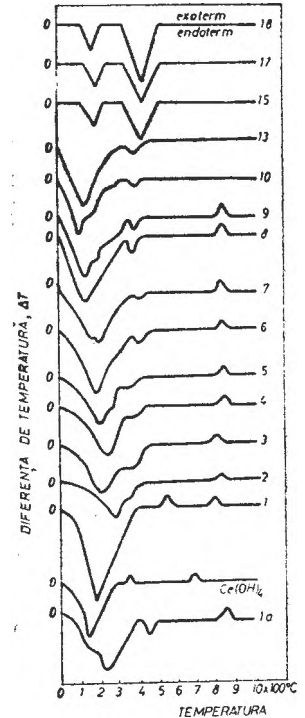


Fig. 1. Curbele TD și efectele entalpice.

realizându-se mai întâi produsul de solubilitate al hidroxidului ceric. Acesta se dispersează uniform în masa hidroxidului de aluminiu. Prin precipitare omogenă la cald și maturare în contact cu soluția mamă timp de 1–7 zile (tabelul 1) am avut în vedere să influențăm structura cristalină a hidroxizilor precursori. Inversînd ordinea de adăugare a reactanților s-a realizat coprecipitarea omogenă a hidroxizilor precursori în mediu bazic (probele 1a–6a, din tabelul 1).

În tabelul 2 s-a indicat pierderea de apă la probele supuse tratamentului termic. După pierderea de apă pînă la 900°C se observă că probele 5–10 pierd mai multă apă decît hidroxidul de aluminiu precipitat în aceleași condiții, fără a apărea efecte entalpice deosebite (fig. 1). Sistemele coprecipitate (probele 2a–4a) rețin mai puțină apă decît 1a. Peste 500°C probele rețin 1–4% apă, sub formă de grupe hidroxilice izolate, apă care se elimină continuu pînă la 1000°C.

În ansamblu amestecurile de hidroxizi se descompun termic în două trepte (fig. 1) la temperaturi în jur de 200 și respectiv 400°C, dependent de conținutul în ceriu al probelor. Pînă la concentrații de 25% CeO_2 , virful endoterm de la 200°C, se deplasează continuu spre temperaturi mai joase, în timp ce al doilea virf endoterm se deplasează în sens opus, către 400°C.

Date texturale obținute cu ajutorul programului de calcul pentru proba 11

Puncte de pe izotermă

X	Y	Panta	
0,0548	46,68	110,1	$X = \frac{P}{P_0}$
0,1288	54,88	91,3	
0,2258	63,68	90,4	$Y = \frac{X}{V_a(1 - X)}$
0,4247	81,70	90,4	
0,9962	287,70	2355,3	$Y = a + bX$
0,9898	272,70	125,1	
0,8610	256,60	313,2	$a = \frac{1}{V_m C}$
0,7934	235,40	879,4	
0,7730	217,50	687,4	$b = \frac{C - 1}{V_m C}$
0,7360	192,10	634,0	
0,6875	161,30	495,9	
0,6276	131,60	258,2	
0,5064	100,30	178,7	
0,3778	77,50	0,0	

Suprafața specifică = 215,86 m²/g

Constanta C = 111

Volumul microporilor (0–300 Å) = 0,4196 cm³/g

Raza medie a microporilor = 38,88 Å

Volumul macroporilor (300–75.000 Å) = 0,635 Å

Distribuția microporilor

Domeniul, Å	Volumul, cm ³ /g	%
5–25	0,07747	18,46
25–50	0,22457	53,42
50–100	0,09829	23,42
100–300	0,01932	4,60

Datele obținute în procesul de adsorbție-desorbție s-au interpretat cu ajutorul programului de calcul, aplicându-se metoda BET [28] și BJH [29]. În tabelul 3 sînt trecute datele care se obțin pe baza programului de calcul la o probă, iar în tabelul 4 caracteristicile texturale pentru probe reprezentative. Din analiza acestor date se pot face aprecieri asupra texturii oxizilor de aluminiu și a sistemelor Al₂O₃–CeO₂. Izotermele de adsorbție sînt de tipul II, constanta C din ecuația BET are valori mai mari de 100, bucla de histerază este de tipul B alterată cu hibridi de tipul A și E. Razele medii ale microporilor au valori cuprinse între 20 și 71 Å. Microporii alternează cu macroporii determinînd o distribuție binodală a porilor. Prin introducerea de hidroxid ceric în masa de hidroxid de aluminiu se produce o deplasare a spectrului de pori spre pori cu diametre mai mari pe seama distrugerii parțiale a porilor mici, comparativ cu alumina de plecare. Pentru concentrații sub 10% CeO₂, sistemele Al₂O₃–CeO₂ au suprafața specifică mai mare decît a probei 1, iar distribuția mărimii porilor este predominantă în domeniul porilor cu raze între 100–1000 Å. Diametrul unor asemenea pori este suficient de mare pentru a facilita pătrunderea

Tabel 4

Caracteristicile texturale pentru probe reprezentative*

Nr. probei		1	4	5	6	7	8	11	12	13	15	17	18
Volumul microporilor, cm ³ /g		0,223	0,271	0,285	0,294	0,303	0,40	0,42	0,489	0,345	0,56	0,42	0,327
Raza medie a microporilor, Å		20,71	22,09	20,44	23,04	27,49	53,76	38,8	70,86	43,67	70,9	67,74	36,53
Volumul macroporilor, cm ³ /g		0,275	0,617	0,815	0,606	0,581	—	0,635	—	—	—	—	—
Volumul cumulat al porilor, cm ³ /g		0,498	0,888	1,100	0,900	0,884	—	1,055	—	—	—	—	—
Suprafața specifică, m ² /g		198,0	245,3	278,8	254,9	220,1	148,8	215,9	138,0	150,0	158,0	124,0	170,0
Distribuția mărimii porilor, în %	Domeniul, Å												
	5 — 25	—	31,43	28,91	25,89	24,22	68,70	7,35	0,0	17,0	0,00	0,0	28,0
	25 — 50	—	7,21	4,84	5,47	5,54	21,50	21,30	28,4	46,0	28,00	37,00	52,0
	50 — 100	—	1,01	1,93	1,97	2,08	6,11	9,32	40,7	27,0	47,53	57,05	16,0
	100 — 300	—	26,33	31,33	19,47	18,09	4,59	1,85	28,11	10,0	20,37	4,28	4,0
	300 — 10 ³	—	25,04	22,22	40,35	44,81	—	43,06	2,68	—	2,44	1,00	—
10 ³ — 10 ⁴	—	0,87	1,05	1,19	2,36	—	14,35	—	—	—	—	—	
10 ⁴ — 7,5 · 10 ⁴	—	8,11	9,72	5,66	2,90	—	2,79	—	—	—	—	—	

* Probele au fost tratate termic, în curent de aer uscat, timp de 4 ore la 680°C.

Tabel 5

Parametrii structurali ai unor sisteme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

Nr. probei	3		4		5		6		8		12		15		17	
	d, Å	I*	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
1	3,51	s	3,45	s	3,53	s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	3,16	s	—	—	2,94	fs	—	—	—	—	3,13	m	3,12	i	3,12	m
3	2,86	fs	—	—	2,84	fs	2,72	s	—	—	2,75	m	—	—	—	—
4	2,57	i	2,59	i	2,70	i	2,65	fs	2,44	s	2,70	m	2,70	m	2,68	s
5	2,41	s	2,42	i	2,63	i	2,45	i	2,40	s	2,63	s	2,62	s	2,60	s
6	2,13	m	2,14	m	2,56	m	2,43	i	2,12	s	2,47	i	2,45	m	2,42	m
7	1,95	m	2,02	fs	2,30	m	2,25	i	—	—	2,41	i	2,36	m	2,37	i
8	1,79	m	1,90	fs	2,16	s	—	—	—	—	2,24	i	2,18	m	—	—
9	1,65	m	1,71	s	2,09	s	2,08	fs	2,06	m	2,01	m	2,01	m	1,98	i
10	1,61	m	1,48	s	2,07	s	2,04	s	1,98	s	1,95	m	1,94	m	—	—
11	1,42	fs	1,41	fs	1,81	s	1,99	fs	1,83	i	1,85	i	1,90	i	1,83	i
12	1,38	s	1,39	fs	1,75	s	1,75	s	1,79	i	1,80	i	1,82	i	1,78	i
13	1,34	s	1,35	s	1,58	m	1,70	s	1,60	i	1,61	i	—	—	1,60	m
14	1,29	fs	—	—	1,49	s	1,51	m	1,52	s	1,50	s	—	—	—	—
15	1,27	s	—	—	1,48	s	1,49	s	1,49	s	1,46	s	—	—	1,46	m
16	1,26	fs	1,24	—	1,32	m	1,41	fs	1,31	s	1,42	s	—	—	—	—
17	1,20	fs	—	—	—	—	1,37	m	1,27	s	1,29	s	—	—	—	—
18	1,15	fs	—	—	—	—	—	—	—	—	1,26	s	—	—	—	—
19	1,14	s	—	—	—	—	—	—	—	—	1,16	i	—	—	—	—
20	1,07	s	—	—	—	—	—	—	—	—	1,09	m	—	—	—	—
$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	7,76		7,64		8,03		8,18		8,17		7,79		8,07		7,98	
a_{CeO_2}	5,65		5,68		5,89		5,43		5,75		5,97		5,35		5,26	

* Intenitatea I: — foarte slab; s — slab; m — mediu; i — intens; d — distanța interplanetară, în Å

moleculilor de reactant pe suprafața internă a solidului, în absența fenomenelor difuzionale, ca să se transforme catalitic în produși.

Analiza cu raze X a hidroxizilor uscați a arătat că precipitarea în mediu acid și maturarea în contact cu soluția mamă nu au influențat esențială asupra procesului de cristalizare a acestora. Hidroxidul de aluminiu la este format dintr-un amestec de boemit, pseudoboemit, trihidroxizi și masă amorfă datorită influenței mediului alcalin la precipitare. Distanțele reticulare și intensitatea liniilor de difracție pentru unele sisteme oxidice sînt date în tabelul 5. Liniile de difracție ale oxizilor sînt largi și difuze din cauza dimensiunilor mici ale cristalelor. Ca urmare a indexării analitice a liniilor de difracție s-au obținut două rețele cubice, una de tip spinelic corespunzătoare $\eta\text{—Al}_2\text{O}_3$ cu $\bar{a} = 7,95 \text{ \AA}$ ($7,64 < \bar{a} < 8,18$) și alta de tipul fluoritei pentru $\alpha\text{—CeO}_2$ cu $\bar{a} = 5,62$ ($5,43 < \bar{a} < 5,97$). Nu s-au identificat soluții solide și combinații chimice între cei doi oxizi. Toate sistemele oxidice sînt formate dintr-un amestec de $\eta\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ și $\alpha\text{—CeO}_2$. Identificarea liniilor corespunzătoare $\delta\text{—Al}_2\text{O}_3$ și $\Theta\text{—Al}_2\text{O}_3$ la temperatură mai mare de 500°C , dovedește că acestea rezultă prin secvența de transformări boemit, $\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$.

Dependent de temperatura de tratament termic, spectrele IR ale probelor reprezentative sînt redată în fig. 2 și 3. Transformări de fază s-au evidențiat la temperatură mai mică de 460°C , în concordanță cu datele analizei termice [2]. Peste 600°C , spectrele IR ale oxizilor prezintă benzi largi caracteristice vibrației de valență a legăturii Al—O, Ce—O și a grupelor hidroxilice izolate pe suprafață. Maximul benzii de absorbție situat în domeniul $550\text{—}650 \text{ cm}^{-1}$ se atribuie legăturii Al—O în care ionul de Al^{3+} se află în configurație octaedrică, pe cînd maximul între $700\text{—}850 \text{ cm}^{-1}$ definește legătura aceluiași ion în configurație tetraedrică (fig. 2). Umărul larg de la $1000\text{—}1080 \text{ cm}^{-1}$, crește în intensitate, cu mărirea temperaturii pînă la 320°C cînd apare un vîrf ascuțit la 1070 cm^{-1} , concomitent cu deplasarea benzii 1175 cm^{-1} spre numere de undă mai mici.

Aceste benzi caracteristice arată că boemitul s-a format pe seama descompunerii bayeritului și ordonării rețelei cristaline a pseudoboemitului prost cristalizat. Trihidroxizii formați, și în special bayeritul, s-au identificat printr-o

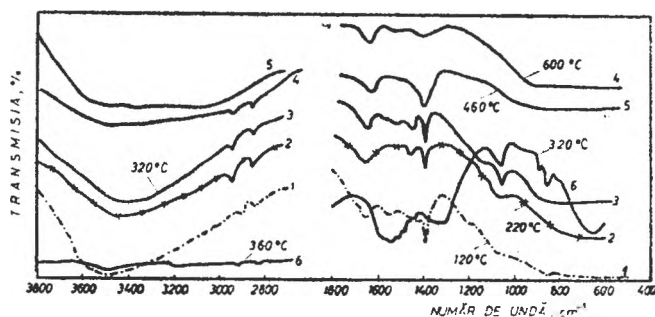


Fig. 2. Spectrele în IR pentru proba 1 (curbele 1—5) și pentru hidroxidul de ceriu (curba 6) în funcție de temperatura tratamentului termic.

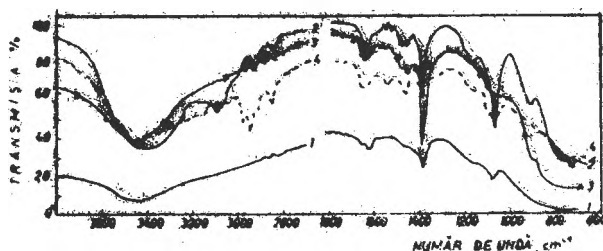


Fig. 3. Spectrele în IR ale unor sisteme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ tratate termic la 220°C . 1 - Proba 3; 2 - Proba 5; 3 - Proba 7; 4 - Proba 18.

bandă largă și intensă, terminată cu un vîrf ascuțit la 1390 cm^{-1} . Procesul descompunerii termice al hidroxidului de aluminiu este aproape terminat la 400°C cînd dispar benzile corespunzătoare boemitului, iar grupele hidroxilice superficiale provenite din trihidroxizi se deformează puternic sub acțiunea legăturilor de hidrogen (benzile cu valori mai mari de 1400 cm^{-1}). Benzile δ_{OH} de la $1420\text{--}1480$ și $1520\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ corespund bayeritului. La aproximativ 1640 cm^{-1} se află banda vibrației de deformare a apei moleculare adsorbită fizic pe suprafața solidului. Poziția acesteia depinde de legăturile de hidrogen contractate între moleculele de apă pentru a forma dimeri sau trimeri.

Regiunea din spectru de la $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ corespunde interferenței vibrației de valență ν_{OH} a hidroxizilor legați de ionul metalic și a celor din molecula de apă reținută prin legături de hidrogen superficiale. Benzile 2855 , 2925 , 2955 și $3060\text{--}3100$ sînt atribuite vibrației de valență a grupelor OH din boemit.

Vibrația de întindere a legăturii Ce—O este definită de benzile cu numerele de undă 650 , 855 și 855 cm^{-1} (curba 6, fig. 2). Hidroxidul ceric al 350°C este aproape complet transformat în dioxid, iar vibrațiile de deformare și de valență ale grupelor OH superficiale sînt deosebit de puternice. La 600°C , aceste benzi dispar și dioxidul de ceriu este anhidru.

Cunoscînd spectrele IR ale fiecărui hidroxid și evoluția structurii lor cu temperatura să le comparăm cu spectrele IR ale sistemelor formate din hidroxid de aluminiu și ceriu (fig. 3). Se constată că nu apar benzi noi care să indice interacțiuni chimice între cei doi hidroxizi, existînd numai o suprapunere a benzilor situate la 1070 , 1390 și 1465 cm^{-1} . Benzile situate la 1070 și 1390 cm^{-1} cresc în intensitate cu mărirea concentrației în CeO_2 . Pentru concentrația de 6% CeO_2 (proba 5) banda de 1070 cm^{-1} posedă intensitate maximă (curba 2, fig. 3), în timp ce banda 1390 cm^{-1} (curba 3, fig. 3) are același efect pentru un conținut de 10% CeO_2 (proba 7). Ionul ceric în procesul de precipitare omogenă determină modificări în formarea germinilor de cristalizare, influențînd formarea boemitului și a trihidroxizilor în cantitate mai mare decît în hidroxidul de aluminiu (curba 2, fig. 2) preparat în aceleași condiții.

Benzile vibrațiilor de valență ale grupelor—OH legate direct de ionii de aluminiu și ceriu, sînt intense și au maximele situate între $3390\text{--}3480\text{ cm}^{-1}$.

3. Concluzii. Sistemele oxidice preparate pornind de la mediul acid se descompun termic la temperaturi mai joase decît cele coprecipitate omogen în mediu bazic.

La precipitarea omogenă a hidroxizilor precursori se formează geluri amorfe cu conținut variabil de boemit și trihidroxizi.

Conținutul de boemit bine cristalizat și trihidroxizi este mai mare în sistemele formate din hidroxizi de aluminiu și ceriu decât în hidroxidul de aluminiu obținut în aceleași condiții.

Bonul ceric și mediul alcalin accelerează procesul de formare a modificărilor cristaline și mărește cantitatea lor în sistemele mixte de hidroxizi precursori.

Sistemele oxidice sînt formate dintr-un amestec de $\eta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ și $\alpha-CeO_2$.

Pînă la concentrații de 10% CeO_2 , sistemele $Al_2O_3-CeO_2$ au suprafața specifică mai mare decât a aluminei pure și peste 50% din pori au raza cuprinsă în intervalul 100–1000 Å, facilitînd oxidohidrogenarea etilbenzenului în domeniul cinetic.

(Intrat în redacție la 26 februarie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. G. K. Borekov, *Proceedings of the Third International Congress on Catalysis*, Vol 1, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1965, p. 163.
2. N. Dulămiță, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, 1978.
3. H. M. Minaciev, Iu. Hodakov, G. V. Antoșin, M. Markov, *Redkie zemli v katalize*, Izd. Nauka, Moskva, 1972.
4. V. A. Roiter, *Kataliticheskie svoistva vsvestiu*, spravocnik, Naukova Dumka, Kiev, 1968, p. 314.
5. Universal Oil Co., Fr. Pat. 822520, 31 dec., 1937; Chem. Abstr., **32**, 4173^a (1938).
6. Brit. Pat. 2375021, 1 mai 1945; Chem. Zentr., **2**, 1526 (1945).
7. H. M. Minaciev, Iu. Hodakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. khim. Nauk*, **5**, 819 (1966).
8. C. B. McHough, G. Houghton, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1887 (1961).
9. A. R. Briggs, H. I. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 2500 (1941)
10. Universal Oil Prod. Co., Brit. Pat. 490695, 19 aug. 1938; Chem. Abstr., **33**, 1138 b (1939).
11. J. C. Morell, USA Pat. 2124583, 26 iul. 1938; Chem. Abstr., **32**, 7054^a (1938).
12. Universal Oil. Prod. Co., Fr. Pat. 825515, 15 martie 1938; Chem. Abstr., **32**, 6664^a (1938).
13. A. V. Grosse, W. J. Mattox, USA Pat. 2217009, 15 apr. 1941; Chem. Zentr., **1**, 2450 (1941).
14. V. I. Komarevsky, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 264 (1957).
15. J. Maznik, Fr. Pat. 1350947, 31 ian. 1964; Chem. Abstr., **63**, 2500 (1941).
16. A. Pop, N. Dulămiță, A. Pop, P. Blaga, *Rev. Chim. (București)*, **28**, 937 (1977).
17. N. Dulămiță, A. Pop, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **26** (2), 52 (1981).
18. N. Dulămiță, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **28**, 34 (1983).
19. A. Pop, N. Dulămiță, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **15** (2), 107 (1970).
20. I. Pop, V. Crișan, N. Dulămiță, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Phys.*, **23** (2), 25, 33 (1978).
21. I. Pop, N. Dulămiță, V. Crișan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Phys.*, **22** (2), 62 (1977).
22. A. Pop, N. Dulămiță, *Al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială*, vol. 1, București, 1970, p. 8–146.
23. N. Dulămiță, M. Coldea, A. Pop, I. Pop, V. Crișan, *Rev. Chim. (București)*, **30**, 536 (1979).
24. N. Dulămiță, A. Pop, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **23** (2), 69 (1978).
25. N. Dulămiță, V. Dulămiță, *Rev. Chim. (București)*, **31**, 348 (1980).
26. N. Dulămiță, M. Stanca, A. Pop, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **25** (1), 46 (1980).
27. V. Crișan, I. Pop, G. Moraru, N. Dulămiță, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Phys.*, **26** (2), 62 (1981).
28. G. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
29. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).

A STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINA ACTIVATED WITH METALLIC DIOXIDES (VIII)*A thermic, textural and structural study of several $Al_2O_3-CeO_2$ catalytic systems*

(S u m m a r y)

The study presents a thermal, textural and structural investigation on $Al_2O_3-CeO_2$ systems, on alumina and Cerium dioxides carried out in similar conditions. The preliminary hydroxides were obtained as a result of homogeneous precipitations within preestablished parameters. Interpreting the experimental data, one could observe an influence of Cerium dioxide on the texture and structure of alumina dependent on the composition of oxydic systems. $Al_2O_3-CeO_2$ systems having more than 50% of their pores with a radius ranging from 100 to 1000 Å were employed in the oxydehydrogenation reaction of ethylbenzene with styrene.

DETERMINAREA POTENȚIOMETRICĂ A HNO_3 ȘI H_2SO_4 DIN AMESTECUL LOR

D. C. CÖRMÖȘ

Acidul azotic și sulfuric amestecat în diferite proporții este folosit în reacțiile de nitrare a unor compuși organici. Cunoașterea compoziției amestecului pe parcursul reacțiilor de nitrare prezintă interes tehnologic și economic. În acest scop au fost elaborate o serie de metode de analiză propuse în literatura de specialitate, printre care metode chimice și fizico-chimice. Astfel sînt: metoda titrimetrică cu hidroxid de bariu, combinată cu determinarea azotatului de bariu rezultat pe cale titrimetrică indirectă cu carbonat de sodiu sau bicromat de potasiu, sau determinarea BaSO_4 format pe cale gravimetrică [1]. Pentru determinarea acidului sulfuric s-a mai propus titrarea cu azotat de plumb în prezență de acetonă și ditazonă [2]. Ca metode fizico-chimice s-au propus: metoda cu nitrometrul cu mercur [3], metoda potențiomtrică de titrare a HNO_3 cu sulfat feros [4] și metoda oscilometrică de titrare cu o-nitrotoluen sau cu sulfat de cupru [5].

În prezenta lucrare s-a elaborat o nouă metodă de determinare a HNO_3 și H_2SO_4 din amestecul lor, bazată pe titrarea potențiomtrică succesivă a celor doi componenți dintr-o singură probă. Astfel, în prima fază se titrează împreună HNO_3 și H_2SO_4 cu NaOH în prezența unui electrod de sticlă, pînă la pH neutru, iar în faza a doua se titrează Na_2SO_4 , rezultat la prima titrare, cu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, folosind un electrod indicator confecționat dintr-un cristal de PbSe , sensibil la Pb^{2+} . Cantitatea de acid azotic se obține final prin diferență.

Această metodă prezintă, față de metodele din literatură, avantaje atît în ce privește rapiditatea cît și în privința preciziei.

Partea experimentală. Reactivi și aparatură. 1. Soluție de NaOH 0,1 N, cu titrul stabilit față de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. prin titrare pH-metrică cu electrod de sticlă. 2. Soluție de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1N, cu titrul stabilit față de K_2SO_4 p.a., prin titrare potențiomtrică folosind electrodul de PbSe . 3. Soluție de HNO_3 0,1N și H_2SO_4 0,05N, titrate cu NaOH față de electrodul de sticlă. 4. Electrod de sticlă Radelkis-OP-8083. 5. Electrod de PbSe , selectiv pentru ionii de Pb^{2+} . 6. Electrod saturat de calomel. 7. Agitator magnetic. 8. pH-metru MV-84 (Prăcitrionic), cu sensibilitate de 0,01 pH și 1 mV.

Modul de lucru. Din amestecul de acid azotic și sulfuric se ia o probă care se diluează la un balon cotate pînă la un conținut de câteva miligrame din fiecare component pe mililitru. Din aceasta se măsoară o probă de 10 ml într-un pahar de 100 ml. Se adaugă 20 ml apă proaspăt distilată și, după scufundarea electrozilor de sticlă și calomel, se titrează cu o soluție de NaOH 0,1N sub agitare continuă pînă la pH neutru. Volumul soluției consumat corespunde acidității totale. Peste soluția titrată se adaugă un volum egal de alcool etilic 96%, se schimbă electrodul de sticlă cu un electrod de PbSe și se continuă titrarea cu soluția de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, citind potențialul electrodului după fiecare adaos. Titrarea cu azotat de plumb se continuă pînă la depășirea variației maxime de potențial cu încă trei adaosuri.

Observație. Pentru stabilirea corectă a volumului de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ folosit, valorile potențialelor se citesc după cca 30 secunde, în special în jurul echivalenței.

Din datele titrării (V ml — E mV) se stabilește valoarea volumului de echivalență fie pe cale grafică, fie prin calcul [6].

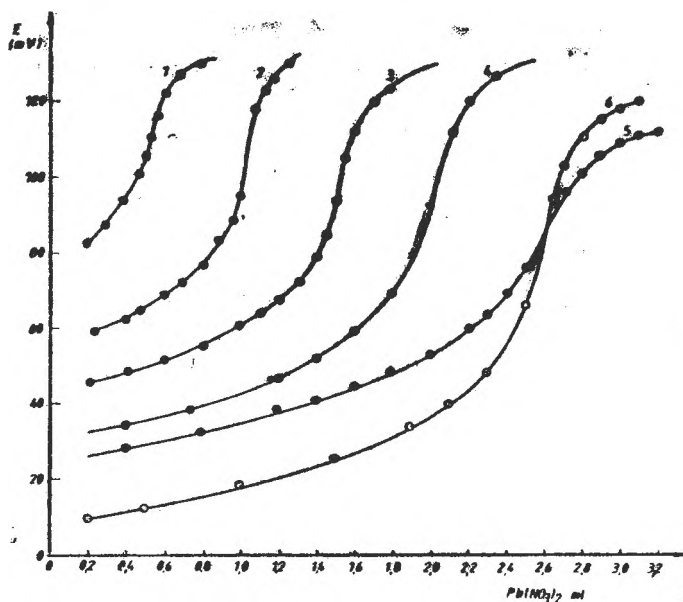


Fig. 1. Curbele de titrare potențiomtrică a sulfatului cu azotat de plumb, de concentrație 10,035 mg Pb/ml. 1. 2,45 mg H_2SO_4 și 56,7 mg HNO_3 , 2. 4,90 mg H_2SO_4 și 50,4 mg HNO_3 , 3. 7,35 mg H_2SO_4 și 44,1 mg HNO_3 , 4. 9,80 mg H_2SO_4 și 37,8 mg HNO_3 , 5. 12,25 mg H_2SO_4 și 31,5 mg HNO_3 , 6. 12,25 mg H_2SO_4 și 0 mg HNO_3 .

Rezultate și discuții. Determinările s-au condus pe amestecuri de acid azotic și acid sulfuric luați în proporțiile indicate în tabelul 1, coloana 2. Raportul molar maxim de amestecare fiind $HNO_3/H_2SO_4 = 18$, iar cantitatea minimă de H_2SO_4 în 10 ml probă a fost de $5 \cdot 10^{-6}$ moli.

Curbele de titrare potențiomtrică obținute pentru diferitele rapoarte de amestecare sînt prezentate în figura 1.

Curbele de titrare ne arată că salturile de potențial la echivalență se micșorează odată cu scăderea cantității de acid sulfuric și cu creșterea cantității de acid azotic, prezent în amestec tinzînd spre limita titrabilității sulfatului, care, în condițiile titrării, este de $5 \cdot 10^{-6}$ moli/10 ml. La cantitatea minimă de sulfat titrabil în condițiile descrise, obținîndu-se la echivalență un salt de potențial de cca 10 mV pentru un adaos de 0,1 ml soluție de $Pb(NO_3)_2$ 0,1 N.

Rezultatele obținute la determinarea acidului azotic și sulfuric luat în diferite rapoarte de amestecare și în cantități cuprinse între 12,25–2,45 mg H_2SO_4 și 31,5–56,7 mg HNO_3 în volume de 10 ml, sînt trecute în tabelul 1.

Rezultatele experimentale din coloanele 2 și 3 ale tabelului 1 au fost valorificate statistic și prin metoda celor mai mici pătrate, obținîndu-se între cantitățile de acid azotic și sulfuric, luate în lucru și regăsite prin titrare, o

Tabel 1

Determinarea HNO_3 și H_2SO_4 din amestecul lor prin titrare cu NaOH și $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Nr. probei	mg luat	mg găsit	\pm mg	\pm e%
1	2	3	4	5
1	56,70 HNO_3 2,45 H_2SO_4	56,91 HNO_3 2,39 H_2SO_4	+0,21 -0,06	+0,37 -2,45
2	50,40 HNO_3 4,90 H_2SO_4	50,29 HNO_3 4,88 H_2SO_4	-0,11 -0,02	-0,22 -0,40
3	44,10 HNO_3 7,35 H_2SO_4	44,125 HNO_3 7,13 H_2SO_4	+0,025 -0,22	+0,06 -3,00
4	37,80 HNO_3 9,80 H_2SO_4	38,04 HNO_3 9,56 H_2SO_4	+0,24 -0,24	+0,63 -2,45
5	31,50 HNO_3 12,25 H_2SO_4	31,50 HNO_3 12,31 H_2SO_4	+0 +0,06	0 +0,50
6	0 HNO_3 12,25 H_2SO_4	0 HNO_3 12,245 H_2SO_4	- -0,05	- -0,40

• \pm în \pm e% din coloana 5 a tabelului 1 sînt valori medii calculate din 4 respectiv 5 determinări paralele.
 • Valorile din rîndul 6 al tabelului 1 nu au fost folosite la calculul coeficienților dreptei de regresie.

corelație exprimată cu ajutorul dreptelor de regresie [7], și ale căror ecuații au valorile:

$y = -0,014276 + 0,99867x$ și o abatere standard $s = 0,307$ pentru acidul azotic, și

$y = -0,1012 + 1,008x$ și o abatere standard $s = 0,1518$ pentru acidul sulfuric.

Concluzii. Determinarea $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ din amestecul lor poate fi efectuată pe aceeași probă prin titrare succesivă cu hidroxid de sodiu și azotat de plumb, folosind alternativ ca electrod indicator un electrod de sticlă și un electrod de PbSe .

Cantitatea minimă de H_2SO_4 ce poate fi titrată în cazul unui raport molar de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 18$ este de 2,45 mg SO_4^{2-} la un volum final al soluției de 50 ml, în prezența a cca 50% alcool etilic.

Erorile de titrare, în cazul rapoartelor molare de acid azotic și sulfuric folosite, nu depășesc $\pm 0,25$ mg, durata unei determinări fiind de cca 10-15 minute.

(Intrat în redacția la 17 aprilie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. D. Kőszegi, Z. analyt. Chem., 129, 218 (1949).
2. M. V. Talalaevski, Zhur. analit. Khim., 12, 289 (1967).
3. V. N. Skugorov, Priborstroenie, 1959, nr. 8.
4. E. Yu. Orlova, G. M. Sutov, V. F. Jshii, V. L. Sbarskii, Manual de lucrări practice pentru obținerea nitroderivaților, Moscova, Ed. 1969.

5. G. M. Sutov, V. K. Berg, P. G. Cirkova, E. Yu. Orlova., *Zhur. anañt. Khim.*, **27**, 807 (1972).
6. D. C. CORMOȘ, J. Haiduc, M. Nandrea., *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **21**, 56 (1976).
7. J. C. Hostetter, H. S. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 1341 (1919).

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF NITRIC AND SULPHURIC ACIDS IN THEIR MIXTURES

(Summary)

A potentiometric method has been developed for the analysis of nitric and sulphuric acids in their mixtures. The total acidity has been determined by titration with a NaOH solution, the sulphuric acid content by titration with $Pb(NO_3)_2$ solution in the presence of Pb^{2+} sensitive electrode. The nitric acid contents is found by the difference. To notice that the error of a single determination is smaller than 0,25 mg for both compounds. One analysis takes 10–15 min.

STUDY OF THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATION WITH HYDRATED DOLOMITIC LIME FROM SOLUTIONS CONTAINING MAGNESIUM CHLORIDE (I)

Process structure and stoichiometry

ILIE SIMINICEANU, LIVIU CORMOŞ, ALEXANDRU POP and MARIA STANCA

Among the processes of obtaining magnesium oxide with a lower content of calcium oxide, used to the manufacturing of the magnesic bricks the processes based on the manufacture of anhydrous sodium carbonate according to the Solvay processes is specially interesting because of the advantages it offers [1-6].

In the main the process is based on the precipitation reaction of magnesium hydroxide from solutions containing magnesium chloride with hydrated dolomitic lime,

The main stages of the process are:

I. Magnesia lime calcination:



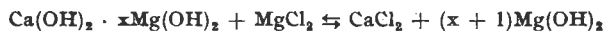
II. Hydration of dolomitic lime:



III. Obtaining of the solution containing magnesium chloride:



IV. Precipitation of the magnesium hydroxide subsequently to the double change reaction:

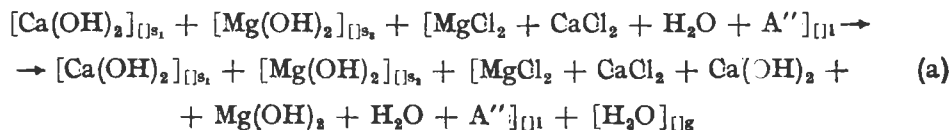


The basic process of the flow sheet corresponding to the above process lies in the IVth-stage, since the quality of the way how the precipitation process is led.

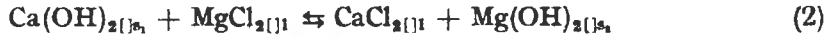
In this paper the precipitation process of magnesium hydroxide is investigated from the point a view of the engineering of the chemical processes with a view to establish the optimal parameters, so that using the magnesium chloride from the residual waters resulting during the ammonia recovery process, the magnesium hydroxide precipitation could be enclosed in the manufacturing flow sheet of the anhydrous sodium carbonate according to the Solvay process, producing simultaneously magnesium oxide too.

In the first part of this paper we state precisely the macrokinetic mechanism, the kind of the process and we state the mass balance equations per compound and phases in the precipitation process.

1. **Process mechanism and structure.** The magnesium hydroxide precipitation process takes place in the inside of a poliphasic reaction mass. The composition of the initial phases and in a certain moment is rendered evident by the following characteristic equation:



The characteristic equation (a) implies the constituent processes represented by the stoichiometric equations (1)–(4):



The process described by the equations (1)–(4) is a type-process: dissolution – chemical reaction – germs generation and growth whose structure is given back in the figure 1.

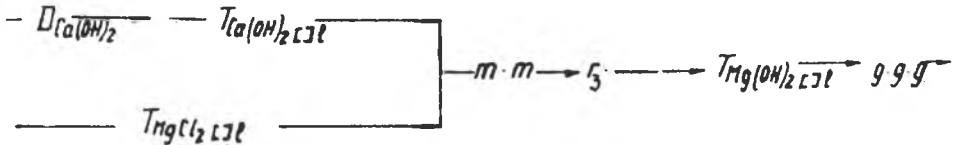


Fig. 1.

The precipitation process can take place also as a type-process: adsorption – chemical reaction – germs generation and growth. In this case stoichiometric equations of the constituent processes are:



In this case the double change reaction (6) takes place in the adsorption layer of the internal surface of the calcium hydroxide grains. The process structure described by the equations (a), (5)–(10) is presented in the figure 2.

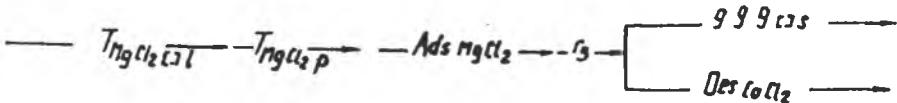


Fig. 2.

Based on the literature data concerning the dissolubility and dissolution rate of the calcium hydroxide [7] we consider more probable the development of the precipitation process in accordance with the components (1)–(4).

According to the structural scheme from figure 1 the process begins by the dissolution of the calcium hydroxide at the contact-surface solid-liquid.

The molecular mixing (m.m.) and the chemical exchange process (ch.r.2) bring about the transfer of calcium hydroxide from the contact surface into the bulk and of magnesium chloride from the bulk to the surface. The transfer of the reaction product is really a constituent of the complex process of magnesium hydroxide germs generation and growth. Therefore the global process includes both the mass transformation processes: dissolution — chemical reaction-germs generation, as well as transfer processes: reactants and reaction products transfer through the liquid phase, reactants transfer through the crust. Crust can form when the reaction rate (ch. r. 2) much higher than the dissolution rate of the calcium hydroxide. In this case the reaction and the magnesium hydroxide germs generation take place on the surface of the unreacted calcium hydroxide kernel.

The mass transformation processes are accompanied by transformation and heat transfer processes in the inside of the reaction mass. In the case of the precipitation on process the global thermic effect of the component processes (1)–(4) is weakly exothermic and the reactants concentration is little. Accordingly the temperature variation in the process from the autothermic experimental reactor may be neglected and the thermic phenomena cannot become determinant steps of the global process rate. That is why far the process modelling will be taken into the structural scheme of the mass processes from the figure 1, the characteristic equation (a) and the component processes (1)–(4).

2. Process stoichiometry. For stating the algebraic mass balance equations of the reaction mass constituents and phase will be taken into consideration the characteristic equation (a) and the independent stoichiometric equations (1)–(4) retranscribed in the form (1') and (2')–(5'):

$$[A_1]_{0s} + [(A_2 + A_3 + A'_1 + A'_2)]_{0l} + [A'_2]_{0s} = [A_1]_{0s} + [(A'_1 + A'_2 + A_1 + A_2 + A_3 + A'')]_{1l} + [A_3]_{1l} \quad (1')$$

$$[A_1]_{0s} \rightleftharpoons [A_1]_{0l} \quad (2')$$

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A'_1 + A'_2 \quad (3')$$

$$[A'_2]_{0l} \rightleftharpoons [A'_2]_{0s} \quad (4')$$

$$[A_3]_{0l} \rightleftharpoons [A_3]_{0s} \quad (5')$$

Corresponding to the stoichiometric equations (2') – (5') are defined the transformation grades $\eta_1 - \eta_4$ by the equations:

$$\eta_1 = \frac{(n_{A_1}^0)^1 - (n_{A_1})_{S_1}^1}{(n_{A_1})_{S_1}^1} = \frac{(n_{A_1})_1^1}{(n_{A_1})_{S_1}^1} \quad (12)$$

$$\eta_2 = \frac{(n_{A_1})_1^2 - (n_{A_1})_1^0}{(n_{A_1})_1^0} = \frac{(n_{A_2}^0)_1^2 - (n_{A_2})_1^0}{(n_{A_2}^0)_1^2} = \frac{(n_{A_3})_1^2 - (n_{A_3}^0)_1^0}{(n_{A_3}^0)_1^2} = \frac{(n_{A_4})_1^2 - (n_{A_4}^0)_1^0}{(n_{A_4}^0)_1^2} \quad (13)$$

$$\eta_3 = \frac{(n_{A_2}^0)_1^2 - (n_{A_2})_1^0}{(n_{A_2}^0)_1^2} = \frac{(n_{A_2}^0)_{S_2} - (n_{A_2}^0)_1^0}{(n_{A_2}^0)_1^0} \quad (14)$$

$$\eta_4 = \frac{(n_{A_3}^0)_1^4 - (n_{A_3})_1^0}{(n_{A_3}^0)_1^4} = \frac{(n_{A_3})_g^4}{(n_{A_3}^0)_1^4} \quad (15)$$

On the basis of the concretization relations [8] the indices concerning the stoichiometric equation number from the equations (12)–(15) are eliminated. Thus are obtained the general mass balance equations in primary form, presented in the tables 1 and 2 for constituent of each phase. The solution of these equations of systems needs the knowledge of the transformation grades $\eta_1 - \eta_4$ by determining four certain concentrations in equilibrium or at one time.

Table 1

General balance equations in the primary form A

Phase	Constituent	Balance equation
[]S1	A ₁	$(n_{A_1})_{S_1} = (n_{A_1}^0)_{S_1} \cdot (1 - \eta_1)$
	Total	$(n_T)_{S_1} = (n_T^0)_{S_1} (1 - \eta_1)$
[]S2	A	$(n_{A_2})_{S_2} = (n_{A_2}^0)_{S_2} + (n_{A_1}^0)_{S_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
	Total	$(n_T)_{S_2} = (n_T^0)_{S_2} + (n_T^0)_1 \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
[]l	A ₁	$(n_{A_1})_l = (n_{A_1}^0)_{S_1} \cdot \eta_1 (1 - \eta_2)$
	A ₂	$(n_{A_2})_l = (n_{A_2}^0)_l - (n_{A_1}^0)_{S_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$
	A ₃	$(n_{A_3})_l = (n_{A_3}^0)_l \cdot (1 \cdot \eta_4)$
	A ₁ '	$(n_{A_1}')_l = (n_{A_1}^0)_l + (n_{A_1}^0)_{S_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$
	A ₂ '	$(n_{A_2}')_l = (n_{A_2}^0)_{S_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 (1 - \eta_3)$
	A''	$(n_{A_3}'')_l = (n_{A_3}^0)_l$
		$(n_T)_l = (n_T^0)_l [1 - X_{A_2}^0 \cdot \eta_4 - Z \cdot \eta_1 (1 + \eta_2 \cdot \eta_3)]$
[]g	A ₃	$(n_{A_3})_g = (n_{A_3}^0)_l \cdot \eta_4$
	Total	$(n_T)_g = (n_T^0)_l \cdot X_{A_3}^0 \cdot \eta_4$

Table 2

General balance equations in the primary form B

Phase	Constituent	Balance equation
[S1]	A ₁	$(m_{A_1})_{s_1} = (m_{A_1}^0)_{s_1} (1 - \eta_1)$
	Total	$(m_T)_{s_1} = (m_T^0)_{s_1} (1 - \eta_1)$
[S2]	A ₂	$(m_{A_2})_{s_2} = (m_{A_2}^0)_{s_2} + \frac{M_{A_2'}}{M_{A_1}} (m_{A_1}^0)_{s_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
	Total	$(m_T)_{s_2} = (m_T^0)_{s_2} + (m_T^0)_{s_1} \frac{M_{A_2'}}{M_{A_1}} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$
[I]	A ₁	$(m_{A_1})_1 = (m_{A_1}^0)_{s_1} \cdot \eta_1 (1 - \eta_2)$
	A ₂	$(m_{A_2})_1 = (m_{A_2}^0)_{s_1} - \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} (m_{A_1}^0)_{s_1} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$
	A ₃	$(m_{A_3})_1 = (m_{A_3}^0)_1 (1 - \eta_4)$
	A ₁ '	$(m_{A_1}')_1 = (m_{A_1}^0)_1 + (m_{A_1}^0)_{s_1} \frac{M_{A_1}'}{M_{A_1}} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$
	A ₂ '	$(m_{A_2}')_1 = (m_{A_2}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A_2}'}{M_{A_1}} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 (1 - \eta_3)$
	A''	$(m_{A''})_1 = (m_{A''}^0)_1$
		$(m_T)_1 = (m_T^0)_1 \cdot \left[1 - \bar{X}_{A_2}^0 \cdot \eta_4 - \bar{Z} \cdot \eta_1 \left(1 + \frac{M_{A_2}}{M_{A_2}'} \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \right) \right]$
[g]	A ₄	$(m_{A_4})_g = (m_{A_4}^0)_1 \cdot \eta_4$
	Total	$(m_T)_g = (m_T^0)_1 \cdot \bar{X}_{A_4}^0 \cdot \eta_4$

The theoretical transformation grades in equilibrium can be determined using the equilibrium data existing in the literature about the processes (1)–(4): the solubility of the calcium hydroxide (1), the double change reaction equilibrium (2), the water vapours pressure over the liquid phase at one time (4).

Particularly useful, especially for the laboratory research phase, are the total balance equations per constituents. A simplified form of those ones, in which the gaseous state is neglected, available at temperatures lesser than 100°C is presented in the table 3 in extensive and intensive mass values. In these equations appears a global transformation grade α defined by relation (16), as well as the initial ratio between the phases, \bar{z} , defined by the relation (17):

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

$$\bar{z} = \frac{(m_T^0)_1}{(m_T^0)_s} \quad (17):$$

where:

$$m_T^0 = (m_T^0)_1 + (m_T^0)_s$$

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

Table 3

Constituents balance equations in extensive and intensive mass values

Constituent	Mass units	Mass fractions
A_1	$m_{A_1} = (m_{A_1}^0)_{s_1} \cdot (1 - \alpha)$	$\bar{X}_{A_1} = \frac{\bar{z}}{1 + \bar{z}} (\bar{X}_{A_1}^0)_{s_1} (1 - \alpha)$
A_2	$m_{A_2} = (m_{A_2}^0)_1 - (m_{A_2}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} \cdot \alpha$	$\bar{X}_{A_2} = \frac{1}{1 + \bar{z}} [(\bar{X}_{A_2}^0)_1 - \bar{z} (\bar{X}_{A_2}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} \cdot \alpha]$
A'_1	$m_{A'_1} = (m_{A'_1}^0)_1 + (m_{A'_1}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A'_1}}{M_{A_1}} \cdot \alpha$	$\bar{X}_{A'_1} = \frac{\bar{z}}{1 + \bar{z}} [(\bar{X}_{A'_1}^0)_{s_1} + (\bar{X}_{A'_1}^0)_1 + (\bar{X}_{A_1}^0)_{s_1} \cdot \alpha]$
A'_2	$m_{A'_2} = (m_{A'_2}^0)_{s_1} + (m_{A'_2}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \cdot \alpha$	$\bar{X}_{A'_2} = \frac{\bar{z}}{1 + \bar{z}} [(\bar{X}_{A'_2}^0)_{s_1} + (\bar{X}_{A_2}^0)_{s_1} \cdot \frac{M_{A'_2}}{M_{A_1}} \cdot \alpha]$
A'_3	$m_{A'_3} = (m_{A'_3}^0)_1$	$\bar{X}_{A'_3} = \frac{1}{1 + \bar{z}} [1 - (\bar{X}_{A_2}^0)_1 - (\bar{X}_{A'_1}^0)_1 - (\bar{X}_{A''}^0)_1]$
A''	$m_{A''} = (m_{A''}^0)_1$	$\bar{X}_{A''} = \frac{1}{1 + \bar{z}} (\bar{X}_{A''}^0)_1$
Total	$m_T = m_T^0$	$\Sigma \bar{X}_i = 1$

Based on the balance equation of the constituent A₂ from table 3 which appears only in the liquid phase, it can be stated the relation (18) for determining the global transformation grade α out of the experimental data :

$$\alpha = \frac{(\bar{X}_{A_2}^0)_1 - (1 + \bar{Z})\bar{X}_{A_2}}{\bar{Z}(\bar{X}_{A_2})_s \cdot \frac{M_{A_2}}{-M_{A_1}}} \quad (18)$$

where :

$$(\bar{X}_{A_2}^0)_1 = \frac{(m_{A_2}^0)_1}{(m_T^0)_1} - \text{mass fraction of } A_2 \text{ in the initial liquid phase ;}$$

$$(\bar{X}_{A_2}^0)_s = \frac{(m_{A_2}^0)_{s_1}}{(m_{A_1}^0)_{s_1}} - A_2 \text{ concentration in the initial solid phase.}$$

$$\bar{X}_{A_2}^0 = \frac{m_{A_2}}{m_T} - A_2 \text{ concentration in a slurry sample } 1 - s ;$$

The equation (18) the values to be determined for tracing the primary kinetic curves $\alpha - \tau$ needed to the macrokinetic and mathematic modelling of the process.

3. Conclusions. With a view of the experimental research and mathematic modelling it is stated that the precipitation process of magnesium hydroxide with hydrated dolomitic lime, from the magnesium chloride existing in the residual waters resulting at the manufacturing of the anhydrous sodium carbonate according to the Solvay modified process, is a type process of dissolution — chemical reaction — germs generation and growth. The primary algebraic mass balance equation per phasis and constituents are stated using the transformation grades method. To solve these equations are needed four actual or theoretical concentrations. For the case when the gaseous phase can be neglected are stated the global balance equations per constituents. From the balance of the constituent A₂ (magnesium chloride) is derived the equation permitting the determination of the global transformation grade α of the constituent A₁ (calcium hydroxide) on the basis of the initially measured values: $(\bar{X}_{A_2}^0)_1$, $(\bar{X}_{A_2}^0)_s$, \bar{Z} , and of the \bar{X}_{A_2} concentration in the suspension taked as sample in the moment τ . Thus can be traced the primary kinetic curves $\alpha - \tau$ laying at the basis of the establishment of the macrokinetic mechanism and mathematic model constants.

Notations and indices

A₁, A₂, A₃ = reactants: Ca(OH)₂; MgCl₂; H₂O. A'' = inerts from liquid phase, A₁', A₂' = reactions: CaCl₂; Mg(OH)₂. $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4$ = transformations grades defines by the relations (12)–(15). α = product of the transformation grades, n = amount of moles. m = mass. X = molar fraction. \bar{X} = mass fraction. Z = molar ratio; $(n_T^0)/(n_T^0)_s$. \bar{Z} = mass ratio; $(m_T^0)/(m_T^0)_s$. M = molar mass. [] = phase sign. l, g, s₁, s₂ = indices for the phases: liquid, gas, solid₁, solid₂. = time. 1; 2; 3; 4 = overwritten index showing the processes given back by equations (1)–(4). T indice subscript = total. ° indice superscript = initial.

REFERENCES

1. E. K. Belyaev, G. A. Trach, A. N. Novikov, B. G. Seryi, V. N. Tomenko, V. V. Khomyakova. Pat. USSR, nr. 320. 450, 4 nov. 1971; Chem. Abstr., **76**, 8954 or (1972).
2. T. Horvat, J. Pernyeszi, K. Nagy. G. Király, Pat. Hung., nr. 3262, 12 ian. 1972; Chem. Abstr., **76**, 115612 n (1972).
3. S. Kiss, A. Lazăr, V. Minăscuță, I. Suciș. E. Hopirteanu, Pat. Rom., nr. 59631; Rev., Chim. (București) **27**, 656 (1976).
4. S. Kiss, A. Lazăr, V. Paczai, Pat. Rom., nr. 59717; Rev. Chim. (București), **27**, 672 (1972).
5. H. Maass, K. Roland, Pat. Ger. Offen, nr. 2. 307. 272, 23 aug. 1973; Chem. Abstr. **79**, 147809 k (1973).
6. E. V. Ivanov, G. Z. Dolgina, V. P. Bunina, V. G. Albakumov, G. V. Tarakanchikov, Ogneupory, **1973** (12) 25.
7. V. S. Ramachandran, Nature, **201** (18), 288 (1964).
8. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 55.

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

Structura și stoichiometria procesului

(Rezumat)

În prezenta lucrare se studiază procesul precipitării hidroxidului de magneziu, din soluții de clorură de magneziu, cu var dolomit hidratat. Se stabilește că acest proces este un proces tip: dizolvare — reacție chimică — formare și creștere de germeni. Se stabilesc în continuare ecuațiile algebrice primare de bilanț de masă, atât pe faze cât și pe componente.

S-a stabilit o relație de calcul pentru gradul de transformare global α , ecuație cu ajutorul căreia se poate urmări evoluția în timp a procesului. Cu ajutorul acestei ecuații se pot trasa curbele cinetice primare: grad de transformare în funcție de timp.

ABSORBȚIA DIOXIDULUI DE CARBON ÎN SOLUȚII APOASE DE HIDROXID DE SODIU

I. VODNĂR

La absorbția dioxidului de carbon se recurge deseori în practica industrială, mai ales în cazurile când acest component trebuie să fie eliminat cât mai complet din diferite amestecuri gazoase multicomponente. Ca exemple se pot cita următoarele operații: eliminarea dioxidului de carbon din aer, purificarea gazelor obținute la piroliza oxidativă a metanului, tratarea apelor reziduale alcaline cu gaze de ardere, obținerea oxidului de carbon pur etc. Amestecurile de gaze supuse purificării deseori conțin și impurități mecanice care la folosirea absorberelor cu umplutură de contactare se depun pe suprafața de contact, reducând spațiul dintre elementele materialului de contact și odată cu aceasta și circulația corespunzătoare a gazelor și lichidului care trebuie să treacă printre ele. Din aceste motive trebuie să se recurgă deseori la oprirea instalației și la înlocuirea materialului de contactare, prin care cresc cheltuielile de fabricație. Absorberele cu peliculă de lichid turbulentă nu prezintă asemenea neajunsuri, deoarece impuritățile mecanice sînt menținute în faza lichidă, putînd fi eliminate odată cu aceasta.

În această lucrare se descriu rezultatele experimentale obținute la absorbția dioxidului de carbon în peliculă turbulentă de hidroxid de sodiu (soluții apoase).

Partea experimentală. Metoda de lucru. Experiențele s-au efectuat într-un aparat model de laborator descris într-o lucrare anterioară [1, 2]. Tubul de peliculizare avea diametrul interior de 18 mm, iar suprafața interioară (de peliculizare) a fost de 0,05652 m². Filmul de absorbant a fost ascendent și continuu. S-au utilizat soluții apoase de NaOH de 2,5—10%. Cantitatea absorbantului a variat între 200 și 510 ml; cantitatea odată introdusă în aparat s-a menținut constantă, fiind îndepărtată numai după terminarea experienței (ceea ce înseamnă că s-a lucrat cu flux discontinuu de lichid, dar cu peliculizare și amestecare autoindusă continuă).

Amestecul gazos utilizat a fost obținut din aer și dioxid de carbon. Debitul amestecului gazos a avut valori între 7 și 12 m³/h, iar conținutul amestecului în CO₂ a variat între 0,05 și 1,42% vol.

Analiza chimică a amestecului gazos s-a făcut prin cromatografie de gaze și prin adsorbție pe sită moleculară 5Å, iar analiza absorbantului pe cale conductometrică. Temperatura de absorbție a fost de 25°C.

Mărimile care au fost urmărite în cadrul experiențelor sînt: conductibilitatea soluțiilor absorbante, debitul de gaz, concentrația CO₂ în amestecul gazos și în gazele reziduale, gradul de absorbție, gradul de epuizare al absorbantului și înălțimea coloanei de absorbant.

Descrierea și interpretarea rezultatelor. În scopul determinării la orice moment a concentrației absorbantului în NaOH, Na₂CO₃ și H₂O, au fost preparate o serie de amestecuri conținînd aceste substanțe în concentrații care apar și în cadrul experiențelor de absorbție și li s-a măsurat conductibilitatea lor. Prin reprezentarea grafică a acestor două mărimi a fost construită diagrama de etalonare prezentată în figura 1, care permite determinarea rapidă a concentrației componentilor aflați în lichidul absorbant.

Curba 1 din fig. 1 ne înfățișează conductibilitatea absorbantului în timpul experienței, iar curba 2 ilustrează variația conductibilității în funcție de concentrația de NaOH în soluțiile preparate în scopul etalonării (fără conținut de Na₂CO₃).

În prima serie de experiențe s-a urmărit variația conductibilității soluției apoase de NaOH de 7,7% (510 ml) exprimată în mS (mili—Siemens), în funcție de timp (min), la un debit de 7 m³/h și la diferite concentrații de CO₂ în gaze. Prin aceste experiențe s-a urmărit să se constate cu ce cantități

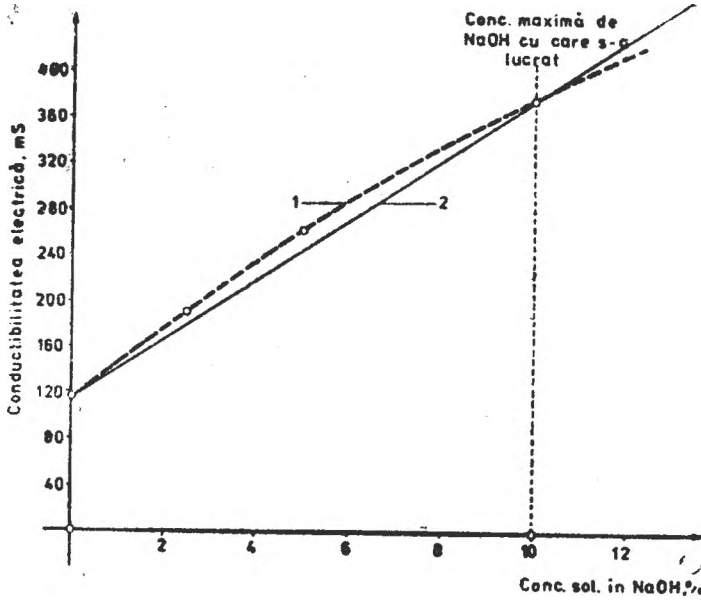


Fig. 1. Variația conductibilității electrice a soluțiilor apoase de NaOH (în mili - Siemes, ms), în funcție de concentrația lor în NaOH: 1 - în prezența Na_2CO_3 ; 2 - în absența Na_2CO_3 .

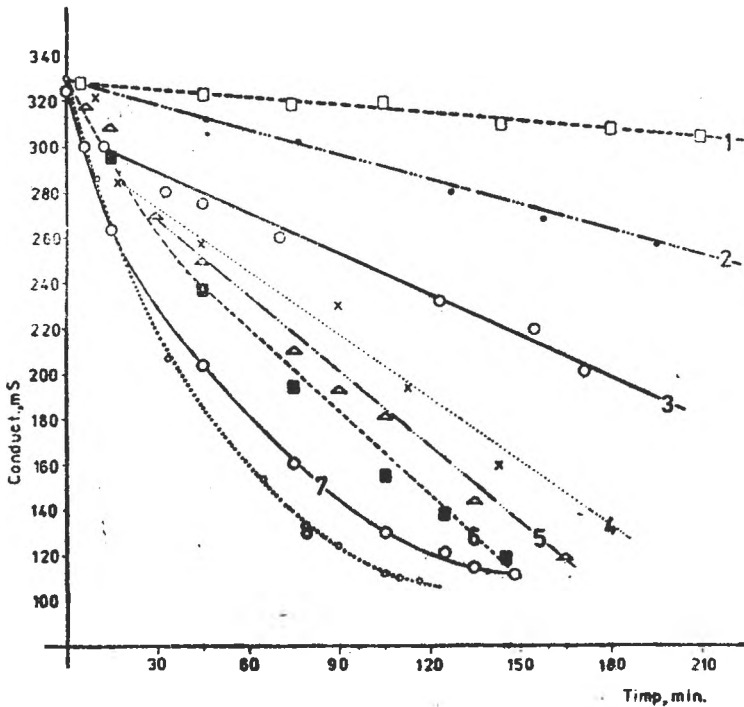


Fig. 2. Variația conductibilității soluției apoase de NaOH (mS), în funcție de timp (min), la un debit de $7 \text{ m}^3/\text{h}$ și la diferite concentrații de CO_2 în aer:

1 - 0,05 % vol CO_2 ; 2 - 0,142 %; 3 - 0,284 %; 4 - 0,426 %; 5 - 0,568 %; 6 - 0,852 %; 7 - 1,136 %; 8 - 1,420 % vol. CO_2 .

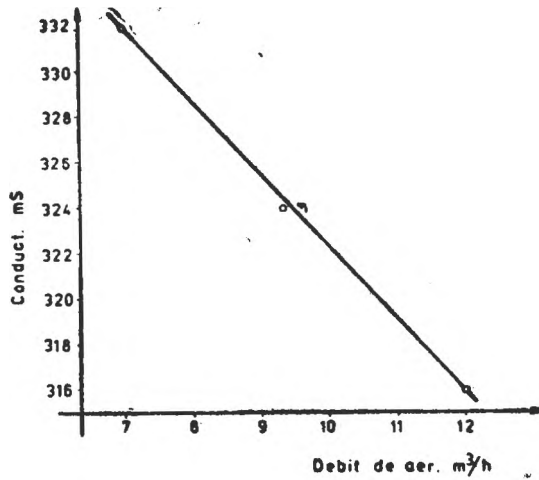


Fig. 3. Variația conductibilității soluției apoase de NaOH (mS), în funcție de debitul de gaz (m³/h), după 20 minute de absorbție și la o concentrație de CO₂ în aer de 0,2 % vol.

tate de absorbant trebuie să se lucreze, dacă se urmărește ca absorbția CO₂ să fie cât mai completă. Rezultatele obținute sînt ilustrate în graficul din fig. 2. Concentrația de CO₂ în amestecul gazos a fost cuprinsă între 0,05 și 1,42% vol.

Se constată că viteza de absorbție a CO₂ nu depinde de conținutul în CO₂ al amestecului gazos la concentrații de 0,05–0,568% vol. Dacă se urmărește ca absorbția să fie la fel de rapidă și la concentrații mai mari de CO₂ (în aceleași intervale de timp), trebuie să fie mărită cantitatea de absorbant. În aparatul folosit s-au putut utiliza cantități de absorbant cuprinse între 200 și 1400 ml (în aparatele cu dimensiuni industriale această cantitate poate fi mult mărită).

Lucrîndu-se cu aceeași cantitate de absorbant și cu 0,2% vol. de CO₂ în amestecul gazos, aplicînd debite de gaz între 7 și 12 m³/h, după 20 min. de absorbție se constată o dependență liniară între conductibilitatea absorbantului și debitul de gaz. Această dependență este ilustrată de graficul din fig. 3.

Linearitatea care apare între mărimile dependente ilustrate în fig. 3 ne demonstrează că, în intervalul celor 20 min. de absorbție, viteza de absorbție crește linear cu debitul de gaz. Momentul în care linearitatea dispare marchează gradul de epuizare prea avansat al absorbantului care va trebui să fie înlocuit.

În cazul absorbțiilor ireversibile de CO₂ (cînd nu se urmărește recuperarea lui) este necesar să se cunoască cantitatea de absorbant ce trebuie să fie utilizată într-un anumit interval de timp de absorbție, pentru ca absorbția CO₂ prezent în gaze să fie cât mai completă. În acest scop s-au făcut experiențe cu diferite cantități de absorbant (soluție apoasă de NaOH de 10%), utilizînd un amestec gazos cu 0,1% vol. CO₂, debitul de gaz fiind de 10 m³/h. Durata de absorbție a fost de fiecare dată 30 min. Rezultatele obținute sînt ilustrate în fig. 4.

Se poate vedea că, în condițiile de lucru menționate, pentru a se reduce concentrația CO₂ în gazele reziduale sub 0,013% vol. (decî de la 0,1 la 0,013%), trebuie să se folosească cel puțin 300 ml de soluție apoasă de NaOH de 10%, iar pentru absorbția totală sînt necesare 400 ml.

La aceeași constatare se ajunge și prin reprezentarea grafică a variației gradului de absorbție, în funcție de cantitatea absorbantului (NaOH de 10%), la 0,1% vol. CO₂ în aer și la un debit de 10 m³/h, după 30 minute de absorbție. Din fig. 5, care ilustrează această constatare, reiese că pentru a se obține un grad de absorbție de 100%, trebuie să se utilizeze 400 ml de soluție apoasă de NaOH de 10 %.

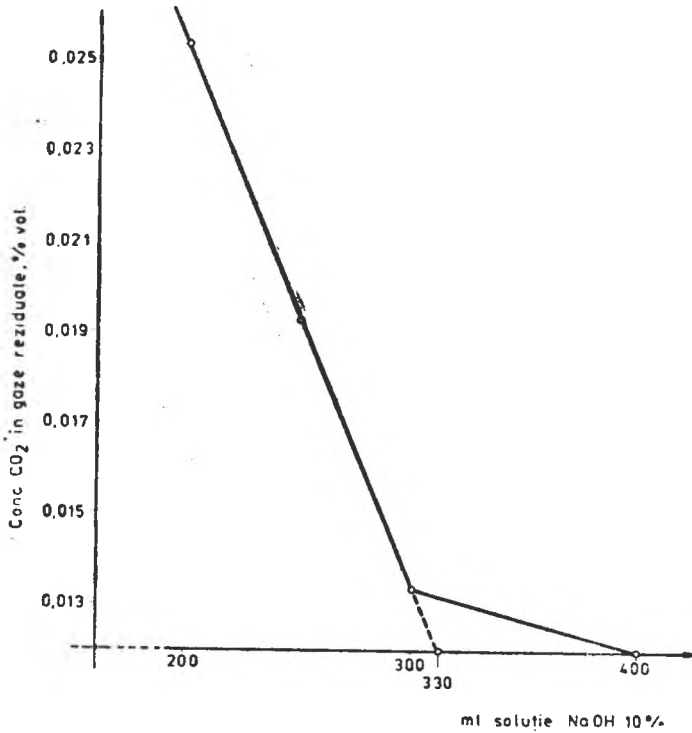


Fig. 4. Variația concentrației CO₂ (% vol) în gazele reziduale, în funcție de cantitatea de soluție apoasă de NaOH de 10 %, la o concentrație de 0,1 % vol. CO₂ în gaze și la un debit de 10 m³/h, după 30 de minute de absorbție.

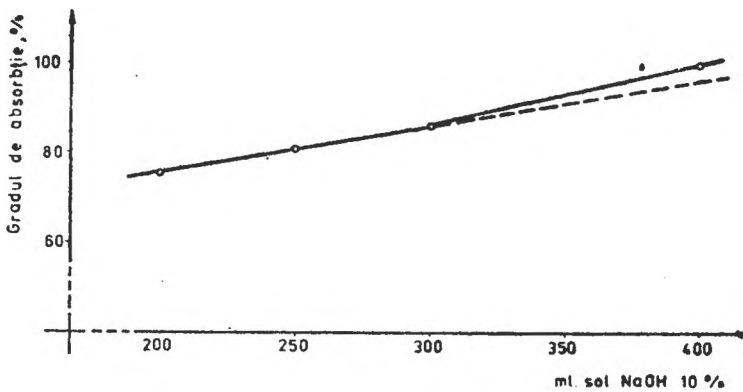


Fig. 5. Variația gradului de absorbție, în funcție de cantitatea absorbantului (soluție apoasă de NaOH de 10 %), la 0,1 % vol CO₂ în gaze și la un debit de gaz de 10 m³/h, după 30 minute de absorbție.

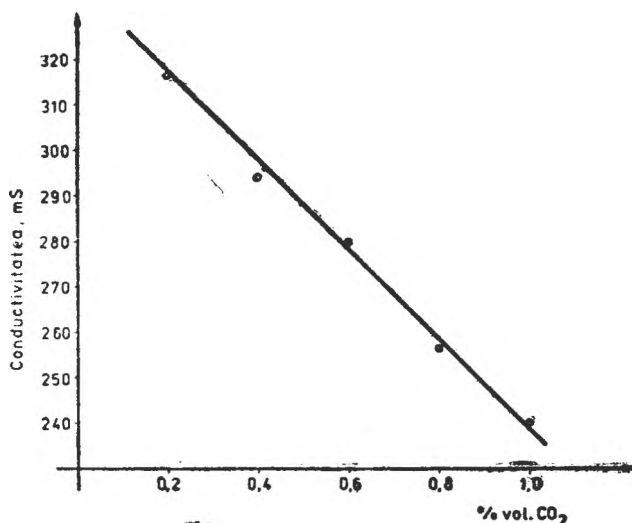


Fig. 6. Variația gradului de epuizare al absorbantului (mS), în funcție de concentrația CO₂ în gaze (% vol), la un debit de 12 m³/h, după 30 minute de absorbție, utilizând ca absorbant o soluție apoasă de NaOH cu conductibilitatea inițială de 340 mS.

Una dintre caracteristicile importante ale operației de absorbție este și variația gradului de epuizare al absorbantului, în funcție de concentrația CO₂ în aer, la un debit de 12 m³/h, după 30 de minute de absorbție, utilizând o soluție apoasă de NaOH de 8,75 % (vezi fig. 6).

Se poate vedea că această interdependență este liniară între 0,2 și 1,00 % vol. CO₂ în gaze.

Din punct de vedere practic este important să se cunoască concentrația soluției apoase de NaOH care trebuie utilizată, în cazul când se urmărește absorbția completă a CO₂ și să se cunoască cum variază concentrația CO₂ în gazele reziduale rămase în urma absorbției. În fig. 7 este ilustrată variația concentrației CO₂ în gazele reziduale, în funcție de concentrația soluției apoase de NaOH, la 0,1 % vol. CO₂ în gaze (aer), la un debit de gaz de 10 m³/h, după 30 min. de absorbție, utilizând 400 ml de absorbant.

Din graficul prezentat în figura 7 reiese că pentru a se reduce concentrația CO₂ în gazele reziduale la „zero”, soluția apoasă de NaOH (în condițiile de lucru aplicate) trebuie să fie de 10 %, sau eventual mai concentrată.

În urma rezultatelor obținute s-a calculat valoarea coeficientului de transfer total (K_g), care face posibilă dimensionarea aparatelor de absorbție folosite la scară industrială. În vederea efectuării acestui calcul s-a aplicat metoda analitică [3]:

$$K_g = \frac{n_A}{A \cdot \Delta p_m} \quad [\text{kg} - \text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{at}]$$

unde n_A este cantitatea de CO₂ absorbită în timp de o oră, exprimată în kg-mol;

A - suprafața peliculei de lichid unde are loc absorbția, m²;

Δp_m - forța motrică a absorbției, at.

$$\Delta p_m = \frac{S}{\ln \frac{U + S}{U - S}}$$

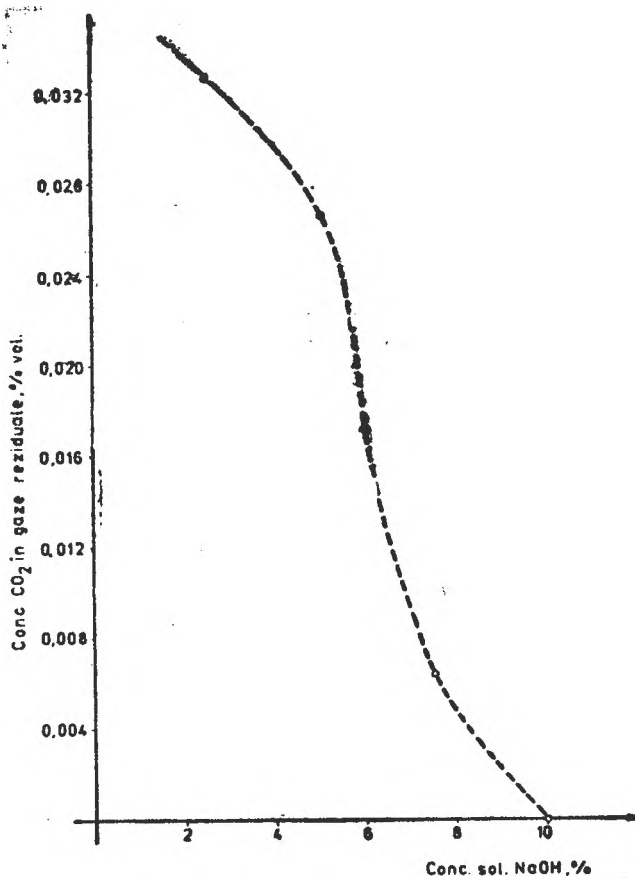


Fig. 7. Variația concentrației CO₂ în gazele reziduale, în funcție de concentrația soluției apoase de NaOH, la 0,1 % vol CO₂ în gaze, după 30 minute de absorbție, la un debit de 10 m³/h și cu 400 ml soluție apoasă de NaOH.

$$U = Y_1 + Y_2 - m_1 \cdot X_2 - m_2 \cdot X_1$$

$$S = \sqrt{(Y_1 - Y_2 + m_1 \cdot X_2 - m_2 \cdot X_1)^2 + 4(X_1 \cdot Y_2 - X_2 \cdot Y_1) \cdot (m_1 - m_2)}$$

- unde: Y_1 este raportul molar dintre dioxidul de carbon aflat în gaze și restul amestecului gazos, după absorbție, kg-mol/kg-mol;
- Y_2 — raportul molar dintre dioxidul de carbon din gaze și restul amestecului gazos, înainte de absorbție, kg-mol/kg-mol;
- X_1 — raportul dintre dioxidul de carbon absorbit și cantitatea de absorbant, după absorbție, kg-mol/kg-mol absorbant;
- X_2 — raportul molar dintre dioxidul de carbon absorbit și cantitatea de absorbant, înainte de absorbție, kg-mol/kg-mol absorbant;
- m_1 și m_2 — constantele de echilibru dintre faze la valorile corespunzătoare lui X_1 și X_2 .

La experiența în care debitul de gaz a fost de 12 m³/h, conținutul amestecului gazos de CO₂, 0,2% vol., cantitatea soluției apoase de NaOH 510 ml, iar concentrația soluției de 8,3%, pentru K_g a fost calculată valoarea 1,7576 kg--mol/m² · h · at :

$$K_g = 0,0001463896 / (0,0467 \times 0,0017834) = 1,7576 \left[\frac{\text{kg} - \text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{at}} \right]$$

Cantitatea de CO₂ absorbită într-o oră, pe un m² de suprafață de absorbție este egală cu 0,13792 kg (în condițiile de lucru aplicate). La concentrații de CO₂ mai mari în gaze, această cantitate este mult mai mare.

(Intrat în redacție la 15 octombrie 1982)

BIBLIOGRAFIE

1. I. V o d n á r, *Brevet de invenție al R.S.R.*, Nr. 68331 din 1978.
2. I. V o d n á r, *Revista de chimie*, 32, 437 (1981).
3. W. M. R a m m, *Absorptionsprozesse in der chemischen Industrie*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1953.

THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM HYDROXIDE

(S u m m a r y)

This paper presents the experimental results obtained by studying the absorption of carbon dioxide in an ascending turbulent liquid pellicle. As absorbent, aqueous solutions of NaOH were used. The apparatus that was used transformed the absorbent permanently in an ascending turbulent liquid pellicle on the internal surface of a pelliculizing tube [1, 2]. During the time of the absorption, the absorbent was continually recycled and mixed by self-induced mixing.

In the conditions of work used by us the highest mass of absorbed CO₂ was 0,13792 kg/m² · h

ON THE DIOXIMINE COMPLEXES OF TRANSITION METALS (LXVI)*
 Colorimetric and polarographic study on the uranyl-1,2,3-cyclohexanetrione
 trioxime system

FERENC MÁNOK, CSABA VÁRHELYI and ARANKA TÖRÖK

Introduction. Some physico-chemical investigations make obvious the existence of a series of complicated equilibria in aqueous solutions of the uranyl salts (mononuclear and polynuclear species, hydroxo-complexes, etc) in function of the pH value and of the nature of the anions present [1-3]. In the presence of chelating agents with O- and N- donor atoms, the UO_2^{2+} ion forms coloured, generally, water soluble products. Despite the complicated equilibria in the solutions of the uranyl salts, the composition and the stability of these chelates can be determined in a good approximation, taking into account some simplifications and neglects in function of the pH-value of the studied system.

The formation of some uranyl complexes with α -substituted aliphatic and heterocyclic oximes [4,5] and α -dioximes [6, 7] were reported in the literature. Some alicyclic dioximes were also studied from this point of view in our previous paper [8].

In the present paper the UO_2^{2+} - 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime system was studied colorimetrically and by means of polarography at different pH-values.

Results and discussion. Colorimetric study. The uranyl salts form yellow soluble complexes with the aqueous solution of 1, 2, 3-cyclohexane trione trioxime. The formation of $UO_2 \cdot L^+$ and $UO_2 \cdot L_2$ (HL = 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime) can be supposed.

The Job's curve of the $UO_2(NO_3)_2$ - trioxime system with a total concentration of $[UO_2^{2+}] + [L] = 4 \times 10^{-3}$ M at a pH value 4.00 presents a maximum at a molar ratio of $UO_2^{2+} : L = 1 : 2$. The shape of the curve doesn't exclude also the formation of the 1:1 derivative.

The formation of the uranyl complexes of this type was studied by means of the method of the corresponding solutions. The extinction of a series of solutions with constant UO_2^{2+} concentration ($1-2 \times 10^{-3}$ M) and various ligand concentrations at pH 4.00 was measured and the formation function \bar{n} at pH = 4.00 was calculated.

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{c'_L - [L]}{c'_M}$$

* Part LXV.: F. Mánok, A. Benkő, Cs. Várhelyi, J. Lapedus, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. 28, 60 (1983).

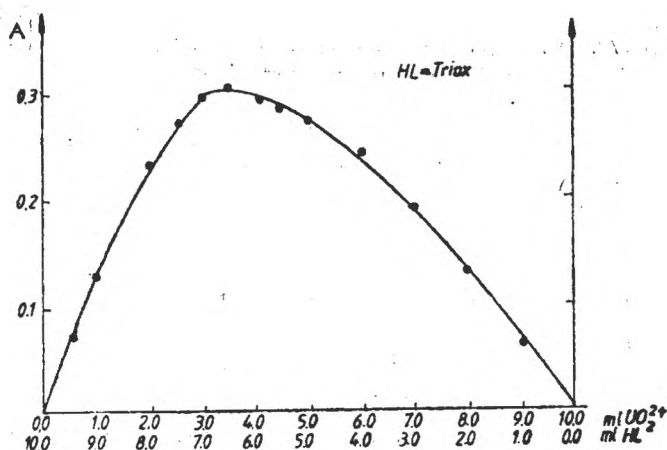


Fig. 1. Job's curve for the $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - 1,2,3-cyclohexanetrioxime system at $\text{pH} = 4.00$. Total concentration: $[\text{UO}_2^{2+}] + [\text{L}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

(C_M , C'_M = the total UO_2^{2+} concentration, c_L , c'_L = the corresponding total concentration of the ligand, $[L]$ = the total concentration of the free ligand indifferent from the charge). The results are presented in Table 1.

The formation function at $\text{pH} = 4.00$ is represented in Fig. 2.

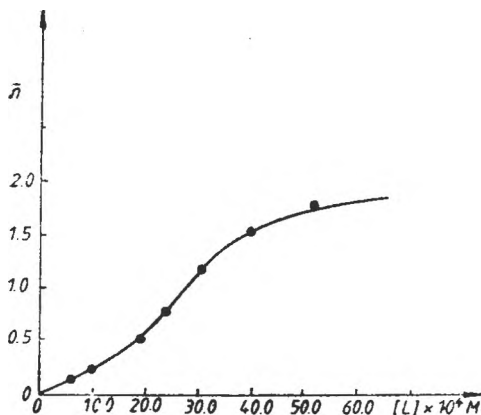


Fig. 2. Formation function of the uranyl-trioxime complex at $\text{pH} = 4.00$.

Table 1

Colorimetric data on the formation of uranyl - 1,2,3 - cyclohexanetrioxime complexes at $\text{pH} = 4.00$

$[\text{UO}_2^{2+}] \times 10^4$	$[\text{L}] \times 10^4$	Absorbance A	$\frac{A}{[\text{UO}_2^{2+}]}$
10.00	4.00	0,022	22.0
10.00	8.00	0,060	60.0
10.00	20.00	0,160	160.0
10.00	40.00	0,315	315.0
10.00	80.00	0,550	550.0
20.00	10.00	0,253	115.00
20.00	20.00	0,430	215.0
20.00	50.00	1,105	552.0

The apparent formation constants (K_1 and K_2) calculated by means of the Rossotti and Rossotti's method [9] are presented in Table 4.

Table 2

Determination of the formation constants K_1 and K_2 at pH = 4.00
by the Rossetti and Rossetti's method

\bar{n}	$[L^-]$ $\times 10^4$	$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) [L^-]}$	$\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \times 10^4 [L^-]$
0.125	6.00	240	1.20
0.225	10.00	290	2.28
0.375	15.00	400	3.90
0.500	18.00	550	5.40
0.550	19.00	640	6.10

For the calculation of the pH independent formation constants β_1 and β_2 , the first acidity constant: K_a of the 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime (Triox. H_2)



was determined by using the method of the partial neutralized solutions.

$$\frac{[H^+] \cdot [L^-]}{[HL]} = K_a$$

$$\frac{[L^-]}{[HL]} = \frac{K_a}{[H^+]}$$

The plot of the ratio $[L^-]/[HL]$ versus $1/[H^+]$ gives a straight line, whose slope is equal with the first acidity constant (K_a). The experimental data are given in Table 3.

Table 3

Potentiometric data for the determination of the acidity constant (K_a)
of 1,2,3-cyclohexanetrione trioxime

$[H^+]$	$1/[H^+]$	$[L^-] \times 10^4$	$[HL] \times 10^4$	$[L^-]/[HL]$
7.95×10^{-8}	1.26×10^7	4.90	35.1	0.150
2.00×10^{-8}	5.00×10^7	15.00	25.0	0.600
8.70×10^{-9}	1.34×10^8	23.40	16.60	1.400
2.82×10^{-9}	3.55×10^8	31.96	8.04	3.900

The K_a value obtained: 1.02×10^{-8} ($pK_a = 7.95$) is in a good agreement with calculated by Zsakó et al. [10] from spectrophotometric data ($pK_a = 8.14 \pm 0.70$).

The values of the acidity constant (K_a) and apparent formation constants (K_1 and K_2) were used for the calculation of the pH independent formation constants β_1 and β_2 (Table 4)

Table 4

Formation constants of the uranyl-trioxime complexes

K_1	K_2	β_1	β_2
(pH = 4.00) 1.55×10^3	(pH = 4.00) 6.40×10^4	1.52×10^6	6.15×10^{10}
K'_1 3.0×10^3 (pH = 9.20)	—	β'_1 3.18×10^3	

The method of calculation was described in our earlier paper [8] (Fig. 3. and Fig. 4.).

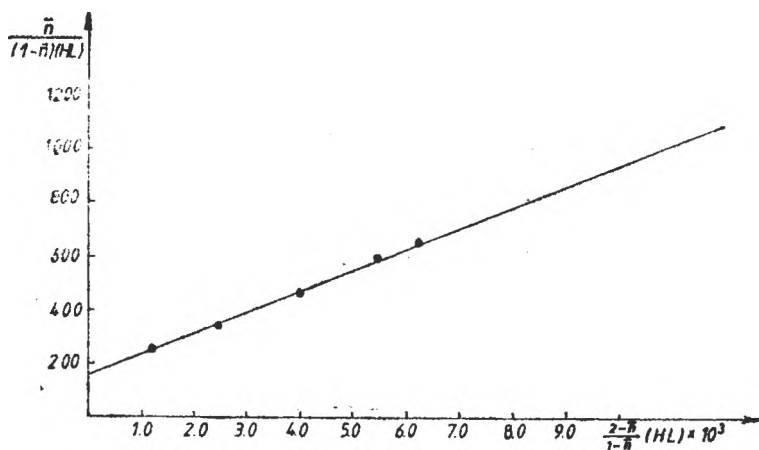


Fig. 3. Graphical determination of the formation constants at pH = 4.00.
I. $[UO_2^{2+}] : 1 \times 10^{-3}$; II. $[UO_2^{2+}] : 2 \times 10^{-3}$ M.

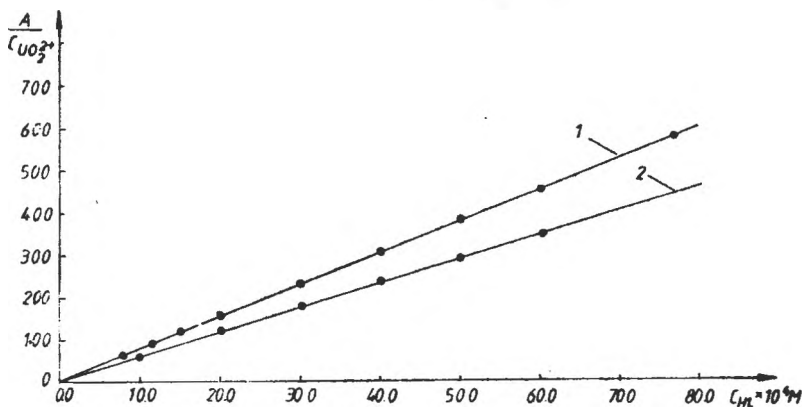


Fig. 4. Graphical determination of the formation constants at pH = 4.00.
I. $[UO_2^{2+}] : 1 \times 10^{-3}$ II. $[UO_2^{2+}] : 2 \times 10^{-3}$ M

With the aid of the apparent formation constants K_1 and K_2 , the formation diagram of the $UO_2 \cdot L^+$ and $UO_2 \cdot L_2$ complexes at $pH = 4.00$ has been constructed.

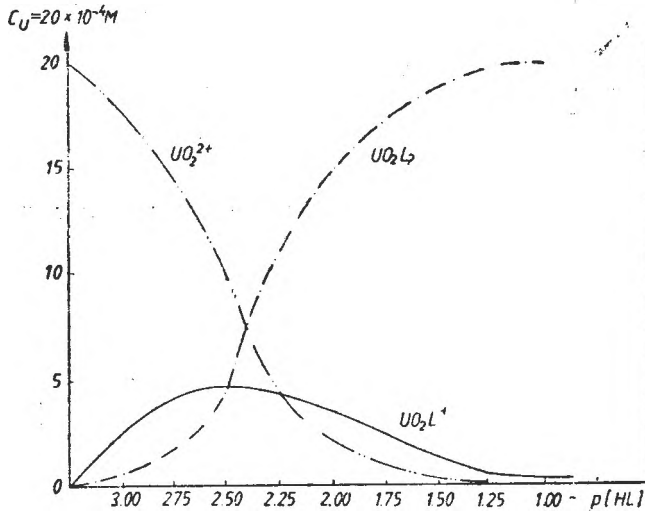


Fig. 5. Formation diagram of the uranyl — trioxime complexes at $pH = 4.00$.

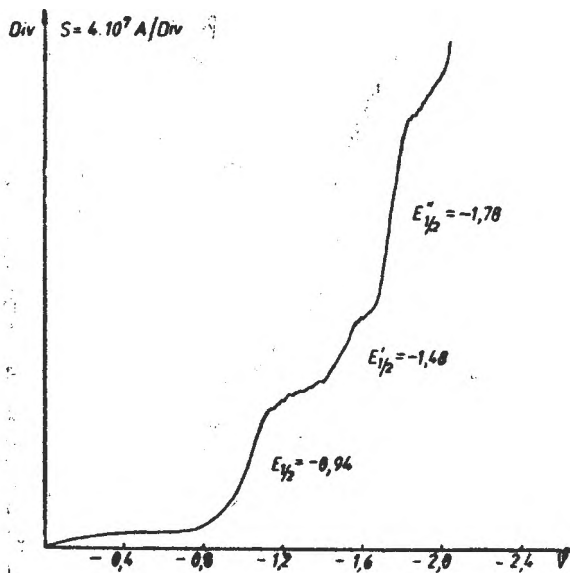


Fig. 6. Polarogram of the 1,2,3-cyclohexanetrione trioxime in borax buffer solution (10 ml $10^{-2} M$ trioxime, 10 ml $5 \times 10^{-2} M$ borax, 6 ml 0.1 M $NaClO_4$, diluted with water to 50 ml).

Polarographic study. The 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime presents three well defined polarographic waves in a borax buffer solution with the following half wave potential values: $E_{1/2}^I = -0.94$ V, $E_{1/2}^{II} = -1.48$ V and $E_{1/2}^{III} = -1.76$ V (vs SCE).

The first wave is well formed having the greatest height as compared to the other two. The height of the first wave varies linearly with the concentration of the trioxime (Fig. 7).

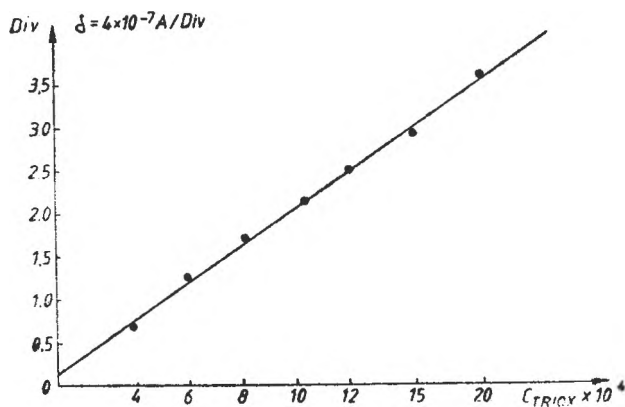


Fig. 7. Variation of the height of the first wave with the concentration of the trioxime. Sensibility: 4×10^{-8} A/Div.

For the determination of the composition and the stability constant of the uranyl complex with this chelating agent a series of solutions with constant trioxime and various UO_2^{2+} concentrations were studied polarographically. It was observed that the UO_2^{2+} ion as well as the formed complex are not reduced at the dropping mercury electrode in the supporting electrolyte used. In the presence of UO_2^{2+} ion the height of all three waves of trioxime are diminished.

Table 5

Determination of the formation function of the uranyl-trioxime complex from polarographic data

[HL] $\times 10^4$	[UO_2^{2+}] $\times 10^4$	[L] $\times 10^4$	\bar{n} $\frac{c_L - I_i}{c_M}$
16.06	3.22	14.53	0.475
15.56	6.48	13.56	0.308
15.09	9.67	12.19	0.289
14.64	12.90	11.28	0.260
14.22	16.12	10.03	0.259
13.83	19.35	9.12	0.243
13.45	22.58	8.55	0.217
13.10	25.9	7.98	0.198
12.76	29.0	7.98	0.164

With the aid of data from Table 5 the concentrations of the free, non-complexed trioxime and the formation function (\bar{n}) can be calculated. The \bar{n} values lie under 0.5 also in a great excess of trioxime and this means that at $\text{pH} = 9.20$ the 1:1 complex is formed only.

For the determination of the apparent formation constant (K'_1) at $\text{pH} = 9.20$ the following relations were used:

$$c_L = [L_+] + K'_1 [M][L]$$

$$c_M = [M] + K'_1 [M][L]$$

From these equations:

$$M = c_M + [L] - c_L$$

and

$$\frac{c_L}{[L]} - 1 = K'_1 (c_M - c_L + [L])$$

The graphical plot of

$$\frac{c_L}{[L]} - 1 \text{ vs. } c_M - c_L + [L]$$

gives a straight line.

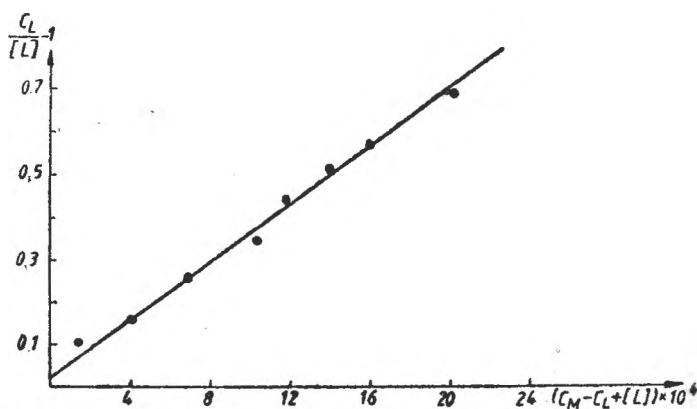


Fig. 8. Graphical determination of the formation constant β'_1 .

From the equation of the straight line the apparent formation constant K'_1 was calculated with the aid of the least square method ($K'_1 = 3 \pm 0.12 \times 10^4$).

The intersection of the line with the ordinate axis is very close to zero, in agreement with our presumption on the 1:1 composition of the UO_2L_2^+ complex in a buffer solution. The pH „independent” apparent formation constant ($\beta_1 = 1.52 \cdot 10^4$) determined colorimetrically and that obtained from polare-

graphic measurements ($\beta'_1 = 3,18 \cdot 10^3$) showed a great difference. This means, that at higher pH values mixed hidroxo-oximato complexes are formed and even in a considerable excess of ligand the 1:1 species is the most important derivative.

It is worth mentioning that in the above experimental conditions the 1, 2, 3-cyclohexanetrione trioxime behaves as a bidentate ligand. His chelating properties as a tridentate group fails because of sterical hindrances.

Experimental. Solutions 10^{-2} M $UO_2(NO_3)_2$, aqueous solution, 10^{-2} M 1,2,3-cyclohexanetrione, trioxime aqueous solution, 5×10^{-3} M borax solution, 0.1 M $NaClO_4$ solution.

The colorimetric measurements were carried out with a FEK colorimeter (UdRSS) using a violet filter. Cell width: 1 cm. The polarograms were taken with a Radelkis OH-102 type polarograph with a TAST-RAPID OH 9991 adapter, using a conventional polarographic cell. 0.1 M $NaClO_4$ supporting electrolyte was used. The usual procedure of deaeration with purified methane was followed. The colorimetric and polarographic measurements were carried out at 20°C.

Received November 18, 1962

REFERENCES

1. I. Sutton, J. Chem. Soc., 1949, 275.
2. R. A. Robinson, C. R. Lim, J. Chem. Soc., 1951, 1841.
3. Y. J. Israeli, Bull. soc. chim. France, 90, 193 (1965).
4. K. Nasayan, G. S. Manku, A.N. Bhat, B. D. Jain, Talanta, 17, 873 (1970).
5. G. Almássy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 15, 225 (1958).
6. J. B. Andelmann, G. K. Hoeschele, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 63, 2661 (1959).
7. P. Spacu, F. Popea, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R., București, 9, 139 (1961).
8. F. Mánok, A. Benkő, Cs. Várhelyi, J. Lepedus, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 28, 60 (1983).
8. F. E. Rossotti, M. S. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, 1961, p. 108.
10. J. Zsakó, A. Benkő, J. Horák, Cs. Várhelyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 103, 51 (1980).

DESPRE COMPLECȘII DIOXIMICI AI METALELOR TRANZIȚIONALE (LXVI)

Studiu colorimetric și polarografic asupra sistemului uranil-1,2,3-ciclohexantriontrioximă

(Rezumat)

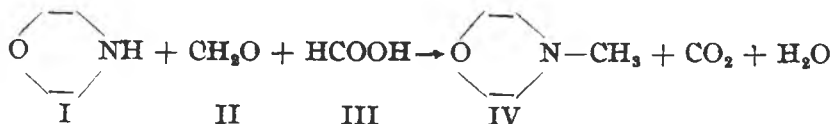
S-a studiat colorimetric și polarografic formarea complecșilor UO_2L^+ și UO_2L_2 (HL = 1,2,3-ciclohexantriontrioximă) la pH = 4.00 și pH = 9.20 (borax). Din valorile constantelor de formare β_1 și β'_1 determinate prin cele două metode reiese că formarea hidroxodioximato-complecșilor micști joacă un rol important în sistemul studiat.

SYNTHESIS OF N-METHYLMORPHOLINE
AND OF N-CETYL-N-METHYLMORPHOLINIUM CHLORIDE

SORIN MAGER, MARIA VAGAONESCU, ELENA HOPIRTEAN, LAURA STOICESCU
and NICOLAE CRISTEA

According to the importance of N-methylmorpholine [1–6] the object of the present paper is to provide a method for its preparation and to separate it from the water of the azeotropic mixture, as well as to prepare the N-cetyl-N-methylmorpholinium chloride.

Some indirect [7–12] and direct methods [13–16] for N-methylmorpholine preparation are described starting from morpholine (I) with small excess of formaldehyde (II) and formic acid (III):



Due to the existence of a very strong bond between water and the amino group it is often difficult to recover the amine from an aqueous solution so as to obtain a good yield of the product.

Based on the Leuckart reaction [17] N-methylmorpholine (IV) has been prepared by methylation of I with II and III, yielding 85% in pure product. As in all our syntheses IV has been obtained through its azeotropic mixture with water (b.p. = 94°C), we have studied this azeotrope. The proportion of about 25% water and 75% IV has been determined by PMR analyses as well as by pH-metric measurements. The PMR data show a content of 25.5–26.2% H₂O in the azeotrope, while the pH-determinations, carried out from the pH-modifications of IV at water additions, have given 25–30% H₂O.

The PMR method for water determination can be quantitatively used only for amounts more than 2% water. Because of the dependence of the chemical shift of water upon the hydrogen bond formation, the position of the water signal in spectrum moves towards higher fields with the diminution of water content. For quantities less than about 2% the location of the water signal is very close to the signal of –CH₂–O protons. As a result the integration of the small water signal too close to that of the methylen group, can offer only rough estimation about the water content. Figures 1a and 1b, illustrate the PMR spectra of IV-water mixtures with a content of 25% (b) and 4% in water (a). Taking into account the differences ΔHz of the position of water signal as compared to

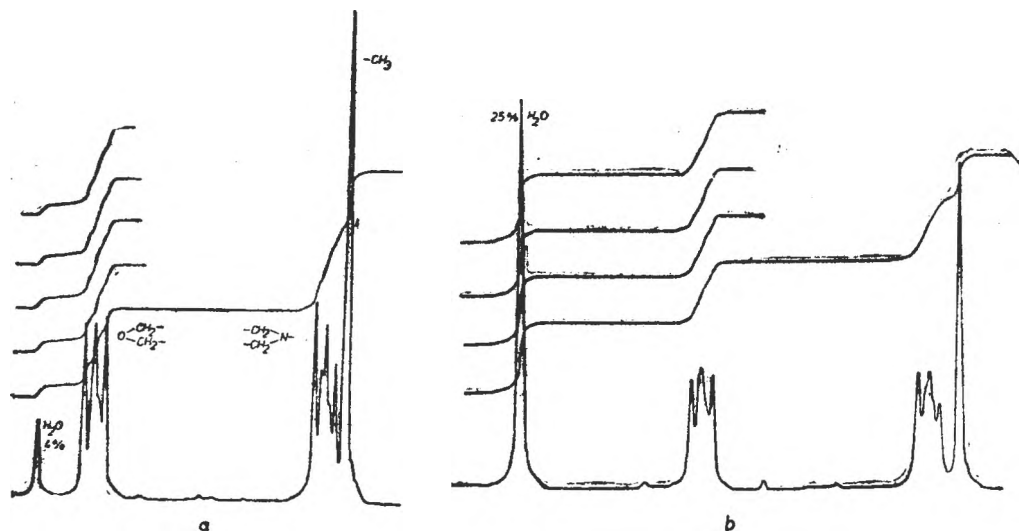


Fig. 1. The PMR spectrum of a mixture of N-methylmorpholine-water with a content of 4 % water (a) and 25 % water (b).

that of the $-N-CH_3$ signal one can plot a diagram (fig. 2, Table 1) ΔHz versus the percentage of water in IV, which can be used for the water content estimation (more than 2%) in a mixture IV-water.

Table 1

Water content (%) and ΔHz values for mixtures N-methylmorpholine-water

Water (%)	4	6	12	18	24	29
ΔHz^*	134	146	166	178	184	192

* ΔHz = Difference in Hz between the water signal and the $N-CH_3$ signal

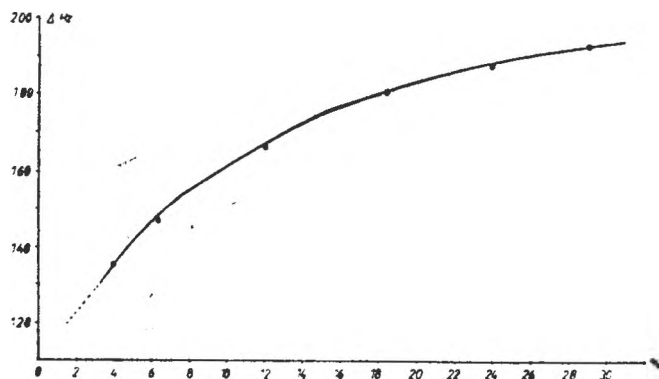


Fig. 2. The diagram for the determination of the water content in the azeotropic mixture of N-methylmorpholine-water.

Experimental. Preparation of *N*-methylmorpholine. 1 Mol of I is mixed with 1.2 mols of para-formaldehyde; external cooling may be applied in order to moderate the exothermal heat of reaction. 1.1 Mols of III are slowly added dropwise under stirring, to the reaction mixture. Reaction occurs exothermal at about 50–60°C, accompanied by vigorous evolution of carbon dioxide. Towards the end of the addition of III the rate normally slackens and external heating may be resumed on the water bath under refluxing until gas evolution stops. Then IV may be recovered by distillation through a Vigreux column at 115–120°C ($\eta = 90\%$). The employed formaldehyde may be either in aqueous solution (e.g. formalin), or as paraformaldehyde in quantities of 1.2 mols per equivalent of replaceable aminohydrogen (per 1 mol I) resulting in this way the highest conversion. The reaction proceeds at atmospheric pressure and at a temperature no more than 80°C.

In order to separate the pure IV from its azeotropic mixture the following methods have been used:

a) *Azeotropically distillation with benzene* through a Vigreux column of 50 cm length and $\emptyset = 2.9$ cm. The proportion of added benzene was of 2 volume to 1 volume azeotropic mixture. The water proportion in the azeotrope is of 25–26%. After water separation fractionated distillation occurs, to obtain the pure IV, with b.p. 114–115°C and $\eta = 26\%$. The method has the disadvantage that it requires the quite difficult removal of benzene from the final product. Indeed the PMR spectrum of the IV with b.p. = 114–115°C still shows the presence of small traces of benzene.

b) *Distillation over sodium hydroxide.* The crude reaction product from the synthesis of IV has been distilled over solid sodium hydroxide in proportion of 1.4 mols hydroxide to 1 mol IV, at 114°C, resulting the pure product with $\eta = 90\%$.

c) *Separation through molecular sieves.* The azeotropic mixture has been stirred with the corresponding quantity of molecular sieves. The yield in pure IV was of 70–75%, the losses being due to the moistening of external surface of molecular sieves.

The pH-measurements have been performed with a pH-meter MW 85 (precision \pm lmv), using as electrodes couple a pH-sensitive glass electrode and a saturated calomel electrode as reference electrode. Determinations have been performed at 20°C, under continuous stirring. The pH-values at water addition, have been determined from the calibrating curve of electrode (for pH = 4, $E = +201$ mV, for pH = 9, $E = -77$ mV).

The PMR spectra were run with a TESLA-BS 487C 80-Mz instrument with HMDS as external standard.

*Preparation of *N*-cetyl-*N*-methylmorpholinium chloride (VI) starting from pure IV or from its azeotropic mixture with V, occurs under pressure, at high temperature, 120–200°C during 10–28 hours. The best results have been obtained in aqueous medium, that could be explained through the quaternisation of the nitrogen atom in IV, under water action. This fact is also confirmed through the increasing of basicity constant of IV, at water addition (see Table I). Our experiments lead to the conclusion that the quaternisation of IV is also dependent on the temperature and on the time.*

In an other way we succeeded in preparing VI, without a previous preparation of IV, starting directly from I, II, III, and V, under pressure (35–40 at) at high temperature (150–160°C).

In all the cases the crude product, sometimes as an oleous precipitate, has been washed with ethylic ether and obtained as a colourless solid precipitate with m.p. = 74–75°C. By crystallisation from acetone (1:8) it has been obtained a white powder having m.p. = 84–85°C. The pure product has been identified through elemental microanalysis and IR spectral data. The IR spectra of IV, as compared to that of I show some modifications in the range of C–N and N–CH₃ vibrations; in the spectrum of VI can be seen modifications in the ν C–N vibrations, due to the quaternisation of the N atom.

The IR spectra were recorded in KBr pellets with an UR 10 C Zeisspectrometer.

Conclusions. 1. *N*-Methylmorpholine has been prepared through reductive formylation of morpholine with paraformaldehyde and formic acid.

2. The azeotropic mixture *N*-methylmorpholine-water has been studied by pH-metric determinations, finding the proportion of 25–26% H₂O and calculating the basicity constant of *N*-methylmorpholine and that of the azeotrope.

3. Based on the PMR spectra of N-methylmorpholine-water mixture, a method for water determination has been given.

4. *N-Cetyl-N-methylmorpholinium chloride* has been prepared by N-methylmorpholine quaternisation.

(Received December 6 1982)

REFERENCES

1. A. V. Riley Jr., R. D. Fine (Atlas Powder Co.), US 2,683,101 July 6, 1954. Chem. Abstr., **48**, 11075 (1954).
2. R. B. Johnson, L. H. Sutherland (American Cyanamid Co.) US 2,907,801, Oct. 6, 1959, Chem. Abstr., **54**, 14642 i (1960).
3. N. N. Borisova, V. E. Limanov, A. V. Starkov, Zh. Prikl. Khim. **40** (12), 2838 (1967). Chem. Abstr., **69**, 2445x (1968).
4. N.N. Borisova, V. E. Limanov, A. V. Starkov, Med. Prom. SSSR **20** (7), 16. Chem. Abstr., **65** 15925 g (1966).
5. J. F. Cooper (Jefferson Chemical Co), US 3,068,230 (Cl 260-247), Dec. 11, 1962, Appl. Dec. 8, 1959. Chem. Abstr., **58**, 6990 a (1963).
6. L. N. Phillips (National Research Development Corp.) Brit. 938,141 (Cl. C. 08 g) Oct. 2, 1963, Appl. Jan. 30, 1959. Chem. Abstr., **60**, 767 d (1964).
7. Badische Anilin und Soda Fabrik A. — G. Fr. Demande 2,017,634 (Cl. C. 07c B 01j), 22 May, 1970 Ger. Appl 09 Sept 1968. Chem. Abstr., **74** 124791f (1971).
8. H. Mattes, Ann Chem Pharm, **301**, 11, 1898.
9. P.S. Advani, G. P. Speranza (Jefferson Chemical Co., Inc.) US 3,151,113 (Cl. 260-247) Sept. 29, 1964. Appl. Feb. 19, 1962. Chem. Abstr., **62**, 1670 a (1965).
10. E. M. Brennan, H. P. Moss. L. E. Yeakey (Texaco Development Corp.) Ger. Offen. 2,624,016 (Cl. C. 07 d 295/04) 16 Dec. 1976, US Appl. 583,014 02 Jun. 1975. Chem. Abstr., **86**, 140061 w (1977).
11. L. L. Duffy (Imperial Chemical Industries Ltd) Brit. 1,106,084 (Cl. C 07d), 13 Mar. 1968, Appl. 14 Jul. 1964. Chem. Abstr., **69**, 43920s (1968)
12. H. G. Wagner (Union Carbide Corp.) US 3,709,881 (Cl. 260-247: C 07d), 09 Feb. 1973, Appl. 669,367,21 Sept. 1967. Chem. Abstr., **78**, 71939j (1973).
13. N. B. Godfrey (Jefferson Chemical Co., Inc), US 3,087,928 (Cl. 260-247) Apr. 30, 1963, Appl. Nov. 15, 1961. Chem. Abstr., **59**, 10067 h (1963).
14. G. Boehm, Chemische Werke Huels A. G. Ger. 1,111,189 (Cl. 12 p), Appl Sept. 12, 1959. Chem. Abstr., **56**, 480i (1962).
15. E. A. Weipert (Wyandote Chemicals Corp.), US 3,167,551 (Cl. 260-247), Jan. 26, 1965, Appl. June 21, 1961. Chem. Abstr., **62**, 5152 e (1965).
16. B. N. Godfrey US 3,210,349 (Cl 260-247), Oct. 5, 1965, Appl, Nov. 6, 1961). Chem. Abstr., **64**, 2101 f (1966).
17. *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, p. 611.

PREPARAREA N-METILMORFOLINEI ȘI A CLORURII DE N-CETIL-N-METILMORFOLINIU

(Rezumat)

S-a preparat N-metilmorfolina prin formilarea reductivă a morfolinei cu paraformaldehidă și acid formic. S-a studiat pH-metric și prin analiză spectrală RMP, amestecul azeotropic N-metilmorfolină — apă, constatându-se proporția de 25—26% H₂O în acest amestec. S-a calculat constanta de bazicitate a N-metilmorfolinei. S-a preparat clorura de N-cetil-N-metilmorfolinu prin cuaternizarea N-metilmorfolinei cu clorura de cetil.

HETEROPOLIWOLFRAMAȚI CU ION CENTRAL Se(IV)

MARIANA RUSU, AL. BOTAR și SIEGLINDE RIDI

Heteropoliwolframații și-au găsit importante aplicații într-una din ramurile de vîrf ale tehnicii moderne. Ei sînt utilizați cu succes ca dopanți la obținerea electrozilor din wolfram, conferind acestora proprietăți deosebite prin reducerea lucrului electronic, asigurarea unei aprinderi mai rapide și stabilizarea arcului electric.

În acest context, cercetările noastre au fost orientate spre obținerea unor heteropoliwolframați nesaturați cu ion central Se(IV), de tipul SeL_2 unde $L = \text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{81}^{10-}$ și $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$.

Încercările asupra reacțiilor chimice ce au loc între ionul Se(IV) și acești heteropoliwolframați nesaturați, efectuate prin metoda electroforetică la tensiune înaltă, ne-au informat asupra domeniului de stabilitate al acestora ($\text{pH} = 5,5-6$), confirmînd totodată formarea unui singur compus în fiecare caz.

Partea experimentală. Sinteza heteropoliwolframaților cu ion central Se(IV) 100 g $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{81}$ (0,219 moli), respectiv 100 g $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,338 moli), obținute după metode cunoscute [1], se dizolvă fiecare în cite 500 ml apă aducîndu-se pH-ul la valoarea 5,5-6 cu acid acetic glacial. Soluțiilor astfel obținute și încălzite la 80-90°C li se adaugă în picături și sub agitare continuă soluțiile obținute prin dizolvarea a 60 g Na_2SeO_3 (0,35 moli) în cantitatea minimă de apă, ceea ce constituie cantitatea stoichiometrică necesară realizării raportului molar de 2:1, ligand față de ionul central; amestecul se refluxează 30 minute la 80-90°C. Soluțiile rezultate se lasă să se răcească la temperatura camerei, se filtrează de eventualele urme de precipitat, se adaugă o treime din volum 1,4 dioxan, se agită bine și se lasă în repaus la 6°C. Precipitatele fine de culoare albă ale heteropoliwolframaților nesaturați $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{81})_2]$ și $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, se filtrează, se spală cu 1,4 dioxan și se usucă în vid sub presiune la 10^{-2} Torr. Producții obținuți se recrystalizează dintr-o cantitate minimă de apă distilată încălzită la 70°C.

Sărurile obținute se prezintă sub forma unor cristale albe, bine formate și ușor solubile în apă.

Analiza chimică s-a făcut după descompunerea prealabilă a compușilor sintetizați, prin fierbere cu o soluție de NaOH 6M [2]. Wolframul a fost determinat gravimetric prin precipitare cu cincozină în mediu acid și calcinare la WO_3 [3]. Seleniul s-a determinat prin reducere la seleniu metallic cu hidrosulfid de sodiu în mediu alcalin [4]. Fosforul s-a determinat prin precipitare sub formă de fosfat de amoniu și magnezii și calcinare la pirofosfat [5]. Potasiul s-a determinat prin precipitare sub formă de tetrafenilborat de potasiu [6]. Conținutul în apă a heteropoliwolframaților sintetizați s-a determinat din derivatograme. Rezultatele analizelor, ce reprezintă media mai multor determinări, sînt redată în tabelul 1.

Bazicitatea s-a determinat prin titrarea conductometrică a sărurilor de potasiu ale heteropoliwolframaților sintetizați cu acetat de talii. Măsurătorile conductometrice s-au realizat cu ajutorul unui conductometru Radelkis OK-102, lucrîndu-se pe probe de cite 30 ml conținînd $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{81})_2]$ avînd $T_w = 0,003426$, respectiv $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ avînd $T_w = 0,003298$, cu o soluție de CH_3COOH avînd $T_{11} = 0,039682$. Rezultatele titrărilor conductometrice sînt redată în figura 1.

Spectrele electronice în UV s-au înregistrat pe soluții apoase ale compușilor sintetizați avînd concentrația de $5 \cdot 10^{-3}$ M în complex. Înregistrările s-au efectuat la un spectrofotometru „Specord UV-VIS” cu înregistrare automată. Ele sînt prezentate în figura 2.

Studiul termic s-a efectuat urmărindu-se acțiunea căldurii asupra heteropoliwolframaților sintetizați în domeniul de temperatură 40-600°C. Înregistrările s-au efectuat pe probe de cite 50 mg la derivatograf Paulik-Erdely OD-102, fără menținere în condiții izoterme, imprimînd o viteză de încălzire de 4°/minut și o sensibilitate a balanței de 100 mg.

Tabel 1

Compusul	Conținutul %										
	K _{calc.}	K _{găsit}	Se _{calc.}	Se _{găsit}	P _{calc.}	P _{găsit}	W _{calc.}	W _{găsit}	H ₂ O _{calc.}	H ₂ O _{găsit}	
$K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 63 H_2O$	6,13	6,74	0,78	0,82	1,22	1,40	61,49	61,04	11,16	11,20	
$K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24H_2O$	6,25	6,31	1,26	1,17	0,99	1,02	64,65	65,02	6,90	6,80	

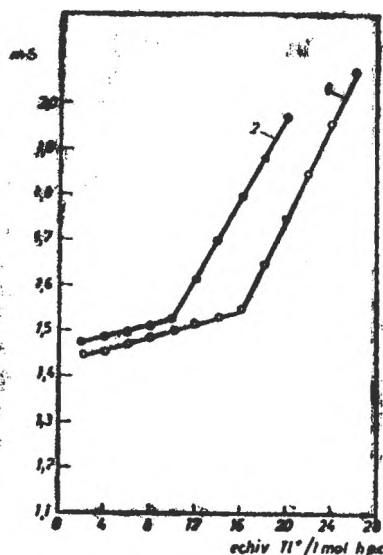


Fig. 1. Titrarea conductometrică a soluțiilor apoase de: $K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 63 H_2O$ (curba 1) și $K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24 H_2O$ (curba 2) cu CH_3COOTl .

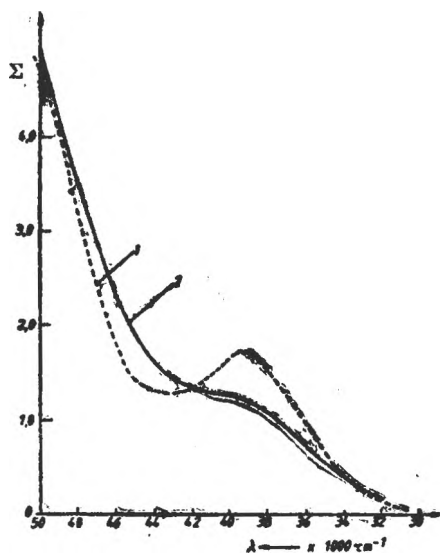


Fig. 2. Spectrele de absorbție în UV înregistrate pe soluțiile apoase de $K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 63H_2O$ (curba 1) și $K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24 H_2O$ (curba 2), având concentrațiile de $5 \cdot 10^{-5} M$ în heteropolio-compus.

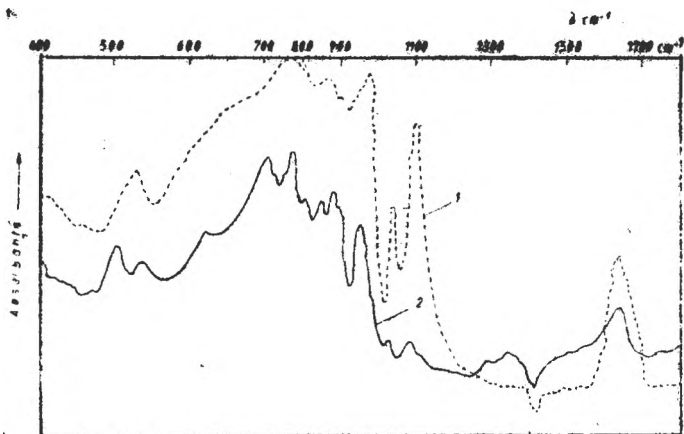


Fig. 3. Spectrele de absorbție în IR înregistrate pe pastile de KBr conținând $K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 63H_2O$ (curba 1) și $K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24H_2O$ (curba 2).

Spectrele IR s-au înregistrat pe pastile conținând heteropoliwolframații sintetizați în KBr. Înregistrările s-au efectuat la un spectrofotometru UR-10-Zeiss Jena și sint prezentate în figura 3

Rezultate și discuții. Ecuațiile ce stau la baza reacțiilor chimice de obținere a heteropoliwolframaților $K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 63H_2O$, respectiv, $K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 24H_2O$ sînt următoarele:

1. $2K_{10}P_2W_{17}O_{61} + Na_2SeO_3 + 6CH_3COOH = K_{10}[Se(P_2W_{17}O_{61})_2] + 2CH_3COONa + 4CH_3COOK + 3H_2O$
2. $2K_7PW_{11}O_{39} + Na_2SeO_3 + 6CH_3COOH = K_{10}[Se(PW_{11}O_{39})_2] + 2CH_3COONa + 4CH_3COOK + 3H_2O$

Rezultatele analizei chimice sînt în bună concordanță cu datele rezultate din calcule, așa cum reiese din tabelul 1.

Rezultatele experimentale obținute la titrările conductometrice a sărurilor sintetizate cu acetat de taliu sînt redată în figura 1. Punctele în care se intersectează cele două drepte corespund, în fiecare caz, raportului stoichiometric. Numărul echivalenților de taliu ce corespund unui mol de heteropolicompus sînt 16 în primul caz și 10 în cel de al doilea, valori ce sînt în bună concordanță cu cele presupuse teoretic.

Spectrele electronice de absorbție în UV, efectuate pe sărurile de potasiu ale heteropolianionilor $[Se(P_2W_{17}O_{61})_2]^{16-}$ și $[Se(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$, redată în figura 2, prezintă benzi caracteristice edificiilor poliwolframice, cuprinse în domeniul $41000 - 39000\text{ cm}^{-1}$, ce pot fi atribuite tranzițiilor electronice din legăturile tricentrice W-O-W și din cele terminale W=O. Deplasarea maximelor spre energii mai mari în compuși sintetizați față de liganzi [7], se datoresc tranzițiilor electronice mai puternice în acești compuși decît în liganzi, iar estomparea maximelor în compușii sintetizați față de liganzi, și anși se datoresc implicării oxigenilor din legăturile W=O terminale în legăturile cu cationii, care este mai slab legat în compusul seriei 1 : 2 : 17 (curba 1) și mai puternic în compusul 1 : 1 : 11 (curba 2).

Prin analiza termogravimetrică s-au urmărit transformările suferite de heteropoliwolframații sintetizați, în domeniul de temperatură cuprins între 40 și 600°C, constatându-se că viteza maximă de eliminare a apei este cuprinsă între 80 și 200°C, neobservându-se existența unor molecule de apă foarte puternic legate. Din curbele pierderii în greutate s-au calculat moleculele de apă de cristalizare.

Spectrele de absorbție IR înregistrate în domeniul spectral cuprins între 1700 și 700 cm^{-1} , prezintă trei benzi de absorbție în domeniul 1000–700 cm^{-1} , și anume la 765,860 și 953 cm^{-1} pentru compusul $\text{K}_{16}[\text{Se}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 63 \text{H}_2\text{O}$ și la 761,845 și 942 cm^{-1} pentru compusul $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Aceste benzi de absorbție se datoresc vibrațiilor de valență $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ (ν_{sim}) și $\text{W}=\text{O}$ (ν) specifice edificiilor poliwolframice [8].

Scindarea benzii de la 1080 cm^{-1} , specifică alungirii legăturii $\text{P}-\text{O}$ (ν) din $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, în două benzi distincte situate la 1028 și 1095 cm^{-1} în compusul $\text{K}_{16}[\text{Se}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 63 \text{H}_2\text{O}$ și 1025, respectiv 1085 în compusul $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, dovedește legarea seleniului de cei doi liganzi, în cazul fiecăruia din cei doi heteropolicompuși sintetizați, prin intermediul a patru oxigeni aproape coplanari din liganzi, fără ca oxigenii interiori legăturii $\text{P}-\text{O}$ să participe la legarea ionului central [9]. În cazul compusului $\text{K}_{16}[\text{Se}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 63 \text{H}_2\text{O}$ aceste benzi sînt mai slab rezolvate decît în compusul $\text{K}_{10}[\text{Se}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, ceea ce denotă că un oxigen interior grupării PO_4 interacționează mai puternic cu seleniul în cazul primului compus decît în al doilea.

Benzile de la 1640 cm^{-1} , în ambii compuși, sînt caracteristice vibrațiilor de deformare ale apei ($\delta_{\text{H}-\text{OH}}$).

(Intrat în redacție la 3 ianuarie 1983)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Rusu, *Teză de doctorat*, Univ. „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, 1975.
2. V. E. Simmons, *Ph. Dissertation*, Boston University, 1963.
3. A. I. Vogel, *Textbook of Quantitative Analysis*, ed. a 2-a, London, 1951, p. 418.
4. A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis* ed. a 2-a, London, 1953, p. 442.
5. A. I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, ed. a 3-a London, 1961, p. 575.
6. G. H. Glass, *Chemist-Analyst*, **2**, 50 (1953).
7. M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **9**, 662 (1970).
8. O. Glemser, W. Holznagel, W. Hopfe, E. Schwarzmann, *Naturforsch.*, **20b**, 7258 (1965).
9. G. Lange, H. Hahn, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1498 (1969).

HETEROPOLYTUNGSTATES WITH Se(IV) AS CENTRAL ION

(Summary)

The potassium salts of SeL_2 heteropolytungstates types, where $\text{L} = \text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{4-}$ and $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ have been isolated. The chemical analysis, thermal analysis, basicity, UV and IR absorption spectra of these heteropolytungstates were determined. The obtained results are a good evidence for our formulation of these compounds.

COMPLEX EQUILIBRIUM STRUCTURE OF HEAVY WATER (I)

Simplified treatment by means of two elementary equilibrium constants*

CSABA MUZSNAY

I. Introduction. In spite of the existence of some differences in the properties of the protonic and the heavy water, these are remarkable by an accentuated similarity, especially because of the existence of a profound analogies both in molecular structures as in intermolecular interaction [1, 2]. On account of these considerations the study of the structure of the liquid D_2O is of double importance. Apart from the fact that in this manner the structure of this liquid will be known in detail, the precious conclusion referring to the much studied and discussed structure of light water [3a, b], can be drawn.

This paper deals with the Complex Equilibrium Model (CEM) of heavy water taking the starting point both the CEM of water — CEMOW — [4] and the connection between the temperature variation of electrometrically determined ion product constant and the structure of D_2O .

II. The Complex Equilibrium Model of Heavy Water (CEMHEW). According to this hypothesis the molecular species of heavy water with different degrees of complexity are formed in a strongly dynamic equilibrium, starting with the monomers to continuously complicated multimers — flickering clusters (fig. 1.). The proposed model for CEMHEW takes into account the structure of D_2O as a result of three kinds of equilibria — likewise with the CEMOW

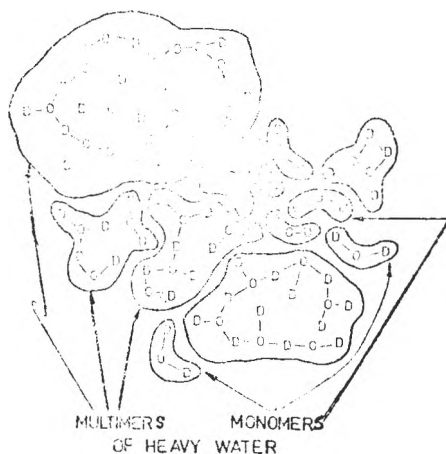
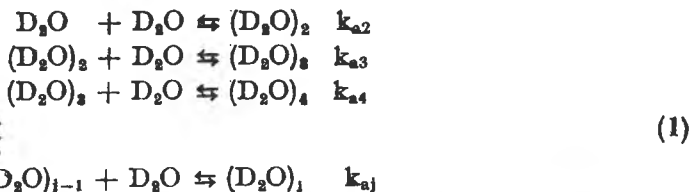


Fig. 1. A section from the complex equilibrium of heavy water.

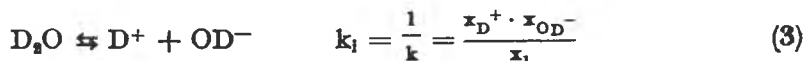
* Paper presented on the Second International Conference on „Water and Ions in Biological Systems”, Bucharest, Romania, 6–11 September 1982.

treatment [4] — i.e. 1) the association equilibria characterized by means of the equilibrium constants of successive association, k_{a2}, \dots, k_{aj} ; K_a :

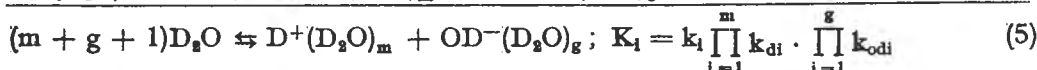
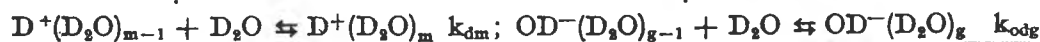
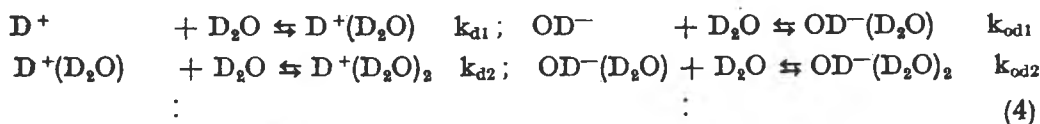


$$K_a = \prod_{i=1}^j k_{ai} = \prod_{i=1}^j \frac{x_i}{x_1 \cdot x_{i-1}} = x_j/x_1^j$$

2) the ionization — formation — equilibrium marked by means of the equilibrium constant $k_i = 1/k_t$



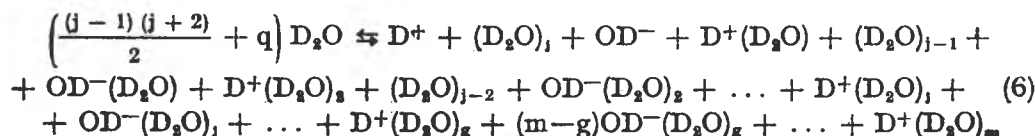
and 3) the successive solvation equilibria of D^+ , OD^- and of the other solvated ions with the corresponding equilibrium constants, k_{d1-m} , k_{od1-g} :



where — K_a and K_i are the global association and ionization-solvation constants, — j the number of multimerization; — m and g numbers of solvation, $m > g$; — x_1, x_2, \dots, x_j the molar fractions of multimers. It is worth mentioning that not only the molar fractions, but the elementary and global equilibrium constants are adimensional quantities.

The variety of the transformation, fluctuation and alternation of the structures and species is much greater and numerous than that represented by the multimerization (1, 2) and ionization-solvation equilibria (3, 4, 5). Emphasis is placed on the fact that the formation and breaking up (destroying) of the whichever multimer structures — ionic or neutral — is characterized by means of a global equilibrium constant, which after all is an expression of the elementary equilibrium constants (1, 3) and (4). □ □

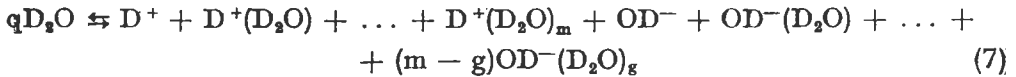
On the basis of these primary processes it is obtained the overall equilibrium process, which characterizes from qualitative point of view the CEMHEW.



where $q = g^2 + 2m + 1$; $j < g < m$, g and m are the maximum solvation numbers of the D^+ and OD^- ions, and j is the maximum multimerization number.

The CEMHEW can be quantitatively characterized by the numerical values of the corresponding thermodynamic functions and concentrations: the above mentioned equilibrium constants the corresponding changes in enthalpy and entropy, respectively (e.g. ΔH_i° , ΔS_i° , $\Delta H_{a_2-j}^\circ$, $\Delta S_{a_2-j}^\circ$, $\Delta H_{d_1-m}^\circ$, $\Delta S_{d_1-m}^\circ$, $\Delta H_{od_1-g}^\circ$, $\Delta S_{od_1-g}^\circ$ etc.) and the equilibrium concentrations of all species taking part in expressions of the equilibrium constants.

III. Correlation of the Equilibrium Constants of Elementary Processes With the Ion Product Constant of Heavy Water. The evaluation of the aforementioned quantities can be made by bringing them into connection with the equilibrium constants of elementary processes with the ion product constant of heavy water — $K_{(hw, m)}$ — experimentally determinable equilibrium constant of D_2O . Considering the meaning of the electrometrically determined $K_{(hw, m)}$ [1, 5, 6] as well as on the basis of electroneutrality condition [7], the overall ionization-solvation equilibrium has the following form:



or



referring to the equilibrium constants are valid:

$$K_{hw, x} = x_D \cdot x_{OD} \cdot x_1^{-q} = K_{(hw, x)} \cdot x_1^{-q} \quad (9)$$

where by D^+ and OD^- were noted all the species of „deuteroid” types and „oxdeuteroid” types, respectively, $K_{hw, x}$ is the overall equilibrium constant of the process (8) expressed by means of the mole fractions and $K_{(hw, x)}$ is the ion product constant of heavy water expressed similarly by means of the mole fractions.

There are valid the following equalities:

$$x_D = \sum_{i=0}^m x_{D^+ \cdot (D_2O)_i} \quad (10)$$

or in simplified form:

$$x_D = \sum_{i=0}^m x_{D_i^+} \quad (10a), \quad \text{and} \quad x_{OD} = \sum_{i=0}^g x_{OD_i^-} \quad (10b)$$

The ion product constant of water can also be expressed by means of molality (m) in a broad manner: $K_{(hw, m)} = m_D \cdot m_{OD}$, where m_D and m_{OD} , respectively, are the molality of the „deuteroid” type species, and the molality of the „oxdeuteroid” type species.

The relations mentioned above stressed the existence of the close connection between the $K_{(hw, x)}$ and $K_{(hw, m)}$ on the one hand and the elementary equilibrium constants by the other hand. On the basis of the mass-balances referring to the total number of moles (n) and the formal number of moles of monomer (n_0), respectively, on the other hand, by reason of existing relationship between x and m is obtained the following important equation [8, 9]:

$$K_{(hw, m)} = K_{(hw, x)} (n \cdot 49,93)^2 / n_0^2 \quad (11)$$

The relative formality — $f_{r,i} = f_{w,i}/W$ — of monomer in ordinary water ($f_{r,1} = f_{w,1}/W = 6,88/1,1117 = 6,19$) is smaller than the formality in heavy water ($6,19 < 6,57$). This is an indication for weaker association in heavy water.

The multimers of heavy water with number of multimerization smaller than five — $5 > i > 1$ — are greater formalities than the corresponding relative formalities in ordinary water. This indicates stronger association in heavy water concerning the dimers, trimers and tetramers. The multimers of heavy water with $i > 5$ have formality smaller than the relative formality in protonic water, which indicates a weaker association in heavy water. It is clear, that the association of D_2O comparing with H_2O supposes a shaded characterization. It is worth mentioning that the global degree of association (\bar{A}^o) and the degree of association obtained by means of the Eötvös

law (\bar{A}_{R0}^o) referring to heavy water is smaller than in protonic water up to $100^\circ C \rightarrow A^o = \sum_{i=0}^i ix_i = \bar{M}/M - [11]$.

The fact that the relative formality of pentamer coincides with the formality of pentamer from heavy water is meaningful.

Studies have been made regarding the temperature dependence of the formality of different species. Fig. 2. shows the variation of formalities of multimers, beginning with the monomer and till the octamer, in $0-60^\circ C$ temperature ranges.

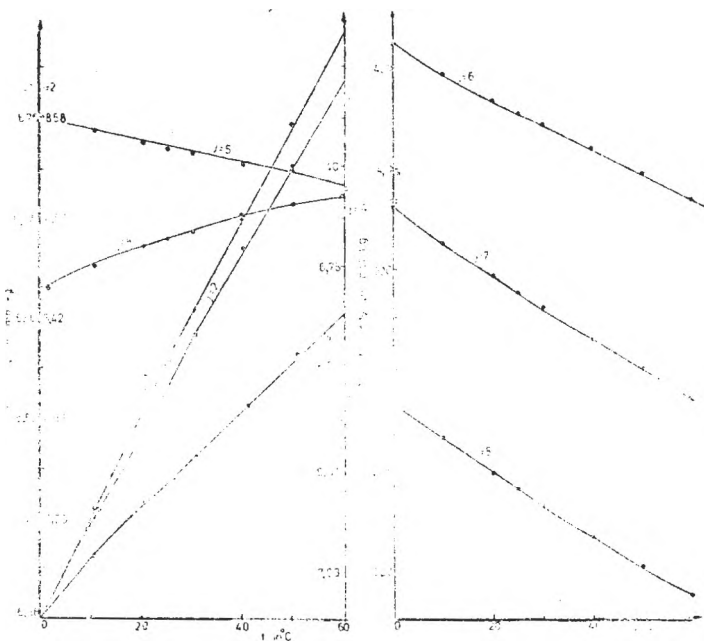


Fig. 2. Formal molarity versus temperature in heavy water for the multimer species with number of multimerization from 1 to 8.

The formality of multimers with the multimerization numbers between 1-4 increase with temperature (just as in ordinary water). From multimerization numbers greater than six the formality of species decrease with the temperature increase. The inversion of formality variation with temperature takes place between $j = 4$ or 5 , which means that the formality of the tetra-

mer and pentamer are very constant in heavy water underlining the special role of tetramers but specially of pentamers and their tetrahedral arrangements not only in the structure of heavy water but also in that of the protonic water.

In Table 2 are presented the formation constants (column 2 and 4) and the association constants (column 6 and 8) of heavy water as well as the corresponding comparative ratios (columns 3, 5, 7, and 9) with the protonic water [4, 9]. The values of formation and association constants decrease with temperature. The value of formation constant is greater than in protonic water, which denotes a weaker ionization in D_2O than in H_2O , while the association constant is smaller than in ordinary water, which indicates also a weaker association in D_2O than in H_2O in concordance with the previous statements. With the temperature increase the ratio of $k_{hw, a}/\bar{k}_{w, a}$ increases, the association of D_2O becoming stronger.

Table 2

The formation and association constants of heavy water at different temperature

T °C	$k_{hw, f}$	$\frac{k_{hw, f}}{k_{w, f}}$	$k_{hw, f}^m$	$\frac{k_{hw, f}^m}{k_{w, f}^m}$	$\bar{k}_{hw, a}$	$\frac{\bar{k}_{w, a}}{\bar{k}_{hw, a}}$	$\bar{k}_{hw, a}^m$	$\frac{\bar{k}_{w, a}^m}{\bar{k}_{hw, a}^m}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	$8,15 \cdot 10^{16}$	8,712	$4,57 \cdot 10^{17}$	9,390	1,801	1,049	$1,01 \cdot 10^{-1}$	0,974
25	$8,16 \cdot 10^{17}$	7,585	$4,51 \cdot 10^{16}$	8,187	1,757	1,047	$9,70 \cdot 10^{-2}$	0,970
40	$2,68 \cdot 10^{17}$	7,148	$1,46 \cdot 10^{16}$	7,721	1,733	1,046	$9,49 \cdot 10^{-2}$	0,967
60	$7,79 \cdot 10^{16}$	6,757	$4,22 \cdot 10^{15}$	7,306	1,706	1,045	$9,24 \cdot 10^{-2}$	0,966

$k_{w, f}^m$ constants expressed by means of the molality

In Table 3 are presented the enthalpies (column 2 and 4) and entropies (column 6 and 8) of formation and association for heavy water as well as the corresponding comparative ratios with the protonic water [4] at 4 temperatures values (columns 3, 5, and 7). $\Delta H_{w, f}^0$ have great negative values which decrease with the temperature increase. As compared with protonic water the formation enthalpies for heavy water are greater, but the ratios decrease with the temperature. The $\Delta \bar{H}_{hw, a}^0$ have great negative values, which increase with temperature increase. The both enthalpies reflect the fact that the corresponding processes have exotherm character.

The temperature increase of $\Delta \bar{H}_a^0$ is in close connection with the decrease of the number of multimers with greater j in contradiction to that with smaller j values. The strength of the H-bonding of the multimers with small multimerization number, is greater than that of multimers with greater multimerization number. At the same time at higher temperature the ionization takes place easier. Therefore, the multimer with stronger H-bonding ionise easier.

Table 3

The association and formation enthalpy and entropy, respectively referring to heavy and ordinary water at different temperatures

T	$-\Delta H_{hw, f}^0$	$\frac{\Delta H_{hw, f}^0}{\Delta H_{w, f}^0}$	$-\Delta \bar{H}_{hw, a}^0$	$\frac{\Delta \bar{H}_{hw, a}^0}{\Delta \bar{H}_{w, a}^0}$	$\Delta S_{hw, f}^0$	$\frac{\Delta S_{hw, f}^0}{\Delta S_{w, f}^0}$	$-\Delta \bar{S}_{hw, a}^0$	$\frac{\Delta \bar{S}_{hw, a}^0}{\Delta \bar{S}_{w, a}^0}$
°C	cal/mol	—	cal/mol	—	cal/mol · °K	—	cal/mol · °K	—
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	11961,4	1,0697	5690,9	1,0764	48,721	1,0351	19,671	1,087
20	10532,1	1,0603	6309,7	1,0768	46,765	1,0453	20,400	1,086
40	9058,8	1,0473	6949,3	1,0773	50,797	1,0539	21,103	1,087
60	7482,0	1,0286	7609,2	1,0777	53,812	1,0596	21,785	1,087

At first view these data appear contradictory, while $\Delta \bar{H}_{hw, a}^0 > \Delta \bar{H}_{w, a}^0$ and $\bar{k}_{hw, a} < \bar{k}_{w, a}$. Hence, k_a is determined from sum of the entropic and the enthalpic terms. The increase of $\Delta \bar{H}_a^0$ causes not only the increase of k_a but also the decrease of it when the entropic term decreases significantly. In D_2O the entropic term is greater than in H_2O (Table 3). The negative values of $\Delta \bar{S}_a^0$ underlines the fact that the entropy of the species with greater multimerization number is smaller than the entropy of the species with smaller multimerization numbers (state of lower disorder). Parallel with the temperature increase, the formation of most compact multimers, with a degree of low disorder takes place. $\Delta S_{hw, f}$ reflects a profound structural transformation, which increases the disorder of the system parallel with the temperature growth.

VI. Conclusive Remarks. The structure of heavy water is similar to that of the protonic water. It could be concluded that D_2O molecules are associated in a smaller degree than H_2O molecules — contrary to the flickering cluster theory [12, 2] and in accordance with the dielectric constant data, and the Eöt-vös law [13, 2, 11]. On the other hand, the formal molalities of species with smaller number of multimerization than five are larger values than in the H_2O , which denote that the species with low number of multimerization are more associated in D_2O than in H_2O (in accordance with the flickering cluster theory and contrary to the dielectric constant data).

Referring to the evaluation of the results obtained by spectroscopy [14, 3c] the principal difficulty which arises is that we have not, so far, a certain basis of comparison. The spectroscopically studied and formulated equilibrium as $OH_{free} + \Theta_{free} \rightleftharpoons OH_{H-bond}$ (where OH_{free} and OH_{H-bond} represent the species of free, not H-bonded, and* H-bonded OH groups, respectively) have not neither chemical nor thermodynamical meaning. In this general formulation the Θ_{free} are the free lone pairs, but their occurrence in the equilibrium processes is very debatable. On the other hand, is very likely that the content of OH_{free} species in great manner reflects the concentration of monomer. The fact the experimentally determined content of the OH_{free} species in the 0–100°C temperature ranges varies between 10–25% [15] surprisingly is in good agreement with the results obtained for the concentration of monomer water by the CEM model [4, 9]. Thus, for example in ordinary water, at 25°C, the degree of participation of monomer is 12,4% and in heavy water is 13,14%.

The spectroscopical data referring to D_2O is not available so far.

Thus, it could be concluded that the proposed CEMHEW truly reflects the studied properties of the liquid heavy water.

(Received March 1, 1983)

REFERENCES

1. I. Kirshenbaum, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, New York, 1951.
2. D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford, 1969.
3. F. Franks (ed.), *Water, a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York; a) Vol. 1, 1973; b) Vol. 6, 1979; c) Vol. 2, 1973.
4. Cs. Muzsnay, 29-th Meeting International Soc. Electrochem, Budapest, August 1978; a) short abstract, Vol. I, p. 308; b) extended abstracts (xerocopies distributed by the organizing committee of conference).
5. A. K. Covington, R. A. Robinson, R. G. Bates, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3820 (1966).
6. H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968).
7. J. N. Butler, *Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, 1964.
8. H. Falkenhagen, *Theorie der Elektrolyte*, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1971.
9. Cs. Muzsnay, *Conductometrie în curent continuu. Conductometria soluțiilor apoase de electrolit*, Thesis, Cluj-Napoca, 1978.
10. D. W. Shoosmith, W. Lee, *Can. J. Chem.*, **54**, 3553 (1976).
11. Cs. Muzsnay, Katalin Pipó-Benke, Márta Péntek-Gáspár, 2-nd International Confer. on Water and Ions in Biological Systems, Bucharest, 1982, p. 154.
12. G. Némethy, H. Scheraga, a) *J. Chem. Phys.* **36**, 3382 (1962); b) *Ibid.* **41**, 680 (1964).
13. A. Holtzer, M. P. Emerson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 26 (1969).
14. W. A. P. Luck, in *Water in Polymers*, S. P. Rowland (ed.), Am. Chem. Soc., Washington, D. C., ACS Symposium Series **127**, 43 (1980).
15. W. A. P. Luck, *Angew. Chem. Intern. Ed. eng.*, **19**, 28 (1980).

STRUCTURA DE ECHILIBRU COMPLEX A APEI GRELE (I)

Tratarea simplificată prin intermediul a două constante de echilibru elementare

(Rezumat)

Modelul de echilibru complex al apei obișnuite a fost aplicat cu succes apei grele. S-au corelat constantele de echilibru ale proceselor elementare cu produsul ionic al apei grele. Prin utilizarea a cinci bine fundamentate relații simplificatoare s-a putut reduce numărul foarte mare — practic nedeterminat — al constantelor elementare de echilibru la următoarele două: K_a — constanta de asociere medie, și K_f — constanta de formare. S-a dat o nouă formulare a produsului ionic al apei grele prin intermediul constantelor de echilibru elementare. Modelul propus a fost verificat prin utilizarea datelor electrometrice publicate ale produselor ionice referitoare la apa grea. S-au determinat cele două constante elementare și variațiile de entalpie și entropie corespunzătoare în intervalul de temperatură 0–60 °C din 0,1 în 0,1 °C.

Structura apei grele este similară cu structura apei obișnuite. S-a putut conchide faptul că moleculele D_2O în globalsint asociate într-o măsură mai mică decât moleculele de H_2O . În soluții, speciile apei grele cu număr de multimerizare mai mic decât 5 ($j < 5$) sînt mai puternic asociate decât speciile corespunzătoare ale apei obișnuite. Evaluarea modelului reprezintă prima tratare cantitativă completă referitoare la structura apei ușoare, respectiv grele.

STUDIUL ȘI CARACTERIZAREA UNUI SISTEM DE NEBULIZARE
PENTRU FOTOMETRIA DE FLACĂRĂ

E. CORDEȘ, A. POPESCU, A. FODOR și M. COSMA

În spectroscopia de flacără probele de analizat lichide se introduc în flacără, în majoritatea covârșitoare a cazurilor, sub formă de aerosol [1]. Procesul de transformare a soluției în picături fine, cu diametrul sub $5 \mu\text{m}$, este definit prin termenul de nebulizare.

Metodele de nebulizare aplicate frecvent în determinările analitice sînt: nebulizarea pneumatică, cu jet de gaz concentric [2, 3] sau perpendicular [4-6] pe colcana de lichid aspirat, nebulizarea cu ultrasunete [7-9] și nebulizarea electrostatică [10, 11]. Dintre acestea, cea mai răspîndită este nebulizarea pneumatică, caracterizată prin simplitate și ușurință în operare. Totodată, trebuie însă arătat că nebulizarea pneumatică produce picături ce au un spectru larg de dimensiuni și o densitate de aerosol relativ scăzută. Viteza de curgere a gazului ce produce nebulizarea este relativ mare [12], 500 ms^{-1} , iar în cazul utilizării sistemelor cu cameră de preamestecare, spectrul larg de distribuție a dimensiunilor picăturilor face ca numai aproximativ 15% din probă să ajungă în flacără [13]. Pentru a obține o sensibilitate maximă și o bună reproducibilitate a determinărilor analitice, la construcția nebulizatorului este necesară cunoașterea diametrelor picăturilor produse, a distribuției acestora precum și modul în care aceste caracteristici sînt influențate de diferiți parametri și coefici procesului de nebulizare.

Dimensiunile picăturilor dintr-un aerosol pot fi asociate printr-o mare diversitate de metode. Dintre acestea se remarcă metoda preconizată de Willis [14], în care măsurarea diametrelor picăturilor din aerosol se bazează pe urmele lăsate prin impactul acestora pe un film de oxid de magneziu. Metoda are însă un caracter relativ, trebuie să fie cunoscută relația dintre diametrele urmelor și diametrele picăturilor care le-au dat naștere. O altă categorie de metode se bazează pe captarea picăturilor în ulei mineral [15, 16]. Aceasta prezintă avantajul unei metode absolute, picăturile observate menținîndu-și forma sferică, astfel că rezultatele se obțin prin măsurare directă. Recent, Novak și Browner [17] au prezentat un sistem alcătuit din filtre de impact așezate în cascadă (spectrul dimensiunilor analizate fiind cuprins între $0,4$ și $11 \mu\text{m}$) după care aerosolul este trecut printr-un analizor electric (spectrul dimensiunilor analizate fiind cuprins între $0,038$ și $1 \mu\text{m}$) a cărui funcționare se bazează pe măsurarea mobilității electrice a picăturilor încărcate electrostatic prin intermediul unei descărcări corona. Această metodă are avantajul acoperirii unui spectru extrem de larg de dimensiuni, fiind însă pretențioasă din punct de vedere tehnic.

În lucrarea de față este prezentat un nebulizator pneumatic ajustabil, ai cărui parametri de nebulizare au fost studiați pentru obținerea datelor necesare construcției unei variații finale ce face parte dintr-un sistem de ardere pe bază de gaz metan-aer-oxigen. Schița nebulizatorului este dată în figura 1.

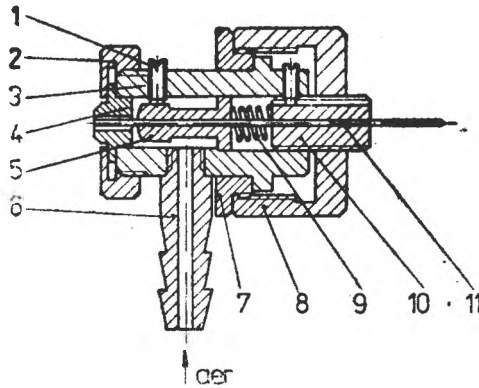


Fig. 1. Schema nebulizatorului pneumatic ajustabil. 1 — șurub centrare, 2 — piuliță de fixare, 3 — corp nebulizator, 4 — diuză, 5 — piesă de centrare, 6 — ștuț intrare aer, 7 — inel filetat, 8 — carcasă, 9 — arc spiral, 10 — capilară.

Capilară, din oțel inoxidabil, are diametrul interior de 0,3 mm și diametrul exterior de 0,5 mm. Centrarea capilarei în interiorul diuzei de ieșire a jetului de aer se face cu ajutorul unei piese de centrare a cărei poziție se poate modifica prin intermediul a trei șuruburi. De asemenea, capilara poate culisa în interiorul diuzei prin intermediul unei piese suport prevăzută cu filet. Diuza fiind o componentă detașabilă, permite selectarea diametrului orificiului de ieșire a jetului de gaz și astfel se asigură o modalitate de variație a diferenței de presiune la partea terminală a capilarei.

Funcționarea nebulizatorului a fost urmărită la diferite diametre ale diuzei și la diferite poziții relative ale capilarei față de diuză. În toate cazurile a fost recentrat sistemul diuză capilară. Au fost, de asemenea, testate performanțele nebulizatorului la diferite presiuni, cuprinse între presiunea minimă la care are încă loc nebulizarea și pînă la presiunea maximă dată după reductor de către un compresor tip CUD-3 (I.O.R. București). Parametrii măsurați au fost: debitul de soluție aspirată, debitul de aer, precum și mărimea și distribuția picăturilor. Probleme deosebite ridică numai determinarea mărimii și distribuției picăturilor, utilizîndu-se în acest sens metoda captării picăturilor de aerosol pe o peliculă fină de ulei silionic (MS-550), urmată de fotografierea la microscop.

Pelicula de ulei a fost întinsă pe o lamelă de sticlă, peste care a fost așezată, după captarea picăturilor, o altă lamelă de sticlă avînd un strat de ulei silionic, evitînd astfel fenomenul de evaporare. Între lamele au fost așezate două distanțoare pentru a nu permite deformarea picăturilor. În scopul obținerii unor date care să permită compararea influenței diferiților parametri, captarea picăturilor s-a făcut în condiții identice, la o distanță de 400 mm față de nebulizator și pe durate de timp egale (0,2 s). Pentru a obține un bun contrast al imaginii picăturilor, în apa distilată a fost adăugată o mică cantitate (0,1 g/l) de colorant roșu (fenosafranină), iar fotografierea s-a făcut printr-un filtru verde. Imaginea clișeeilor ce conțin picăturile a fost comparată cu imaginea obiectivului micrometric etalonat, făcînd posibilă aprecierea cu acuratețe a dimensiunilor picăturilor. Pentru fiecare captură de picături au fost realizate două clișee, ce permit observarea picăturilor mici (mărire de 2 000 ori) și respectiv a celor peste 5 μm (mărire 500 ori), un exemplu fiind dat în fig. 2. Pentru fiecare set de clișee a fost calculată distribuția numerică și distribuția volumică în funcție de diametrul picăturilor (fig. 3). În toate cazurile s-a ținut cont de ariile investigate pentru clișeele conținînd picăturile mici, respectiv cele mari. Distribuțiile au fost reprezentate grafic pentru diverse valori ale parametrilor ce influențează nebulizarea: diametrul diuzei, poziția relativă a capilarei față de diuză, debitul de aer. Rezultatele au fost sintetizate

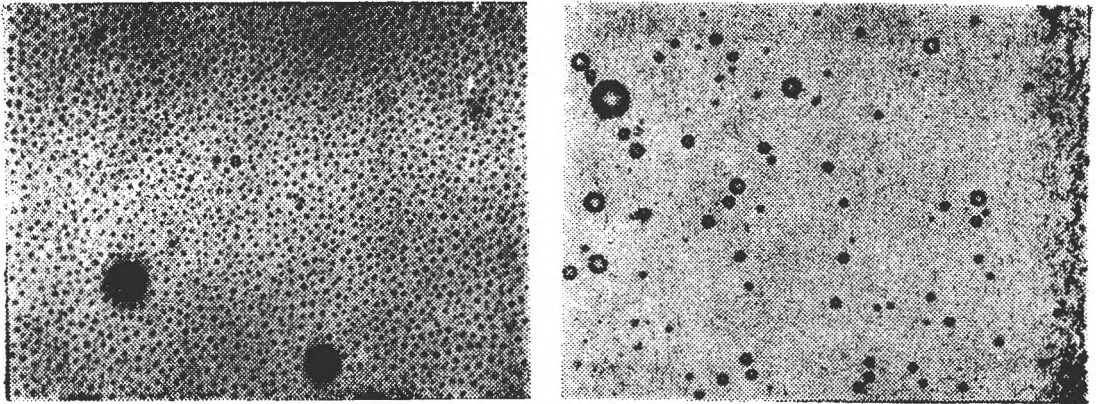


Fig. 2. Imaginea la microscop a picăturilor de aerosol. a — picături mici (x2 000), b — picături mari (x500).

zate în tabelul 1, considerînd drept criterii de eficiență debitul de lichid aspirat și procentajul volumetric al picăturilor mici.

Din datele experimentale rezultă că există o interdependență între parametrii de funcționare studiați, respectiv un set de valori a acestor parametri determină o anumită distribuție a picăturilor din aerosol. Cu cît diferența de presiune la partea terminală a capilarei este mai mare (raportul dintre diametrul exterior al capilarei și diametrul orificiului duzei este mai mare) cu atît diametrul mediu

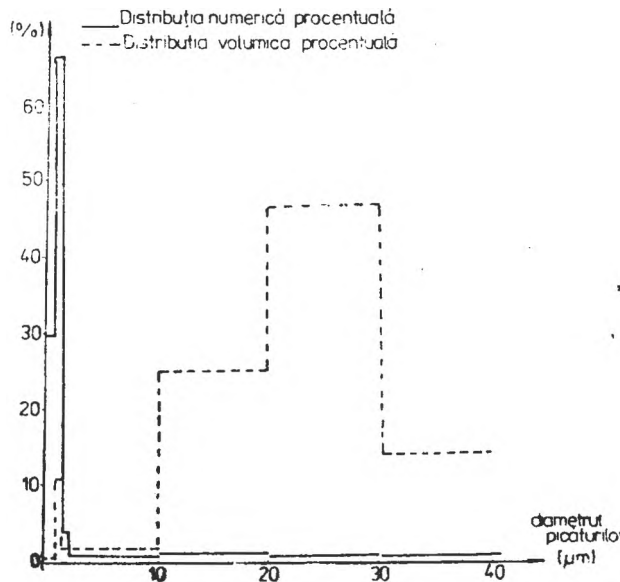


Fig. 3. Distribuția procentuală, volumică și numerică, a picăturilor de aerosol.

Tabel 1

Influența principalilor parametri operaționali ai nebulizatorului asupra debitului de lichid aspirat și asupra volumului picăturilor mici

Diametrul duzei mm	Poziția capilarei mm	Debitul de aer l/h	Debitul de lichid ml/min	Volumul picăturilor mici %
0,9	+0,16	680	4,61	14,04
		600	4,14	9,55
		520	3,53	34,91
	0,00	650	5,00	11,40
		590	4,44	32,36
		520	3,64	10,40
-0,16	640	5,71	8,98	
	590	5,22	30,51	
	515	4,44	7,94	
0,7	+0,16	490	5,00	22,52
		420	4,44	22,70
		380	3,53	12,12
	0,00	500	3,75	8,24
		440	3,43	10,46
		375	2,85	12,15
-0,16	495	4,44	10,16	
	435	4,00	10,87	
	375	3,43	24,68	
0,6	+0,16	415	3,53	5,63
		370	3,43	8,80
		315	2,78	10,42
	0,00	420	4,14	11,80
		360	3,64	20,58
		315	3,00	32,99
-0,16	425	3,87	12,10	
	370	3,33	15,22	
	320	2,78	15,94	

al picăturilor va fi mai mic, însă posibilitățile de centrare ale sistemului se vor diminua, iar debitul de lichid aspirat din probă va crește, atingând valori neconvenabile. Pe de altă parte, din tabelul 1 se observă că fracțiunea din probă care se transformă în picături mici crește odată cu scăderea presiunii. Diferența numerică a picăturilor, în funcție de diametrii lor, are două maxime (fig. 3), ceea ce sugerează existența a două mecanisme de dan naștere picăturilor mici și celor mari, fapt remarcat în majoritatea studiilor publicate pe această temă.

Pentru nevoile practice valoarea parametrilor de nebulizare trebuie aleasă în așa fel ca modificarea parametrului mai greu de controlat, și anume debitul de aer, să afecteze în măsură cât mai mică parametrii de nebulizare. Această

condiție se verifică cel mai bine la diametrul diuzei de 0,7 mm, la același nivel cu capătul capilareii, combinație la care variația repartiției picăturilor mici pentru o variație de 15% a debitului de aer este de 20%, relativ mai mică în comparație cu celelalte cazuri când depășește 100%. Funcționarea optimă a nebulizatorului are loc la un debit de aer de 440 l/h și un debit de soluție de 3,43 ml/min. Cu aceste date s-a proiectat un nebulizator care a fost utilizat cu succes într-un arzător cu cameră de preamestecare pentru fotometria de flăcără pe bază de flăcări metan-aer și metan-aer-oxigen.

(Intrat în redacție la 8 martie 1983)

BIBLIOGRAFIE

1. G. J. Bastiaans, G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, **46**, 901 (1974); E. Pungor, *Flame Photometry Theory*, Akademiai Kiadó, Budapest, 1967; G. D. Christian, F. J. Feldman, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Wiley, New York, 1970; R. M. Fristom, A. A. Westenberg, *Flame Structure*, McGraw Hill, New York, 1935; J. Ramirez-Munoz, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
2. K. Ohls, K. H. Koch, H. Grote, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **10**, 1 (1977).
3. M. S. Cresser, R. F. Browner, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 364 (1980).
4. J. W. Jr. Novak, D. E. Lillie, A. W. Boorn, R. F. Browner, *Anal. Chem.*, **52**, 576 (1980).
5. D. L. Donohue, J. A. Carter, *Anal. Chem.*, **59**, 686 (1978).
6. R. N. Kniseley, H. Amenson, C. C. Butler, V. A. Passel, *Appl. Spectrosc.*, **28**, 285 (1974).
7. J. Stupar, *Spectrochim. Acta, Part B*, **31**, 263 (1976).
8. M. K. Murphy, C. Veillon, *Analytica Chim. Acta*, **69**, 295 (1974).
9. M. B. Denton, H. V. Malmstadt, *Anal. Chem.*, **44**, 241 (1972).
10. F. Kantor, P. Fodor, Y. S. Youssef, E. Pungor, *Hung. Scient. Instrum.*, **36**, 19 (1976).
11. H. G. C. Human, R. H. Scott, A. R. Oakes, C. D. West, *Analyst (London)*, **101**, 265 (1976).
12. R. Mavrodineanu, H. Boiteaux, *Flame Spectroscopy*, Wiley, New York, 1965.
13. R. Herrmann, C. T. Y. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, Wiley, New York, 1963.
14. J. B. Willis, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 811 (1969).
15. F. Hauser, G. M. Strobl, *Z. Tech. Phys.*, **5**, 154 (1924).
16. H. C. Hoare, R. A. Mostyn, B. T. N. Newland, *Anal. Chem. Acta*, **40**, 181 (1968).
17. J. W. Jr. Novak, R. F. Browner, *Anal. Chem.*, **52**, 237 (1980).

THE STUDY AND CHARACTERIZATION OF A NEBULIZING SYSTEM FOR FLAMEPHOTOMETRY

(Summary)

A pneumatic nebulizer with variable parameters has been built in order to obtain the optimum values for the operating conditions. The nebulizer construction was such that capillaries and nozzles of different diameters could be accommodated. Also, the reciprocal position of capillary and nozzle could be varied. The resulting droplets have been captured on silicon oil films and photographed under microscope. From the photographs the volumic and numeric distributions were calculated. The best volumic distribution is obtained with 0,7 mm diameter nozzle and the capillary end at the same level with the nozzle.

STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL SEPARĂRII PRIN RECTIFICARE A ESTERILOR ACRILICI DE ALCOOLII CORESPUNZĂTORI (I)*

Acrilat de butil—alcool butilic

IUDITA MUREȘAN, LUCIA ZADOR, FRANCISC KACSÓ

La solicitarea Ministerului Industriei Chimice, în cadrul Facultății de tehnologie chimică a Universității „Babeș-Bolyai” s-a cercetat și realizat sinteza Reppe a esterilor acrilici pornind de la acetilenă, oxid de carbon și alcoolul corespunzător, în prezență de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ și HCl în condiții semicatalitice, la presiune atmosferică.

Scopul lucrării prezente constă în studiul separării produșilor de reacție acrilat de butil (BuAcr) și alcool butilic (BuOH) din amestecul obținut, întrucât în literatură nu există date de echilibru pentru acest sistem.

Din literatură se știe că acrilatii inferiori (MeAcr , EtAcr) formează amestecuri azeotrope atât cu alcoolii corespunzători cât și cu apa [1]. Întrucât referitor la sistemul $\text{BuAcr}-\text{BuOH}$ nu există indicații, am presupus că randamentul scăzut obținut la separarea prin distilare se datorește de asemeni formării unui azeotrop. În consecință, ne-am propus în primul rînd să verificăm dacă există domenii de presiune lipsite de azeotropie.

Studiul teoretic al influenței presiunii asupra formării azeotropului. Studiul experimental a fost precedat de unul teoretic cu scop orientativ. S-au folosit în acest sens două metode.

a) Prima constă în extrapolarea comportamentului amestecurilor BuOH -esteri cunoscut în literatură și la cazul $\text{BuOH}-\text{BuAcr}$. Astfel, Horsley [2] prezintă o curbă referitoare la amestecurile azeotrope ale BuOH cu diferiți esteri saturați. Ea este redată de figura 1 și reprezintă pentru aceste amestecuri variația diferenței (δ) dintre temperaturile de fierbere ale azeotropilor și BuOH în funcție de diferența (Δ) dintre temperaturile de fierbere ale componentelor puri.

Din aceste date rezultă că la amestecurile cunoscute ale BuOH cu esteri azeotropia lipsește dacă diferența dintre temperaturile de fierbere ale componentelor puri este mai mare de $12,5^\circ\text{C}$. Tabelul 1 redă pentru BuOH și BuAcr valorile presiunilor de vapori la diferite tempera-

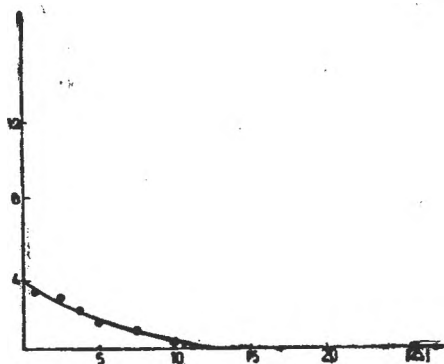


Fig. 1. Diagrama $\delta-|\Delta|$ pentru amestecurile alcoolului butilic cu esteri saturați.

* Lucrarea comunicată la A VI-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Râmnicu-Vâlcea, mai 1980.

Tabel 1

Compararea temperaturilor de fierbere ale componenților puri la diferite presiuni

P mm Hg	$t_{f(\text{BuOH})}$	$t_{f(\text{BuAcr})}$	$\Delta = t_{f(\text{BuOH})} - t_{f(\text{BuAcr})}$	δ
1	- 1,2	- 0,5	- 0,7	3,3
5	+ 20,0	+ 23,5	- 3,5	2,0
10	30,2	35,5	- 5,3	1,3
20	41,5	48,6	- 7,1	0,9
40	53,4	63,4	- 10,0	0,3
60	60,3	78,6	- 12,3	0,1
100	70,1	85,1	- 15,0	0,0
200	84,3	104,0	- 19,7	0,0
400	100,8	125,2	- 24,4	0,0
760	117,5	147,4	- 29,9	0,0

turi [3] și diferențele Δ calculate pe baza lor. Se dau și mărimile δ corespunzătoare, citite din figura 1.

Admițând că caracterul nesaturat al acidului acrilic nu determină abateri prea mari de la dependența $\delta - \Delta$ stabilită pentru alți esteri, azeotropia lipsește la $p \geq 60$ mm Hg. Oricum, însă, poate fi formulată concluzia certă că prin mărirea presiunii azeotropia poate fi evitată.

b) Cea de a doua metodă a fost propusă de L. H o r s l e y [4] și se bazează pe diagrame de tip C o x [5]. Ultimele liniarizează dependența presiunii de vapori de temperatură prin folosirea coordonatelor $\log p - 1/(t^{\circ}\text{C} + 230)$. Principiul metodei constă în verificarea faptului dacă dreapta referitoare la amestec intersectează sau nu vreuna din dreptele componenților puri. Punctul de intersecție marchează dispariția azeotropului. Dacă pentru azeotrop se cunoaște temperatura de fierbere la o singură presiune, dreapta azeotropului se poate trasa cu o bună aproximație utilizând o pantă medie între cele ale componenților puri.

Figura 2 reprezintă cele două drepte ale componenților puri trasate cu ajutorul datelor trecute în tabelul 1.

Pentru trasarea dreptei azeotropului presupus, am recurs la valorile δ obținute prin metoda precedentă (în domeniul de presiuni mici unde valorile δ sînt cele mai mari). Folosind două din acestea (cînd $p = 1$ și $p = 5$ mm Hg) se obține o dreaptă cu punct de intersecție la $p = 12$ mm Hg, iar prin utilizarea unei singure valori δ ($p = 1$ mm Hg) și construind dreapta cu ajutorul pantei medii se obține dreapta cu punctul de intersecție situat la $p = 276$ mm Hg.

Astfel cele două metode duc la aceeași concluzie sigură și anume că amestecul alcool butilic-acrilat de butil nu formează azeotrop în domeniul presiunilor relativ mari. Pentru delimitarea certă a presiunilor minime la care separarea este eficientă, adică unde temperaturile de fierbere ale amestecurilor se diferențiază suficient de cele ale componenților puri, am efectuat măsurători experimentale directe.

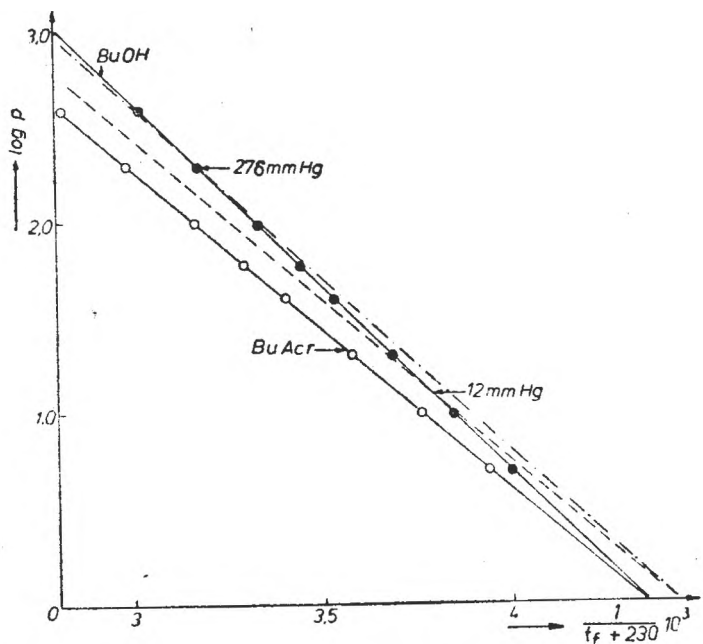


Fig. 2. Diagrama Cox pentru BuOH (●), BuAcr (○) și azeotropul lor.

Partea experimentală. Determinările s-au efectuat în aparatul reprezentat în figura 3. Instalația de măsurare cu gîtul izolat termic prin șnur de azbest are un robinet (1) cu două căi pentru luarea probelor și unul (2) cu trei căi prin care se realizează recircularea distilatului pentru atingerea echilibrului termic fără variație de compoziție. Ea este prevăzută cu un refrigerent (3), un termometru zecimal (4), o capilară (5), baie de glicerină cu termoreglare automată (6) și este conectată prin robinetul 7 la un manostat care permite menținerea constantă a presiunii cu o precizie de aproximativ 0,5 mm Hg. Măsurarea presiunii s-a făcut cu un manometru închis care permitea citiri pînă la 600 mm Hg.

A. *Determinarea temperaturilor de fierbere la diferite presiuni pentru amestecuri BuOH-BuAcr.* Rezultatele obținute în cazul amestecurilor acrilat de butil-alcool butilic în raporturile de volum 1:1 și 3:1 sînt redată în tabelul 2.

Figura 4 prezintă diagrama Cox corespunzătoare.

Se observă că amestecurile cu o compoziție bogată în ester acrilic au temperaturile de fierbere extrem de apropiate de cele ale alcoolului butilic pur. Practic, punctele obținute pentru amestecul cu 50% V se suprapun cu dreapta corespunzătoare alcoolului butilic în domeniul $p < 250$ mm Hg, iar pentru cel cu 75% V BuAcr în domeniul $p < 100$ mm Hg. Această suprapunere poate fi o consecință fie a formării unui azeotrop cu temperatura de fierbere foarte apropiată de a alcoolului butilic, fie a faptului că diagra . de stare t_f - compoziția fazei lichide au porțiuni extinse cu panta foarte mică. Valorile concrete ale temperaturilor de fierbere indică validitatea celei de a doua cauze, cel puțin în domeniul presiunilor nu prea mici. La $p < 40$ mm Hg precizia măsurării temperaturilor de fierbere nu mai este satisfăcătoare. În aceste condiții am ales ca presiuni de lucru valorile 134 și

Tabel 2

Influența presiunii asupra temperaturilor de fierbere ale amestecurilor BuOH—BuAcr 1:1 și 1:3

50 % v BuAcr		75% v BuAcr	
P mm Hg	t_f	P mm Hg	t_f
36	51,5	47,6	56,0
43	55,5	99,0	70,2
66	65,0	135,5	75,8
68	62,0	150,5	78,0
115	71,6	160,0	81,0
166	80,5	176,0	84,0
182	83,0	197,0	85,7
218	86,0	245,5	93,0
243	88,1	362,5	105,0
246	88,5		
251	90,0		
262	91,0		
272	92,0		
277	93,0		
286 5	93,0		
291	93,8		
292	94,0		
364	99,0		
400	102,0		

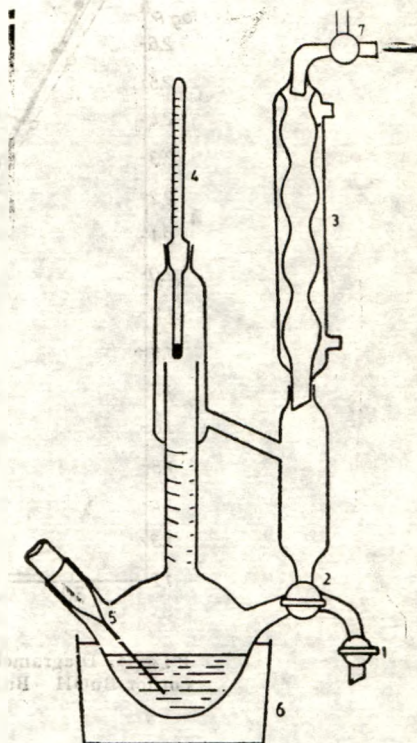


Fig. 3. Schema instalației de măsurare.

380 mm Hg, prima situându-se în domeniul presiunilor unde diferențele dintre temperaturile de fierbere sînt apreciabile, permițînd o separare facilă. Temperaturile ridicate impun însă o atenție specială spre a evita polimerizarea.

B. *Determinarea diagramelor de stare la presiunile de 380 și 134 mm Hg.* S-au preparat zece amestecuri BuOH—BuAcr în diferite proporții folosind biurete termostatate la 20°C. S-a lucrat cu substanțe Merck avînd indici de refracție $n_{\text{BuAcr}}^{20} = 1,4190$, $n_{\text{BuOH}}^{20} = 1,3992$. Indicii de refracție ai amestecurilor s-au măsurat cu un refractometru Abbe termostatat la 20°C cu un ultratermostat. Măsurătorile s-au verificat și pe amestecuri obținute prin cîntărirea componentilor puri. Figura 5 ilustrează variația indicelui de refracție cu compoziția.

Se vede că aditivitatea se respectă la procente de volum, de aceea drept curbă de calibrare pentru determinarea compoziției distilatelor am folosit o diagramă de tip (a).

S-au măsurat apoi pentru toate amestecurile atît la 380 mm Hg cit și la 134 mm Hg ($\pm 0,5$ mm) temperaturile de fierbere și compozițiile distilatului format după stabilirea echilibrului de fază. Pentru atingerea acestei stări s-a menținut închis robinetul 1 și deschis spre instalație robinetul 2 (figura 3), continuînd suficient de îndelungat fierberea cu refluxarea distilatului. S-a citit valoarea maximă, constantă a temperaturii de fierbere. În continuare s-a închis scurt t robinetul 2 spre instalație, s-a deschis robinetul 1 și s-au scos cîteva picături de distilat cărora li s-a determinat indicele de refracție la 20°C.

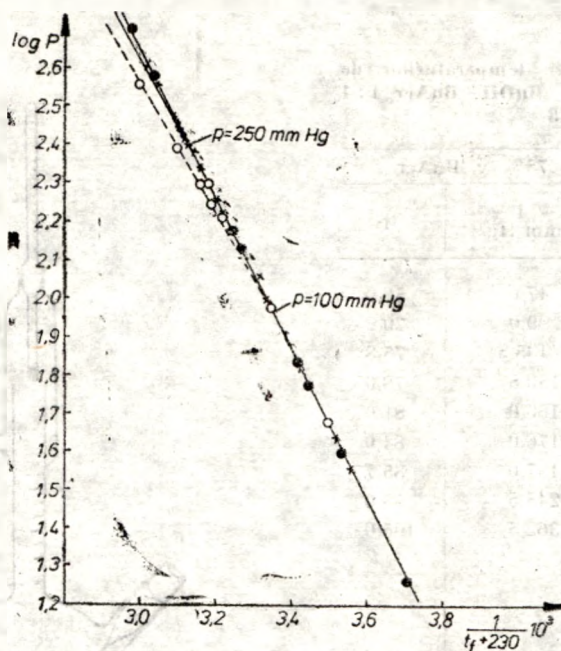


Fig. 4. Diagramele Cox ale BuOH (●) și amestecurilor BuOH—BuAcr în rapoartele de volum 1 : 1 (x) și 1 : 3 (o).

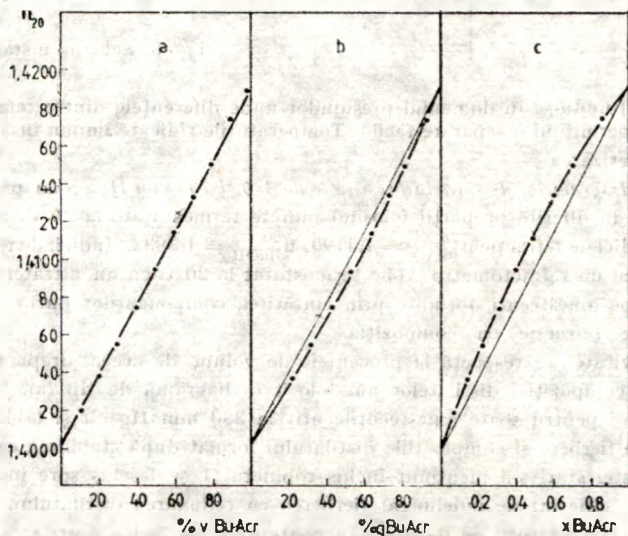


Fig. 5. Variația indicelui de refracție cu compoziția amestecului BuOH—BuAcr exprimată în procente de volum (a), procente de masă (b) și fracții molare (c).

Tabel 3

Influența compoziției amestecului BuOH—BuAer asupra T_f și compoziției fazei de vapori la 380 mm Hg

Nr. crt.	$V_1 : V_2$	L (fază lichidă)			V (fază de vapori)			t_f	$\alpha = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2}$	α_{id}	γ_1	γ_2
		n_{20}	x_1	x_2	n_{20}	y_1	y_2					
0	10 : 0	1,3990	1	0	1,3990	1	0	99,5		2,17	1,000	—
1	9 : 1	1,4020	0,933	0,067	1,4009	0,955	0,045	99,7	1,449	2,17	1,010	1,542
2	8 : 2	1,4038	0,858	0,142	1,4025	0,906	0,094	100,1	1,602	2,18	1,026	1,423
3	7 : 3	1,4055	0,784	0,216	1,4036	0,864	0,1357	100,7	1,7545	2,18	1,054	1,310
4	6 : 4	1,4075	0,689	0,302	1,4048	0,811	0,189	101,2	1,857	2,18	1,102	1,294
5	5 : 5	1,4095	0,604	0,396	1,4061	0,759	0,241	102,0	2,069	2,21	1,145	1,228
6	4 : 6	1,4115	0,507	0,493	1,4063	0,705	0,295	103,0	2,320	2,22	1,251	1,197
7	3 : 7	1,4135	0,398	0,602	1,4092	0,616	0,384	105,2	2,426	2,22	1,276	1,168
8	2 : 8	1,4150	0,278	0,722	1,4112	0,512	0,488	108,4	2,720	2,26	1,334	1,107
9	1 : 9	1,4172	0,148	0,852	1,4140	0,351	0,849	114,2	3,124	2,39	1,348	1,033
10	0 : 10	1,4190	0	1	1,4190	0	1	125,2	3,800		—	1,000

Tabel 4

Influența compoziției amestecului BuOH—BuAer asupra T_f și compoziției fazei de vapori la 134 mm Hg

Nr. crt.	$V_1 - V_2$	L (fază lichidă)			V (fază de vapori)			t_f	$\alpha = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2}$	α_{id}	γ_1	γ_2
		n_{20}	x_1	x_2	n_{20}	y_1	y_2					
0	10 : 0	1,3990	1	0	1,3990	1	0	76,4		1,970	1,000	—
1	9 : 1	1,4020	0,924	0,0760	1,4016	0,9415	0,0585	76,5	1,3237	1,974	1,009	1,505
2	8 : 2	1,4038	0,855	0,1450	1,4030	0,8864	0,1136	76,7	1,3232	1,982	1,018	1,520
3	7 : 3	1,4055	0,7826	0,2174	1,4045	0,8278	0,1722	77,0	1,3554	1,994	1,022	1,526
4	6 : 4	1,4075	0,6982	0,3018	1,4058	0,7736	0,2264	77,4	1,4770	2,010	1,046	1,423
5	5 : 5	1,4095	0,6019	0,3981	1,4068	0,7285	0,2715	78,0	1,7747	2,020	1,120	1,275
6	4 : 6	1,4115	0,4965	0,5035	1,4082	0,6625	0,3375	78,9	1,9906	2,032	1,189	1,214
7	3 : 7	1,4135	0,398	0,6020	1,4097	0,5860	0,4140	80,3	2,1930	2,040	1,203	1,119
8	2 : 8	1,4150	0,2783	0,7217	1,4120	0,4700	0,5300	83,0	2,2997	2,050	1,220	1,093
9	1 : 9	1,4175	0,1463	0,8537	1,4146	0,3130	0,6870	87,0	2,6585	2,060	1,290	1,000
10	0 : 10	1,4190	0	1	1,4150	0	1	100,8			—	1,000

Tabelele 3 și 4 conțin datele obținute pentru cele două presiuni studiate.

Simbolurile folosite au următoarele semnificații: $V_1 : V_2$ raportul de volum alcool butilic-acrilat de butil, x_1 fracția molară a alcoolului butilic în faza lichidă, x_2 fracția molară a acrilatului de butil în faza lichidă, y_1 și y_2 fracția molară a BuOH respectiv a BuAer în faza de vapori, γ_1 și γ_2 coeficienții de activitate ai componentilor în faza lichidă, α coeficientul de separare (volatilitatea rela-

tivă) definit prin relația $\alpha = \frac{y_1 y_2}{x_1 x_2}$, α_{id} coeficientul de separare care ar caracteriza amestecul dacă acesta ar fi un amestec ideal. Relațiile de legătură dintre aceste mărimi au la bază ecuațiile

$$p_1 = \gamma_1 x_1 p_1^0 = y_1 p \quad (1)$$

$$p_2 = \gamma_2 x_2 p_2^0 = y_2 p \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{x_2 y_1}{y_2 x_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \alpha_{id} \quad (3)$$

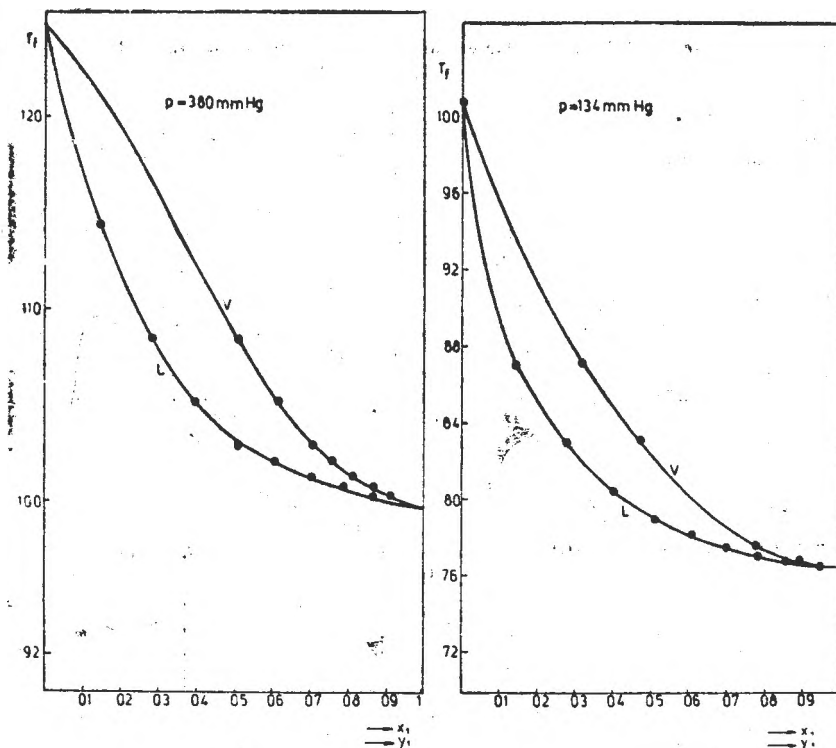


Fig. 6. Reprezentarea $T_f - x_1$ și $T_f - y_1$ pentru BuOH - BuAcr la cele două presiuni studiate.

Cu p_1^0 și p_2^0 s-au notat presiunile de vapori ale componentilor puri. Figura 6 redă diagramele temperaturilor de fierbere în funcție de compoziția fazei lichide (L) și a fazei gazoase (V). Alura curbelor este specifică amestecurilor cu abatere pozitivă de la comportamentul ideal. Se vede că prin îmbogățirea amestecului lichid în acrilat de butil până la un raport volumic de 1:1 ($x_1 = 0,6$) temperatura de fierbere crește doar cu $2,6^\circ\text{C}$ pentru 380 mm Hg și cu $1,6^\circ\text{C}$ la 134 mm Hg. În cealaltă jumătate a domeniului de compoziție creșterea temperaturii de fierbere constituie $23,2$ respectiv $22,8^\circ\text{C}$.

Extinsele porțiuni apropiate de orizontal ale curbelor L explică suprapunerea diagramelor Cox observată în figura 4.

Pentru determinarea numărului de talere sînt mai indicate diagramele de stare ferite de erorile inerente determinărilor de T_f . Asemenea diagrame sînt cele care exprimă dependența compoziției fazei de vapori de cea a fazei lichide. Ele sînt redată în cazul amestecurilor studiate la cele două presiuni în figurile 7 și 8.

Se poate vedea că pentru separarea componentilor în condiții de reflux total la 380 mm Hg este necesară o coloană cu 12–13 talere teoretice, în timp ce la 134 mm Hg numărul talerelor teoretice necesare este 17–18.

Figura 9 redă variația mărimii $\log \gamma_1/\gamma_2$ cu compoziția. Asemenea diagrame servesc la verificarea și chiar corectarea erorilor de determinare a diagramelor de stare după metoda lui Redlich și Kister [6].

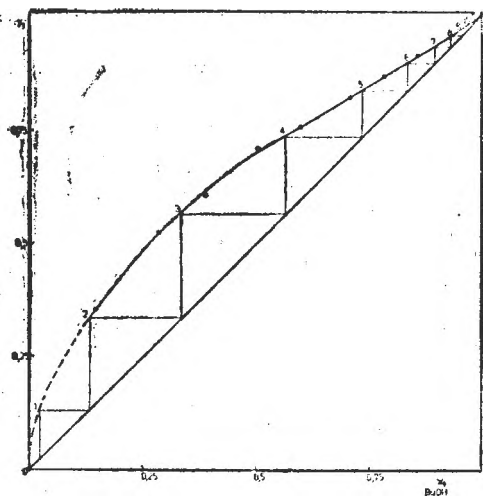


Fig. 7. Diagrama de stare $y_1 - x_1$ a amestecului BuOH-BuAcr la $p = 380$ mm Hg.

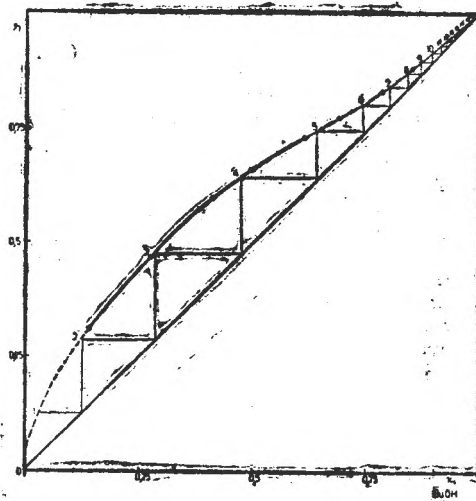


Fig. 8. Diagrama de stare $y_1 - x_1$ a amestecului BuOH-BuAcr la $p = 134$ mm Hg.

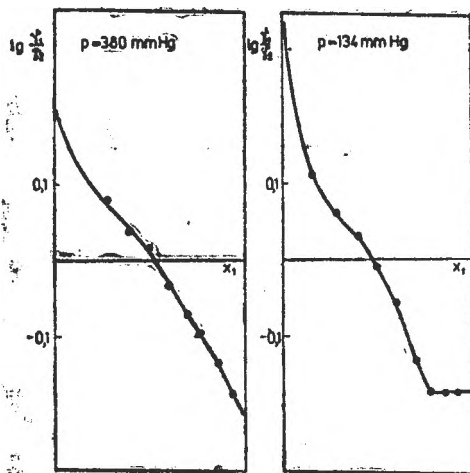


Fig. 9. Curbele $\log \gamma_1/\gamma_2 = f(x_1)$ pentru amestecuri BuOH-BuAcr.

Această metodă se bazează pe ecuația

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = 0 \quad (4)$$

consecință a ecuației Duhem-Margules. Cele două arii închise de curba experimentală și sistemul de coordonate trebuie să fie egale. Valoarea absolută a diferenței dintre suprafețe caracterizează valoarea medie a erorii cu care s-a determinat γ_1/γ_2 , respectiv compozițiile corespunzătoare. În cazul nostru

eroarea medie de determinare a valorilor γ_1/γ_2 este de $\pm 0,00035$ la 380 mm Hg, iar pentru 134 mm Hg de $\pm 0,003$.

Diagramele obținute pe baza datelor corectate pot servi la găsirea condițiilor convenabile de separare prin fracționare.

În acest scop ne-am bazat pe metoda grafică Mc Cabe-Thiele [7], aplicând însă și o corecție referitoare la evaporarea parțială spontană a fluxului de alimentare. Calculele s-au efectuat pentru o coloană cu funcționare adiabatică în regim staționar, alegând drept compoziții de alimentare $x_A = 0,5$ și $x_B = 0,3$ (x_A — fracția molară a alcoolului butilic în fluxul de alimentare). Aceste valori reprezintă limitele între care se situează produsul nostru de sinteză. Acrilatului de butil separat la blază i s-a impus un grad avansat de puritate, $x_B < 0,01$ (x_B fiind fracția molară a alcoolului butilic în fluxul de evacuare din blază). Pentru compoziția fluxului de evacuare la capul coloanei s-au considerat mai multe variante cu $x_D \geq 0,85$ (x_D — fracția molară a BuOH în acest flux). S-au calculat numărul de talere teoretice (NTT) și repartizarea lor pe cele două zone: de epuizare (BA) și de concentrare (AD), pentru cele două presiuni alese, la diferite rații de reflux și compoziții ale fluxurilor de evacuare și alimentare.

S-au notat prin A, B, D, L debitele fluxurilor (A — de alimentare, B — de evacuare la blază, D — de evacuare la capul coloanei, L — returnat la cap sub formă lichidă), toate exprimate în moli pe unitate de timp pentru regim staționar. Rația de reflux este $R = L/D$, iar rația de alimentare $F = A/D$.

Rațiile de reflux alese pentru calcul se situează între valorile limită $R = \infty$ și R_{\min} , pentru care numărul talerelor teoretice este minim (reflux total) respectiv infinit (pentru R_{\min}) deci nu pot caracteriza o coloană de fracționare reală.

Prin q s-a notat fracțiunea din fluxul de alimentare care rămâne în stare lichidă (restul se evaporă spontan). Ea s-a calculat din căldurile de vaporizare ale componentilor și compoziția fluxului de alimentare.

Figura 10 ilustrează tehnica de lucru folosită pentru $p = 380$ mm Hg.

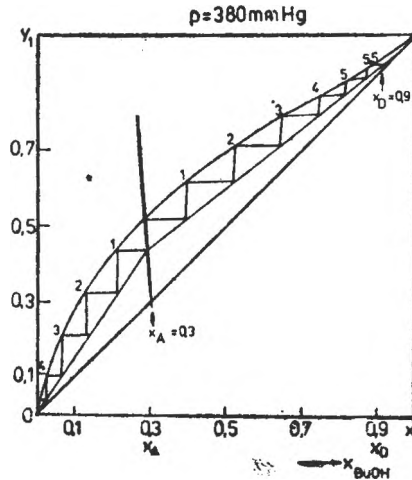


Fig. 10. Diagramă pentru calculul NTT la $p = 380$ mm Hg ($R = 3$, $x_A = 0,3$, $x_D = 0,9$ și $q = 0,912$).

S-au construit asemenea variante pentru numeroase condiții de R , x_A și x_D . Rezultatele obținute în cazul variantelor celor mai avantajoase din punct de vedere practic (excluzând cele cu R sau NTT foarte mare) sînt redată în tabelele 5 și 6.

Tabel 5

Numărul teoretic de talere necesar separării BuAcr de BuOH la $p = 320$ mm Hg

Nr. crt.	x_D	NTT $R = \infty$	R min	1/F	R	NTT B-A	NTT A-D	NTT B-D
$x_A = 0,5$ $x_B = 0,01$ $q = 0,937$								
1	0,85	5	0,71	0,593	1,5	5,5	3,0	8,5
2	"	"	"	"	2,0	5,0	2,5	7,5
3	"	"	"	"	3,0	4,2	2,3	6,5
4	"	"	"	"	4,0	4,0	2,2	6,2
5	0,90	6	0,95	0,562	1,5	5,5	6,2	11,7
6	"	"	"	"	2,0	5,0	4,5	9,5
7	"	"	"	"	3,0	4,5	3,7	8,2
8	"	"	"	"	5,0	4,0	3,0	7,0
9	0,95	"	1,20	0,527	2,0	6,0	12,0	18,0
10	"	"	"	"	3,0	5,0	6,0	11,0
11	"	"	"	"	5,0	4,0	5,0	9,0
$x_A = 0,3$ $x_B = 0,01$ $q = 0,912$								
12	0,85	5	1,32	0,355	2,0	5,0	4,6	9,6
13	"	"	"	"	3,0	4,0	4,0	8,0
14	0,90	6	1,56	0,336	3,0	4,5	5,5	10,0

Tabel 6

Numărul teoretic de talere necesar separării BuAcr de BuOH la $p = 134$ mm Hg

Nr. crt.	x_D	NTT $R = \infty$	R min	1/F	R	NTT B-A	NTT A-D	NTT B-D
$x_A = 0,5$ $x_B = 0,01$ $q = 0,937$								
1	0,85	7	1,11	0,593	2	5,5	6,0	11,5
2	"	"	"	"	3	5,0	5,0	10,0
3	"	"	"	"	5	4,0	3,5	7,5
4	0,90	9	1,41	0,562	3	6,0	9,0	15,0
5	"	"	"	"	5	5,0	8,0	13,0
6	0,95	12,5	1,71	0,527	5	4,0	13,0	17,0
$x_A = 0,3$ $x_B = 0,01$ $q = 0,912$								
7	0,85	7	1,86	0,355	2	8,0	10,0	18,0
8	"	"	"	"	3	5,5	7,0	12,5
9	"	"	"	"	5	4,0	5,5	9,5
10	0,90	9	2,12	0,336	5	4,0	9,0	13,0

Din acestea rezultă că separarea acrilatului de butil de alcool butilic din produsul de sinteză Reppe poate fi realizată în condiții bune prin rectificare, cele mai convenabile condiții de lucru fiind cele la $p \approx 380$ mm Hg.

(Intrat în redacție la 22 martie 1983)

BIBLIOGRAFIE

1. O. Marek, M. Tomka, *Akrilovše polimeri*, Izdatelstvo „Himia”, Moskva, 1966, p. 34, 44.
2. L. Horsley, *Tablitsi azeotropnih smesei*, Izdatelstvo Inostrannoi Literaturi, Moskva, 1951, p. 22.
3. D. R. Stull, *Tablitsi davlenia parov individualnih veshchestv*, Izdatelstvo Inostrannoi Literaturi, Moskva, 1949, p. 15, p. 21.
4. H. S. Nuttling, H. L. Horsley, *Anal. Chem.*, **19**, 602 (1947).
5. I. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 15 (1923).
6. O. Reddlich, A. K. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
7. Mc. Cabe-Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 605 (1925).

THE PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE SEPARATION BY RECTIFICATION OF ACRYLIC ESTERS FROM THE CORRESPONDING ALCOHOLS (I)

Butyl acrylate—butyl alcohol

(Summary)

The possibility of separating butylacrylate obtained by Reppe synthesis from butyl alcohol, using fractionary distillation was investigated. The pressure range lacking azeotropy, usable in this purpose was determined. The equilibrium diagrams for 134 and 380 mm Hg were settled and the theoretical number of plates in different work conditions for both parts of an adiabatic column in stationary state were calculated. The results put in evidence that direct separation by distillation is possible, the most convenient work conditions being these corresponding to 380 mm Hg.

NEUE GEMISCHTE KOMPLEXSÄUREN UND-BASEN DES KOBALTS(III) MIT PROPOXIM

GHEORGHE MARCU, MÁGDA SOMAY, CSABA VÁRHELYI und BOBBÁIA SZALMA

Die isomeren vicinalen Hexandiondioxime verhalten sich gegen die Übergangsmetallionen, wie die anderen aliphatischen und alicyclischen α -Dioxime: so geben sie z.B. Fällungsreaktionen mit Ni(II), Pd(II) und Pt(II), empfindliche Farbreaktionen mit Kupfer(II), bzw. mit Rheniumsalsen in Anwesenheit von Reduktionsmitteln, und bilden eine Reihe von gemischten Chelaten mit Co(III), Rh(III) und Ir(III) der Zusammensetzung: $[M(\text{diox.H})_2\text{XY}]^-$, $[M(\text{diox.H})_2\text{X}(\text{Am})]^\circ$ und $[M(\text{diox.H})_2(\text{Am})_2]^+$ (X, Y = Halogene oder Pseudohalogene, Am = H_2O , NH_3 , Amine, Phosphine, usw).

Von den sechs isomeren vicinalen Hexandiondioximen wurde das 3, 4-Hexandiondioxim mit symmetrischer Struktur auch aus koordinationschemischem Standpunkt von Ablov und Mitarbeiter [1], bzw. von Plechanov und Mitarbeiter [2] untersucht. Die anderen fünf unsymmetrischen Isomeren wurden auch erhalten und durch UV-Spektren charakterisiert [3]. Das 2, 3-Hexandiondioxim (Methyl-isopropylglyoxim, „Propoxim“) wurde von uns durch Isonitrosierung und nachfolgender Oximierung des Methyl-isobuthylketons erhalten.

In unseren vorhergehenden Arbeiten [4–9] haben wir eine Reihe von Komplexsäuren des Kobalts(III): $\text{H}_n[\text{Co}(\text{Propox.H})_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br, I, NO_2 , SO_3 , S_2O_3) und binäre Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ beschrieben.

Ergebnisse und Discussion. In Fortsetzung dieser Arbeiten mit präparativen Charakter, wurde die Oxydation der Kobalt(II)-salzlösungen mit Luftsauerstoff in Anwesenheit von Pseudohalogenen, wie CN^- , NCS^- , bzw. von einigen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen, wie Thioharnstoff, m-Xylidin, Halogen-Aniline und 2-Amino-Thiazol, untersucht. Diese klassische Oxydationsreaktion in verdünnter alkoholischer Lösung führte zur Bildung von sechs neuen gemischten Chelaten vom Typ der binären Elektrolyte:

$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Br-Anilin})_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Xylidin})_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(2\text{-Amino-Thiazol})_2]\text{X}$ und Kation. $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]$, bzw. Kation. $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$ als auch zur Isolierung von einigen Nichtelektrolyten: $[\text{Co}(\text{Propox.H})\text{X}(\text{Amin})]^\circ$.

Die Zusammensetzung der Chelatkationen — und — anionen wurde durch doppelte Umsetzungsreaktionen bestätigt. Zu diesem Zweck verwendeten wir Alkalisalze, bzw. Komplexsäuren — und — basen, in verdünnter alkoholischer Lösung. Die erhaltenen neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1–3 charakterisiert.

Die erhaltenen Substanzen sind, im allgemeinen, in Wasser schwer löslich. Wir konnten aber, in einigen Fällen, den binären Elektrolytcharakter der $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ und Kation $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2\text{X}_2]$ — Salze durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen bestätigen. Die molare elektrische Leitfähigkeit beträgt: 90–120 $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$.

Neue Komplexsalze von Typ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Am})_2]\text{X}$

No	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse		
				Ber.	Gef.	
1	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Dimethoxyanilin})_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$	928,7	Agregate aus kleinen rotbraunen Plättchen	Co	12,69	12,30
				H	5,42	5,47
2	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Dimethoxyanilin})_2]\text{Br}$	731,5	Braune rhomb. Prismen	Co	8,05	8,15
				H	6,05	6,13
3	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Dimethoxyanilin})_2]\text{I}$	778,5	Rotbraune Prismen	Co	7,57	7,68
				C	43,20	43,88
				H	5,69	5,80
4	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Dimethoxyanilin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_3)_2]$	1032,8	Dunkelbraune Rosetten	Co	11,41	11,53
				C	41,86	41,50
				H	5,66	5,80
5	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Dimethoxyanilin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	992,8	Rotbraune Dendrite	Co	11,87	11,64
				C	45,97	46,30
				H	5,88	6,10
6	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio.})_2]\text{I}$	624,4	Rotbraune unregelmäss. Krist	Co	9,44	9,34
				S	10,27	10,56
7	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio.})_2] - [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	874,7	Braune rhomb. Prisma	Co	13,47	13,35
				S	7,65	7,47
				H ₂ O	4,12	4,06
8	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio.})_2] - [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	888,7	Braune hexagon. Platten	Co	13,26	13,13
				H ₂ O	2,03	2,15
9	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio.})_2] - [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$	896,7	Braune unregelmäss. Krist.	Co	13,72	13,72
				H ₂ O	2,00	2,20
10	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Anisidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]\text{H}_2\text{O}$	1108,7	Braune rhomb. Prismen	Co	10,67	10,68
				H ₂ O	1,62	1,88
				C	39,00	39,40
				H	6,73	6,23
11	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Br-Anilin})_2]\text{I} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	870	Gelb. hexagon. Platten	Co	6,77	6,90
				H ₂ O	6,21	6,16
				H	4,63	4,90
12	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Anisidin})_2](\text{NCS})$	649,7	Grünelbe Rosetten	Co	9,07	9,13
				S	4,94	4,69
13	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Br-Anilin})_2](\text{NCS})$	747,4	Braune unregelmäss. Krist.	Co	7,88	8,10
				S	4,29	4,68
14	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thiaz.})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]\text{H}_2\text{O}$	904,7	Braune Prismen	Co	13,03	13,27
				H ₂ O	1,99	2,10
15	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thiaz.})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$	1044,6	Braune unregelmäss. Krist.	Co	11,30	11,58
16	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Xylidin})_2]\text{I}$	714,5	Rotbraune Prismen	Co	8,25	8,31
				C	47,07	48,00
				H	6,20	6,35
17	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Xylidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$	992,9	Rhomb. Platten	Co	11,87	11,50
18	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Xylidin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	928,8	Gelb microkrist.	Co	12,69	12,31
				C	49,14	49,85

Thio ... Thioharnstoff
Thiaz ... 2-Amino-Thiazol

Table 2

Neue Komplexsalze von Typ: Kation $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]$ und Kation $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$

No	Formel	Mol. Gew. ber.	Characteristic	Analyse		
				Ber.	Gef.	
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$	908,8	Gelbbraun micro-crist. Masse	Co	12,97	12,80
				S	7,05	7,15
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$	963,6	Gelbbraune unregelmäss. Krist.	Co	12,58	12,65
				S	6,84	6,82
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Napht.})_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$	1036,9	Rotbraune, grosse Prismen	Co	11,37	11,21
				Co	16,57	16,88
4	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{NCS})_2]$	711,5	Dendryte	S	9,01	9,21
				Co	13,50	13,82
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]$	872,7	Braune Dendryte	C	46,83	47,30
				H	5,77	6,00
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Py}_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]$	844,6	Gelbbraune lange Prismen	Co	13,95	13,66
				C	45,51	46,30
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Napht.})_2]$ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]$	972,8	Rotbraune unregelmäss. Krist.	Co	12,12	12,07

DH = $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$

Tabelle 3

Neue Nichtelektrolite von Typ: $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Am})\text{X}]$

No	Formel	Mol. Gew. ber.	Characteristic	Analyse		
				Ber.	Gef.	
1	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	398,7	Gelbbraune rhomb. Prismen	Co	14,78	14,36
				C	36,15	36,30
				H	6,04	6,28
2	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})]$	421,4	Braune unregelmäss. Krist.	Co	13,98	13,70
				H ₂ O	4,27	4,50
				S	7,61	7,80
3	$[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{m-Xylidin})-(\text{NCS})]$	524,5	Grüne unregelmäss. Krist.	Co	11,24	11,38

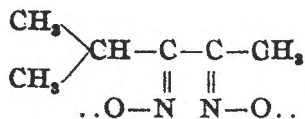
Propox.H = $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$

Co komplexometrisch

S als BaSO₄

C, H, auf mikroanalytischem Wege

Die freien Basen: $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]\text{OH}$ könnten wir wegen einer Deprotonierungsreaktion:



aus der wässrigen - alkoholischen Lösung nicht isoliert.

Durch N:OH Zusatz wird die gelbbraune Farbe der $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ — Lösung vertieft. Durch Ansäuern entsteht von neuem die Originalfarbe. Nach Birk und Mitarbeiter [10] ist diese Erscheinung durch eine reversible Protonabscheidung von den $\text{O—H} \cdots \text{O}$ — Wasserstoffbrückenbindungen der $[\text{Co}(\text{diox.H})_2\text{XY}]$ — Komplexen erklärbar.

Die Elektronenspektren von einigen Komplexen mit Propoxim wurden in Methanol in einem Konzentrationsbereiche: $1,5\text{--}2 \cdot 10^{-3}$ M im sichtbaren Bereiche, bzw. $1,5\text{--}2 \cdot 10^{-5}$ M im UV — Bereiche aufgenommen. Das Band zwischen 20 und 30 kK einem Ladungsübergang: $\text{Amin} \rightarrow \text{Co}$ zugeschrieben wird. Die anderen Banden haben wahrscheinlich einen komplexen Charakter; die Überlagerung von reinen Ligand (Amin und Propoxim) Übergänge und von $\text{Co} \rightarrow \text{Ligand}$ Ladungsübergänge macht die Deutung der Spektren sehr schwierig. Der Inflexionspunkt, bzw. das breite Band bei 38–41 kK könnte dem $\text{Co}(\text{Propox.H})_2$ Skelett zugeschrieben werden.

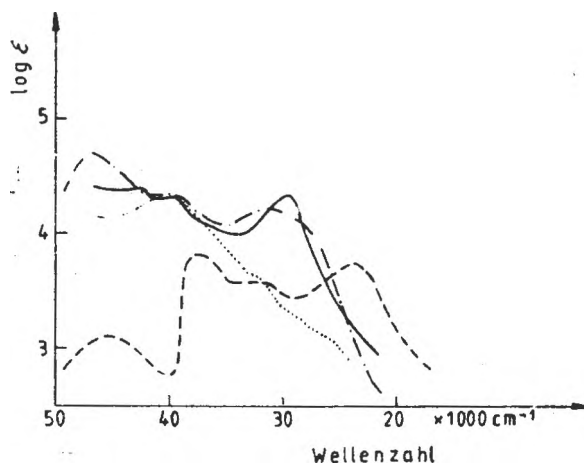


Abb. 1. Lichtabsorption von
 ————— $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{I}$
 - - - - - $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(2,4\text{-Dimethoxy-anilin})_2]\text{I}$
 $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$
 - . - . - $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{p-Br-anilin})_2]\text{I}$

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, bilden die $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{NCS})_2]^-$ und $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{CN})_2]^-$ Chelatanionen schwerlösliche, charakteristische Komplexsalze.

In den UR-Spektren einiger Dicyano-, und Dithiocyanato-Derivaten erscheinen die $\nu_{\text{C=N}}$ — Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten Cyano-gruppe bei $2120\text{--}2130 \text{ cm}^{-1}$ und diejenige der NCS^- gruppe bei $2060\text{--}2080 \text{ cm}^{-1}$. Diese Erscheinung bestätigt, dass in den obenerwähnten Komplexen Co—C (Co—C=N), bzw. Co—N (Co—NCS) Bindungen vorhanden sein müssen [11].

Für das koordinierte Propoxim charakteristische $\nu_{C=N}$, ν_{N-O} , ν_{N-OH} Bande liegen bei $1560-1580\text{ cm}^{-1}$ (m), 1230 cm^{-1} (ss), und $1100-1130\text{ cm}^{-1}$ (s). Bei den analogen Dimethylglyoximderivaten erscheinen diese Banden bei 1580 cm^{-1} (s), 1240 cm^{-1} (ss) und 1090 cm^{-1} (ss).

Die ν_{C-H} , δ_{CH_2} und δ_{CH} , — Frequenzen treten bei 2980 cm^{-1} (m), 1470 cm^{-1} (m) und $1370-1380\text{ cm}^{-1}$ (s) auf und sind durch den Koordinationseffekt nicht beeinflusst.

Experimenteller Teil. $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ und Kation $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2\text{Y}_2]$ ($\text{Y} = \text{CN}, \text{NCS}$)

Die Substanzen wurden nach der vorher beschriebenen klassischen Luftoxydationsmethode [5-8] (0,1 Mol $\text{Co}(\text{acetat})_2$, 0,2 Mol Propoxim, 0,3 Mol Amin (bzw. KCN, KCNS) in 2 Lit. verdünntem Methanol (1:1), bzw. durch doppelte Umsetzungsreaktionen aus den oxydierten und filtrierten Lösungen erhalten.

Die Nichtelektrolyte vom Typ $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Amin})\text{X}]$ entstehen als Nebenprodukte bei der obigen Luftoxydationsreaktion in An- oder Abwesenheit von Ammoniumacetat.

(Eingegangen am 12 April 1983)

L I T E R A T U R

1. A. V. Ablov, G. P. Syrzova, Zhur. neorg. Khim., 5, 1221 (1960).
2. N. A. Plechanov, V. M. Peshkova, Vestnik Moskov. Gos. Univ. Khim., 1974, 492.
3. E. Borello, M. Colombo, Gazz. chim. Ital., 87, 615 (1957).
4. Cs. Várhelyi, M. Somay, Gy. Gergely, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 19, (1), 75 (1974).
5. Cs. Várhelyi, Z. Finta, A. Benkő, A. Binder, Monatsh., 105, 490 (1974).
6. Cs. Várhelyi, Z. Finta, A. Benkő, Sz. Mihálycsa, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 89, 45 (1976).
7. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, A. Koch, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 23, (1), 23 (1978).
8. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, É. Péter, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 25, (2), 17 (1980).
9. Ch. Marcu, Cs. Várhelyi, M. Somay, D. Avramescu, Rev. Roumaine Chim., 26, 575 (1981).
10. J. P. Birk, P. Boo Chock, J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6959 (1968).
11. M. Chamberlain, J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc., 81, 6412 (1959).

NOI ACIZI ŞI BAZE COMPLEXE MIXTE DE COBALT(III) CU PROPOXIMA

(Rezumat)

S-au obţinut o serie de acizi şi baze complexe mixte de cobalt(III) de tipul $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{Y})_2]^+$ şi $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{amină})_2]^+$, unde $\text{Y} = \text{CN}^-, \text{NCS}^-$, iar „amină” = tiouree, p-Brom-anilină, m-xilidină, 2,4-dimetoxi-anilină, prin metoda clasică de oxidare a sărurilor de cobalt(II) în prezenţa liganzilor respectivi. Chelaţii anionici şi cationici noi au fost caracterizaţi printr-o serie de reacţii de dublu schimb, precum şi prin spectre UV şi IR.

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice internaționale

● Prof. dr. Ionel Haiduc a participat la Consfătuirea „Aspecte chimice ale metodelor nucleare de analiză”, organizată între 16–20 mai 1983 la Budapesta (R.P.U.) și a prezentat lucrarea *Extracția uraniului cu acizi dialechiditiofosforici* (coautor M. Curtui).

● Intre 17–24 mai 1983, prof. dr. Em Chifu a participat la Consfătuirea internațională a țărilor socialiste privind elaborarea materialelor spațiale, organizată la Riga (U.R.S.S.). A prezentat lucrarea *Efectele gradientilor de tensiune superficială asupra picăturilor lichide (sau bulelor de gaz) la gravitația zero*.

● Prof. dr. Gheorghe Marcu a participat între 31 mai–3 iunie 1983 la lucrările Comisiei de cooperare științifică și tehnologică de chimia compușilor coordinativi, în cadrul programelor de cooperare dintre Academia R.S.R. și academiile de științe din țările socialiste, la Smolenițe, Bratislava, iar între 20–25 noiembrie 1983, ca membru al delegației ICECHIM, a luat parte la Moscova la acțiuni în cadrul colaborării tehnico științifice româno-sovietice.

Publicări de cărți și cursuri

● L. Kékedy, *Gázszenzorok (Senzori pentru gaze)* Akadémiai Kiado, Budapest, 1983.

● S. Mager, M. Horn, *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983.

● A. Donea, *Chimie pentru studenți străini*, vol. II, Ed. did. și ped., 1983.

● I. Bâldea, *Chimie fizică — Cinetica chimică*, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, 1983.

● V. Fărcășan, A. Benkő, C. Anghel, *Chimie organică*, vol. I, p. a II-a, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● S. Mager, *Chimie organică*, vol. II, p. I, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● M. Fodorean, N. Dulămiță, *Lucrări practice la bazele tehnologiei chimice*, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● R. Micu-Semeniuc, V. Liteanu, Iovanca Haiduc, *Caiet de lucrări practice de chimie*, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● M. Văgăonescu, *Lucrări practice de*

chimie organică, fasc. IV., Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● I. Lazăr, C. Anghel, *Recipiente sub presiune, Îndrumător de proiectare*, Litogr. Univ. „Babeș-Bolyai”, 1983.

● *Chimie anorganică pentru perfecționarea profesorilor*, Coordonator prof. dr. Ionel Haiduc, Ed. Didactică și Pedagogică, 1983.

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

E. Chifu, J. Zsákó, M. Tomoaia-Cotișel, Xantophyll Films. I. Single component monolayers at the air/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 346 (1983).

E. Chifu, I. Stan, Z. Finta, E. Gavrilă, Marangoni type surface flow on an underformable free drop, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 140 (1983).

S. Gocan, V. Liteanu, Optimizarea unor sisteme de elemente echivalente pentru separarea aflotoxinelor, *Rev. Chimie (București)*, **34**, 913 (1983).

M. Diudea, V. Fărcășan, Compuși de cuplare C=N în clasa fenotiazinei, *Contribuții științifice în chimie Cluj-Napoca*, 1983, p. 79.

M. Ionescu, V. Fărcășan, Contribuții ale cercetărilor din Cluj-Napoca la prepararea acricinelor, *Mem. Secț. Ști. Acad. R.S.R.*, ser. IV, **4** (1), 175 (1981).

I. Haiduc, C. Silvestru, M. Gielen, Organotin compounds; new organometallic derivatives exhibiting anti-tumour activity, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92**, 187 (1983).

I. Haiduc, The coverage of inorganic heterocycles in Chemical Abstracts, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **23**, 74 (1983).

D. B. Sewerby, I. Haiduc, A. Barbu-Rusu, M. Sălăjan, An imonyl(III) diorganophosphoro and diorganophosphino dithioates: Crystal structure, *Inorg. nucl. Chem. Acta*, **63**, 87 (1983).

L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Convenient preparation of phenylarsenic(III) chlorides from arsenic(III) chloride, *Syn. React. Inorg. Metallorg. Chem.*, **13**, 475 (1983).

L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, A sulfotropic molecular rearrangement of diphenylphosphinyl diorganothioarsinates. Formation of diorganoarsenic(III) diphenyldithiophosphinates, *J. Organometal Chem.*, **252**, 295 (1983).

R. Micu-Semeniuc, S. Popșc, I. Haiduc, Some novel salts and ligand properties of the cyclic $P_3S_3^{2-}$ anion, *Rev. Roumanie de Chimie*, **28**, 605 (1983).

I. Haiduc, Akademik A. N. Nesmeyanov, *Philatelia Chimica*, **5**, 60 (1983).

Luminița Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Organosilicon, -germanium and -lead derivatives of dimethyl- and diphenyldithioarsinic acids, *J. Organomet. Chem.*, **259**, 65 (1983).

Gh. Marcu, V. Andreica, A. Tîbad, M. Trif, Sticle de ambalaj cu înaltă rezistență la acizi, *Industria ușoară* (București), **30**, 165 (1983).

Gh. Marcu, Implicații practice ale compușilor coordinați, *Contribuții științifice în chimie*, Cluj-Napoca, 1983, p. 5.

Gh. Marcu, I. Pop, Reacții redox la formarea filmelor metalice, *Ibid.*, p. 21.

F. Mánok, Cs. Várhelyi, A. Benkő, I. Horak, On the dioxime complexes. LXII. Determination of nickel with 1, 2, 3-cyclohexantrion trioxime, *Mikrochim. Acta*, **1983**, 230.

M. Micu-Semeniuc, S. Barbu, M. S. Mihaiu, Coordination compounds of thiocarbohidrazone 2-aminobenzaldehide with Cd(II) and Ni(II) salts, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 347 (1983).

R. Micu-Semeniuc, E. Hilla, G. Dobos-Roman, L. Ghergari, Investigation of some complex metal thioyanates with chelation properties, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 453 (1983).

I. Mitrache, Forma locală a legii conductivității electrice pentru conductoare izotope și neomogene, în regim electrocinetic staționar care includ surse electrochimice de energie, *Electrotehnică, electronică, automată*, **31**, 63 (1983).

L. Oniciu, L. Mureșan, Polarografia neconvențională (II), *Rev. Chim.* (București), **34**, 170 (1983).

L. Oniciu, I. Marian, Conversia fotoelectrochimică, *Mem. Secț. Ști. Acad. R.S.R.*, Ser. IV, **4** (1), 175 (1981).

L. Oniciu, I. Băldea, V. A. Topan, L. Mureșan, D. Gherțoiu, Electroreducerea apei oxigenate, *Contribuții științifice în chimie*, Cluj-Napoca, 1983, p. 58.

L. Oniciu, Electrocataliza și știința materialelor, *Ibid.*, p. 7.

I. Siminiceanu, Al. Pop, Hidrodinamica reactorului de conversie a metanolului cu vapori de apă, *Bul. Inst. Politeh. Iași*, **1983**, 54.

M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, Xantophyll Films. II. Two component monolayers of some xantophylls and egg lecithin at the air/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 355 (1983).

M. Tomoaia-Cotișel, J. Zsako, E. Chifu, P. L. Quinn, Influence of electrolytes on the monolayer properties of saturated galactolipids

at the air-water interface, *Chem. Phys. Lipids*, **34**, 55 (1983).

M. Tomoaia-Cotișel, A. Sen, P. J. Quinn, Surface-active properties of 1,2-disteroyl galactosylglycerols, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 390 (1983).

J. Zsako, M. Várhelyi, Gh. Marcu, Electronic spectra of some cis-Co(en) Ax^{2+} type complexes, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 107 (1983).

Brevete

Gh. Marcu, Gh. Pop, I. Pop, C. Nașcu, Procedee de stabilizare a soluțiilor de metalizare, *Brevet R.S.R.*, nr. 82351 din 30. 05. 1983.

Gh. Marcu, Gr. Sigartău, Gh. Morar, E. Surducă, V. Fărcaș, Procedeu de obținere a pulberii de argint, *Brevet R.S.R.*, nr. 83783 din 16.11.1983.

Premii

● Pentru ciclul de lucrări apărute în 1981 în domeniul: *Chimia fizică a filmelor interfaciale* s-a acordat premiul GHEORGHE SPACU al Academiei R.S.R. colectivului E. Chifu, I. Stan, Z. Finta, E. Gaurilă, J. Zsako, M. Tomoaia-Cotișel, M. Sălăjan.

● Premiul GHEORGHE SPACU al Academiei R.S.R. pentru lucrarea *Filme metalice și semiconductoare pe dielectrice* din 1982, s-a acordat unui colectiv de cercetare condus de prof. Gh. Marcu.

● Premiul I și titlul de laureat în etapa republicană din cadrul Festivalului Național „Cintarea României” ediția a IV-a pentru lucrarea *Tehnologii de metalizare a suporturilor dielectrice*, autori Gh. Marcu, Gh. Pop, I. Pop, C. Nașcu.

Susțineri de teze de doctorat

Glodeanu Elena Obținerea și studiul unor coloranți din seria fenotiazinei și fenotiazinei-3, conducător științific prof. dr. doc. Maria Ionescu (11 martie 1983).

Cormoș Liviu, Catalizatori solizi pentru descompunerea hidroperoxidului de cumen, conducător științific prof. dr. doc. Augustin Pop (2 martie 1983).

Silaghi-Dumitrescu Luminița, Derivați metalici și organometalici ai acizilor diorganoditioarsinici, conducător științific prof. dr. Ionel Haiduc (20 iunie 1983).

Morar Elena, Caracterizarea unor faze staționare indigene și utilizarea lor în separări prin cromatografie pe strat subțire, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (6 iulie 1983).

Paniti Maria, *Obținerea și studierea unor mase ceramice fosfatice din sistemul Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - P_2O_5* , conducător științific prof. dr. Gheorghe Marcu (29 iulie 1983).

Olteanu Ileana, *Studiul reacției Jacobson și valorificarea unor intermediari*, conducător științific prof. dr. Valer Părcășan (23 septembrie 1983).

Stanca Maria, *Studiul chemosorbției prin tehnica cromatografiei gaz-solid*, conducător științific prof. dr. doc. Liviu Oniciu (9 decembrie 1983).

Kormos Anamaria-Elisabeta-Fiameta, *Studiul electrozului de sticlă conductibilă în vederea eliminării metalelor mobile în construcția de senzori electrochimici*, conducător științific, prof. dr. Kékedy Lădislau (17 noiembrie 1983).

Costea-Ciupală Cecilia, *Cromatografia cu schimb ionic cu gradient de temperatură pe coloană deschisă a unor amestecuri de ioni anorganici*, conducător științific, prof. dr. doc. Candin Liteanu (17 decembrie 1983).



În cel de al XXIX-lea an (1984) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în specialităţi
matematică
fizică
chimie
geologie-geografie
biologie
filozofie
ştiinţe economice
ştiinţe juridice
istorie
filologie

На XXIX году издания (1984) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит по следующим специальностям:

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

Dans sa XXIX-e année (1984) *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