

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1985

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR-ŞEF: Prof. A. NEGUCIOIU

REDACTORI-ŞEFI ADJUNCTI: Prof. A. PÁL, conf. N. EDROIU, conf. L. GHERGARI

**COMITETUL DE REDACŢIE CHIMIE: Prof. E. CHIFU, prof. I. HAIUC, prof. L. KÉKEDY,
prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU (redactor responsabil), conf. S. MAGER, conf. E. VARGHA
(secretar de redacţie)**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

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

SUMAR - CONTENTS - INHALT

| | |
|--|----|
| Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român, eveniment hotărâtor în viața partidului și a națiunii noastre socialiste ● The XIII-th Congress of the Romanian Communist Party, a Decisive Event in the Life of the Party and of our Socialist Nation (GH. MARCU) | 3 |
| V. FĂRCĂȘAN, F. PAIU, I. OLTEANU, H. DEMIAN, Indeno-benzothiazoles (I). 2-Substituted indeno-benzothiazoles ● Indeno-benzthiazoli (I). Indeno-benzthiazoli substituiți în poziția 2 | 5 |
| AL. POP, I. SIMINICEANU, M. STANCA, L. CORMOȘ, Studium des Fällvorgangs von Magnesiumhydroxyd mit Dolomitischem, Hydratisierten Kalk aus Magnesiumchlorid Lösungen (II). Mathematische Modellierung des Prozesses ● Studiul precipitării hidroxidului de magneziu cu var dolomitic din soluții ce conțin clorură de magneziu (II). Modelarea matematică a procesului | 11 |
| E. CORDOȘ, I. MILEA, L. SAVICI, I. CĂTINEANU, D. POP, Un spectrofotometru în domeniul vizibil de construcție românească ● A Romanian built visible spectrophotometer | 24 |
| I. MUREȘAN, FR. KACSÓ, L. ZADOR, Studiul fizico-chimic al separării prin rectificare a esterilor acrilici de alcoolii corespunzători (II). Acrilat de 2-etilhexil—alcool 2-etilhexilic ● The physico-chemical study of the separation by rectification of acrylic esters from the corresponding alcohols (II). 2-Ethylhexyl acrylate—2-ethylhexyl alcohol | 33 |
| D. GHOSH, B. B. PRASAD, Platinum-graphite biamperometric indication in non-aqueous media: determination of mercaptans utilising Cu(II)—Cu(I) redox couple ● Indicare biamperometrică cu platină-grafit în mediu neapos. Determinarea mercaptanilor folosind cuplul redox Cu(II)—Cu(I) | 38 |
| V. FĂRCĂȘAN, I. OLTEANU, I. MESTER, V. CHIOREAN, Some new amides and sulfonamides and their biological activity ● Unele amide și sulfonamide noi și activitatea lor biologică | 41 |
| V. FĂRCĂȘAN, [BYAMBAA TSEREJAMTSIIN], Benzofuroacridines (I), Compounds with benzofuro [3,2-b] acridinic and benzofuro [2,3-a] acridinic skeleton ● Benzofuroacridine (I). Compuși cu schelet benzofuro [3,2-b] — acridinic și benzofuro [2,3-a] acridinic | 47 |
| M. GIURGIU, [I. MÁTHÉ], The kinetics and mechanism of the manganic tartrate reduction in acid solution ● Cinetica și mecanismul reducerii tartratului manganic în soluție acidă | 52 |

| | |
|--|----|
| J. VODNÁR, The absorption of sulfur dioxide in an ascending turbulent liquid film (II). The use of N-methyl-pyrrolidone as absorbent ● Absorbția dioxidului de sulf în pelicula turbulentă-ascendentă de lichid (II). Utilizarea ca absorbant a N-metil-pirolidonei . | 59 |
| <u>A. POP</u> , L. CORMOȘ, Contribuții la studiul activității catalitice a unor sisteme $n\text{SiO}_2 \cdot$ $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ în reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen (VII). Des- compunerea HPC în sistem continuu, cu strat fix de catalizator ● Beiträge zum Stud- dium der Katalytischen Aktivität einiger $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Systeme, bei der Zersetzungsreaktion des Kumolhidrogenperoxydes (VII). Zerstörung HPC im konti- nuierlichen System, mit einer fixen Katalysatorschichte | 63 |
| CS. VÁRHELYI, I. GĂNESCU, „Reinecke salt”-like compounds with bridging thiocyanato- groups ● Combinații analoge sării lui Reinecke cu grupări de tiocianat în punte . . | 67 |
| GH. MARCŪ, Á. CZÉGENI, CS. VÁRHELYI, T. GÁSPÁR, New hexabromo-rhenates (IV) of some metal(III)-amines ● Noi hexabromo-renați(IV) cu metal(III)-amines | 70 |
| L. GHIZDAVU, S. BARBU, GH. MARCU, Studii termice asupra unor complecși metalici de tip $\text{ML}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ● Thermal studies on some $\text{ML}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ metal complexes | 73 |
| Cronică — Chronicle — Chronik | |
| Participări la manifestări științifice internaționale | 78 |
| Publicări de tratate, cărți și cursuri universitare | 78 |
| Lucrări științifice apărute în diferite reviste de specialitate din țară și străinătate | 78 |
| Brevete | 79 |
| Susțineri de teze de doctorat | 80 |

CONGRESUL AL XIII-LEA AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN, EVENIMENT HOTĂRÎTOR ÎN VIAȚA PARTIDULUI ȘI A NAȚIUNII NOASTRE SOCIALISTE

În cartea marilor evenimente de referință ale istoriei contemporane a țării, Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român se înscrie cu majuscule, ca un eveniment hotărîtor în viața partidului și a națiunii noastre socialiste.

Moment de uriașă însemnătate pentru destinele poporului, marele forum al comuniștilor a reflectat grăitor unitatea de monolit, indestructibilă, a poporului în jurul partidului și a secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, iar hotărîrile istorice adoptate întruchipează aspirațiile tuturor comuniștilor și ale tuturor cetățenilor patriei.

Raportul prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, document fundamental al Congresului, de înaltă ținută științifică, de cuprinzătoare și profundă analiză a realităților societății noastre, un magistral program de muncă și creație, confirmă în mod strălucit justetea și realismul politicii interne și externe a partidului și statului nostru.

Deschizător de noi și largi orizonturi dezvoltării și propășirii patriei, *Raportul* a evidențiat încă o dată, cu putere de adevăr, că partidul este centrul vital și forța motrică ce asigură neabătut mersul înainte pe făgașul civilizației socialiste și comuniste.

Reinvestirea tovarășului Nicolae Ceaușescu, într-o ambianță de entuziasm și înflăcărare unanimă în suprema funcție de secretar general al partidului, a marcat un act politic care a împlinit voința întregii țări și a prilejuit un motiv de nemărginită bucurie, satisfacție și mândrie patriotică, cheazășia sigură și de granit a mersului ferm înainte, garanția împlinirii grandiosului destin socialist și comunist al patriei.

Opțiunea istorică de fundamentală importanță pentru viitorul patriei, constituie recunoașterea marilor merite dobândite în fața partidului și poporului în cei peste 50 de ani de activitate revoluționară, precum și a celor mai excepționale calități pe care le întrunește marele nostru conducător și strateg al grandioaselor înfăptuiri din anii socialismului, eminenta personalitate a societății românești și a lumii contemporane.

Sarcinile ce revin științei și tehnologiei românești pentru noua etapă ce urmează să o parcurgem, sporesc, și ele sînt jalonate cu clarviziune de *Directivele* Congresului al XIII-lea al partidului, grandios și însuflețitor program de muncă al întregului popor pentru înflorirea României socialiste, un nou și expresiv prilej de stimulare și angajare a contribuției createoare a maselor de oameni ai muncii, fără deosebire de naționalitate, elaborat cu contribuția esențială și sub permanenta îndrumare a secretarului general al partidului.

Obiectivele Congresului al XIII-lea al partidului prevăd dezvoltarea armonioasă și echilibrată a tuturor ramurilor, condiție primordială a progresului continuu și multilateral al economiei naționale.

În esență, plecînd de la actualul stadiu de dezvoltare economico-socială a țării noastre, care dispune de o însemnată bază tehnico-materială, acestea vizează

accentuarea laturilor intensive și calitative ale economiei naționale, pe calea introducerii rapide și consecvente în producție a celor mai noi cuceriri ale revoluției tehnico-științifice contemporane în special pe calea automatizării, cibernetizării și robotizării producției.

Înfăptuirea mărețelor obiective presupune pe de o parte valorificarea superioară și integrală a materiilor prime pe baza tehnologiilor de vîrf și a utilajelor moderne, pe de altă parte, diminuarea consumurilor de materii prime, materiale, combustibil și energie, secundată de o activitate energetică de reducere a deșeurilor și rebuturilor și de recuperare prin atragere în circuitul economic a materialelor și produselor uzate.

Realizarea sarcinilor de mare răspundere prevăzute de documentele Congresului, presupune o implicare masivă a cercetării românești, a tuturor oamenilor de știință în soluționarea problemelor majore solicitate de economia națională. Aflată sub directă conducere și îndrumare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, personalitate științifică de înalt prestigiu internațional, cercetarea românească se bucură de toate condițiile și dispune de forța creatoare umană și materială, de maturitatea, competența și vocația novatoare pentru a-și îndeplini cu succes importanta misiune încredințată.

În lumina acestui important document programatic, chimiei îi revine un rol principal în realizarea de produse sintetice și de înlocuire a celor naturale, în special în domeniul chimiei fine și de mic tonaj, care stă la baza producției de coloranți, auxiliari pentru industrie, detergenți, biostimulatori, medicamente și altele.

O problemă de mare importanță o constituie pregătirea corespunzătoare a forței de muncă, precum și utilizarea judicioasă a ei. În acest scop se prevede dezvoltarea în continuare a învățămîntului pe baza politehnizării și integrării strînse cu producția și cercetarea, în concordanță cu nevoile economiei naționale și cu cele mai noi cuceriri ale științei, tehnicii și culturii.

Mîndri de marile victorii obținute de poporul nostru, sîntem puternic mobilizați și hotărîți ca prin fapte de muncă încărcate de pasiune și dăruire revoluționară să răspundem încrederii partidului, personal tovarășului Nicolae Ceaușescu, să dovedim că stă în puterile și capacitatea științei și tehnicii naționale să-și sporească necontenit contribuția la modernizarea economiei și la creșterea eficienței acesteia, la traducerea în viață a documentelor adoptate de Congresul al XIII-lea al Partidului Comunist Român.

GHEORGHE MARCU

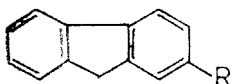
INDENO-BENZOTHAZOLES (I).
2-Substituted indeno-benzothiazoles

VALER FĂRCĂȘAN, FLORICA PAIU, ILEANA OLTEANU and HOREA DEMIAN

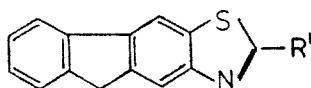
The synthesis and some behaviours of indeno-benzothiazoles (fluoreno-thiazoles) described in this paper are the results of a larger research program in which we investigated several polycyclic systems including thiazolo-acridines [1], benzofuro-benzothiazoles [2, 3], benzofuro-benzimidazoles [4] and benzofuro-acridines [5].

Starting from 2-amino-fluorene (I) the indeno-benzothiazoles were prepared using two general methods for the closure of the thiazole ring, namely the H u g e r s c h o f f [6] and the J a c o b s o n [7] procedures.

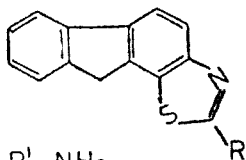
In the first case, the hydrochloride of 2-amino-fluorene (I) was reacted with thiourea to obtain the 2-N-fluorenyl-thiourea (II), which was then converted into 2-amino-indeno-[1,2-f]benzothiazole (III) using bromine in chloroform.



- I R = NH₂
- II R = NHCSNH₂
- IV R = NHCOC₆H₅
- V R = NHCSC₆H₅
- IX R = NHCOC₄H₃O
- X R = NHCSC₄H₃O
- XV R = NO₂
- XVI R = NH₃Cl



- III. R' = NH₂
- VI R' = C₆H₅
- XI. R' = C₄H₃O



- VII R' = NH₂
- VIII. R' = C₆H₅
- XII. R' = C₄H₃O

In the second case, by reacting I with benzoyl chloride the 2-benzoylamino-fluorene (IV) was obtained, which was then thionated with P₄S₁₀ in dioxane and the 2-thiobenzoylamino-fluorene (V) converted by oxidation with K₃[Fe(CN)₆] in 2-phenyl-indeno [1,2-f] benzothiazole (VI).

In both cases the ring closure reaction can affect not exclusively the 3-position of the fluorene ring but also the 1-one. Thus beside the linear indeno-benzothiazoles III and VI also the angular isomeres VII respectively VIII may be obtained.

From the reaction product obtained by treatment of II with bromine or of V with $K_3[Fe(CN)_6]$, in the conditions described in the experimental section, only one of the two expected isomeric indeno-benzothiazoles was isolated. Their purity was tested by TLC. The ring closure was confirmed by the mass spectrum.

IR data suggest a linear structure of the indeno-benzo-thiazoles obtained. Indeed if the spectra of substances III and VI are analysed (Table 1) no absorption in the $800-830\text{ cm}^{-1}$ range, typical for the presence of a 1, 2, 3, 4-ter-substituted benzene (γCH vibration) [e.g. 8, 9, 2] in an angular compound as VII or VIII, can be observed.

Table 1

IR spectra of compounds III and VI in the $700-900\text{ cm}^{-1}$ range

| Compound | $1/\lambda\text{cm}^{-1}$ |
|--|------------------------------|
| 2-Amino-indeno/1,2-f/benzothiazole (III) | 738, 761, 840 (sh), 860, 870 |
| 2-Phenyl-indeno/1,2-f/benzothiazole (VI) | 745, 770, 842, 870 |

sh = shoulder

From 2-furoylamino-fluorene (IX), via 2-thiofuroylamino-fluorene (X), using the Jacobson procedure, the 2-furyl-indeno-benzothiazole was also prepared but this time only a mixture of the two isomers (XI and XII) was obtained. The attempt to isolate XI and XII met some difficulties.

As a first step in our studies regarding the physical and chemical properties of indeno-benzothiazoles we investigated the behaviour of compounds III and VI under electron impact.

In the mass spectra of III and VI the molecular ions (m/e 238 (a_1) respectively m/e 299 (a_2) are the base peaks (Fig. 1 and 2). Their abundance as well as the presence of the double charged ions (m/e 119 (a_3) and m/e 149.5 (a_4) show their high stability.

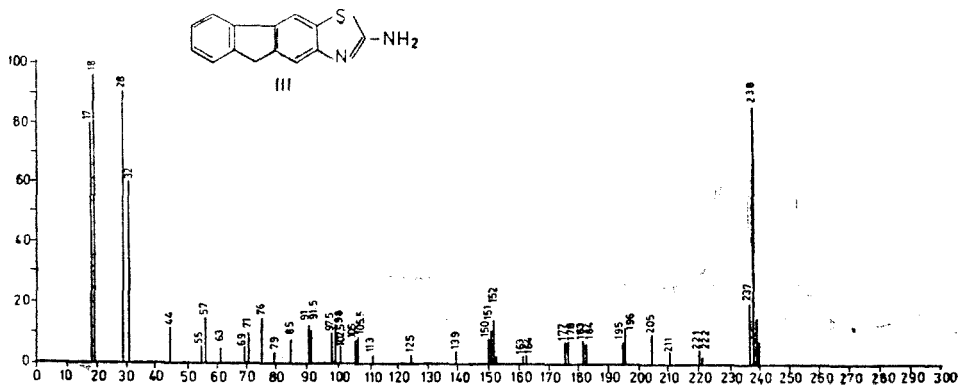


Fig. 1. Mass spectrum of compound III.]

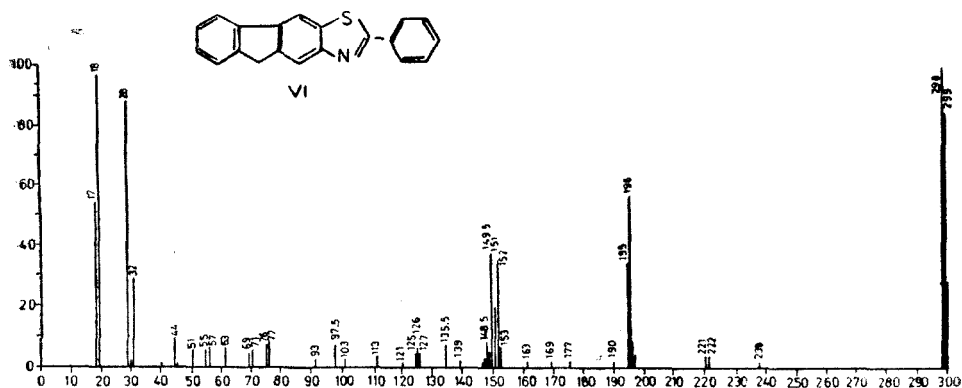
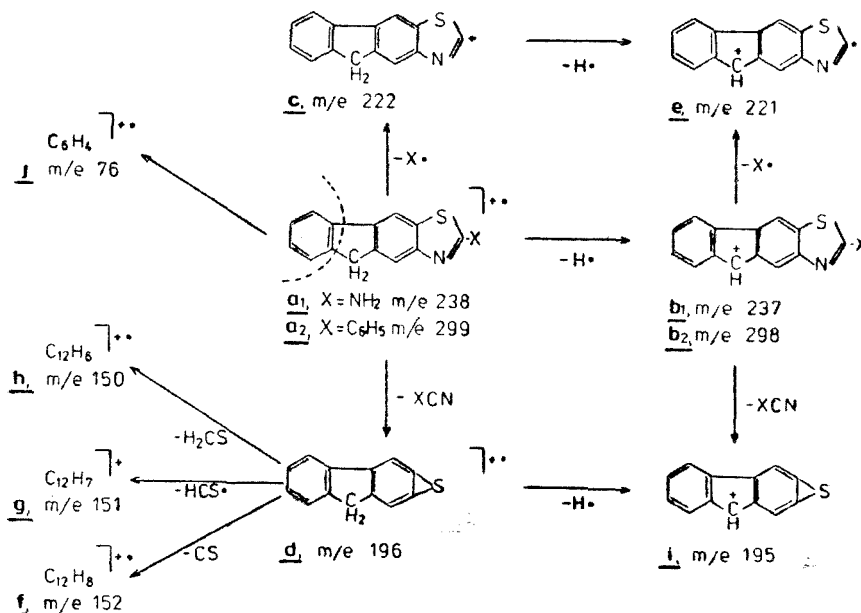


Fig. 2. Mass spectrum of compound VI.

Lossing a hydrogen atom the molecular ions give the ions m/e 237 (b_1) and m/e 293 (b_2) respectively.

As expected, a common fragmentation feature involving the indeno-benzothiazolic part of the molecule, can be observed in the spectra of both substances, III and VI (Scheme 1).



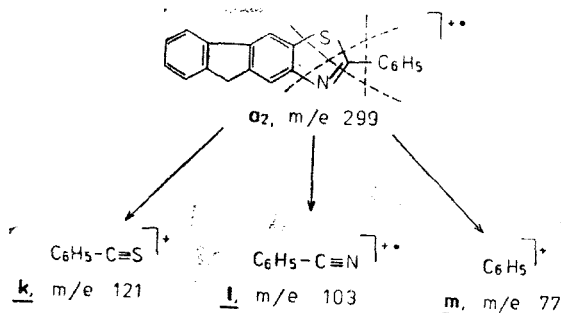
Scheme 1. Fragmentation of compounds III and VI.

The elimination of the substituent X ($X = \text{NH}_2$ or C_6H_5) from the position 2 of the molecular ions (a_1, a_2) takes place by two ways: either without to concern the thiazole ring, giving the ion m/e 222 (c), or with the cleavage of the heterocycle affording the ion m/e 196 (d).

The ion *c* ejects a hydrogen atom generating the ion *m/e* 221 (*e*). This ion (*e*) can also be formed from *b*₁ or *b*₂.

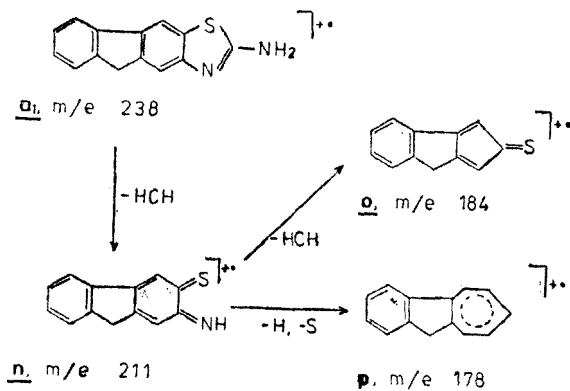
The fragmentation starting from ion *d*, by lose of sulphur atom as CS, HCS or H₂CS generates the ions *m/e* 152 (*f*), 151 (*g*) and 150 (*h*). The cleavage of a hydrogen — carbon bond from the methylene group of the same ion (*d*), leads to the ion *m/e* 195 (*i*). The peak at *m/e* 76 (*j*) points out the presence of the orto-substituted benzene ring in the parent molecule.

The 2-phenyl-indeno[1,2-*f*] benzothiazole (VI) has in the mass spectrum ions originating from the cleavage concerning the substituent from the 2-position (Scheme 2) such as the ions at *m/e* 121 (*k*), 103 (*l*) or 77 (*m*).



Scheme 2. Fragmentation of compound VI.

The spectrum of 2-amino-indeno[1,2-*f*] benzothiazole (III) exhibits peaks, as for instance *m/e* 221 (*n*), *m/e* 184 (*o*) or *m/e* 178 (*p*) (Scheme 3), missing in the spectrum of compound VI. The ion *n* originates from the molecular ion by



Scheme 3. Fragmentation of compound III.

lose of HCN. This one by cleavage of a further HCN molecule generates the *m/e* 184 (*o*) ion, or by deletion of sulphur and hydrogen gives the *m/e* 178 (*p*) fragment.

From the above data it can be concluded that in the spectra of the indeno-benzothiazoles III and VI there are present some characteristic fragmentation forms of benzothiazoles and particularly of 2-amino- (XIII) and 2-phenyl-benzothiazole (XIV) [e.g. 10 ... 14], but the abundance of the corresponding ions is generally lower. This fact can be rationalized by postulating that the location of the positive charge on the indenic (respectively fluorenic) part of the molecule is the most favourable.

Excepting the ion $M^+ - 1$ (b_1 and b_2), which is also characteristic for fluorene [15], no other fragment with an untouched 2-substituted benzothiazole part of the parent molecule was identified.

Experimental. Melting points were uncorrected and were determined in glass capillaries. The products were chromatographed on silicagel plates („Silicagel RF UV” plates manufactured by the Institute of Chemistry Cluj-Napoca) using as eluent a mixture of 100 ml benzene and 5 ml absolute ethanol for compounds VI and XI–XII, or of 100 ml benzene and 0.5 ml absolute ethanol for II, III, V and X. For the recording of IR spectra a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR-20 was used: the substances were prepared as KBr pellets. The mass spectra were registered on a Varian MAT 111 double-focusing mass spectrometer, equipped with direct inlet system and operating at 80 eV beam energy. Supplementary temperature 84–100°C.

2-Amino-fluorene (I). To a solution of 2.8 g 3-nitro-fluorene (XV) in 130 ml ethanol heated on a steam-bath, 2 ml 100% hydrazine hydrate and 0.1 g nickel (from formiate) were added and boiled for 45 min. Then another 2 ml 100% hydrazine hydrate was added and boiled for 30 min. This operation was repeated. The hot solution was filtered and the amine was precipitated with water. After cooling the crystals were filtered. Thus 2.1 g (87.5%) pure substance was obtained. M.p. 127°C identical with that reported [16].

2-N-Fluorenyl-thiourea (II). A mixture of 1.7 g 2-amino-fluorene hydrochloride (XVI), 0.86 g ammonium thiocyanate and 3–4 ml water was heated on a steam-bath for 10 hours in a flask equipped with a reflux condenser. Then the condenser was removed, the water evaporated on the steam-bath and the residue was warmed 15 hours at 80°C in a drying stove. Thus 1.65 g of product with m.p. 210°C was obtained. Recrystallized from ethanol-water the white crystals 1.1 g (58%), melt at 212°C. $C_{14}H_{12}N_2S$ (240.31). Calcd. N 11.65. Found N 12.1.

2-Amino-indeno[1,2-f]benzothiazole (III). To a suspension of 1.1 g II in 100 ml boiling chloroform a solution of 0.3 ml bromine in 7 ml chloroform was added and boiled for 3 hours. The chloroform was distilled off and the grey residue was boiled with diluted natrium hydroxide and water. After cooling it was filtered. The crude product (1.06 g) was recrystallized from 30 ml glacial acetic acid. The pure substance, 0.95 g (90.4%), light brown crystals, melts at 262°C. $C_{14}H_{10}N_2S$ (238.29). Calcd. N 11.76. Found N 11.4.

2-Benzoylamino-fluorene (IV). To a suspension of 1.5 g I in 30 ml 10% sodium hydroxide, 3 ml benzoyl chloride was stepwise added under vigorous stirring. The mixture was shaken for another 20 min. and then 100 ml water was added. The precipitate was filtered, washed with water and dried. Thus 1.9 g (80.5%) pure IV was obtained. M.p. 215°C identical with that reported [17].

2-Thiobenzoylamino-fluorene (V). To a hot solution of 0.5 g IV in 10 ml anhydrous dioxane, 0.4 g phosphorous pentasulphide was added in four portions of 0.1 g at 10 min. interval and boiled for 90 min. The mixture was poured into 100 ml 60°C warm water and allowed to stand at room temperature for the next day. The precipitate was isolated, boiled with 30 ml ethanol, hot filtered and the solution poured into 30 ml 10% sodium hydroxide. Then once more it was filtered and V was precipitated by adding to the solution 25 ml 40% acetic acid. Thus 0.2 g product was obtained. It was recrystallized from 20 ml ethanol. The pure thioderivative, 0.15 g (29%), yellow crystals, melts at 190–191°C. $C_{20}H_{18}NS$ (301.40). Calcd. N 4.65. Found N 4.7.

2-Phenyl-indeno[1,2-f]benzothiazole (VI). 2-Thiobenzoylamino-fluorene (V), 0.4 g, were dissolved in 40 ml ethanol and the solution poured into 40 ml 10% sodium hydroxide. To the warm mixture (40°C) 10 ml 20% potassium ferricyanide was stepwise added. The next day it was filtered, the precipitate was dried, dissolved in 50 ml DMFA and the solution poured into 200 ml water. The crude product (0.2 g) was recrystallized twice from 20 ml respectively 10 ml glacial acetic acid. The pure product, 0.08 g (20%) light brown crystals, melts at 248°C. $C_{20}H_{13}NS$ (299.38). Calcd. N 4.68. Found 4.7.

2-Furoylamino-fluorene (IX). To a suspension of 1 g I in 3 ml pyridine and 15 ml ethyl ether a solution of 0.7 ml furoyl chloride in 15 ml ethyl ether was added under cooling and stirring. After 2 hours the precipitate was filtered, washed with diluted hydrochloric acid and water. The crude product (1.4 g) was recrystallized from 30 ml DMFA. IX, 1.2 g (80%), cream-coloured crystals, melts at 208°C. $C_{18}H_{13}N_2O_3$ (275.28). Calcd. N 5.20. Found N 4.8.

2-Thiofuroylamino-fluorene (X). Starting from 2 g IX in the conditions described above for V, 1.25 g crude product was obtained. After recrystallization from 90 ml ethanol, the pure X, 0.69 g (32.5%), yellow crystals, melts at 170°C. $C_{18}H_{13}NOS$ (291.97). Calcd. N 4.79. Found N 4.9.

2-Furyl-indeno-benzothiazole (XI). 2-Thiofuroylamino-fluorene (X), 0.6 g, were dissolved at 50°C in 18 ml solution of sodium methoxide obtained by reacting 21 ml methanol with 0.7 sodium. 15 ml of a 50°C warm solution of 20% potassium ferricyanide was stepwise added during 90 min. The next day the mixture was poured into water, the precipitate was filtered and washed with hot water. The crude product, 0.35 g, was recrystallized from diluted acetic acid. The thus obtained 0.15 g (25.5%) light brown crystals, melt at 188°C. $C_{18}H_{11}NOS$ (289.20). Calcd. N 4.84. Found N 5.2.

(Received May 19, 1983)

REFERENCES

1. V. Fărcășan, I. Balázs, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14** (1), 43 (1969).
2. V. Fărcășan, S. Florea, J. prakt. Chem., **312**, 1007 (1970).
3. S. Florea, V. Fărcășan, Rev. Chim. (București), **33**, 429 (1982).
4. V. Fărcășan, I. Balázs, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **17** (1), 121 (1972).
5. V. Fărcășan, B. Tserejamtsiin, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **30**, 47 (1985).
6. A. Hegerschoff, Ber. dtsh. chem. Ges., **34**, 3130 (1901); **36**, 3121 (1903).
7. P. Jacobson, Ber. dtsh. chem. Ges., **19**, 1067, 1811 (1886).
8. M. Avram, Gh. D. Mateescu, *Spectroscopia în infraroșu, Aplicații în chimia organică*, Ed. tehnică, București, 1966, p. 272.
9. P. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Ann. Chim. (Ital.), **53**, 747 (1963).
10. D. G. Earnshaw, G. L. Cook, G. U. Dinneen, J. Phys. Chem., **68**, 296 (1964).
11. B. J. Millard, A. F. Temple, Org. Mass. Spectrom., **1**, 285 (1968).
12. H. Ogura, S. Sugimoto, T. Itoh, Org. Mass. Spectrom., **3**, 1341 (1970).
13. I. Oprean, V. Fărcășan, F. Paiu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 1901 (1972).
14. Ya. V. Rashkes, R. F. Ambratsumova, V. A. Saprykina, N. K. Rozhkova, Zhur, org. Khim., **14**, 1980 (1978).
15. J. H. D. Eland, C. J. Dauby, J. Chem. Soc., **1965**, 5935.
16. W. E. Kuhn, *Synthesès organiques*, v. II, Masson et C^{te}, Paris, 1949, p. 424.
17. W. E. Bachmann, Sister M. Xaveria Barton, J. Org. Chem., **3**, 300 (1938).

INDENO-BENZTIAZOLI (I)

Indeno-benziazoli substituiți în poziția 2

(Rezumat)

Aplicând metodele generale ale lui Hegerschoff și Jacobson pentru închiderea ciclului tiazolic de la II, V și X se obțin indeno-benziazolii III, VI și XI—XII. Se analizează spectrele de masă ale compușilor III și VI.

STUDIUM DES FÄLLVORGANGS VON MAGNESIUMHYDROXYD MIT DOLOMITISCHEM, HYDRATISIERTEN KALK AUS MAGNESIUMCHLORID LÖSUNGEN (II)

Mathematische Modellierung des Prozesses

ALEXANDRU POP, ILIE SIMINICEANU, MARIA STANCA und LIVIU CORMOŞ

In der Fachliteratur finden sich nur wenige Veröffentlichungen die sich mit dem Fällvorgang von Magnesiumhydroxyd [1–18] die meisten davon sind Patente und beschreiben verfahrenstechnische Aspekte sowie den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Kennzahlen des Filtriervorganges des erhaltenen Niederschlags.

In der vorliegenden Arbeit, wird, unter Zuhilfenahme des Kornmodelles eine eingehende Untersuchung des industriellen Fällvorgangs vorgenommen. Es wird versucht ein mathematisches Modell zu finden das eine Quantitative Beschreibung des Vorgangs ermöglichen soll.

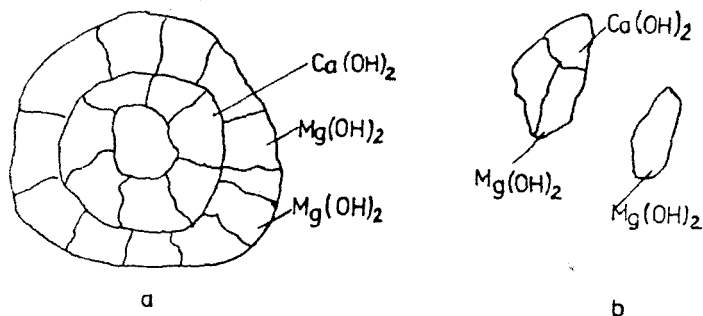
Die experimentelle Prüfung des vorgeschlagenen Modells erfolgte in dem man den Einfluß von Temperatur, Anfangskonzentration der Magnesiumchloridlösung und Drehzahl des Rührers auf die Gesamtgeschwindigkeit des Fällprozesses untersuchte.

1. Wahl des physischen Modells des makrostrukturellen Elementes. Die mathematische Modellierung des Fällvorgangs macht vorerst die Überprüfung der in einer früheren Arbeit vorgeschlagenen makrokinetischen Mechanismen notwendig [19–21]. Unter den Bedingungen der Konstanz von räumlicher und zeitlicher Konzentration der Reaktionspartner beschränkt sich das Modell des strukturellen Elementes auf das Modell des Kornes mit nichtreagiertem Kern. Im Laufe des Fällvorgangs verkleinert sich das anfängliche Korn gleichförmig unter gleichzeitigem Erscheinen der Keime der neuen Phase von Magnesiumhydroxyd; es finden gleichzeitig Veränderungen der Komponenten des flüssigen Teiles des strukturellen Elementes statt.

Im Verlaufe des Fällvorgangs kann sich das Modell des Kornes mit nichtreagiertem Kern unter zwei Formen bemerkbar machen (Abb. 1).

Die Form „a“ entspricht dem Fall bei dem die neue Phase auf dem alten Korn erscheint wobei Form „b“ dem Fall entspricht bei dem sich die neue Phase in der flüssigen Phase von Partikeln die sich aus der Masse des Kornes losgelöst haben bildet. In beiden Fällen wurde die Porenstruktur der Körner vernachlässigt.

Aus den Daten von Tabelle 1 wo die Werte der granulometrischen Analyse des erhaltenen Magnesiumhydroxyds verzeichnet sind ist ersichtlich, dass bei niedrigeren Temperaturen von unter 25°C ungefähr 70% der Partikel des Niederschlags sehr kleine Ausmaße (unter 1 Mikron) haben, in Einklang mit der Annahme, daß hier Form „b“ in Erscheinung tritt.



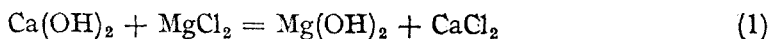
A b b. 1. Verhaltensformen der Kornchens des physikalischen Modell mit nichtreaktioniertem Korn.

a) die Bildung der neuen Phase auf den alten Kornchen, b) die Bildung der neuen Phase auf den Resten der Anfangsphase.

Bei höheren Temperaturen (über 60°C) haben die meisten Partikel Ausmaßen von mehr als 10 Mikron. In diesem Fall beschreibt Form „a“ den Fällvorgang.

2. Mathematische Modellierung des Prozesses. Die mathematische Modellierung erfolgt unter Zuhilfenahme des Modells des Kornes mit nichtreagierten Kern [20–22].

Die chemische Reaktion, von Gleichung (1) beschrieben, findet auf der äußeren Oberfläche des Kornes statt dessen Ausmaßen sich Zeitlich verringern.



Die CaO Bilanz im Korn hat folgende Form:

$$\frac{dn_{\text{CaO}}}{\text{Sr} \cdot d\tau} = (-r_{\text{CaO}}) \quad (2)$$

Tabelle 1

Granulometrische Analyse des gefällten Magnesiumhydroxyds

| µØ Partikel | Tempaeratur | | |
|-------------|-------------|-------|-------|
| | 25 °C | 60 °C | 80 °C |
| Über 14 | 15,2 | 29,4 | 44,7 |
| 14,01– 9,91 | 3,2 | 1,6 | 10,8 |
| 8,09–5,77 | 2,8 | 3,2 | 2,1 |
| 5,72–4,67 | 0,7 | 1,0 | 1,1 |
| 4,72–4,04 | 2,9 | 5,8 | 4,8 |
| 4,04–3,62 | 1,5 | 1,6 | 1,2 |
| 3,62–1,04 | 2,5 | 11,6 | 3,1 |
| Unter 1,04 | 70,8 | 44 | 32 |

Gleichung (2) kann mit Hilfe der Beziehungen (3) charakterisiert werden:

$$n_{CaO} = \frac{m_g \bar{X}_{CaO}^0}{M_{CaO}} = \frac{\rho_g \cdot V_g \cdot \bar{X}_{CaO}^0}{M_{CaO}} = \rho_{CaO}^* \cdot V_g; V_g = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3; S_r = 4\pi r^2 \quad (3)$$

$$dV_g = 4\pi r^2 dr; dn_{CaO} = \rho_{CaO}^* \cdot dV_g; \alpha = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3; dr = -\frac{R}{3} (1 - \alpha)^{-2/3} \cdot d\alpha$$

Auf diese Weise erhält man die allgemeine Bilanzgleichung von $Ca(OH)_2$ als Funktion des Kornradius (4) oder des Umsetzungsgrades (5).

$$-\rho_{CaO}^* \cdot \frac{dr}{d\tau} = (-r_{CaO}) \quad (4)$$

$$\frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{3(1 - \alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = (-r_{CaO}) \quad (5)$$

Experimentell wird das Magnesiumchlorid aus der flüssigen Phase bestimmt und somit ist es notwendig den Umsetzungsgrad des CaO mit jenem von Magnesiumchlorid zu vergleichen [21].

a) Mathematische Beschreibung des Prozesses durch das makrokinetische Modell der Massenumsetzung. Setzt man in die Bilanzgleichung von CaO (5) die dem makrokinetischen Modell der Massenumsetzung entsprechenden Gleichung [21] ein, so folgt:

$$\frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{3(1 - \alpha)^{2/3}} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} = K_R \cdot C_{MgCl_2}^m \quad (6)$$

woraus:

$$\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{3K_R (C_{MgCl_2}^0)^m} \cdot \int_0^\alpha (1 - \alpha)^{\frac{2}{3} + m} \cdot d\alpha \quad (7)$$

oder:

$$\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{K_R (3m - 1) (C_{MgCl_2}^0)^m} \cdot \left[(1 - \alpha)^{\frac{1-3m}{3}} - 1 \right] \quad (8)$$

Ist die Reaktion erster Ordnung bezüglich des Magnesiumchlorids ($m = 1$) so erhält man aus (8) folgende Gleichung zur Bestimmung der Verbrauchzeit des Kornes:

$$\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{2K_R \cdot C_{MgCl_2}^0} \left[(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 \right] \quad (9)$$

b) Mathematische Beschreibung des Prozesses durch das makrokinetische Modell des Übergangs von Magnesiumchlorid durch die flüssige Phase [19].

In Gleichung (5) wird die Gleichung für den Übergang des Magnesium, erhält man :

$$\frac{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R}{3(1 - \alpha)^{2/3}} \frac{d\alpha}{d\tau} = K_{T_{\text{MgCl}_2}} \cdot C_{\text{MgCl}_2}^0 \quad (10)$$

oder

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3C_{\text{MgCl}_2}^0 \cdot K_{T_{\text{MgCl}_2}}}{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R} (1 - \alpha)^{5/3} \quad (11)$$

woraus

$$\tau = \frac{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R}{2K_{T_{\text{MgCl}_2}} \cdot C_{\text{MgCl}_2}^0} [(1 - \alpha)^{-2/3} - 1] \quad (12)$$

Aus Gleichung (12) kann man die Verbrauchszeit des Ca(OH)_2 Kornes bestimmt in dem Falle in dem der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Übergang des Magnesiumchlorids durch die flüssige Phase ist.

c) Mathematische Beschreibung des Prozesses durch das kombinierte makrokinetische Modell Übergang von Magnesiumchlorid—Oberflächenreaktion,

Unter Zuhilfenahme der Gleichung für das kombinierte Modell, sowie von Gleichung (5) erhält man für eine Reaktion erster Ordnung ($m = 1$) :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3K \cdot C_{\text{MgCl}_2}^0}{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R} \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot (1 - \alpha) \quad (13)$$

Durch Integration folgt :

$$\tau = \frac{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R}{2K \cdot C_{\text{MgCl}_2}^0} [(1 - \alpha)^{-2/3} - 1] \quad (14)$$

Unter bestimmten Arbeitsbedingungen (Konzentration-Temperatur) ist es möglich, dass sich der Prozess durch ein makrokinetisches Modell des Übergangs durch die Obergflächenschicht beschreiben läßt.

Die Gleichung für die Verbrauchszeit des Kornes wird in analoger Weise bestimmt und hat in diesem Fall folgende Form :

$$\tau = \frac{\rho_{\text{CaO}}^* \cdot R}{6\Delta C_{\text{MgCl}_2} \cdot D_{\text{MgCl}_2}} [1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)] \quad (15)$$

3) **Experimentelle Untersuchungen.** Die auf Grund der Theorie der makrokinetischen Modellierung [20–22] durchgeführten experimentellen Untersuchungen verfolgten deren konkrete Anwendung auf den Fällprozess von Magnesiumhydroxyd aus einer Magnesiumchloridlösung mit hydratisiertem dolomitischem Kalk dessen chemische Zusammensetzung und granulometrisches Spektrum aus Tabelle 2 zu entnehmen ist.

Es wurde der Einfluß der Temperatur, der Anfangskonzentration der Magnesiumchloridlösung sowie der Drehzahl des Rührers auf die Geschwindigkeit des Fällvorgangs untersucht.

Tabelle 2

Chemische und granulometrische Analyse des hydratisierten dolomitischen Kalks

| Ø Partikel μ | Hidratisierter Dolomitischer Kalk | Chemische Analyse des Hydratisierten Kalks |
|-----------------|---|---|
| > 14 | 70,0% | CaO % = 41,7 MgO % = 27,95 H ₂ O % = 28,94 R ₂ O ₃ = 1,41 |
| 14,01 – 9,91 | 1,0% | |
| 9,91 – 8,09 | 2,2% | |
| 8,09 – 5,77 | 1,7% | |
| 5,77 – 4,67 | 0,2% | |
| 4,67 – 4,04 | 3,2% | |
| 4,04 – 3,62 | 1,3% | |
| 3,62 – 1,04 | 7,8% | |
| < 1,04 | 12,6% | |

In diesem Zweck wurde ein diskontinuierlicher Reaktor mit ebenem Ankerrührer verwendet. Bei genügend großer Drehzahl um eine gleichförmige Suspension zu erzeugen kann ein solcher Reaktor als ein idealer diskontinuierlicher Reaktor betrachtet werden.

Um die Konzentrierung der Lösung zu vermeiden wurde der Reaktorthermostatiert, abgedeckt und mit einem Kühler versehen (Abb. 2).

Der Temperatureinfluß wurde im Bereich 26–80°C bei einer Anfangskonzentration der Lösung von 23,5 g/l $MgCl_2$ und einer Drehzahl von 450 Umdrehungen/Minute untersucht.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen, rasch im Vakuum filtriert und im Filtrat komplexometrisch das $MgCl_2$ bestimmt [24]; daraus wurde der Umsetzungsgrad berechnet, α .

3.1. *Auswertung der experimentellen Ergebnisse.* Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse geschah sowohl mittels der Methode des unmittelbaren Einflusses der wichtigsten kinetischen Faktoren als auch mittels der möglichen mathematischen Modelle.

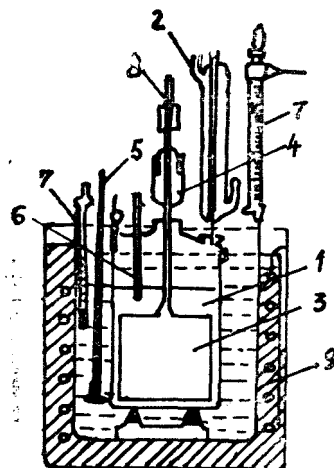
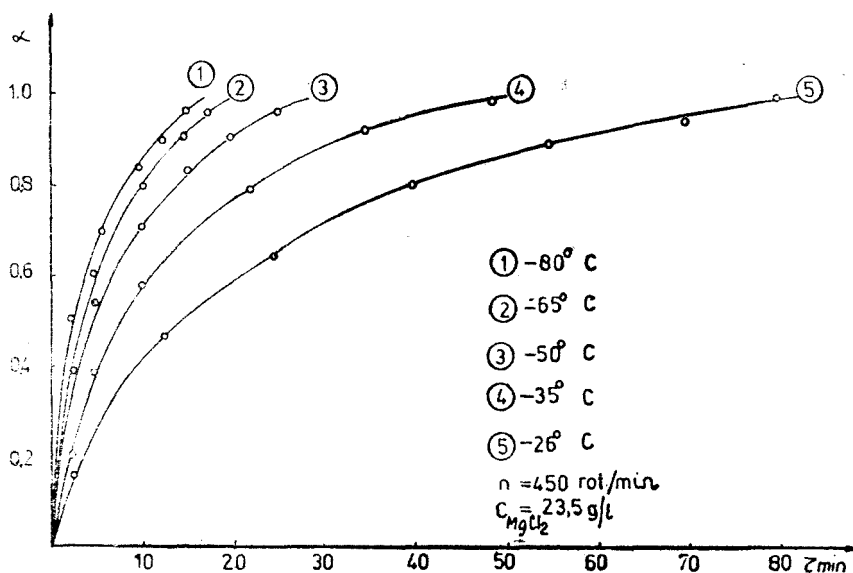


Abb. 2. Schema der Versuchsanlage;
1 – Reaktionsgefäß, 2 – Kühler,
3 – Mischer; 4 – hydraulische Abdichtung,
5 – Kontrollthermometer, 6 – Öffnung zum Proben nehmen, 7 – Kontaktthermometer, 8 – Rührer,
9 – Thermostat.

Abb. 3. Kinetische Kurven. $\alpha - \tau$

Der bedeutendste kinetische Faktor den auf die Geschwindigkeit des Fällvorganges einen Einfluß hat ist die Temperatur. Um den spezifischen Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Fällprozesses zu bestimmen wurden aus den kinetischen Kurven $\alpha - \tau$, (Abb. 3), mittels der Methode der horizontalen Schnitte bei verschiedenen Werten des Umsetzungsgrades α die Diagramme $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ dargestellt (Abb. 4). Aus der Steigung der erhaltenen Geraden wurden dann die Werte der Aktivierungsenergie berechnet (Tabelle 3)

Diese Werte (Tabelle 3) erlauben gewisse Schlußfolgerungen bezüglich der makrokinetischen Mechanismen des Prozesses zu ziehen.

Bei Temperaturen unter 50°C hat die Aktivierungsenergie, unabhängig vom Umsetzungsgrad Werte die den Umsetzungs Vorgängen entsprechen. Bei Temperaturen über 50°C ist der Wert Aktivierungsenergie ungefähr 3 Kcal/mol, bei allem Werten des Umsetzungsgrades, woraus gefolgert wird, daß unter diesen Bedingungen die Übergangsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind was den Einfluß der Anfangskonzentration betrifft so stellt man ein Austeigen der Geschwindigkeit mit der Verdünnung fest (Abb. 5).

Diese letzte Feststellung erlaubt den Fällungsvorgang als typische Kette: Auflösen — chemische Reaktion — Bildung und Wachstum der Keime zu betrachten.

Bezüglich des Einflusses der Drehzahl des Rührers auf die Geschwindigkeit des Fällvorganges ist zu bemerken, daß mit dem Anwachsen der Drehzahl auch die Geschwindigkeit Zunimmt (Abb. 6); bei großen Drehzahlen von etwa 450 Umdrehungen/Minute erhält man jedoch eine einheitliche Suspension und die Geschwindigkeitszunahme ist gering.

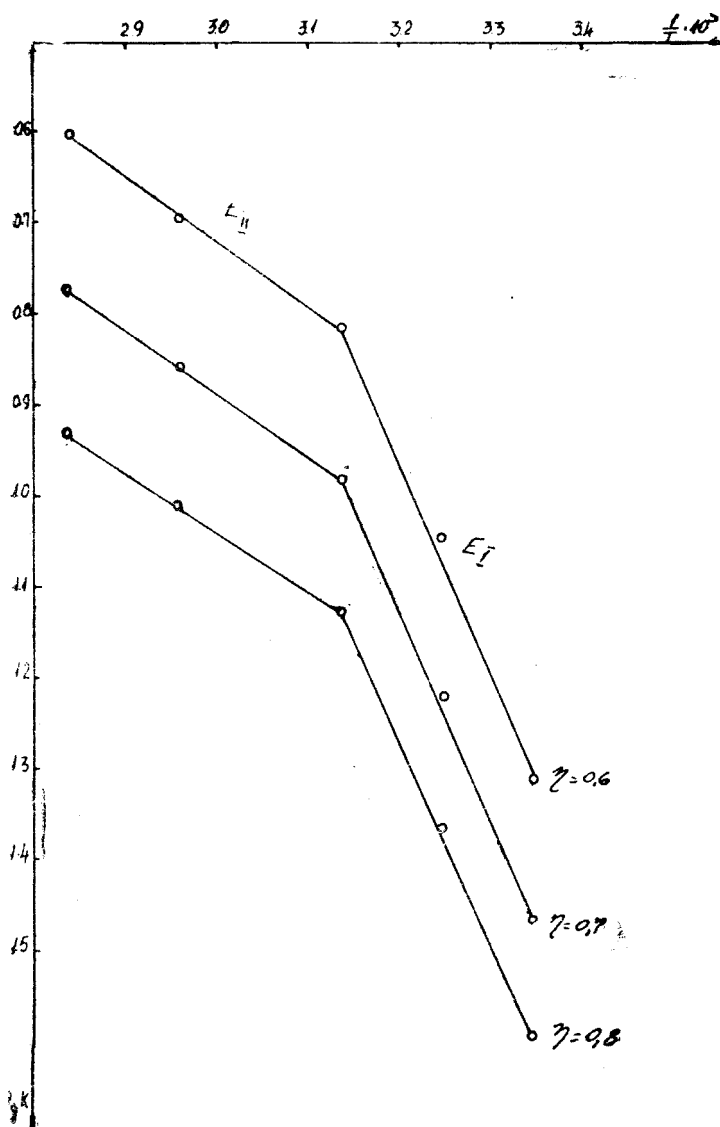
A b b . 4. Diagram $\lg 1/\tau - 1/T$,

Tabelle 3

Die Werte der Aktivierungsenergie

| Umsetzungsgrad | Aktivierungsenergie | |
|----------------|---------------------|---------------|
| | E I Kcal/mol | E II Kcal/mol |
| 0,6 | 10,60 | 3,07 |
| 0,7 | 10,33 | 3,06 |
| 0,8 | 10,03 | 3,01 |

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse durch die möglichen mathematischen Modelle (Tabelle 4) erfolgte mittels der integrierten kinetischen Gleichungen. Die Gültigkeit der makrokinetischen Modelle sowie der vorgeschlagenen mathematischen Modelle (Tabelle 4) erfolgte durch deren graphische Darstellung und Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen (Abb. 3).

In Abb. 7 und 8 finden die Diagramme der mathematischen Modelle der Umsetzungs Vorgänge b.z.w. Übergangsvorgänge. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen vorgeschlagenen Mechanismus und Modell zu bemerken.

Bei Temperaturen unter 50°C kann man den Prozess durch das mathematische Modelle eines Umsetzungs Vorganges beschreiben. Die Werte K und n ens-

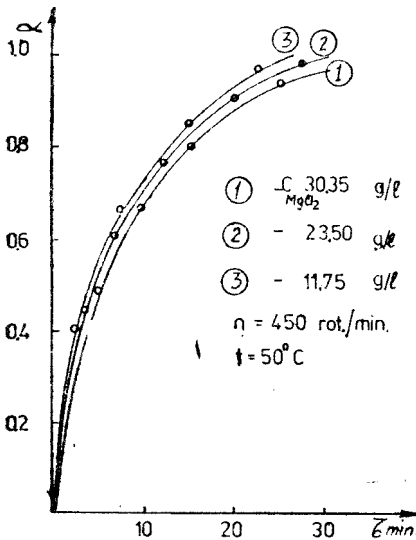


Abb. 5. Einfluß der Anfangskonzentration auf die Geschwindigkeit des Vorgangs.

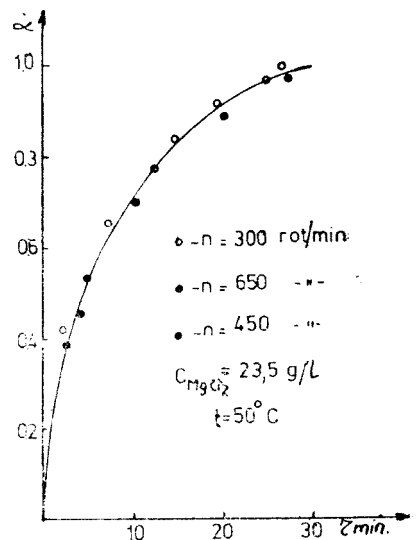
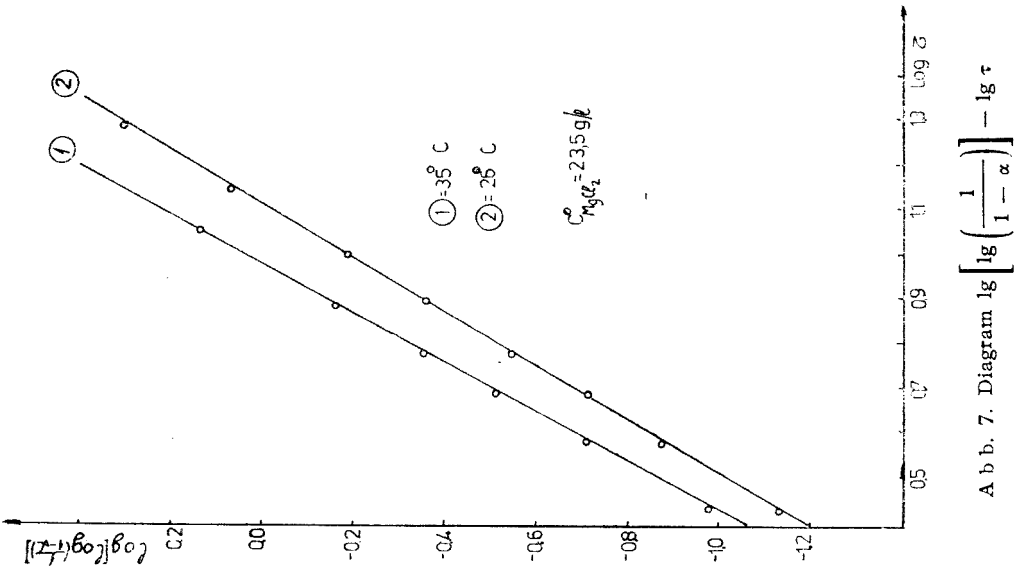
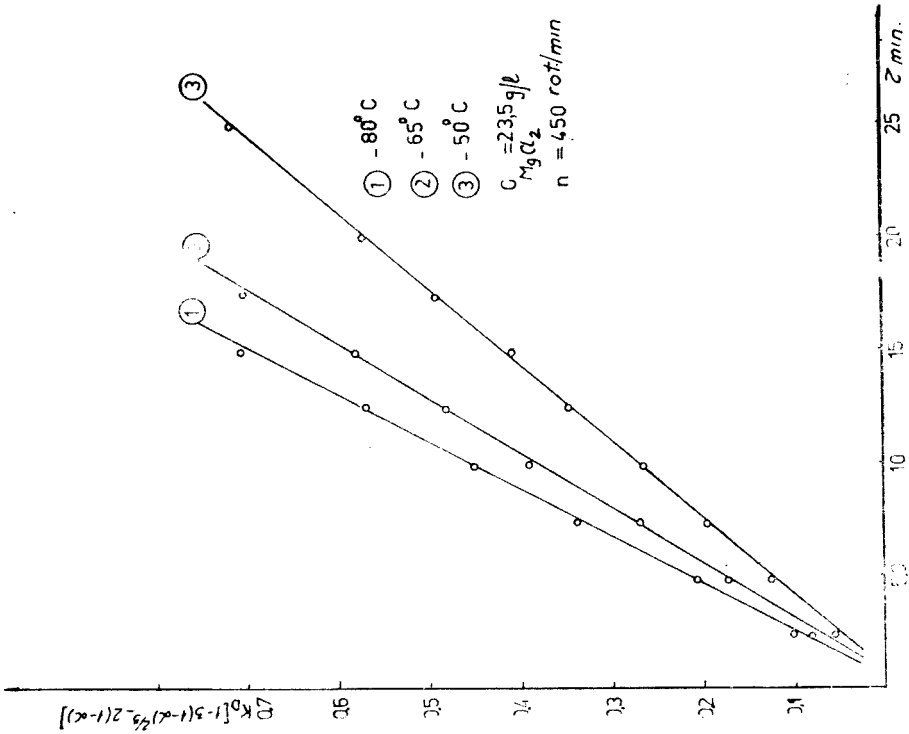


Abb. 6. Einfluss der Tourenzahl des Mischers auf die Geschwindigkeit des Vorgangs.



A b b. 7. Diagram $\lg \left[\lg \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] - \lg \tau$



A b b. 8. Diagram $K_D [1 - 3(1-x)^2/3 + 2(1-\alpha)] - \tau$

Tabelle 4

Die möglichen makrokinetischen Modelle für den mit hydratisierten dolomitischen Kalk Ausfallenvorgang des $Mg(OH)_2$.

| Makrokinetisches Modell | Die kinetische Gleichung | Die mathematische Beschreibung | |
|--|---|---|--|
| | | Differentialgleichung | Integralgleichung |
| Umwandlungsvorgang | $\frac{dn_{CaO}}{S_T \cdot d\tau} = K \cdot C_{MgCl_2}^n$ $W_3 = n_{Mg(OH)_2} \cdot \frac{dN_c}{d\tau} + N_c \frac{dn_{Mg(OH)_2}}{d\tau}$ | $\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3 \cdot K (C_{MgCl_2}^0)^n}{\rho_{CaO} \cdot R} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3} + n}$ $\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)d\tau} = K \cdot \tau^n$ | $\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{2 \cdot K \cdot C_{MgCl_2}^0} [(1 - \alpha)^{-\frac{2}{3}} - 1]$ $\alpha = 1 - e^{-K\tau^n}$ |
| Translokation durch die flüssige Phase ohne Krüstenbildung | $\frac{dn_{MgCl_2}}{S \cdot d\tau} = K_T \cdot C_{MgCl_2}^v$ | $\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3C_{MgCl_2}^0 \cdot K_T}{\rho_{CaO} \cdot R} (1 - \alpha)^{5/3}$ | $\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{2K \cdot C_{MgCl_2}^0} [(1 - \alpha)^{-\frac{2}{3}} - 1]$ |
| Translokation durch die flüssige Phase mit Krüstenbildung. | Ibid. | $\frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{K_T \cdot C_{MgCl_2}^0}{\rho_{CaO} \cdot R} \cdot d\tau$ | $-\ln(1 - \alpha) = \frac{K_T \cdot C_{MgCl_2}^0}{\rho_{CaO} \cdot R} \cdot \tau$ |
| Translokation durch die Krüste. | $\frac{dn_{MgCl_2}}{S \cdot d\tau} = D \cdot \frac{dC_{MgCl_2}}{d\tau}$ | $\left[\frac{1}{(1 - \alpha)^3} \right] \frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3D_{MgCl_2}}{\rho_{CaO} \cdot R^2} \cdot dC_{MgCl_2}$ | $\tau = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{6\Delta C_{MgCl_2} \cdot D_{MgCl_2}} [1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha)]$ |

Tabelle 5

Die Werte der Konstanten K und n aus dem mathematischen Modell des Umsetzungsprozesses

| Temperaturen °C | 26°C | 35°C |
|-----------------|-------|-------|
| n | 0,855 | 0,846 |
| $\lg K$ | -1,23 | -1,04 |

Tabelle 6

Die kinetischen Gleichungen des Mathematischen Modells des Übergangs durch die Oberflächenschicht

| Temperaturen °C | Kinetische Gleichungen |
|-----------------|--|
| 50 | $\tau = 0,0346[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)]$ |
| 65 | $\tau = 0,0415[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)]$ |
| 80 | $\tau = 0,0467[1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)]$ |

prechenden kinetischen Gleichung wurden aus dem Diagramm, Abb. 7 bestimmt und sind in Tabelle 5 verzeichnet.

Bei Temperaturen über 50°C kann der Prozess durch das mathematische Modell eines Übergangsprozesses durch die Oberflächenschicht beschrieben werden (Gleichungen Tabelle 6). Aus der Steigung der Geraden aus Abb. 8 werden die Konstanten dieser Gleichungen bestimmt.

Die auf Grunde der Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie gezogenen Schlussfolgerungen, denzufolge sich bei Temperature unter 50°C der Fällungsvorgang nach dem makrokinetischen Modell einer Umsetzung bei Temperaturen über 50°C jedoch nach dem makrokinetischen Modell eines Durchganges durch die Oberflächenschicht abspielt konnten bestätigt werden.

Bezeichnungen

- $C_{MgCl_2}^0$ — Anfangskonzentration der Magnesiumchlorid-Lösung,
 D_{MgCl_2} — Diffusionskoeffizient von Magnesiumchlorid,
 M — Molmasse,
 m — Reaktionsfolge,
 n — Anzahl der Mol,
 K_R — Reaktionsgeschwindigkeit konstante,
 K — Gesamt konstante der geschwindigkeit des Vorgangs,
 K_T — Gesamter Massenübergangskoeffizient,
 R — Anfangsradium eines hydratierten Dolomitkalkkornchens,
 r — Radium des hydratierten Dolomitkalkkornchens zu einem gegebenen Zeit punkt,
 V_g — Volumen eines Dolomitkalkkornchens,
 S_r — Reaktionsfläche,

- \bar{X}_{CaO}^0 — der initiale Massenteil von Calciumchlorid enthalten in hydratierten Dolomitkalkkornchen,
 α — Umwandlungsgrad,
 ρ_g — Dichte der hydratierten Dolomitkalkkornchen,
 ρ_{CaO} — die molare Dicht des hydratierten Dolomitkalks,
 K_D — Gesamt umwandlungskoeffizient gegeben durch die gleichung :

$$K_D = \frac{\rho_{CaO}^* \cdot R}{6\Delta C_{MgCl_2} \cdot D_{MgCl_2}}$$

(Eingegangen am 19 August 1982)

L I T E R A T U R

1. S. Kiss, A. Lazăr, V. Paczai, Brevet R.S.R., nr. 5917; Rev. Chim. (București), **27**, (8), 672 (1976).
2. T. Horvath, J. Pennyveszi, K. Nagy, G. Király, Pat. Hung., nr. 3262, 12 ian. 1972; Chem. Abstr., **76**, 115612 u (1972).
3. S. Kiss, A. Lazăr, V. Mînescu, I. Suciu, E. Hopîrteanu, Brevet R.S.R., nr. 59631; Rev. Chim. (București), **27** (8), 656 (1976).
4. R. K. Belyaev, G. A. Thah, A. H. Novikov, B. G. Seryi, V. N. Tomenko, V. V. Khonyakova, Pat. U.S.S.R., nr. 320450, 4 nov. 1971; Chem. Abstr., **76**, 89540 r (1972).
5. H. Haas, K. Poland, Pat. Ger. Offen, nr. 2. 307. 273, 23 aug. 1973; Chem. Abstr., **79**, 147809 k (1973).
6. E. V. Ivanov, G. Z. Dolgina, V. P. Bunina, V. G. Albakumov, G. V. Tabakanichikov, Ogneupory, **1973** (12), p. 25.
7. T. Mulkahy, G. Pickering, Pat. Ger. Offen, nr. 2. 599. 744, 22 ian. 1976; Chem. Abstr., **84**, 166857 u (1976).
8. R. Atowe, J. Reynolds, Pat. U.S. nr. 3. 301. 633, 31 ian. 1967; Chem. Abstr., **66**, 674337 (1976).
9. T. Shirnanski, Magaku; Denki, **29** (8), 551 (1961).
10. G. Waldron, J. Periard, Pat. U.S. nr. 3. 080. 215, 5 mart. 1963; Chem. Abstr., **58**, 122076 (1963).
11. K. Manfred, *Reaktiv Solid*, vol. VI, Proc. Int., 1968, p. 94.
12. Yn. A. Klyashko, N. P. Kobdratyuk, Zavodskaya lab., **1947** (13), 912.
13. R. Patton, Ch. Baugh, J. Suriano, Pat. U.S. nr. 3.111. 385, 19 nov. 1963; Chem. Abstr., **60**, 7703 g (1964).
14. H. P. Kondratyuk, In. A. Klyachko, Khim. Nauka i Prom, **1957** (2), 267.
15. N. I. Soboleva, A. G. Balashakov, A. V. Kostnev, Kolloid, Zhur., **20**, 74 (1958).
16. I. Korenman, Trudy po Khim. i Khim. Tehnol., **1962** (2), 390.
17. I. Korenman, Trudy po Khim. i Khim. Tehnol., **1963** (2), 140.
18. E. N. Vinogradova, Trudy Komisii Anal, Akad, Nauk. SSSR, **1951**, (3), 138.
19. A. Pop, I. Siminiceanu, L. Cormoș, M. Stanca, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **29**, (1984).
20. C. Calistru, I. Balsanian, I. Grigoriu, C. Hagi, L. Ifrim, C. Leonte, *Ingineria proceselor chimice*. Ed. C.D.I.C.P., București, 1970, p. 90.
21. C. Calistru, C. Leonte, *Tehnologia substanțelor anorganice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 259.
22. O. Levenspiel, *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1967, p. 333.
23. I. Siminiceanu, A. Pop, L. Cormoș, M. Stanca, *Contribuții științifice în chimie*, Simpozion, Cluj-Napoca, 1982.
24. C. Liteanu, *Chimie analitică cantitativă*, Ed. Tehnică, București, 1959, p. 476.

STUDIUL PRECIPITĂRII HIDROXIDULUI DE MAGNEZIU CU VAR DOLOMITIC DIN
SOLUȚII CE CONȚIN CLORURĂ DE MAGNEZIU (II)*Modelarea matematică a procesului*

(R e z u m a t)

A fost studiat experimental procesul chimic industrial de precipitare a hidroxidului de magneziu, cu var dolomitic hidratat, din soluții ce conțin clorură de magneziu, prin intermediul principalelor modele macrocinetice posibile. La temperaturi mai mici de 50° limitativ în desfășurarea procesului sînt procesele de transformare de masă, iar la temperaturi între $50-80^\circ C$ sînt procesele de transfer de masă prin faza fluidă. S-au calculat energiile de activare și s-au stabilit ecuațiile cinetice pentru cele două mecanisme macrocinetice.

UN SPECTROFOTOMETRU ÎN DOMENIUL VIZIBIL DE CONSTRUCȚIE ROMÂNEASCĂ

E. CORDOȘ, I. MILEA, L. SAVICI, I. CĂTINEANU și D. POP

Spectrofotometrele în domeniul vizibil al spectrului fac parte dintre aparatele de analiză optică cel mai frecvent întâlnite în laboratoarele chimice. Utilizarea lor este motivată de multiplele posibilități oferite de măsurătorile de absorbție moleculară în soluții, atât în scopul determinărilor de concentrație cât și a aplicațiilor legate de structură, stoichiometrie sau cinetică chimică [1]. Pe lângă aceasta, spectrofotometrele constituie adesea pica principală în aparate automate și roboți de analiză, al căror număr crește mereu ca urmare a dezvoltării automatizării în general și a microprocesoarelor în special [2]. De această tendință trebuie să se țină seama în proiectarea și construcția unor spectrofotometre care trebuie să prezinte o serie de elemente ce permit legarea acestora de sistemul de control și prelucrare a datelor. Includerea într-un aparat de analiză mai complex a unui spectrofotometru dintre cele existente este de regulă dificilă, întrucât implică o serie de modificări care adesea nu mai sînt posibile. Din acest motiv autorii și-au propus construirea unui spectrofotometru în domeniul vizibil, cu posibilitatea de a fi utilizat atât ca aparat de sine stătător în laborator cât și ca viitor component al unor sisteme de analiză automată. Pentru a oferi posibilitatea producerii în serie, la proiectarea și construcția aparatului au fost utilizate numai componente indigene.

Schema bloc a spectrofotometrului este specifică tipului cu monofascicol (fig. 1). Radiația provenită de la sursă este izolată și selectată cu ajutorul unui monocromator, trecută prin cuva cu soluție de analizat și apoi proiectată pe un fotodetector al cărui curent este măsurat și afișat.

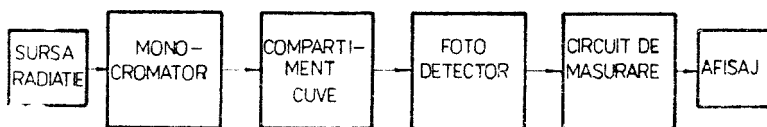


Fig. 1. Schema bloc a spectrofotometrului.

A fost preferat tipul cu monofascicol întrucât aparatul urmează a fi utilizat în special pentru urmărirea sau determinarea concentrației, operații care, cu posibilitățile oferite azi de stabilizarea electronică, pot fi efectuate cu aparatele monofascicol la fel de bine ca și cele de dublu fascicol [3].

Sursa de radiație este un bec de filament cu wolfram, liniar, dispus vertical, avînd puterea de 30 W la 12 volți, produs de Fabrica de becuri Fieni. Sistemul mecanic de fixare a becului dă posibilitatea mișcării acestuia după cele trei axe de coordonate în scopul poziționării pe axa optică a aparatului. Alimentarea se face de la o sursă stabilizată prezentată în figura 2.

Funcționarea sursei se bazează pe reglarea tensiunii aplicată becului cu ajutorul unui tranzistor regulator T1, comandat de un amplificator de eroare A01 prin intermediul tranzistorului T2. Amplificatorul de eroare compară o tensiune de referință, furnizată de divizorul format de dioda Zener D1 și rezistența R6, cu tensiunea provenită fie de la divizorul format de R3, P1 și R4 fie de la cel format de T4, P2 și R5. În primul caz reglarea se face în funcție de tensiunea

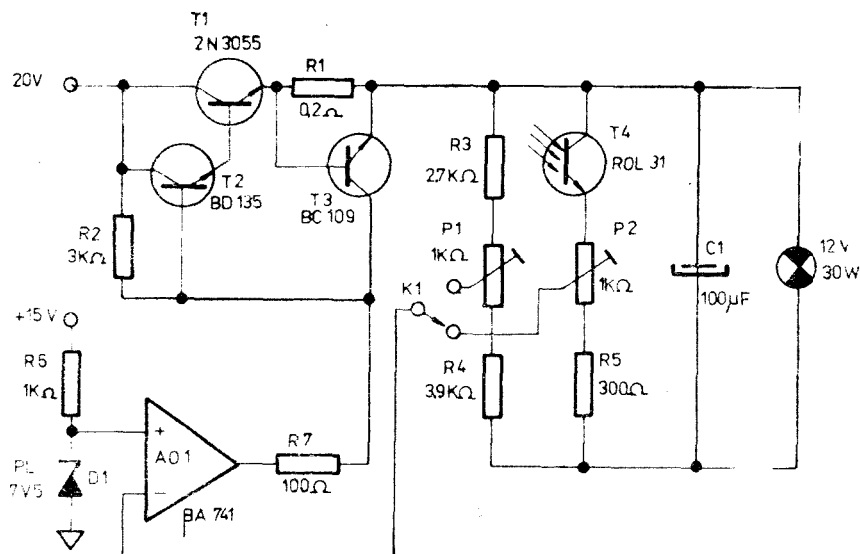


Fig. 2. Schema de principiu a circuitului stabilizator pentru sursa de radiație.

existentă la emitorul tranzistorului de reglare. Orice variație a acestei tensiuni este aplicată, după divizare, intrării inversoare a amplificatorului A01. Diferența între această tensiune și cea de referință este amplificată și aplicată prin T2 la baza tranzistorului regulator care, la rindul său, își modifică curentul colector-emitor astfel că tensiunea revine la valoarea inițială. În cel de-al doilea caz, fototranzistorul T4 urmărește direct luminozitatea becului, o parte a radiației acestuia fiind proiectată pe lentila tranzistorului. Orice variație a luminozității becului este convertită într-o variație de tensiune la cursorul potențimetrului P2 și în consecință la amplificatorul de eroare, care va comanda curentul prin T1 pînă la restabilirea luminozității inițiale. În timpul funcționării normale comutatorul K1, cuplat la carcasa aparatului, asigură reglarea cu ajutorul fototranzistorului. Dacă din diferite motive sînt necesare unele operații în interiorul sistemului optic, la demontarea carcasei comutatorul K1 decuplează sistemul cu fototranzistor și cuplează sistemul format numai din rezistențe. În acest mod se evită supravoltarea și arderea becului, care ar putea avea loc prin obturarea accidentală a fototranzistorului.

Stabilitatea sursei la variații ale tensiunii sursei nestabilizate cu $\pm 2V$ este ilustrată în tabelul 1 prin coeficientul de stabilizare $S_0 = (\Delta U_{in} / \Delta U_{ies})$. Acest coeficient are valori foarte bune,

Tabel 1

Stabilitatea circuitului de alimentare a sursei

| U_{in} volți | U_{ies} volți | Coeficientul de stabilizare, S_0 |
|-------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 18,000 | 11,985 | 133 |
| 19,000 | 11,993 | 142 |
| 20,000 | 12,000 | — |
| 21,000 | 12,005 | 200 |
| 22,000 | 12,012 | 166 |

$S_0 = 160$

media pe intervalul amintit fiind de 160. Stabilitatea în timp este și ea satisfăcătoare, tensiunea aplicată becului variind cu mai puțin de 2 mV/h la tensiunea nominală de 12 V.

Monocromatorul are drept element dispersiv o prismă de sticlă flint cu unghi la vîrf de 60° și bază de 60 mm. Colimarea și focalizarea sînt realizate cu ajutorul a două oglinzi concave cu $f = 250$ mm. O schemă a monocromatorului precum și a dispunerii sursei de radiație și a compartimentului de cuve este prezentată în figura 3.

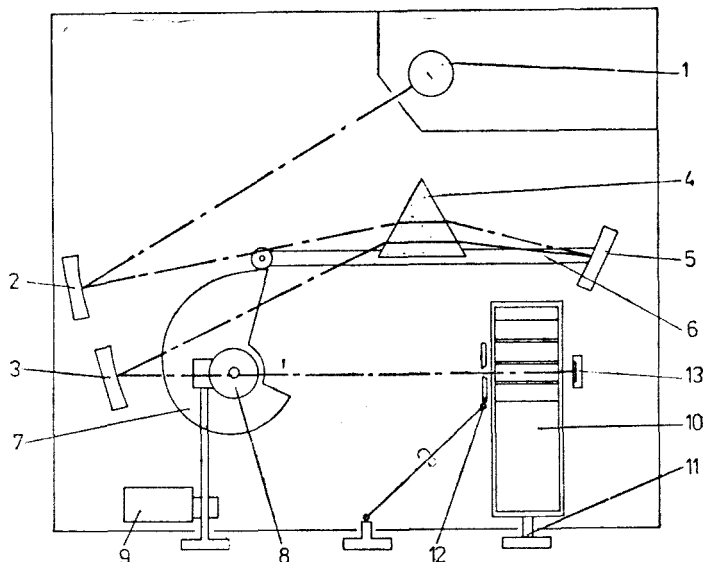


Fig. 3. Schema cinematică a compartimentului optic. 1 - Sursă de radiație; 2 - Oglindă colimatoare, 3 - Oglindă focalizatoare, 4 - Prismă, 5 - Oglindă plană rotativă, 6 - Braț cu tchet, 7 - Camă, 8 - Mecanism de rotire a camei, 9 - Contor mecanic pentru citirea lungimii de undă, 10 - Compartiment cuve, 11 - Mecanism de deplasare a cuvelor, 12 - Fântă de ieșire și mecanismul de control al deschiderii fantei, 13 - Fotodetector.

Radiația provenită de la sursă este colimată de către oglinda concavă și trimisă asupra prisme, fiind reflectată de oglinda plană și trecută din nou prin prismă înspre oglinda focalizatoare. De aici radiația dispersată se focalizează în planul fantei de ieșire, trece prin cuva aflată în compartimentul de cuve și ajunge la fotodetector. Selecționarea lungimii de undă se realizează prin rotirea oglinzii plane. Întrucît dispersia prisme este neliniară, rotirea oglinzii se face prin mecanismul de braț cu tchet și camă. Aceasta din urmă este astfel calculată încît se linearizează relația dintre lungimea de undă și indicațiile unui contor cuplat la mecanismul de acționare a camei.

Compartimentul de cuve conține un cărucior acționat de un mecanism cu cremalieră. Cuvele se introduc într-un suport detașabil care se așază pe cărucior, poziționarea fiind asigurată de două știfturi. În compartiment se pot introduce patru cuve, prima cu soluție martor iar celelalte cu soluții etalon sau probe. Se pot utiliza cuve cu grosimea de 10 și 20 mm. Poziția căruciorului cu cuve este marcată mecanic cu ajutorul unui opritor cu arc și bilă și electronic cu un sistem de contacte care acționează patru diode luminescente dispuse pe panoul electronic.

Componentele optice: prismă, oglinzile și cuvele au fost confecționate la I.O.R. București după proiectul autorilor acestei lucrări.

Sistemul de măsură a fotocurentului este concentrat în partea electronică a aparatului și cuprinde părțile indicate în schema bloc din figura 4. Curentul generat de fotodetector este con-

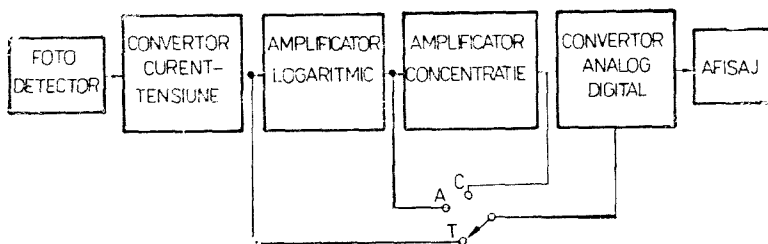


Fig. 4. Schema bloc a circuitului de măsură a fotocurentului.

vertit în tensiune, după care poate fi aplicat direct convertorului analog-digital și afișat. Mărimea măsurată în acest mod va fi transmittanța soluției conținute în cuvă. În vederea măsurării absorbției, semnalul de la circuitul de măsură a transmittanței se aplică unui circuit de măsură a absorbției care logaritizează semnalul și apoi îl afișează. În fine, în cazul unor determinări la care curba de etalonare este o dreaptă care trece prin origine, semnalul electronic corespunzător absorbției poate fi amplificat cu un factor controlabil în așa mod încât numărul afișat să reprezinte chiar concentrația probelor în unitățile dorite.

Prima unitate a sistemului de măsură o constituie fotodetectorul, care în cazul de față este un element cu siliciu, ROL 16, I.C.C.E. București, cu sensibilitate mărită în regiunea albastră a spectrului. Fotodetectorul are o formă rectangulară (16×4 mm) putînd fi utilizat în mod eficient cu o sursă luminoasă avînd filamentul linear și vertical. Domeniul de lucru al fotoelementului este ilustrat de curba din figura 5, care reprezintă efectul însumat al curbei de emisie al sursei și al răspunsului spectral al fotodetectorului. Sensibilitatea maximă se manifestă în regiunea roșie a spectrului, răspunsul în albastru fiind de circa zece ori mai mic. Deși această variație se poate compensa cu ajutorul circuitului electronic de măsură, a fost necesară și introducerea unei fante pentru a menține banda de dispersie a monocromatorului la o valoare acceptabilă în domeniul roșu. În acest mod valoarea maximă (100,0%) care se afișează pe ecranul aparatului este reglabilă pe două căi: grosier, cu ajutorul fantei mecanice și fin, prin amplificarea circuitului de măsură.

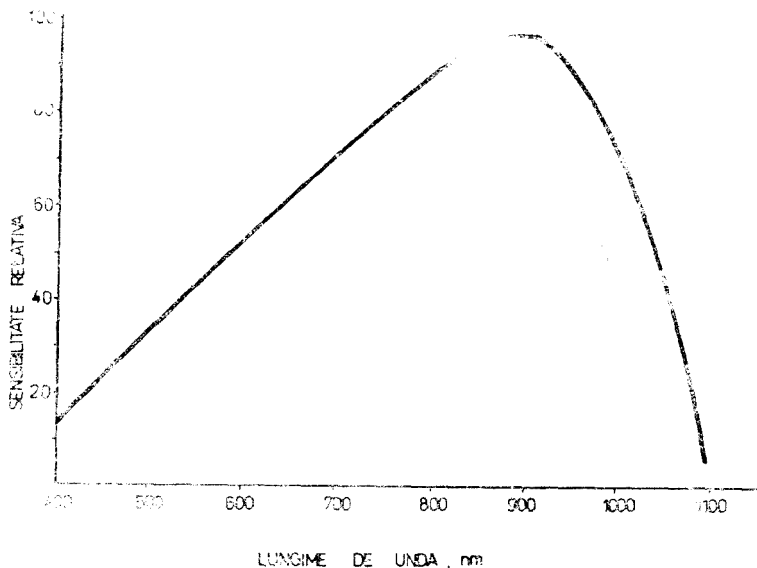


Fig. 5. Curba de sensibilitate relativă a fotoelementului cu siliciu ROL 16.

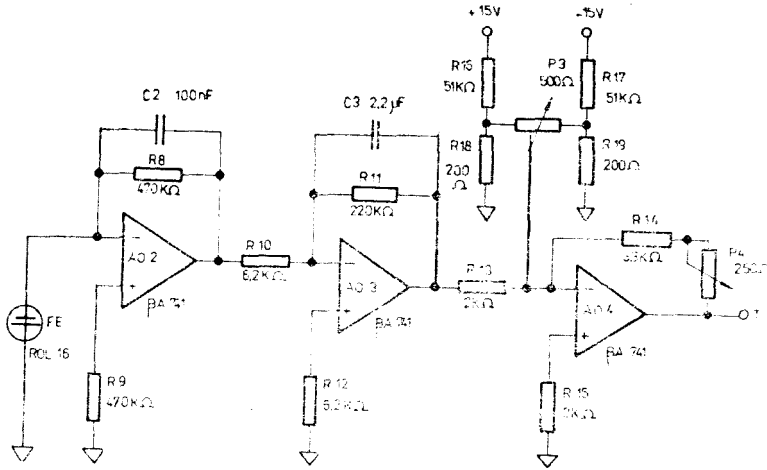


Fig. 6. Schema de principiu a circuitului de măsurare a transmitanței.

Circuitul de măsură a transmitanței (fig. 6) constă din trei amplificatoare operaționale, primul (AO2) fiind un convertor curent-tensiune iar celelalte două amplificatoare de tensiune. Precizia și exactitatea măsurătorilor este condiționată de calitatea convertorului curent-tensiune. Tensiunea de ieșire a acestuia, U_{o1} , este dată de relația:

$$U_{o1} = (I_F + I_P)R_8 \quad (1)$$

unde I_F — curentul generat de fotodetector, I_P — curentul de polarizare, R_8 — rezistența de reacție. Întrucît la valoarea semnalului de fotodetector se adaugă și aceea a curentului de polarizare, este de dorit ca aceasta din urmă să fie cît mai scăzută. Un curent de polarizare mic va conferi sistemului un drift redus, dat fiind că driftul termic este de regulă cauzat de I_P a cărui valoare se dublează la fiecare 10°C .

Linearitatea semnalului este asigurată prin rezistența efectivă scăzută pe care convertorul o prezintă fotodetectorului. Curentul fotodetectorului de siliciu variază linear cu fluxul luminos numai la valori ale rezistenței de sarcină sub 400 ohmi. În cazul de față, rezistența efectivă, R_{ef} a convertorului curent-tensiune este:

$$R_{ef} = \frac{R_8}{A} \quad (2)$$

unde A este amplificarea în buclă deschisă a amplificatorului. Întrucît pentru β A741 $A = 2 \cdot 10^5$ $R_{ef} = 2,3$ ohmi, suficient pentru a conferi o bună linearitate.

Amplificatoarele AO3 și AO4 asigură o amplificare totală în tensiune de circa 110. Sistemul de compensare format de rezistențele $R_{16} - R_{19}$ și P_3 permit reglarea valorii zero afișată la instrumentul de măsură atunci cînd fotodetectorul este obturat. Potențiometrul P_4 asigură reglarea valorii maxime, (100,0%), care se afișează atunci cînd în calca fluxului este introdusă cuva cu proba de referință.

Amplificatorul logaritmice preia semnalul U_T de la circuitul de măsurare a transmitanței, furnizînd la ieșire o tensiune proporțională cu $-\log U_T$. Operația de logaritmare se realizează cu ajutorul amplificatorului AO5 (fig. 7), care conține în circuitul de reacție un element logaritmice, tranzistorul T5 [4,5]. Curentul de colector i a acestui tranzistor depinde de tensiunea bază-emitor, u , după relația:

$$i = I_0 \exp(u/U_0) - I_0 \quad (3)$$

unde: I_0 — curentul invers de saturație a joncțiunii bază-emitor, U_0 — echivalentul termic al ten-

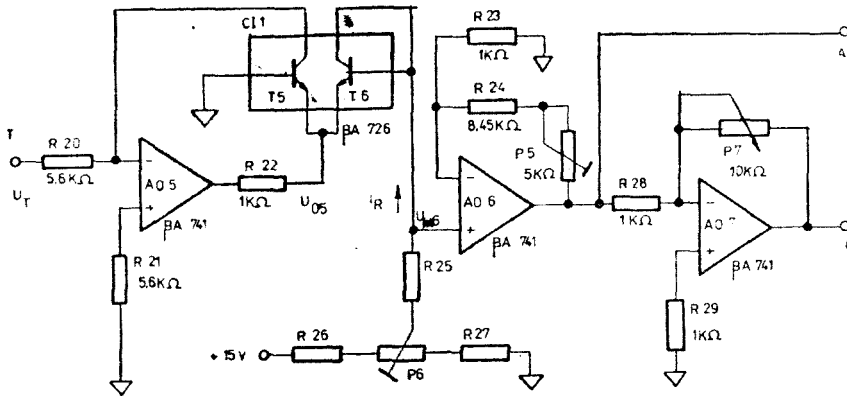


Fig. 7. Schema circuitului de logaritmare și a celui de concentrație.

siunii egal cu $T/11.600$. Explicitînd pentru u la valori mai mari ale acestuia decît $0,25$ V și lucrînd cu logaritmi zecimali obținem :

$$u = 2,3U_0(\log i - \log I_0) \quad (4)$$

Întrucît tensiunea de ieșire a amplificatorului A05 este $U_{05} = -u$, iar $i = i_{i_0} = U_T/R_{20}$ obținem :

$$U_{05} = -m \log \frac{U_T}{R_{20}} + m \log I_0 \quad (5)$$

unde $m = 2,3 U_0$.

Expresia 5 conține relația dorită, respectiv tensiunea de ieșire a amplificatorului funcție de logaritmul cu semn schimbat a semnalului de transmitanță. Totuși apar doi termeni dependenți de temperatură, m și I_0 , care produc împreună un drift de circa $2,5$ mV/°C. Pentru a compensa acest efect, semnalul de la ieșirea amplificatorului A05 este aplicat unui amplificator repetor de tensiune prin intermediul unui tranzistor T6 identic cu T5. Identitatea se obține prin realizarea tranzistorilor T5 și T6 pe același cip, într-un circuit integrat BA726 care, în plus, mai dispune și de un sistem de termostatare. Tranzistorul T6 este alimentat cu un curent constant i_R , obținut cu ajutorul divizorului format din R25-R27 și P6. Tensiunea bază-emitor, U_{BE6} a acestui tranzistor este :

$$U_{BE6} = m \log i_R - m \log I_0 \quad (6)$$

Tensiunea U_{in6} aplicată la intrarea neînversoare a amplificatorului A06 este dată de suma :

$$U_{in6} = U_{05} + U_{BE6} \quad (7)$$

adică :

$$U_{in6} = -m \log \frac{U_T}{R_{20} i_R} \quad (8)$$

Variațiile cu temperatura cauzate de termenul m sînt mult reduse prin termostatarea perechii de tranzistori la o temperatură de circa 105°C .

Amplificînd tensiunea de intrare cu un factor K se obține la ieșirea amplificatorului A06 o tensiune U_{06} care corespunde absorbăntei A :

$$U_{06} = -Km \log \frac{U_T}{R_{20} i_R} \quad (9)$$

Controlul amplificării, respectiv al lui K , se face cu ajutorul semireglabilului P5 care permite reglarea pantei caracteristicii de transfer a amplificatorului logaritmic. Deplasarea acestei carac-

teristici într-un domeniu de lucru dat se face cu ajutorul semireglabilului P6 care controlează valoarea curentului i_R .

Exactitatea operației de logaritmare analogică cu ajutorul circuitului de mai sus este redată în tabelul 2 pentru domeniul de transmitanță de la 5 la 100,0%. Pentru o mai bună sensibilitate

Tabel 2

Exactitatea operației de logaritmare analogică

| T% | A_{exp} | A_{calc} | $A_{calc} - A_{exp}$ |
|-----|-----------|------------|----------------------|
| 100 | 0,0001 | 0,0000 | -0,0001 |
| 95 | 0,0230 | 0,0221 | -0,0009 |
| 90 | 0,0468 | 0,0463 | -0,0005 |
| 85 | 0,0714 | 0,0717 | +0,0003 |
| 80 | 0,0970 | 0,0974 | +0,0004 |
| 75 | 0,1251 | 0,1255 | +0,0004 |
| 70 | 0,1550 | 0,1552 | +0,0002 |
| 65 | 0,1868 | 0,1871 | +0,0003 |
| 60 | 0,2220 | 0,2226 | +0,0006 |
| 55 | 0,2600 | 0,2592 | -0,0008 |
| 50 | 0,3019 | 0,3018 | -0,0001 |
| 45 | 0,3481 | 0,3473 | -0,0008 |
| 40 | 0,3978 | 0,3981 | +0,0003 |
| 35 | 0,4568 | 0,4564 | -0,0004 |
| 30 | 0,5230 | 0,5232 | +0,0002 |
| 25 | 0,6025 | 0,6020 | -0,0005 |
| 20 | 0,6998 | 0,6991 | -0,0007 |
| 15 | 0,8240 | 0,8247 | +0,0007 |
| 10 | 1,0001 | 1,0000 | -0,0001 |
| 5 | 1,3025 | 1,3014 | -0,0011 |

măsurătorile au fost efectuate cu un voltmetru electronic digital avînd 4 1/2 cifre (IEMI E-0303). În cele mai multe cazuri diferența între valoarea calculată și cea experimentală este mai mică de 1 mV, la o valoare totală a scalei de 1,9999 V.

Tensiunea corespunzătoare absorbantței poate fi în continuare amplificată cu un factor oarecare de către amplificatorul A07 denumit în schema bloc amplificator de concentrație. Tensiunea de ieșire a acestuia poate fi astfel reglată încît pentru o anumită soluție introdusă în cuva de măsură valoarea afișată să reprezinte, în volți sau milivolți, chiar concentrația probei, în unitățile dorite. Factorul de amplificare se poate regla cu ajutorul potențiometrului aflat în bucla de reacție a amplificatorului.

Sistemul de măsură și afișaj utilizat este un panelmetru digital cu 3 1/2 cifre (I.C.C.E. București). Convertorul analog-digital al panelmetrului este de tipul bipolar cu dublă pantă, corecție de zero și acoperă domeniul de la 0V la 1,999 V cu indicarea semnului și a depășirii domeniului de măsură.

Aspectul general al spectrofotometrului este redat în figura 8. În organizarea componentelor și plasarea diferitelor comenzi s-a ținut seama de o serie de considerente ergonomice menite să permită o manipulare ușoară și înregistrarea rezultatelor cu un efort minim. Partea mecano-optică și cea electronică sînt plasate pe o bază comună. Partea electronică este concentrată ca o unitate de sine stătătoare, în partea stîngă, cu un panou pe care sînt plasate butoanele pentru reglarea punctului de zero, 100,0% și a factorului de concentrație, afișajul panelmetrului și diodele

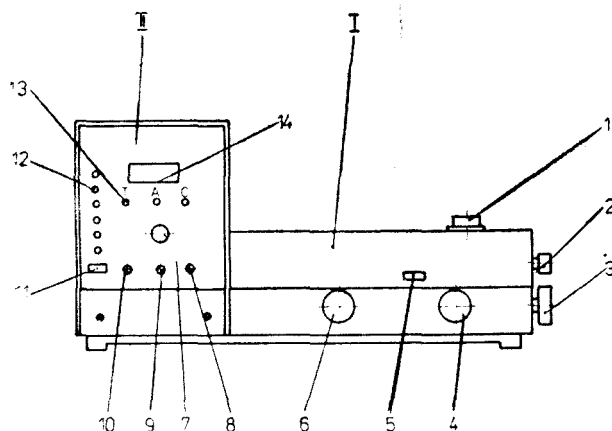


Fig. 8. Aspectul general al spectrofotometrului. I - Compartimentul opto-Mecanic, II - Compartimentul electronic, 1 - Compartiment cuve, 2 - Obturator, 3 - Buton de deplasare a cuvelor, 4 - Buton de reglare a fantei, 5 - Contor lungime de undă, 6 - Buton pentru selectarea lungimii de undă, 7 - Buton de selectare a modului de operație, 8 - Buton de reglare a factorului de concentrație, 9 - Buton de reglare a punctului 100,0, 10 - Buton de reglare a punctului zero, 11 - Comutator de rețea, 12 - Diode luminescente pentru indicarea poziției cuvelor, 13 - Diode luminescente pentru indicarea modului de operație, 14 - Panelmetru.

luminescente care indică poziția cuvelor sau modul de operare. Partea mecano-optică are în față două butoane, unul pentru selecționarea lungimii de undă și altul pentru reglarea fantei. Tot pe această față se află și contorul pentru citirea lungimii de undă. Pe partea laterală dreaptă se găsește un buton pentru schimbarea cuvelor și unul, de dimensiuni mai mici, pentru obturarea fotoelementului în vederea stabilirii punctului de zero. Suportul de cuve se introduce prin partea de sus.

Caracteristicile metrologice ale aparatului realizat de noi, și produs în serie zero de Institutul de chimie Cluj-Napoca, sînt prezentate în tabelul trei. Valorile înscrise în acest tabel plasează

Tabel 3

Caracteristicile metrologice ale spectrofotometrului în domeniul vizibil

| Caracteristică | Valoare |
|--|-----------------|
| Intervalul spectral de lucru | 400-800 nm |
| Eroarea de afișare, repetabilitate și reversibilitate a lungimii de undă | 5nm |
| Lărgimea benzii spectrale | 10nm |
| Eroarea de afișare a transmittanței | 0,2% |
| Reproductibilitatea de afișare a transmittanței | 0,2% |
| Eroarea de conversie a transmittanței în absorbantă | 0,005 unități A |
| Reproductibilitatea afișării absorbantei | 0,003 unități A |
| Variația valorii afișate pentru valoarea zero transmittanță | 2%/h |
| Variația valorii afișate pentru valoarea 100,0% transmittanță | 2%/h |
| Stabilitatea la variații de $\pm 10\%$ a rețelei de alimentare | 0,5% |

aparatură la nivel egal sau mai bun cu aparatură de preț și gabarit similar: Specol 10, Zeiss R.D.G. și Spectronic 20, Bausch and Lomb, S.U.A., care sînt spectrofotometrele cele mai răspândite din această categorie.

(Intrat în redacție la 19 aprilie 1983)

BIBLIOGRAFIE

1. H. A. Strobel, *Chemical Instrumentation; A Systematic Approach*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973.
2. H. V. Malmstadt, *The Journal of Automatic Chemistry*, **2**, 115 (1980).
3. W. Kaye, D. Barber, R. Marasco, *Analyt. Chem.* **52**, 4374 (1980).
4. E. Cordoș, I. Marian, *Electronică pentru chimiști*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1978.
5. H. V. Malmstadt, G. C. Enke, S. R. Crouch, *Electronic Measurement for Scientists*, Benjamin, New York, 1973.

A ROMANIAN BUILT VISIBLE SPECTROPHOTOMETER

 (Summary)

A single beam spectrophotometer with prism monochromator is described. The main features of the spectrophotometer are: silicon photodetector, linear display of wavelength, measurement of transmittance, absorbance and concentration, digital display of data, very good stability for both 0% T and 100% T points. The apparatus is built entirely from Romanian made parts.

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

Acrilat de 2-etilhexil—alcool 2-etilhexilic

IUDITA MUREȘAN, FRANCISC KACSÓ, LUCIA ZADOR

Printre esterii acrilici sintetizați în cadrul Facultății de tehnologie chimică a Universității „Babeș-Bolyai” la cererea Ministerului Industriei Chimice este și acrilatul de 2-etilhexil ($\text{CH}_2\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17}$). Acesta a fost obținut prin sinteza Reppe din acetilenă, CO și alcool 2-etilhexilic în condiții semicatalitice, în prezența tetracarbonilului de nichel și a acidului clorhidric. Prin distilare la presiune scăzută s-a putut izola doar 55% din ester. Pentru a mări eficiența acestei operații, ne-am propus în lucrarea de față studiul separării prin rectificare a acrilatului de 2-etilhexil (2EtHexAcr) de alcoolul 2-etilhexilic (2EtHexOH).

Referitor la sistemul studiat, în literatură se dau exclusiv presiunile de vapori ale esterului [1].

Partea experimentală. Alcoolul 2-etilhexilic a fost preparat la Combinatul chimic Rîșnov ($n_D^{20} = 1,4327$ față de $n_D^{20} = 1,4328$ dat în literatură) iar acrilatul de 2-etilhexil la Facultatea de tehnologie chimică din Cluj-Napoca ($n_D^{25} = 1,4338$, în literatură $n_D^{25} = 1,4332$).

Instalația folosită pentru măsurarea temperaturilor de fierbere în funcție de presiune la o anumită compoziție a amestecului, sau a temperaturilor de fierbere la presiune constantă pentru diferite compoziții ale amestecurilor, este cea descrisă în nota I [2]. Întrucât diferența dintre indicii de refracție ai componenților puri este mică, la determinarea compoziției distilatului format după stabilirea echilibrului termic am folosit metoda interferometrică.

Rezultate și concluzii. Temperaturile de fierbere la diferite presiuni pentru amestecul 2EtHexAcr-2EtHexOH în raportul de volum 1 : 1 sînt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1

Influența presiunii asupra temperaturii de fierbere a amestecului 1 : 1 2EtHexAcr—2EtHexOH

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| p (mm Hg) | 10 | 14 | 18 | 24 | 35 | 44 | 55 | 63 | 77 | 88 | 95 | 107 |
| t_f (°C) | 77 | 83 | 88 | 94 | 105 | 110 | 114 | 117 | 121 | 125 | 127 | 132 |

Se constată că în întreg domeniul presiunilor studiate diferențele dintre temperaturile de fierbere sînt destul de mari. Reprezentarea în coordonate de liniarizare $\log p = f\left(\frac{10^3}{t + 230}\right)$ din figura 1 arată că dreapta corespunzătoare amestecului în raport de volum 1 : 1 nu intersectează și nu se apropie prea mult de dreptele componenților puri la nici una din presiunile studiate ($p > 10$ mm Hg).

* Lucrare comunicată la a VI-a sesiune de comunicări științifice a Centrului de cercetări Rîmnicu-Vilcea, mai 1980.

Din acestea rezultă că acrilatul de 2-etilhexil nu formează amestec azeotrop cu alcoolul 2-etilhexilic și că se poate realiza o separare eficientă prin rectificare la presiuni scăzute.

Pentru a găsi condițiile optime de separare am trasat diagramele de stare. Rezultatele privind variația temperaturii de fierbere cu compoziția fazei lichide și gazoase la 100 mm Hg sînt ilustrate în figura 2. Alura diagramei de stare obținute este specifică amestecurilor cu abatere pozitivă de la comportamentul ideal.

Pentru determinarea numărului de talere am folosit reprezentarea $y_1 = f(x_1)$, care este lipsită de erorile de măsurare a temperaturilor de fierbere. În scopul de a o trasa cît mai corect, datele experimentale au fost verificate și corectate prin metoda Redlich și Kister. În figura 3 diferența ariilor cuprinse între curbă și axe corespunde unei erori medii de determinare a raportului factorilor de activitate γ_1/γ_2 de $1,4 \cdot 10^{-2}$

Valorile corectate ale concentrațiilor sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabel 2

Compoziția corectată a amestecurilor la $p = 100 \text{ mmHg}$

| Nr. sol. | L (fază lichidă) | | V (fază de vapori) | | t_f | $\alpha = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$ | α_{id} | γ_1 | γ_2 |
|----------|------------------|--------|--------------------|--------|-------|------------------------------------|---------------|------------|------------|
| | x_1 | x_2 | y_1 | y_2 | | | | | |
| 1 | 0,9106 | 0,0893 | 0,9450 | 0,0550 | 124 | 1,682 | 2,658 | 0,964 | 1,522 |
| 2 | 0,8052 | 0,1947 | 0,8770 | 0,1230 | 125 | 1,725 | 2,672 | 0,967 | 1,499 |
| 3 | 0,7579 | 0,2421 | 0,8500 | 0,1500 | 126,5 | 1,810 | 2,700 | 0,972 | 1,410 |
| 4 | 0,6639 | 0,3361 | 0,7960 | 0,2040 | 127,5 | 1,975 | 2,725 | 0,974 | 1,345 |
| 5 | 0,5768 | 0,4232 | 0,7580 | 0,2420 | 128,5 | 2,297 | 2,740 | 0,987 | 1,178 |
| 6 | 0,4096 | 0,5903 | 0,6750 | 0,3250 | 130 | 2,993 | 2,758 | 1,158 | 1,067 |
| 7 | 0,3631 | 0,6369 | 0,6450 | 0,3550 | 132 | 3,186 | 2,818 | 1,132 | 1,001 |
| 8 | 0,2502 | 0,7498 | 0,5580 | 0,4420 | 134,5 | 3,800 | 2,875 | 1,276 | 0,964 |
| 9 | 0,1301 | 0,8699 | 0,4105 | 0,5894 | 138 | 4,656 | 2,970 | 1,501 | 0,957 |
| 10 | 0,0746 | 0,9253 | 0,3000 | 0,7000 | 139 | 5,318 | 3,013 | 1,843 | 1,044 |

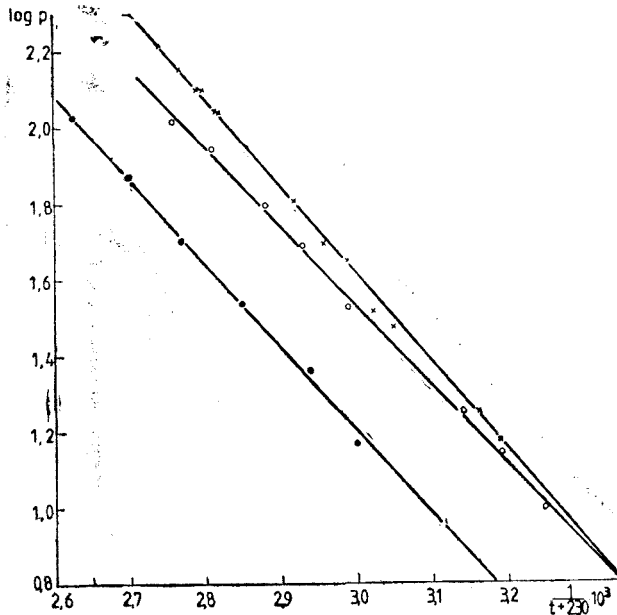


Fig. 1. Diagrame Cox pentru amestecul 2EtHexAcr-2EtHexOH 1:1 O, ester ● (date din literatură) și alcool × (determinări proprii).

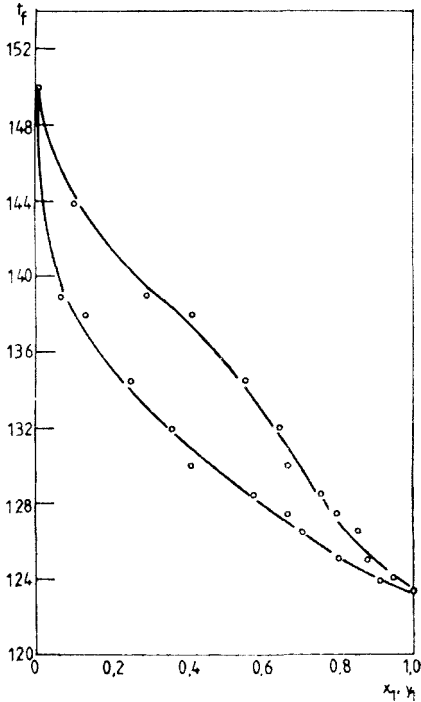


Fig. 2. Dependența t_f de compoziție pentru amestecuri 2EtHexAcr-2EtHexOH.

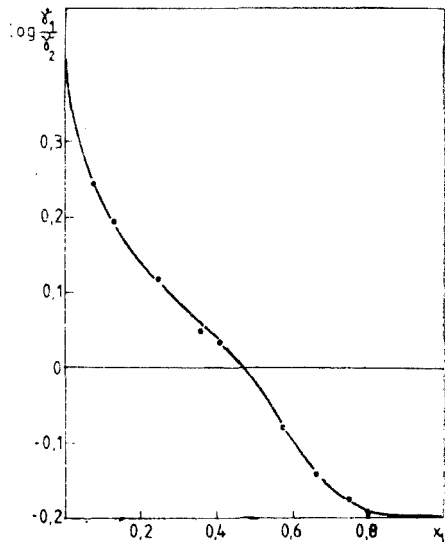


Fig. 3. Reprezentarea mărimii $\log \gamma_1/\gamma_2$ în funcție de compoziția fazei lichide.

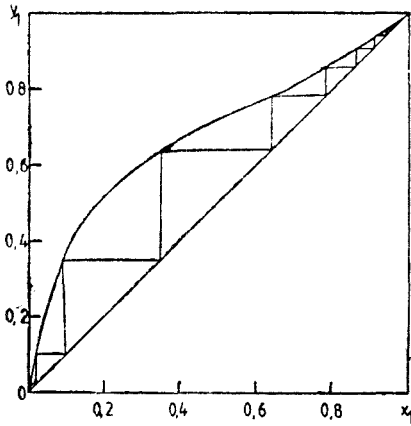


Fig. 4. Diagrama $y_1 = f(x_1)$ pentru amestecuri 2EtHexAcr-2EtHexOH la $p = 100 \text{ mm Hg}$.

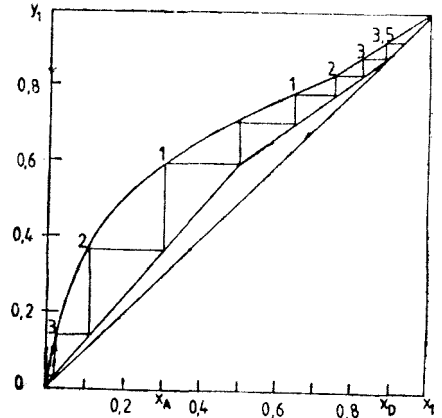


Fig. 5. Diagramă de calcul al NTT la $p = 100 \text{ mm Hg}$ (tabelul 4 nr. 4)

Figura 4 redă dependența compoziției fazei gazoase de cea a fazei lichide și arată că pentru separare pe coloană cu reflux total sînt necesare 12 talere.

Aplicînd metoda McCabe și Thiele corectată (vezi nota I), s-au determinat condițiile unei distilări continue pentru fracția molară a alcoolului 2-etilhexilic în fluxul de alimentare $x_A = 0,3$ respectiv $0,5$ și în cel de evacuare $x_D = 0,85, 0,90, 0,95$, iar a acrilatului de 2-etil-hexil evacuat din blază $x_B \leq 0,01$. S-a considerat funcționarea unei coloane în condiții adiabatică și regim staționar. Figura 5 ilustrează modul de lucru pentru unul din cazuri (tabelul 3 nr. 4)

Tabelul 3 prezintă numărul total al talerelor teoretice NTT_{B-D} precum și repartiția lor pe cele două zone: de epuizare NTT_{B-A} și de concentrare NTT_{A-D} pentru condițiile propuse, folosind diferite rații de reflux R .

Tabel 3

Numărul teoretic de talere necesar separării 2EtHexAcr de 2EtHexOH la $p = 100 \text{ mm Hg}$

| Nr. crt. | x_A | x_D | $x_B = 0,01 \quad q = 0,99$ | | | | NTT B-A | NTT A-D | NTT B-D |
|----------|-------|-------|-----------------------------|-------|-------|---|---------|---------|---------|
| | | | NTT $R=\infty$ | R min | $1/R$ | R | | | |
| 1 | 0,3 | 0,95 | 7 | 1,21 | 0,316 | 2 | 3,7 | 10,0 | 13,7 |
| 2 | 0,3 | 0,95 | 7 | 1,21 | 0,316 | 4 | 3,0 | 7,0 | 10,0 |
| 3 | 0,3 | 0,90 | 6 | 1,04 | 0,333 | 2 | 3,8 | 6,5 | 10,3 |
| 4 | 0,3 | 0,90 | 6 | 1,04 | 0,333 | 3 | 3,3 | 5,0 | 8,3 |
| 5 | 0,3 | 0,90 | 6 | 1,04 | 0,333 | 4 | 3,0 | 4,5 | 7,5 |
| 6 | 0,3 | 0,85 | 5 | 0,85 | 0,353 | 2 | 4,0 | 3,5 | 7,5 |
| 7 | 0,5 | 0,95 | 7 | 1,10 | 0,526 | 2 | 4,5 | 9,0 | 13,5 |
| 8 | 0,5 | 0,95 | 7 | 1,10 | 0,526 | 4 | 3,5 | 6,0 | 9,5 |
| 9 | 0,5 | 0,90 | 6 | 0,87 | 0,555 | 2 | 4,2 | 4,0 | 8,2 |
| 10 | 0,5 | 0,90 | 6 | 0,87 | 0,555 | 3 | 4,0 | 3,5 | 7,5 |
| 11 | 0,5 | 0,90 | 6 | 0,87 | 0,555 | 4 | 3,5 | 3,2 | 6,7 |
| 12 | 0,5 | 0,85 | 5 | 0,63 | 0,588 | 2 | 4,2 | 2,5 | 6,7 |

Rezultatele permit alegerea condițiilor optime de separare prin distilare directă la 100 mm Hg a acrilatului de 2-etilhexil de concentrație $x_2 = 0,99$ (corespunzând la 99,01% masă) în funcție de compoziția amestecului și de preferințele concrete în privința rației de reflux și a purității alcoolului separat la capul coloanei.

(Intrat în redacție la 22 martie 1983)

BIBLIOGRAFIE

1. E. H. Riddle, *Monomeric Acrylic Esters*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1954, p. 11.
2. I. Mureșan, L. Zador, F. Kacso, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **29**, 62 (1984).

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

2-Ethylhexyl acrylate—2-ethylhexyl alcohol

(S u m m a r y)

The conditions of separating 2-ethylhexyl acrylate obtained by Reppe synthesis from the corresponding alcohol, using fractionary distillation was investigated. The dependence of the boiling temperature of the 50 v % mixture from pressure, permitted to choose as working pressure 100 mm Hg. For this value the state diagram was established and the theoretical number of plates in different work conditions, for both parts of an adiabatic column in stationary state were calculated. The choice among them is to be performed depending on the composition of the mixture and the concrete preferences concerning the purity of alcohol and the reflux ratio used. The imposed purity for the ester was 99 w %.

PLATINUM-GRAPHITE BIAMPEROMETRIC INDICATION IN
NON-AQUEOUS MEDIA: DETERMINATION OF MERCAPTANS
UTILISING Cu(II)-Cu(I) REDOX COUPLE

D. GHOSH and B.B. PRASAD*

Recent adoption of wax-impregnated graphite electrode in combination with platinum for biampereometric aqueous determinations [1–3] prompted to explore its applicability to systems purely non-aqueous. The present paper reports the estimation of mercaptans in (i) *N,N*-Dimethylformamide and (ii) Acetonitrile using copper (II) salts as the oxidant.

Experimental. The electrode assembly (consisting of a wax-impregnated graphite and a micro-platinum electrode) as also the general experimental procedure including the circuit arrangement were essentially the same as employed earlier [1–3] for aqueous estimations.

All chemicals used were of analytical grade except when stated otherwise. The solvent *N,N*-Dimethylformamide (E. Merck) was purified by keeping it first in contact with sodium carbonate (BDH) for 48 hours and then distilling the decanted liquid for the fraction boiling in the range 148.5–149.5°C. The other solvent i.e., acetonitrile (IDPL) prior to use was redistilled over phosphorous pentoxide.

Salts of copper (II) selected in the present work as oxidants [4–6] were copper chloride and copper perchlorate. The solution of the former (NDH) was prepared in DMF and standardised [5] using EDTA and that of the latter in acetonitrile; it was standardised [7] iodometrically. The sample of copper (II) perchlorate was prepared as follows [7].

A slight excess of 60% perchloric acid was added to a suspension of copper carbonate (BDH) in water; carbon dioxide was removed subsequently by boiling. The blue crystalline compound separated on cooling, after drying under vacuum was employed.

Ascorbic acid solution was prepared first in a small quantity of warm glacial acetic acid and later, on cooling to room temperature it was diluted using acetonitrile to the required volume. It was standardised everyday before use, iodometrically.

A — Determinations in *N,N*-Dimethylformamide using copper (II) chloride. The substances estimated were the Fluka samples of *n*-Butyl-, Isobutyl- and Benzyl mercaptans, 2-Mercaptoethanol and Thiophenol. The test solutions of these (without further purification) were prepared in the above solvent and standardised [8–10] using iodine except that of Isobutyl mercaptan where Hg (II) chloride was employed.

A known amount of the test mercaptan was taken in the titration cell and diluted to 30 ml. A constant polarising emf (obtained from a battery-operated potentiometer and varied in the range 100–200 mV) was impressed between the electrodes with graphite as positive. The copper (II) chloride solution (0.01–0.05N) was added from a semi-micro burette and the cell current was noted with a sensitive galvanometer after a lapse of (usually) one minute following each addition. A slow stream of nitrogen was bubbled into the cell before the titration and maintained afterward throughout; the solution was kept stirred uniformly using a magnetic stirrer. The equivalence point was obtained as usual, from the corresponding plots of the galvanometer deflection versus the volume of the titrant. Results obtained for *n*-Butyl-, Isobutyl-, Benzyl mercaptans and Thiophenol are returned in Table 1, Part A; also those for 2-Mercaptoethanol are shown separately by curves A and B in Fig. 1 for the purpose of illustrating the influence of the applied emf on the nature of the titration curves.

B — Determinations in Acetonitrile using copper (II) perchlorate. The oxidation of mercaptans with copper (II) perchlorate in this medium though fast initially, slows down considerably with the progress of titration. In order to obtain quantitative results [6] therefore, aliquots of the mercaptan

* Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Varanasi — 221005, India.

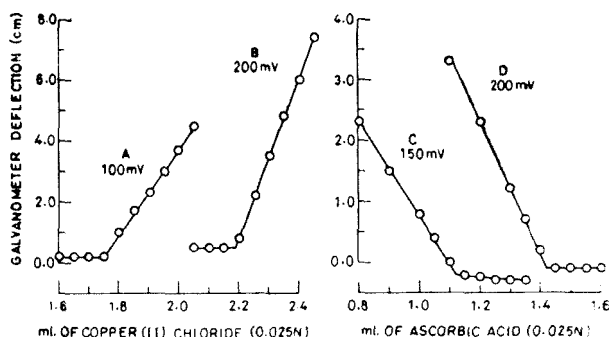


Fig. 1. Platinum-Graphite Biamperometric Indication for Determination of 2-Mercaptoethanol in DMF (A) 3.436 (B) 4.295 mg; and in Acetonitrile (C) 5.565 (D) 5.008 mg

were added to known excess of copper perchlorate and the unreacted portion was estimated with ascorbic acid. A time period of five minutes was allowed for completion of the oxidation prior to actual estimation with emf values in 150–250 mV range. Results for n-Butyl-, Isobutyl- and Dodecyl mercaptans and 2-Mercaptobenzothiazole are returned in Table 1, Part B and those for 2-Mercaptoethanol are shown in Fig. 1 (curves C and D).

Table 1

Platinum-Graphite Biamperometric Determination of Mercaptans in Non-aqueous Media

A) Medium — DMF; Oxidant — Copper (II) chloride

| Substance | Approx. molarity | Amount of mercaptans (mg) | | % error |
|--------------------|-----------------------|---------------------------|--------|---------|
| | | Taken | Found | |
| n-Butyl mercaptan | 8.21×10^{-4} | 2.224 | 2.234 | +0.44 |
| | 2.46×10^{-3} | 6.672 | 6.707 | +0.52 |
| | 4.92×10^{-3} | 13.334 | 13.288 | -0.34 |
| Isobutyl mercaptan | 6.25×10^{-4} | 1.692 | 1.701 | +0.53 |
| | 1.66×10^{-3} | 4.512 | 4.540 | +0.62 |
| | 6.25×10^{-3} | 16.920 | 16.847 | -0.43 |
| Benzylmercaptan | 9.98×10^{-4} | 3.722 | 3.750 | -0.74 |
| | 2.01×10^{-3} | 7.500 | 7.470 | -0.40 |
| | 5.03×10^{-3} | 18.750 | 18.677 | -0.38 |
| Thiophenol | 7.13×10^{-4} | 2.360 | 2.373 | +0.55 |
| | 2.14×10^{-3} | 7.080 | 7.090 | +0.26 |
| | 5.35×10^{-3} | 17.700 | 17.639 | -0.34 |

B) Medium — Acetonitrile; Oxidant — Copper (II) perchlorate

| | | | | |
|-------------------------|-----------------------|--------|--------|-------|
| n-Butyl mercaptan | 8.31×10^{-4} | 2.250 | 2.272 | +0.97 |
| | 4.15×10^{-3} | 11.250 | 11.206 | -0.39 |
| | 5.82×10^{-3} | 15.750 | 15.670 | -0.50 |
| Isobutyl mercaptan | 9.24×10^{-4} | 2.502 | 2.480 | -0.87 |
| | 2.77×10^{-3} | 7.506 | 7.463 | -0.57 |
| | 3.69×10^{-3} | 1.008 | 10.033 | +0.24 |
| Dodecyl mercaptan | 7.46×10^{-4} | 4.533 | 4.574 | +0.90 |
| | 1.11×10^{-3} | 6.799 | 6.760 | -0.57 |
| | 2.23×10^{-3} | 13.599 | 13.682 | +0.61 |
| 2-Mercaptobenzothiazole | 9.33×10^{-4} | 4.683 | 4.641 | -0.89 |
| | 1.86×10^{-3} | 9.366 | 9.407 | +0.43 |
| | 2.79×10^{-3} | 14.049 | 13.965 | -0.59 |

Results and Discussion. The determinations based primarily on the present indication become possible because of the stabilisation of the resulting copper(I) species due to complexation [4, 11, 12]. This advantage in DMF with the use of copper(II) chloride is exclusive as compared to that of the other commoner copper(II) titrants like the perchlorate or the nitrate because of secondary complications [11].

The titration curves as anticipated are of the reversed L-shape because the inception of the current indicating couple Cu(II)/Cu(I) takes place only when Cu(II) becomes available i.e., after the completion of the oxidation.

In acetonitrile, the complexation of copper(I) with the medium itself [12] helps providing the missing partner of the couple and also avoiding the chances of error due to air oxidation. The titration curves in this case, are of L-shape because the couple ceases to be available the moment excess Cu(II) is consumed by ascorbic acid. It is important to note that in both the above series, the breaks are well-defined (Fig. 1) indicative of unambiguous results; also increase in emf does not affect either the shape of the curve or the location of the end point.

From the observation of precise and reproducible results (Table 1), it is evident that the platinum-graphite electrode system is well suited for non-aqueous estimation of mercaptans even in low concentration range. The technique is simple, quick and avoids use of elaborate fabrication and yet is capable of yielding reliable results.

Acknowledgement. Our thanks are due to Prof. R. C. Aggarwal, Head of the Department of Chemistry for providing laboratory facilities and to the University Grants Commission, New Delhi for awarding a Teacher Fellowship to one of us (D.G.).

(Received September 2, 1983)

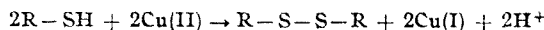
REFERENCES

1. B. B. Prasad, G. D. Khandelwal, *Z. analyt. Chem.*, **253**, 123 (1971); *Israel J. Chem.*, **9**, 281 (1971); **10**, 981 (1972).
2. B. B. Prasad, T. B. Singh, *Chem. Analit.*, **24**, 139 (1979); *Acta Polon. Pharm.*, **36**, 729 (1979).
3. B. B. Prasad, G. D. Khandelwal, M. I. Quraishi, M. N. Sharma, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **18**, 111 (1973).
4. Z. Hladky, J. Vrestal, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 1098 (1969).
5. J. T. Stock, R. D. Braun, *Analyt. Chim. Acta*, **86**, 317 (1976).
6. B. C. Verma, R. K. Sood, *J. Indian Chem. Soc.*, **56**, 636 (1979).
7. B. C. Verma, S. Kumar, *Talanta*, **24**, 694 (1977).
8. J. W. Kimball, R. L. Kramer, E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921).
9. C. Yoshimura, K. Miyamoto, *Bunseki Kagaku*, **29**, 40 (1980).
10. S. Dal Nogare, *Organic Analysis*, Vol. 2, Interscience, New York, 1953.
11. R. D. Braun, *Analyt. Chim. Acta*, **120**, 111 (1980); **99**, 325 (1978).
12. I. M. Kolthoff, J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1852.

INDICARE BIAMPEROMETRICĂ CU PLATINĂ-GRAFIT ÎN MEDIU NEAPOS DETERMINAREA MERCAPTANILOR FOLOSIND CUPLUL REDOX Cu(II)–Cu(I)

(Rezumat)

S-a utilizat indicare biampermetrică cu platină-grafit în sisteme neapoase pentru determinarea mercaptanilor în DMF și în acetonitril utilizând clorură de Cu(II) și perclorat de Cu(II) drept oxidanți:



SOME NEW AMIDES AND SULFONAMIDES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

VALER FĂRCĂȘAN, ILEANA OLTEANU, IULIU MESTER and VASILE CHIOREAN

With the aim to solve various kinds of problems, in some of our previous or under way works, we prepared a series of amides and sulfonamides.

Taking into account the well known biological activity of sulfonamides [1] and that of amides [e.g. 2, 3, 4] we considered it timely to test our substances from this point of view.

Table 1

N-Benzoyl-*N'*-furoylphenylenediamines

| Substance | Starting compounds | Solvent used for recrystallization | Yield % | Melting point °C | Formula (Molecular weight) | Analysis N% | |
|---|--------------------|------------------------------------|---------|------------------|---|-------------|-------|
| | | | | | | Calculated | Found |
| (<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> -furoyl)-1,2-phenylenediamine (V) | IV and XXXIX* | Amyl alcohol | 53.2 | 236–238 | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃ (306.32) | 9.15 | 9.2 |
| (<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> -furoyl)-1,3-phenylenediamine (VIII) | VII and XXXIX | Ethanol | 47.2 | 193 | „ | „ | 9.5 |
| (<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> -furoyl)-1,4-phenylenediamine (XI) | X and XXXIX | Dioxane or glacial acetic acid | 62.2 | 284–285 | „ | „ | 9.1 |

* See experimental section.

The new amides (V, VIII and XI) (Table 1) and sulfonamides (XVII, XXII, XXIV, XXIX, XXX, XXXIV and XXXV) (Table 2) were obtained by reacting the amines with the suited acylchlorides.

The amines IV, VII and X (Table 3) were prepared by another method, as that reported.

With a view to enable, if need be, certain comparisons, the biological behaviour of the parent compounds, namely benzene (I), biphenyl (XII), diphenylmethane (XIII), fluorene (XVIII) and diphenyl ether (XXVI), and of some of their derivatives, was also examined under the same conditions as those used by us for the new substances.

The microbiostatic activity of compounds, listed in table 4, was measured by diffusion test procedure against a fungus and four bacteria strains.

Further we will confine ourselves only to some short observations.

The antifungal activity was tested against *Candida albicans*.

Unlike the fluorene (XVIII), the closely related from a structural point of view biphenyl (XII) and diphenylmethane (XIII) did not show any activity.

Table 2

Sulfonamides

| Substance | Starting compounds | Solvent used for recrystallization | Yield % | Melting point °C | Formula (Molecular weight) | Analysis N% | |
|---|--------------------|------------------------------------|---------|------------------|--|-------------|-------|
| | | | | | | Calculated | Found |
| 4,4'-Dibenzenesulfonylamino-diphenylmethane (XVII) | XIV and XL* | Glacial acetic acid | 51.7 | 180 | C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂ (478.47) | 5.85 | 5.9 |
| 2-Benzenesulfonylamino-fluorene (XXII) | XIX and XL | Glacial acetic acid | 65.7 | 196–198 | C ₁₉ H ₁₅ NO ₂ S (321.30) | 4.36 | 4.4 |
| 2-(p-Nitrobenzenesulfonyl) aminofluorene (XXIV) | XIX and XLI* | Glacial acetic acid | 50.0 | 200–201 | C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (366.31) | 7.65 | 7.8 |
| 2-Benzenesulfonylamino-diphenyl ether (XXIX) | XXVII and XL | Ethanol | 49.1 | 102 | C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ S (326.91) | 4.31 | 4.4 |
| 2-(p-Nitrobenzenesulfonyl) aminodiphenyl ether (XXX) | XXVII and XLI | Ethanol | 32.2 | 150 | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₅ S (371.92) | 7.56 | 7.4 |
| 4-Benzenesulfonylamino-diphenyl ether (XXXIV) | XXXII and XL | Ethanol | 47.9 | 108 | C ₁₈ H ₁₅ NO ₃ S (326.91) | 4.31 | 4.2 |
| 4-(p-Nitrobenzenesulfonyl) aminodiphenyl ether (XXXV) | XXXII and XLI | Ethanol | 24.9 | 158 | C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₅ S (371.92) | 7.56 | 7.5 |

* See experimental section.

Table 3

N-Benzoylphenylenediamines

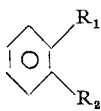
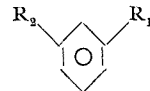
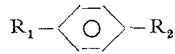
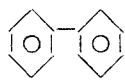
| Substance | Starting compound | Method used | Yield % | Melting point °C | Reference |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------|---------|------------------|-----------|
| N-Benzoyl-1,2-phenylenediamine (IV) | N-Benzoyl-1,2-nitraniline (XXXVI) | A* | 77.8 | 140 | [5] |
| N-Benzoyl-1,3-phenylenediamine (VII) | N-Benzoyl-1,3-nitraniline (XXXVII) | B* | 91.9 | 125 | [6] |
| N-Benzoyl-1,4-phenylenediamine (X) | N-Benzoyl-1,4-nitraniline (XXXVIII) | A | 84.5 | 137 | [7] |

* See experimental section.

(See foot-note 3 Table 4). All the furoylamino derivatives as V, VIII, XI, XVI and XXI were effective against the tested fungus. With an exception, XIX, the corresponding amines (IV, VII, X and XIV) were not active. The o-, m- and

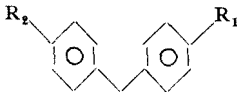
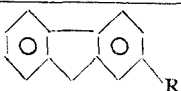
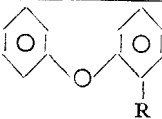
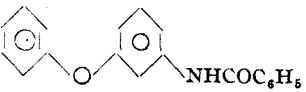
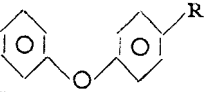
Table 4

Microbiostatic activity of compounds I ... XXXV

| Compound | Diameter of the zone of complete inhibition in mm | | | | | References ² |
|---|---|----|----|----------------|----|-------------------------|
| | Organism ¹ | | | | | |
| | CA | SA | BS | EC | PA | |
|  | | | | | | |
| I: R ₁ = R ₂ = H | 24 | 20 | 10 | 0 ³ | 0 | [9, 10] |
| II: R ₁ = H; R ₂ = NH ₂ | 30 | 40 | 40 | 32 | 32 | [11] |
| III: R ₁ = R ₂ = NH ₂ | 30 | 30 | 10 | 0 | 12 | [12, 13] |
| IV: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NH ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | [12, 13] |
| V: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NHCOC ₄ H ₃ O ⁴ | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
|  | | | | | | |
| VI: R ₁ = R ₂ = NH ₂ | 0 | 30 | 0 | 0 | 15 | |
| VII: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NH ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| VIII: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NHCOC ₄ H ₃ O ⁴ | 12 | 0 | 15 | 0 | 0 | |
|  | | | | | | |
| IX: R ₁ = R ₂ = NH ₂ | 0 | 40 | 18 | 0 | 18 | |
| X: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NH ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| XI: R ₁ = NHCOC ₆ H ₅ ; R ₂ = NHCOC ₄ H ₃ O ⁴ | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
|  | | | | | | |
| XII | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 | [14, 15] |

¹ CA = *Candida albicans*; SA = *Staphylococcus aureus*; BS = *Bacillus subtilis*; EC = *Escherichia coli*; PA = *Pseudomonas aeruginosa*.
Only one or two examples of works dealing with the biological behaviours of the corresponding compounds were recalled. The compound was considered „inactive” when the diameter of the zone of inhibition was smaller than 10 mm.
C₄H₃O = furyl.

(Table 4 continued)

| Compound | Diameter of the zone of complete inhibition in mm | | | | | References* |
|---|---|----|----|----|----|-------------|
| | Organism | | | | | |
| | CA | SA | BS | ES | PA | |
|  XIII: $R_1 = R_2 = H$ XIV: $R_1 = R_2 = NH_2$ XV: $R_1 = R_2 = NHCOC_6H_5$ XVI: $R_1 = R_2 = NHCOC_6H_3O^4$ XVII: $R_1 = R_2 = NHSO_2C_6H_5$ | 0 | 25 | 25 | 0 | 0 | [16, 17] |
|  XVIII: $R = H$ XIX: $R = NH_2$ XX: $R = NHCOC_6H_5$ XXI: $R = NHCOC_6H_3O^4$ XXII: $R = NHSO_2C_6H_5$ XXIII: $R = NHSO_2C_6H_4NO_2(p)$ XXIV: $R = NHSO_2C_6H_4NH_2(p)$ XXV: $R = NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3(p)$ | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | [18, 19] |
|  XXVI: $R = H$ XXVII: $R = NH_2$ XXVIII: $R = NHCOC_6H_5$ XXIX: $R = NHSO_2C_6H_5$ XXX: $R = NHSO_2C_6H_4NO_2(p)$ | 20 | 40 | 20 | 0 | 16 | [20] |
|  XXXI | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
|  XXXII: $R = NH_2$ XXXIII: $R = NHCOC_6H_5$ XXXIV: $R = NHSO_2C_6H_5$ XXXV: $R = NHSO_2C_6H_4NO_2(p)$ | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | 13 | 15 | 13 | 0 | 0 | |
| | 12 | 20 | 15 | 0 | 0 | |

p-isomers of N-benzoyl-N'-furoylphenylenediamines (V, VIII and XI) showed inhibition in the same degree, thus the expected differences — having in view steric and electronic effects — are not observable in these conditions. The tested p-nitrobenzenesulfonylamino derivatives (XXIII, XXX and XXV) manifested fungistatic effects. From the eleven new amides and sulfonamides prepared by us only XXII was not active.

The antibacterial action was tested against *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*.

If the bacteriostatic activity of fluorene (XVIII), biphenyl (XII) and diphenylmethane (XIII) was compared with their fungistatic one, a reverse of the situation can be observed, the fluorene being the inactive compound. Only one amide, namely N-benzoyl-N'-furoyl-1,3-phenylenediamine (VIII), showed antibacterial activity. The 2-benzenesulfonylamino derivatives of fluorene substituted in p-position with the nitro-, amino- or acetylamino group (XXIII, XXIV and XXV) manifested a very similar action against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis* with that of the parent amine, 2-aminofluorene (XIX), while the unsubstituted one (XXII) was inactive. From the new substances six, all sulfonamides excepting VIII, inhibited the growth of the Gram-positive bacteria species.

Experimental. The melting points determined in glass capillaries are not corrected.

N-Benzoylphenylenediamines

Method A. To a suspension of 4 mmole N-benzoylnitraniline and 0.1 g nickel (from formiate), 0.5 ml 100% hydrazine hydrate was added and the mixture boiled for 1 hour. Then 0.5 ml hydrazine hydrate was added and the boiling was maintained for another hour. The hot solution was filtered and the amine precipitated with water. The crude product was boiled with 20 ml ethanol for 1/2 hour, then filtered, and the solution was poured into 100 ml water. Thus the pure substance precipitates.

Method B. To a solution of 4 mmole N-benzoylnitraniline in 35 ml ethanol, 0.3 g calcium chloride dissolved in 0.5 ml water and 15 g zinc dust were added and the mixture vigorously boiled for 2 hours. Afterwards it was filtered and the solution poured into 200 ml water. Thus the pure product precipitates.

N-Furoyl-N'-benzoylphenylenediamines. To a solution of 6 mmole N-benzoylphenylenediamine in 15 ml pyridine 6.5 mmole of furoylchloride (XXXIX) were stepwise added under stirring. The mixture was warmed on the steam-bath for 3 hours and after cooling poured into 200 ml water. The precipitate was filtered, dried and recrystallized from the suited solvent.

Sulfonamides. To a solution of 3.4 mmole amine in 10 ml pyridine 3.5 mmole* benzenesulfonylchloride (XL) or p-nitrobenzenesulfonylchloride (XLI) were added and then warmed on the steam-bath for 1 1/2 hour. After cooling the mixture was poured into 200 ml water, acidulated with hydrochloric acid and allowed for some hours. The precipitate was filtered, washed with water, diluted ammonia, diluted sulfuric acid and again with water. The crude product was recrystallized from the adequate solvent.

2-(p-Aminobenzenesulfonyl) aminofluorene (XXIV). 2.65 mmole 2-(p-acetylamino)benzenesulfonyl aminofluorene (XXV) [8] were suspended in 60 ml concentrated hydrochloric acid and 60 ml water, and then boiled for 1 hour, while a clear solution was obtained. After cooling, crystals precipitate. To the suspension diluted ammonia was added, until weak alkalinity, and then it was filtered. The precipitate was warmed with 40 ml 5% sodium hydroxide and, after cooling, filtered. To the solution 10% hydrochloric acid was added until weak acidity was achieved, when the crude XXIV precipitates. Recrystallization from diluted acetic acid yield 0.64 (71.9%) pure product, m.p. 239°C identical whis that reported [8].

Biological tests. For the diffusion test the agar (in the case of bacteria) and solid Sabourand medium (for *Candida albicans*) were used. The medium was inoculated and 0.05 ml of the solutions

* In the case of XIV 7 mmole

of the compounds in dimethylformamide (1 mg/ml) were introduced into the wells punched in the gel. As control 0.05 ml dimethylformamide was used. After 24 hours incubation at 37°C the diameters of the complete inhibition were measured.

(Received September 19, 1983)

REFERENCES

1. E. Ciorănescu, *Medicamente de sinteză*, Ed. tehnică, București, 1966, p. 593.
2. M. Avram, *Antidăunători*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1974, p. 369, 372.
3. V. Fărcășan, C. Makkay, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 129 (1960).
4. D. E. Graham, J. P. Copes, *Chem. Abstr.*, **93**, 20741r (1980).
5. F. H. Witt, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **45**, 2380 (1912).
6. C. A. Bell, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **7**, 497 (1874).
7. H. Hübner, *Liebigs Ann. Chem.*, **208**, 295 (1881).
8. J. C. Somaglini, *Rev. Fac. Cienc. quim.*, **16**, 227 (1941); *Chem. Abstr.*, **36**, 6149¹ (1942).
9. J. J. Muchovej, O. D. Dhingra, *Seed Sci. Technol.*, **7**, 449 (1979); *Chem. Abstr.*, **83**, 2068x (1980).
10. R. Lovrien, G. Jorgensen, M. K. Ma, W. E. Sund, *Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 1249 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 22340h (1980).
11. G. Bringmann, R. Kuehn, *Water Res.*, **14**, 231 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 89572d (1980).
12. E. H. Pommer, *Meded. Rijks fac., Landbouwwetensch., Gent.* **33**, 1019 (1968); *Chem. Abstr.*, **71**, 69592c (1969).
13. T. P. Vishnyajova, I. D. Vlasova, N. N. Grochushkina, I. F. Krylov, Yu. P. Losev, E. I. Kozlova, Ya. M. Paushkin, *Mikrobiologiya*, **41**, 73 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 1232d (1972).
14. A. Rajzman, H. Heller, *Pestic. Sci.*, **3**, 457 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 112610v (1972).
15. R. V. Smith, P. J. Davis, A. M. Clark, S. Glover-Milton, *J. Appl. Bacteriol.*, **49**, 65 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 200787u (1980).
16. D. D. Focht, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **7**, 52 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 45352x (1972).
17. V. W. Saeger, Q. E. Thomson, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 705 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 191462e (1980).
18. I. Taborsky, J. Doskocil, V. Zajicova, *Acta Virol.*, **18**, 106 (1974); *Chem. Abstr.*, **80**, 131297d (1974).
19. J. Hyman, Z. Leifer, H. S. Rosenkrantz, *Mutat. Res.*, **74**, 107 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 3910d (1980).
20. F. Paulian, C. Popa, M. Neagu-Tircomiciu, C. Popescu, D. Ionița, *Rom. Pat.* 53. 325. Appl. 61, 993; *Chem. Abstr.*, **77**, 136294w (1972).

UNELE AMIDE ȘI SULFONAMIDE NOI ȘI ACTIVITATEA LOR BIOLOGICĂ

(Rezumat)

Se prepară amidele V, VIII și XI și sulfonamidele XVII, XXII, XXIV, XXIX, XXX, XXXIV și XXXV.

Se testează activitatea lor antifungică și antibacteriană în paralel cu cea a unor compuși inru-diți cunoscuți.

BENZOFUROACRIDINES (I),

Compounds with benzofuro [3,2-b] acridinic and benzofuro [2,3-a] acridinic skeleton

VALER FĂRCĂȘAN and BYAMBAA TSEREJAMTSIIN *

In connection with our continued interest in the condensed polyheterocyclic systems, we attempted to synthesize polycycles containing the benzofuran and acridin ring.

Till now only one compound with a similar structure was known [1] namely the 13-[(3) dibenzofurylamino]-1, 2, 3,4-terahydrobenzofuro[3,2-b]acridine (I) named also dibenzofuran-terahydroquinoline-4-amino(3)-dibenzofuran. In the present paper we report the obtainment of derivatives of benzofuro [3,2-b]-acridine (II) and benzofuro (2,3-a] acridine (III).

Starting from 3-aminodibenzofuran (IV) and 2-chlorobenzoic acid (V) we prepared the 2-[(dibenzofuran-3-yl)amino]benzoic acid (VI). This acid was then cyclised to the corresponding acridone using the polyphosphoric acid, the known Brockmann method [2]. Compound VI could be cyclised to give either benzofuro-[3,2-b]acridone (VII) or benzofuro[2,3-a]-acridone (VIII).

The high m.p. ($>350^{\circ}\text{C}$), as well as the very low solubility in the usual solvents of the product isolated by us, render difficult the characterization of this one. That is why we converted it into the (p-dimethylaminophenyl)benzofuro-acridine (IX or X) by the reaction with phosphorous oxychloride and dimethylaniline (XI).

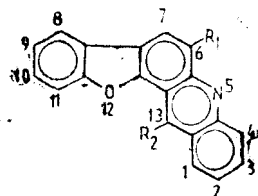
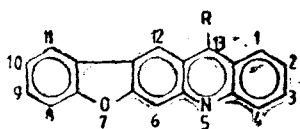
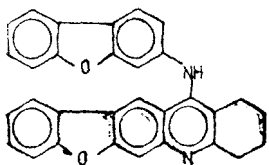
The obtained derivative shows a sharp m.p. ($260-261^{\circ}\text{C}$) and is chromatographically pure. Thus was demonstrated that the reaction product isolated by us by the ring-closure of VI is not a mixture but one of the two isomers, VII or VIII.

We supposed for this compound a linear structure, having in view the favoured orientation of the electrophilic attack on the dibenzofuran ring — as involved by the ring-closure of VI — in position 2, as shown for instance, by the reaction of dibenzofuran (XII) with benzoyl chloride (XIII), which yields the 2-benzoyldibenzofuran (XIV) [3].

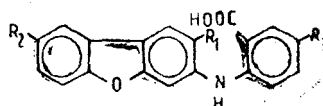
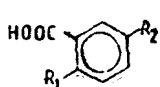
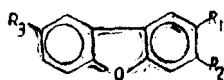
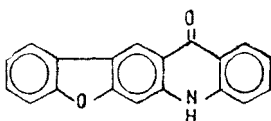
The IR and electronic spectra of our benzofuroacridone (VII) or (p-dimethylaminophenyl) benzofuroacridine (IX), as well as the very complicated NMR spectrum of IX in the aromatic proton region, did not offer doubtless evidence for the linear structure. The synthesis of the benzofuro [3,2-b] acridone (VII) by another method will be the topic of a future paper.

We attempted also to cyclise the 2-[(dibenzofuran-3-yl)amino]benzoic acid (VI) using sulfuric acid in the conditions recommended by Albert by the preparation of acridone (XV) [4], but under these conditions sulfonation occurred and a water soluble compound was obtained.

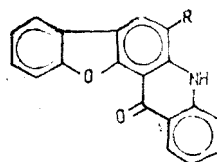
* Part of doctoral dissertation.



II: R=H

IX: R=C₆H₄-N(CH₃)₂ (p)III: R₁=R₂=HX: R₁=H; R₂=C₆H₄-N(CH₃)₂ (p)XIX: R₁=Br; R₂=C₆H₄-N(CH₃)₂ (p)IV: R₁=R₃=H; R₂=NH₂V: R₁=Cl; R₂=HVI: R₁=R₂=R₃=HXII: R₁=R₂=R₃=HXXV: R₁=Cl; R₂=NO₂XVII: R₁=Br; R₂=R₃=HXIV: R₁=COC₆H₅; R₂=R₃=HXXVI: R₁=NH₂; R₂=HXX: R₁=R₃=H; R₂=BrXVI: R₁=Br; R₂=NH₂; R₃=HXXI: R₁=R₂=H; R₃=NO₂XXII: R₁=NH-C₆H₄-COOH (p)R₂=R₃=HXXIII: R₁=H; R₂=NH₂; R₃=BrXXV: R₁=Br; R₂=R₃=H

VII



VIII: R=H

XVIII: R=Br

The IR spectrum of VII shows an intense absorption at 1630 cm^{-1} (ν_{CO}) and multiple bands in the $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ region (bonded ν_{NH}) typical for acridones [e.g. 5,6]. In the $1000\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ range VII exhibits three bands (1000 , 1015 and 1040 cm^{-1}) as does the dibenzofuran (XII) (1000 , 1015 and 1030 cm^{-1}) [7] which can be also identified in the molecule of VII. One of the first two bands, 1000 or 1015 cm^{-1} , can be assigned to the symmetrical C—O—C stretching vibration.

The electronic spectrum of benzofuro [3,2-*b*] acridone (VII) registered in ethylene glycol, is characterized by three absorption regions: 230–245 nm (λ_{\max} 243 nm, ϵ_{\max} 23,200), 260–320 nm (λ_{\max} 298 nm, ϵ_{\max} 45,100) and 350–400 nm (λ_{\max} 400 nm, ϵ_{\max} 7,400). The expected resemblances between the spectra of VII, dibenzofuran (XII) and acridone (XV) recorded in the same solvent, is obvious (Fig. 1). It is worth noting the very similar features of the spectra of XII and XV in the longer wavelength region.

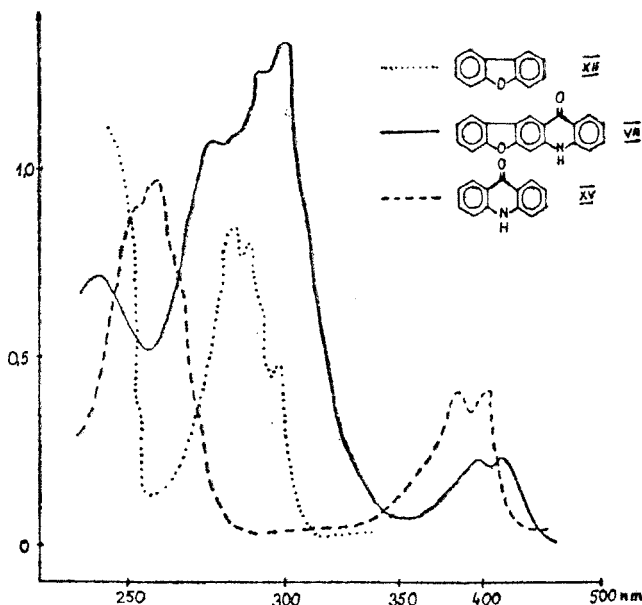


Fig. 1. Electronic spectra of compounds VII, XII and XV.

For the synthesis of an angular benzofuroacridone we followed a route which precludes the formation of the linear isomere. Thus by reacting 2-bromo-3-aminodibenzofuran (XVI) with 2-chlorobenzoic acid (V) we obtained the 2-[(2-bromobenzofuran-3-yl)amino]-benzoic acid (XVII) which was cyclised with polyphosphoric acid, yielding the 6-bromobenzofuro[2,3-*a*]-acridone (XVIII). This was then converted into 6-bromo-13-(*p*-dimethylaminophenyl)-benzofuro[2,3-*a*]acridine (XIX).

With an aim to supply the starting substances for the obtainment of other benzofuroacridones, we prepared the 2-[(7-bromodibenzofuran-3-yl)amino]-benzoic acid (XX), 2-[dibenzofuran-3-yl]-amino]-5-nitrobenzoic acid (XXI) and the 2-[dibenzofuran-2-yl]-amino]benzoic acid (XXII).

Experimental. The melting points were not corrected. The purity of the compounds was checked by TLC on silica gel RH, using as eluent chloroform-ethanol 98:2. For the recording of the IR spectra in KBr pellets a double beam spectrophotometer Carl Zeiss, Jena, type UR 20, was used. The electronic spectra were recorded in ethylene glycol on a „SPECORD” spectrophotometer.

2-[(*Dibenzofuran-3-yl*) amino] benzoic acid (VI). A mixture of 5 g IV [8], 5 g V, 5 g dehydrated potassium carbonate and 0.5 g copper bronze in 50 ml amyl alcohol was refluxed for 4 hours. Then the solvent was removed by steam-distillation. Charcoal was added to the solution, boiled, hot filtered and precipitated with hydrochloric acid. The precipitate was collected, dried and recrystallized from glacial acetic acid. Thus 3 g (36.2%) grey crystals, m.p. 244–245°C were obtained. $C_{19}H_{13}NO_3$ (303.30). Calcd. N 4.62. Found N 4.9.

2-[(2-Bromodibenzofuran-3-yl) amino] benzoic acid (XVII). A mixture of 1.5 g XVI [9], 1.5 g V, 1.5 g potassium carbonate and 0.2 g copper bronze in 25 ml amyl alcohol was boiled for 4 hours. The solvent was then removed by steam-distillation and hot filtered. The solution was cooled, the precipitate collected and then boiled with 12% hydrochloric acid. After cooling it was filtered. The dry crude product was boiled with ethanol, hot filtered, and thus the unreacted XVI and V, soluble in warm ethanol, were removed. This way 0.5 g (22.8%) pure XVII m.p. 293–294°C were obtained. $C_{19}H_{12}BrNO_3$ (382.20). Calcd. N 3.66. Found N 3.5.

2-[(7-Bromodibenzofuran-3-yl) amino] benzoic acid (XX). From 3-amino-7-bromodibenzofuran (XXIII) [10] and V, in the conditions described above for the preparation of VI, XX was obtained. The crude dry product was boiled with ethanol and hot filtered. Thus the unreacted compounds, XXIII and V, were removed. Yield 25.6%. M.p. 243°C. $C_{19}H_{12}BrNO_3$ (382.20). Calcd. C 59.68, H 3.15. Found C 59.9, H 3.6.

2-[(*Dibenzofuran-3-yl*) amino]-5-nitrobenzoic acid (XXI). From IV and 2-chloro-5-nitrobenzoic acid (XXIV) [11] in the conditions described for the, obtainment of XVII, XXI was prepared. In addition the thus isolated product was warmed with dimethylformamide (DMFA), the insoluble residue was removed and the pure XXI precipitated from the solution with water. Yield 18.5%. M.p. 290–291°C. $C_{19}H_{11}N_2O_5$ (348.30). Calcd. N 8.09. Found N 8.1.

2-[(*Dibenzofuran-3-yl*) amino] benzoic acid (XXII). From 2-bromodibenzofuran (XXV) [12] and 2-aminobenzoic acid (XXVI) in the conditions shown by the preparation of XVII, XXII was obtained. The yield was very low. M.p. 207–208°C. $C_{19}H_{13}NO_3$ [303.30]. Calcd. N 4.62. Found N 4.6.

Benzofuro[3,2-*b*] *acridone* (VII). A mixture of 20 ml polyphosphoric acid and 1.5 g VI was heated at 100°C for 4 hours. After cooling 200 ml water was added and alkalized with ammonia. The precipitate was filtered, dried and recrystallized from ethylene glycol. Thus 0.8 g (56.7%) pure VII, light-yellow crystals, m.p. > 350°C were obtained. The substance is very slightly soluble in the usual solvents (e.g. ethanol, xylene, chloroform, DMFA). $C_{18}H_{11}NO_2$ (285.28). Calcd. C 80.00, H 3.85 N 4.91. Found C 79.8, H 3.6, N 5.3.

6-Bromobenzofuro[2,3-*a*] *acridone* (XVIII). From XVII under the conditions described for the preparation of VII and recrystallization from nitrobenzene, XVIII was obtained. Yield 52%. M.p. 298–299°C. $C_{18}H_{10}BrNO_2$ (364.80). Calcd. N 3.84, Br 21.58. Found N 4.3, Br 21.5.

13-(*p*-Dimethylaminophenyl)benzofuro[3,2-*b*] *acridine* (IX). a) A mixture of 0.3 g VII and 0.7 ml phosphorus oxychloride was heated in an oil-bath at 125–130°C for 1 hour. After cooling 0.3 ml phosphorus oxychloride and 0.5 ml dimethylaniline (XI) were added and the mixture heated at the same temperature for another 2 hours. Then it was cooled, alkalized with sodium hydroxide and the unreacted XI removed by steam-distillation. The precipitate was collected, washed with water, dried and recrystallized from DMFA. The pure product, 0.2 g (49%) light-yellow crystals, melts at 260–261°C. The substance is soluble in chloroform. $C_{27}H_{26}N_2O$ (388.14). Calcd. N 7.21. Found N 7.5. b) The same compound was obtained from VI under the above described conditions.

6-Bromo-13-(*p*-dimethylaminophenyl)benzofuro[2,3-*a*] *acridine* (XIX). From XVII, in the conditions described for IX, XIX was obtained. Yield 20%. The light-yellow crystals melt at 254–255°C. $C_{27}H_{24}BrN_2O$ (467.34). Calcd. N 5.97. Found N 5.5.

(Received October 11, 1983)

REFERENCES

1. I. Kh. Dman, Zhur. Obshechi Khim., 6, 1234 (1936).
2. H. Brockmann, H. Muxfeldt, G. Haese, Chem. Ber., 89, 2174 (1956).
3. H. Gilman, P. T. Parker, J. C. Bailie, G. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2836 (1939).

4. A. Albert, *The Acridines*, Sec. Ed., E. Arnold Publishers London, 1966, p. 50.
5. R. D. Brown, F. N. Sakey, Aust. J. Sci. Res., A **3**, 593 (1950).
6. M. Ionescu, I. Goia, M. Vlăsa, Rev. Roum. Chim., **15**, 1785 (1971).
7. G. Davidovics, J. Chouteau, H. Reymond, Canad. J. Chem., **44**, 3073 (1966).
8. S.I.S. Dewar, T. Mole, J. Chem. Soc., **1956**, 2556.
9. H. Gilman, G. E. Brown, W. G. Bywater, W. H. Kirkpatrick, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2473 (1934).
10. H. Gilman, R. K. Ignam, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4843 (1953).
11. K. Lehmsstedt, Ber. dtsh. chem. Ges., **64**, 1231, 2381 (1931).
12. F. Meyer, W. Krieger, Ber. dtsh. chem. Ges., **55**, 1659 (1922).

BENZOFUROACRIDINE (I)

Compuși cu schelet benzofuro [3,2-b]-acridinic și benzofuro [2,3-a] acridinic

(R e z u m a t)

Pornind de la IV și V se prepară VI care prin ciclizare duce la benzofuroacridonă, căreia i se atribuie o structură liniară, VII. Pe aceeași cale de la XVI se obține benzofuroacridona XVIII. Compușii VII și XVIII se transformă în p-dimetil aminofenilacridinele corespunzătoare (IX și XIX). Se sintetizează și acizii XX, XXI și XXII, substanțe de plecare pentru prepararea altor benzofuroacridone.

THE KINETICS AND MECHANISM OF THE MANGANIC TARTRATE REDUCTION IN ACID SOLUTION

M. GIURGIU and I. MÁTHÉ

Introduction. It is well known that the manganese (III) complex species are used as oxidants in aqueous solution both with organic and inorganic substrates. The redox potential for the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ system is modified in the presence of different complexing agents. Its value is also dependent on the hydrogen ion concentration.

In perchloric acid media the two manganic species, $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ and $\text{Mn}(\text{OH}_2)_5\text{OH}^{2+}$ are in equilibrium. The electronic spectra have been recorded [1. a] and are very similar both in the ultraviolet and the visible regions. The hydrolytic equilibrium constants have been evaluated $K = 0.093 \pm 0.03$ M at an ionic strength of 4.0 M at 298 K [2]. The spectra of $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ and $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{OH}^{3-}$ have been studied in a perchloric medium [1. b].

Manganic complexes as such, fluoride and pyrophosphate [3], sulfate [4], and acetate [5], are widely used as oxidants in kinetic studies. The visible spectra of a series of manganese (III) complexes were also investigated [6].

Manganese (III) ion is an intermediate in the permanganic ion reduction with complexing substrates in acidic solution. The reaction mechanism does involve the formation of a transient Mn(III) complex which can either be detected spectrophotometrically, or its existence can be inferred from the kinetic law.

A mechanism of oxidation of α -hydroxyacids by Mn(III) species has been postulated [7–9] [11–12], involving a C–H cleavage as the rate-determining step. According to Kemp and Waters [13] it is the Mn(IV) complex species which is the efficient oxidant under experimental conditions.

A reaction mechanism has also been proposed [10] [14] involving the existence of hydroxyl radicals.

Experimental. 1. *Reagents. Solutions. Kinetic method.*

Manganese (III) ion forms a green compound [15] with sodium tartrate in alkaline solution having the composition $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{OH}_2)_2\text{Na}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. It is the kinetics of this manganic complex decomposition in an acidic medium which has been investigated in the present paper, the results being discussed in terms of the reaction mechanism.

The stability of the complex anion $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{5-}$ is increased as the tartrate ion concentration increases. The instability is higher in the presence of protons. The structure of the manganic complex has been interpreted by means of spectral and magnetic properties [16] (Figure 1).

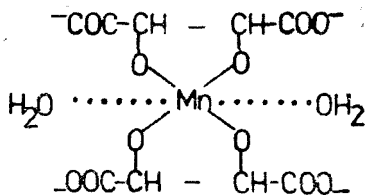


Fig. 1. Structure of the manganic tartrate complex.

This configuration in which four ionized hydroxyl groups are coordinated to a Mn(III) ion is responsible for the high stability of the structure to the intramolecular electron transfer.

The initial solution of the complex in a large excess of tartrate ions very rapidly changes its colour from green to red-brown or yellow in acidic solution, followed by a slow decomposition with the formation of the transparent final products. The initial changes taking place in the presence of H^+ ions are illustrated in *Figure 2*. The spectra have been obtained by using a fast recording spectrophotometer immediately after mixing.

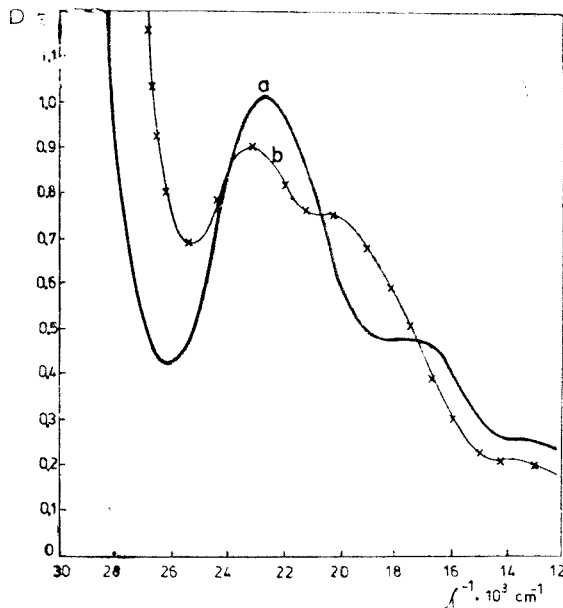


Fig. 2. Spectra of the reactant solution: a) the green solution; b) the red-brown solution.

The concentration conditions are: a) $C_{Mn}^0 = 1.033 \times 10^{-3}$ M, $C_T = 0.833$ M (sodium tartrate medium); $C_{Mn}^0 = 1.033 \times 10^{-3}$ M, $C_T = 0.833$ M, $C_{Mn^{2+}} = 0.304$ M, $C_{HClO_4} = 0.035$ M.

Reagent grade chemicals ($NaClO_4$, $MnSO_4$, $HClO_4$) have been used in all cases. All solutions were made up with water freshly distilled. The ionic strength was kept constant in all reactions by using $NaClO_4$. The temperature was maintained constant in the spectrophotometric cell.

The reaction was started by rapidly adding 1 ml of the oxidant solution containing manganic complex in sodium tartrate, into 5 ml acidic solution placed in the reaction cell (sodium tartrate, sodium perchlorate, perchloric acid, manganous salt). A 2 ml plastic syringe was used in all cases in order to perform a rapid mixing. A fast recording device adapted to a Zeiss VSU-1 spectrophotometer was used to investigate the reaction progress under the experimental conditions (λ , C_T , $C_{Mn^{2+}}$, C_{H^+} , T).

The experimental optical densities of the reaction mixtures have been interpreted according to the observed kinetics. The reaction rate was expressed by the rate of Mn(III) and Mn(IV) species disappearance. Thus:

$$r = - \frac{d[\overset{III}{Mn.complex} + \overset{IV}{Mn.complex}]}{dt}$$

$$r = k_{ob} [\overset{III}{Mn.complex} + \overset{IV}{Mn.complex}]^n$$

The apparent first-order rate constants, k_{ob} , were determined from the corresponding plots. Its dependence on tartrate, manganous ions, H^+ ion concentration and temperature has been investigated.

2. *Results.* a) *Reaction order.* A first-order kinetics has been observed. The plots of $\log(D_t - D_f)$ vs time were found to give the straight line of slope k_{ob} to greater than 85% completion in all cases. Two linear plots are presented in *Figures 3* and *4* at 410 and 370 nm respectively, for three different temperatures.

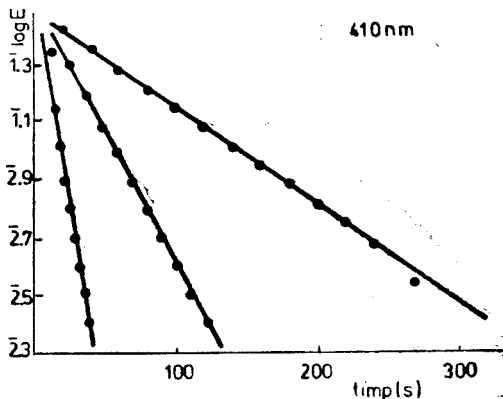


Fig. 3. First-order linear plots at 410 nm at different temperatures.

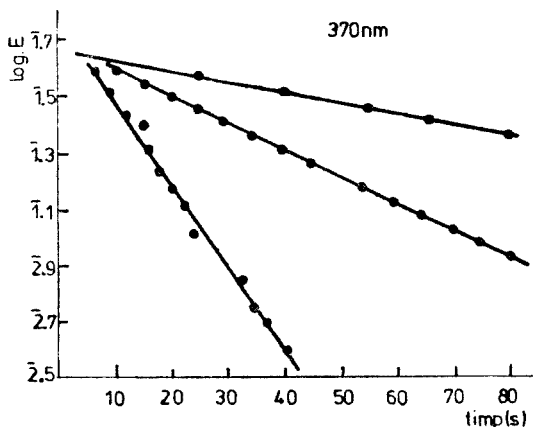


Fig. 4. First-order linear plots at 370 nm at different temperatures.

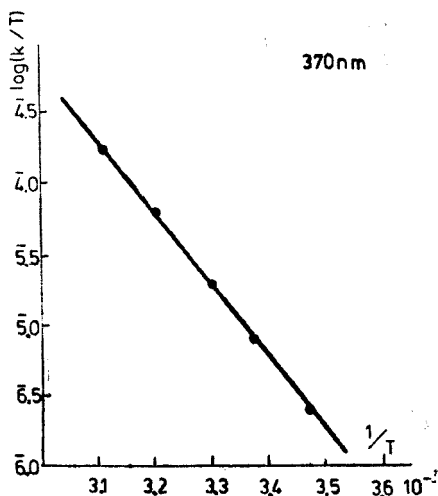


Fig. 5. Temperature dependence of the first-order kinetics. $C_T = 0.0833$ M, $C_{Mn^{2+}} = 0.0833$ M, $(HClO_4) = 2.5$ M, 370 nm.

The experimental conditions are: $C_T = 0.0833$ M, $C_{Mn^{2+}} = 0.0833$ M, $C_{HClO_4} = 2.5$ M and T , 303.2; 311.8; 321.4 K.

b) The temperature dependence of the first order kinetics have been investigated. A linear plot of $\log \frac{k_{ob}}{T}$ vs $1/T$ is presented in Figure 5, at 370 nm.

The overall ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger activation parameters have been evaluated, thus:

$$\Delta H^\ddagger = 23.7 \pm 2.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 14.3 \pm 2.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

The kinetic results are illustrated in Table 1.

Table 1

First-order rate constants, k_{ob} , in sec^{-1} for the manganic tartrate decomposition in acidic solution.

| $C_T = 0.0833 \text{ M}$ $C_{Mn^{2+}} = 0.0833 \text{ M}$ $(\text{HClO}_4) = 2.5 \text{ M}$ | | $C_T = 0.0833 \text{ M}$ $C_{Mn^{2+}} = 0.0833 \text{ M}$ $(\text{HClO}_4) = 2.5 \text{ M}$ | | $C_T = 0.290 \text{ M}$ $C_{Mn^{2+}} = 0.0833 \text{ M}$ $(\text{HClO}_4) = 2.5 \text{ M}$ | | |
|---|----------------------|---|----------------------|--|----------------------|------------------------|
| 410 nm | | | 370 nm | | | |
| T°K | $k_{ob} \times 10^3$ | $k_{ob}^- \times 10^3$ | $k_{ob} \times 10^3$ | $k_{ob}^- \times 10^3$ | $k_{ob} \times 10^3$ | $k_{ob}^- \times 10^3$ |
| 303.2 | 6.56 | | 6.21 | | 4.80 | |
| | 6.46 | | 6.69 | | 5.16 | |
| | 7.24 | | 5.84 | | 5.17 | |
| | 6.51 | | 6.25 | | 5.41 | |
| | 5.90 | 6.64 ± 0.37 | | 6.30 ± 0.40 | 5.29 | 5.27 ± 0.30 |
| | 6.94 | | | | | |
| 6.90 | | | | | | |
| 311.8 | 23.97 | | 20.70 | | | |
| | 23.70 | | 19.60 | | | |
| | 23.92 | | 20.15 | | | |
| | 23.50 | 23.70 ± 0.40 | 21.21 | 20.45 ± 0.60 | — | — |
| | | | 20.12 | | | |
| | | 21.05 | | | | |
| 321.4 | — | 51.70 ± 0.70 | — | 62.90 ± 0.75 | — | 76.10 ± 0.50 |

The same kinetic law was observed at other λ values.

It should be mentioned that a second order-reaction kinetics is significant at higher concentrations of hydrogen ions (greater than 5.0 M) over the whole range of temperature.

c) Dependence of the first order kinetics on C_T . The inverse dependence of the first order rate constants on the concentration of tartrate ions, C_T , is illustrated in Table 2.

Table 2

Dependence of the first-order rate constants, k_{ob} , on C_T ,

$$C_{Mn^{2+}} = 0.0833 \text{ M}, (\text{HClO}_4) = 2.0 \text{ M}, T = 298 \text{ K}.$$

| C_T, M | $D_{t=0}$ | $k_{ob}^- \times 10^3$ sec^{-1} | $k_{ob}^-^{-1}$ |
|-----------------|-----------|---|-----------------|
| 0.0833 | — | 4.77 | 209.2 |
| 0.167 | 0.428 | 3.63 | 279.3 |
| 0.250 | 0.456 | 3.12 | 320.5 |
| 0.33 | 0.478 | 2.90 | 344.8 |
| 0.417 | 0.478 | 2.47 | 392.1 |
| 0.500 | 0.496 | 2.33 | 429.3 |

d) *Dependence of the first order kinetics on $C_{Mn^{2+}}$.* The first order rate constants, k_{ob} , decrease with the decreasing of concentration of the manganous ions, initially present in the reaction mixture. The results are presented in Table 3.

Table 3

Manganous ions influence on the first-order rate constants.

$C_T = 0.0833$ M, 370 nm

$(HClO_4) = 3.50$ M

$T = 298$ K.

| $C_{Mn^{2+}}$ M | $k_{ob} \times 10^3$ sec ⁻¹ | k_{ob}^{-1} | Obs. |
|-----------------|---|---------------|--|
| 0.0033 | 11.50 | 86.90 | A value of $k = 23.65 \cdot 10^{-3}$ sec ⁻¹ has been determined experimentally at $C_{Mn^{2+}} = 0$. |
| 0.0066 | 9.82 | 101.80 | |
| 0.0130 | 7.37 | 135.90 | |
| 0.1670 | 5.50 | 184.20 | |
| 0.2500 | 4.65 | 215.10 | |
| 0.3330 | 4.17 | 240.00 | |
| 0.5000 | 3.67 | 271.0 | |

The linear dependence of k_{ob}^{-1} vs $C_{Mn^{2+}}$ is given in Figure 6.

e) *Dependence on the hydrogen ions concentration.*

In a previous paper [17] we have studied the hydrogen ions accelerating influence on the manganic tartrate complex decomposition. The substitution rate in the initial reactant complex, preceding the kinetic electron transfer steps, is accelerated as the protons concentration increases. A linear plot of k_{ob}^{-1} vs $(H^+)^{-1}$ for the second-rate reaction is shown in Figure 7.

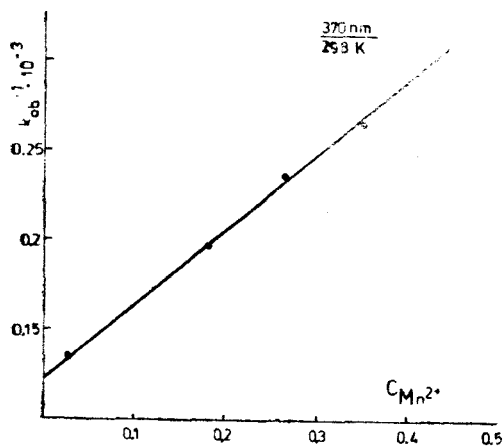


Fig. 6. Linear dependence of k_{ob}^{-1} vs $C_{Mn^{2+}}$, 370 nm.

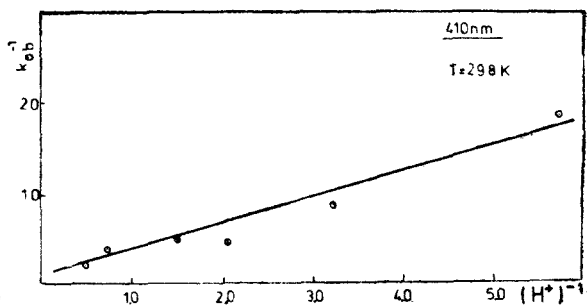


Fig. 7. Linear plot k_{ob}^{-1} vs $C_{H^+}^{-1}$, 410 nm.

Discussion. The manganese (III) tartrate complex decomposition in acidic medium is a complicated process, consisting of tartrate ligand substitution equilibria accelerated by H^+ ions which precedes the slow electron transfer

paths. In our experimental conditions (high acidities) the reactant species consists of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TH}_3)_2(\text{OH}_2)_2^+$ complex. Here T specifies the $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6^{4-}$ group.

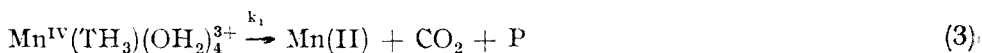
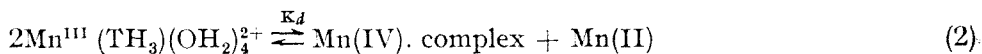
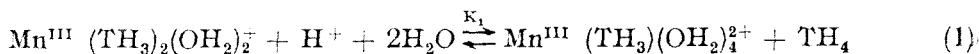
The optical density values extrapolated for $t = 0$ (D_0) are dependent on the C_T , C_{H^+} , $C_{\text{Mn}^{2+}}$ and temperature values, confirming the existence of fast equilibria prior to the electron transfer.

The reaction rate as expressed by the rate of Mn(III) and Mn(IV) complexes disappearance shows a first order dependence on the absorbant species concentration at a hydrogen ions concentration from 0.25 to 2.5 M. A second order reaction is susceptible of existence at higher acidities, suggesting that the electron transfer step (5) becomes significant.

The observed retarding effect of the manganous ions is not entirely elucidated. A Mn(IV) reactive oxidant species could explain the decrease of the oxidation rate with increasing Mn(II) concentration. On the other hand, the existence of a bridged binuclear complex containing both Mn(III) and Mn(II), inert to the electron transfer, is not entirely excluded.

The reaction rate is accelerated with increasing tartrate free ions concentration. A catalytic effect of H^+ ions on the reaction rate has also been observed. The equilibrium step (1) may be responsible for these two effects.

According to our experimental results, the following reaction mechanism is possible for the manganic complex reduction in acidic solution:



P — oxidation products other than CO_2 .

T — the $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6^{4-}$ group.

The overall reaction rate, as expressed in terms of Mn(III) and Mn(IV) complex species disappearance, involves contributions from the slow kinetic paths (3–5). Further experimental information is necessary in order to elucidate the detailed reaction mechanism.

(Received November 14, 1983)

REFERENCES

1. a) C. F. Wells, G. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2737 (1967); *Nature* **205**, 692 (1965); *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1858; b) I. D. Chawla, M. J. Frank, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 555 (1970).

2. C. F. Wells, *Nature*, **205**, 693 (1965).
3. a) A. Y. Drummond, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2456; b) H. A. Laitenen, *Chemical Analysis*, Mc. Graw-Hill, New York, **1960**.
4. a) T. J. Kemp, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1489; b) D. R. Rosseinsky, M. J. Nicol, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2718 (1965).
5. a) H. J. Den Hertog, E. C. Kooyman, *J. Catalysis*, **6**, 357(1966); b) F. J. Andruslis Jr, M. J. S. Dewar, R. Dietz, R. L. Hunt, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5473 (1966); E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5905 (1968).
6. a) D. S. Mc Clure, *J. Chem. Phys.* **36**, 2757 (1962); A. B. P. Lever, J. Lweis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5262; c) R. Dingle, *J. Mol. Spectroscopy*, **9**, 426 (1962); d) J. P. Fackler, I. D. Chawla, *Inorg. Chem.* **3**, 1130 (1964); e) T. S. Piper, R. L. Carlin, *Inorg. Chem.* **2**, 260 (1963); f) J. P. Fackler, T. S. Davis, I. D. Chawla, *Inorg. Chem.* **4**, 130 (1965).
7. P. Levesley, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1955**, 217.
8. T. N. Srivastava, *Z. Phys. Chem.* **209**, 22 (1958).
9. R. N. Mehrota, *Z. Phys. Chem.* **43**, 140 (1964).
10. H. L. Kabra, S. Ghosh, *J. Prakt. Chem.* **28**, 108 (1965).
11. T. J. Kemp, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1192.
12. a) A. Y. Drummond, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3119; b) H. Taube *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1216 (1948).
13. T. J. Kemp, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1489.
14. H. L. Kabra, S. Ghosh, *J. Prakt. Chem.* **30**, 6 (1965).
15. P. Job, P. Goissedet, *Comp rend.* **152**, 265 (1911).
16. I. Mathé, I. Cădăriu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 949 (1967).
17. I. Mathé, M. Giurgiu, *Proceedings of the National Conference on Physical Chemistry*, București, 1974.

CINETICA ȘI MECANISMUL REDUCERII TARTRATULUI MANGANIC ÎN SOLUȚIE ACIDĂ

(Rezumat)

13 111 111 111 111

Se cercetează cinetica descompunerii complexului manganic $Mn(C_4H_2O_6)_2Na_5$ în soluție de acid percloric și în prezența unui exces de ioni tartrici și manganosi. Procesul global decurge cu formarea ionilor de $Mn(II)$ și a produșilor de oxidare a anionului tartric.

Viteza de reacție a fost exprimată prin viteza de dispariție a speciilor complexe de mangan, înregistrată spectrofotometric. Interpretarea cinetică a datelor experimentale este complicată de prezența simultană a speciilor de $Mn(IV)$, rezultate din echilibrul de disproporționare.

O cinetică de reacție de ordin variabil cu aciditatea poate rezulta din competiția mai multor etape lente de transfer electronic, mono- și bi-moleculare, mono- sau bi-electronice, în mecanismul real al procesului. Se postulează un mecanism de reacție combatibil cu datele noastre experimentale.

THE ABSORPTION OF SULFUR DIOXIDE IN AN ASCENDING TURBULENT LIQUID FILM* (II)

The use of N-methyl-pyrrolidone as absorbent

J. VODNÁR

This paper presents the results obtained by studying the absorption of sulfur dioxide from diluted gases, using N-methyl-pyrrolidone as an absorbent. The apparatus used was described in a patent of the author [2]. It enables to make the absorption in an ascending turbulent liquid film. During the absorption the liquid phase was permanently recycled and mixed by a self induced mixing (without a mechanical stirrer which requires high energy consumption and the use of some tight closing devices exposed to high wear, causing many disruptions of the plant process a.s.o.). The apparatus was equipped with a one metre long glass tube for the formation of an ascending turbulent N-methyl-pyrrolidone film, having the inner diameter equal to 18 mm, and the inner surface, where the absorption takes place, was 0,05652 m².

Experimental. Experiments were made in a laboratory micropilot apparatus which is a usable model of that mentioned above and described in the Romanian patent Nr. 82382 registered in 1981 [2]. The ascending turbulent liquid film was formed on the inner surface of the pelliculizing tube. The liquid film used was continuous. The absorbent was used either in a continuous flux or in a discontinuous one, and it was introduced with a peristaltic pump. The necessary sulfur dioxide was taken from a steel cylinder vessel and the air was assured by an adequate compressor.

The sulfur dioxide content of the gas mixture was determined iodometrically and the absorbed sulfur dioxide gravimetrically, too. Temperature varied between 20 and 45°C.

The used gas flow was 5–11 m³/h and that of the absorbent varied from 2,04 to 5,94 l/h (34–99 ml/min).

Results and discussion. In the first series of experiments 100 ml of the absorbent were introduced in the apparatus, using a 5 m³/h gas flow, containing 0.956 vol.% of sulfur dioxide. During the absorption the absorbent was permanently recycled and mixed by a self induced mixing. Figure 1 shows the effect of temperature on the degree of the absorption. Temperature varied between

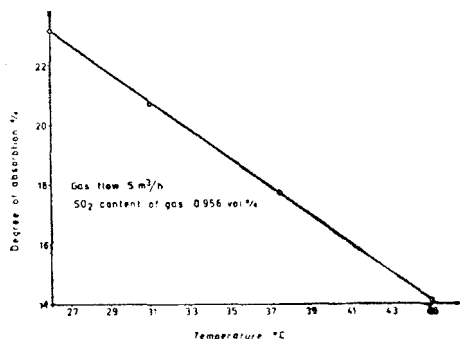


Fig. 1. Interdependence between the degree of absorption and temperature.

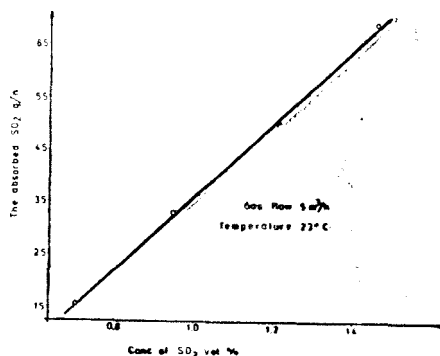


Fig. 2. Variation of absorbed SO₂ quantity versus sulfur dioxide contents of gas mixture.

* Part I see [1].

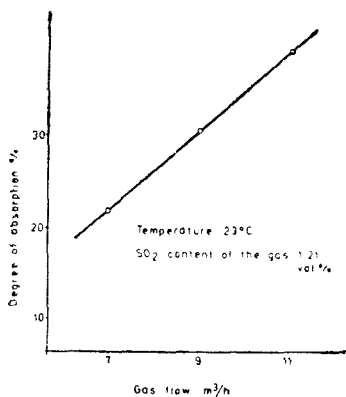


Fig. 3. Variation of the degree of absorption versus gas flow.

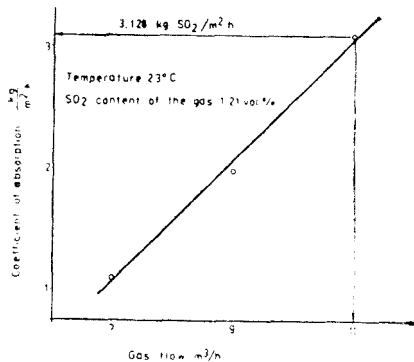


Fig. 4. Interdependence between the coefficient of absorption and gas flow

20 and 45°C. One can conclude that increasing the temperature from 26 to 45°C the degree of absorption decreases from 23 to 14%. We stated that the absorption takes place by high efficiency at 0–10°C, but the results were good even at 10–20°C.

In another series of experiments the sulfur dioxide content of gas mixture varied from 0.71 to 1.46 vol. %. The results are illustrated in figure 2. One can see that, by the mentioned sulfur dioxide content of gas, the absorbed quantity of sulfur dioxide increases from 15.14 to 69.05 g/h. Temperature was maintained at 23°C and the gas flow was 5 m³/h. The degree of absorption also varied in the same direction.

In figure 3 is illustrated the dependence of the absorption degree versus gas flow at 23°C, the sulfur dioxide content of the gas being equal to 1.21 vol. %.

It is so clear that if the degree of absorption by a 5 m³/h gas flow is about 22%, by 11 m³/h it will be 40%. In the same conditions of work the coefficient of absorption change from 1.13 to 3.13 kg SO₂/m²·h, as we can see in figure 4.

Some other type of experiments were made using a continuous absorbent flow. The absorbent was introduced in the apparatus with a peristaltic pump. The solution resulted by absorption was eliminated continuously, too.

From figure 5 one can see that the degree of absorption is higher if the sulfur dioxide content of gas mixture increases. This relationship remained true by all absorbent flows which were used (22, 35, 48 and 64 ml absorbent/min), if the temperature was 21°C and the gas flow, 9 m³/h. Where the absorbent flow is 22 ml/min the angular coefficient ($\text{tg } \alpha$) is equal to 23.39 and it decreases gradually having the values: 19.73, 16.81 and 12.42 corresponding to the following absorbent flow: 35, 48 and 64 ml/min.

The degree of absorption decreases from 32 to 16% when temperature increases from 21 to 45°C. The absorbent flow was 1,32 l/h, the gas flow 9 m³/h and sulfur dioxide content of the gas was 0.816 vol. %. These are illustrated in figure 6.

The most interesting measurements were made studying the dependence between the degree of absorption and the absorbent flow. The applied temperature was 21°C and the gas flow 9 m³/h. Sulfur dioxide content of the gas mixture had three different values: 0.53, 0.816 and 1.214 vol. %. The degree of absorption increases linearly when the absorbent flow increases. The angular coefficient ($\text{tg } \alpha$) of

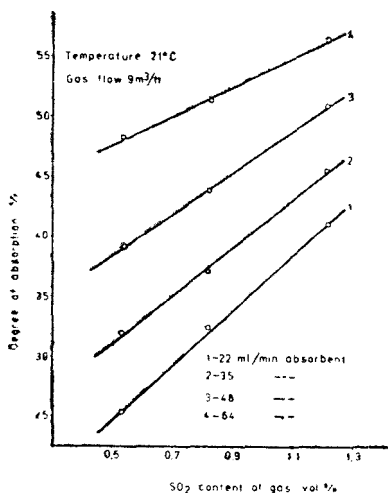


Fig. 5. Variation of the degree of absorption on sulfur dioxide contents of gas mixture:

1—22 ml/min; 2—35 ml/min; 3—48 ml/min.; 4—64 ml/min;

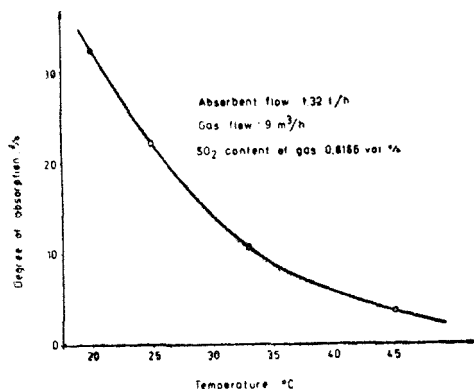


Fig. 6. Variation of the degree of absorption on temperature.

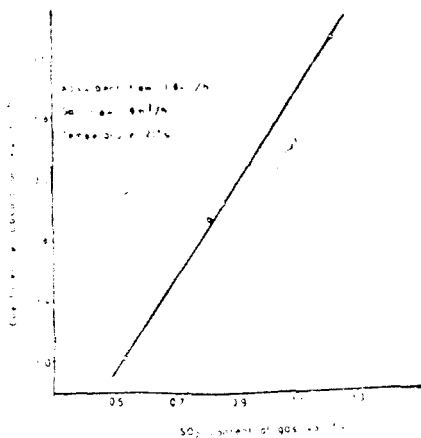


Fig. 7. Dependence between the coefficient of absorption (kg/m²·h), and sulfur dioxide content of gas (vol. %).

line 3 is the highest, having a value of 0.547 (sulfur dioxide content of the gas was 0.53 vol. %) and it decreases to 0.460 and 0.363 if the sulfur dioxide content of the gas was 0.816 and 1.214 vol. %. These values were obtained varying the absorbent flow from 22.0 to 63.5 ml/min.

Figure 7 illustrates the variation of the absorption coefficient (kg SO₂/m²·h), versus the sulfur dioxide content of the gas (vol. %), at 21°C, using a gas flow of 9 m³/h and the absorbent flow was equal to 3.84 l/h. A good value was obtained (3.116 kg SO₂/m²·h) when the sulfur dioxide content of the gas mixture was 1.214 vol. %.

The value of total mass transfer coefficient (K_g) was calculated using the analytical method [3.4] and considering the experiment had the following data: sulfur dioxide content of gas = 1.214 vol. % = 32.534 g/m³; total gas flow = 9 m³/h (V₀ = 8.443 m³/h); total pressure = 818.85 Hg mm; degree of absorption = 56.35%; absorbed quantity of SO₂ = 0.155 kg/h; initial partial pressure of SO₂ = 9.329 Hg mm; final partial pressure of SO₂ = 4.072 Hg mm; motive power of absorption = 6.348 Hg mm.

$$K_g = \frac{0.155}{0.054 \times 6.348} = 0.452 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Hgmm}} \right]$$

(Received November 24, 1983)

REFERENCES

1. J. Vodnár, 288th Event of the European Federation of Chemical Engineering (Proceedings of the 4th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes), vol., 3, p. 9-13 (1983), Veszprém (Hungary).
2. I. Vodnár, Patent of the S. R. Romania Nr. 82382 (1981).
3. W. M. Ramm, *Absorptionsprozesse in der chemischen Industrie*, VEB Verlag Technik, Berlin 1953.
4. I. Vodnár, Rev. chim. (București), 34, 33(1983).

ABSORBȚIA DIOXIDULUI DE SULF ÎN PELICULA TURBULENTĂ-ASCENDENTĂ DE LICHID (II)*Utilizarea ca absorbant a N-metil-pirolidonei*

(R e z u m a t)

În lucrare sînt prezentate și interpretate rezultatele obținute la studierea absorbției dioxidului de sulf din gaze diluate, utilizînd ca absorbant N-metil-pirolidona. Aparatul folosit a fost brevetat de autor cu cîțiva ani în urmă [2] și el a făcut posibilă realizarea absorbției în peliculă turbulentă-ascendentă de lichid. În timpul experiențelor absorbantul a fost recirculat în mod continuu și amestecat prin amestecare autoindusă (fără utilizarea în acest scop a unor dispozitive de amestecare mecanică care necesită consum de energie relativ ridicat și presupun utilizarea unor piese de închidere ermetică care se uzează repede, cauzînd repetate opriri ale instalației industriale etc.). Aparatul a fost dotat cu un tub de peliculizare de 1 m lungime, cu diametru interior de 18 mm și suprafață interioară de 0,05652 m² pe care s-a format pelicula turbulentă-ascendentă de N-metil-pirolidonă unde a avut loc absorbția.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL ACTIVITĂȚII CATALITICE A
UNOR SISTEME $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ÎN REACȚIA DE
DESCOMPUNERE A HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN (VII)

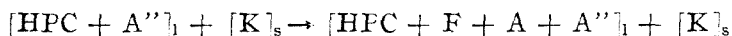
Descompunerea HPC în sistem continuu, cu strat fix de catalizator

[AUGUSTIN POP] și LIVIU CORMOȘ

Eficiența economică avansată a unui proces chimic poate fi realizată, de obicei, numai atunci când procesul respectiv se desfășoară continuu.

Într-o serie de lucrări [1–6] noi am urmărit procesul de descompunere a hidroperoxidului de cumen (HPC) în regim discontinuu de lucru.

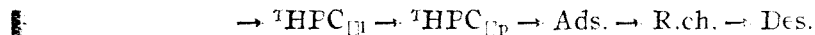
Ecuația caracteristică a procesului de descompunere a HPC în cataliză eterogenă este de forma:



în care am notat:

HPC — hidroperoxidul de cumen, A'' — impuritățile din sistem, K — catalizatorul, F — fenolul, A — acetona, l și s — reprezintă faza lichidă, respectiv faza solidă.

Schema structurală a procesului este următoarea:



în care am notat: I —

l — transferul prin faza lichidă, p — transferul prin pori, Ads. — adsorbția, R.ch. — reacția chimică, Des. — desorbția.

Pentru a realiza în reactor un regim hidrodinamic de deplasare totală, s-a lucrat cu un reactor lung și cu diametrul mic. Regimul hidrodinamic este legat de regimul termic al reactorului și de aceea numai caracterul funcției de distribuție a timpului de contact nu este suficientă pentru alegerea tipului reactorului. Asigurarea temperaturii dorite în zona de reacție este cea mai dificilă, dar și cea mai importantă problemă ce trebuie rezolvată în dimensionarea unui reactor. Așa cum am arătat [4–6], procesul de descompunere a HPC este însoțit de degajare de căldură, iar pentru menținerea temperaturii dorite în reactor, este necesar să se evacueze căldura degajată.

Un procedeu de a transfera această căldură este prin peretele exterior al reactorului. Deoarece viteza de transfer a căldurii de la masa de reacție spre peretele reactorului și conductibilitatea termică a stratului de catalizator sînt mici, procesul de descompunere a HPC trebuie efectuat în reactoare tip tub de reacție cu diametrul cît mai mic. În secțiunea tubului reactor se creează un gradient de temperatură, cu atît mai mare cu cît diametrul lui este mai mare.

Partea experimentală. Aparatura folosită este prezentată în fig. 1. și este alcătuită dintr-un reactor din sticlă cu diametrul interior de 1,1 cm și lungimea de 30 cm. El este prevăzut în partea de jos cu o sită poroasă pe care se așază catalizatorul granulat, în strat fix. Reactorul este termostatat cu apă caldă, care circulă prin mantaua exterioară. Instalația mai cuprinde un rezervor și o

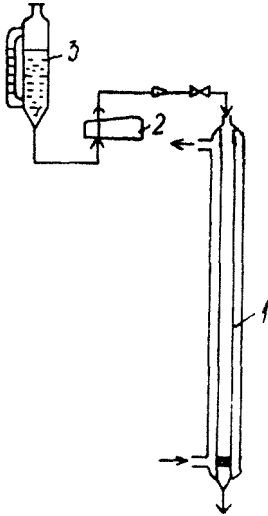


Fig. 1. Aparatura de lucru în sistem continuu: 1 — reactor, 2 — pompă dozatoare, 3 — rezervor.

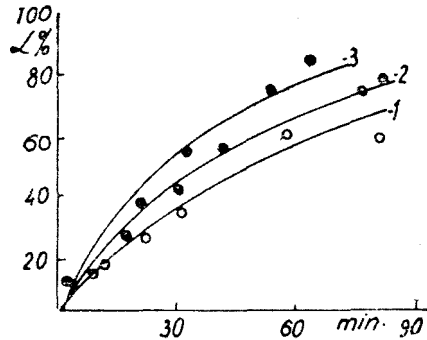


Fig. 2. Conversia α HPC la temperaturile de: 1—40°; 2—45°; 3—50°.

pompă dozatoare. S-au utilizat drept catalizatori aluminosilicați sintetici [1], de diferite compoziții chimice, dar toate având aceeași granulație de 0,08—0,1 mm. Cantitatea de catalizator utilizată în experiențe a variat între 5—11 g. Produsul brut de reacție este răcit la ieșirea din reactor și colectat pentru analize.

Experiențele s-au efectuat cu concentrații inițiale diferite ale PHC, variind între 10—70%, în cumen. Compoziția chimică a catalizatorilor folosiți este redată în tabelul 1. Pe baza datelor experimentale obținute s-au calculat constantele vitezei de reacție pentru temperaturile de 40, 45 și 50° (fig. 2).

Compoziția chimică a catalizatorilor

Tabel 1

| Nr. crt. | Temp. de calcinare, °C | Conținutul % | | | Conținut în % fără apă | |
|----------|------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | H ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 1 | 580 | 92,24 | 5,13 | 2,83 | 94,35 | 5,65 |
| 2 | 420 | 78,10 | 14,02 | 7,88 | 84,78 | 15,22 |
| 3 | 580 | 82,40 | 14,79 | 2,81 | 84,77 | 15,23 |
| 4 | 580 | 74,77 | 23,06 | 2,17 | 76,42 | 23,58 |
| 5 | 580 | 63,23 | 34,23 | 2,54 | 64,87 | 35,13 |
| 6 | 420 | 54,34 | 42,68 | 2,98 | 56,00 | 44,00 |
| 7 | 420 | 35,59 | 59,76 | 4,74 | 37,36 | 62,64 |

Interpretarea rezultatelor și discuții. Pe baza curbelor din fig. 2 se poate trage concluzia că și în cazul descompunerii HPC în sistem continuu, pe strat fix de catalizator, procesul decurge tot după o cinetică de ordinul întâi în raport cu hidroxidul, ca și în cazul reactorului cu amestecare [1]. Conversiile de lucru au fost de fiecare dată în domeniul de 15—96%.

Constantele vitezei de reacție calculate și exprimate în min.^{-1} sînt: $k_{40} = 0,579$; $k_{45} = 0,736$; $k_{50} = 0,989$. În continuare s-a trasat diagrama $\lg k = f(T^{-1})$, reprezentată în fig. 3, iar apoi din panta dreptei s-a determinat energia de activare, care este de 10,6 kcal/mol. Se constată că în comparație cu sistemul discontinuu, cu amestecare [1], în acest caz vitezele de reacție sînt ceva mai ridicate, iar energia de activare mai scăzută. Parțial, acest lucru se explică prin faptul că efectele termice ale reacției sînt mai mari și de aceea ele pot duce la variații apreciabile de temperatură în interiorul particulelor individuale de catalizator. Reacția fiind puternic exotermă, 450 kcal/mol de HPC, în interiorul granulei de catalizator există temperaturi mai mari decît pe suprafața exterioară a granulei. Prin urmare, exprimată în funcție de temperatura măsurată în spațiul dintre particule, reacția este mai rapidă decît era de prevăzut (comparativ cu reactorul cu amestecare), efectul global fiind acela de creștere a factorului de eficacitate.

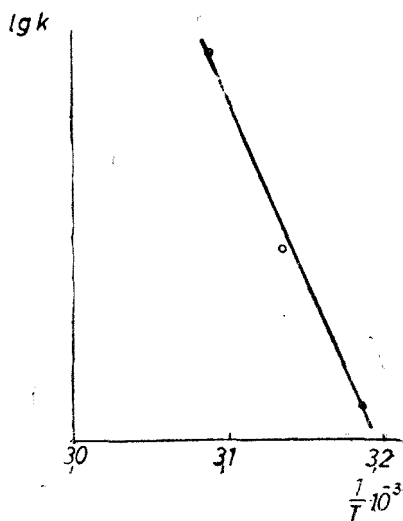


Fig. 3. Diagrama $\lg k = f(T^{-1})$.

De asemenea, efectuându-se bilanșul de masă, atît în cazul descompunerii HPC în reactor cu amestecare, cît și în reactorul cu funcționare continuă, cu strat fix de catalizator, se constată că randamentul de transformare în fenol este de 97% în primul caz, și de numai 93% în al doilea caz. În reactorul cu funcționare continuă se constată și o închidere la culoare a catalizatorului. Aceste observații duc la concluzia că cantitatea de produse secundare ce se nasc în reactorul continuu este mai mare.

Pentru a determina durata de lucru a catalizatorului, în același reactor continuu, lucrînd în condiții practice de conversii totale (peste 98%), s-a trecut o soluție de HPC în cumen de concentrație 0,723 moli HPC/l peste 11 g catalizator, la temperatura de 45°C, și se constată că activitatea catalizatorului scade simțitor după 160 de ore de funcționare. S-a lucrat cu un debit de alimentare de 1 ml/minut, ceea ce duce la următoarea productivitate a catalizatorului: un gram de catalizator (0,9 ml) produce într-o oră 0,344 g fenol, iar pentru un litru de catalizator productivitatea pe oră este de 382,6 g fenol.

Este știut faptul că din punct de vedere economic este necesar ca un proces să fie aplicat, trebuie să aibă o capacitate de producție raportată la produsul finit de cel puțin 20 g/l oră. [7-8].

S-a constatat, de asemenea, că dacă concentrația soluției este mai mare durata de lucru a catalizatorului scade, fapt ce se explică printr-o degajare de căldură mai mare, în același volum de reactor, dar timp mai scurt, ceea ce duce la o supraîncălzire locală a catalizatorului, fapt ce favorizează reacțiile secundare și înegrirea catalizatorului.

Dezactivarea catalizatorului în timpul reacției se datorește acoperirii suprafeței lui cu diferite substanțe macromoleculare ce rezultă în urma reacțiilor

secundare ce au loc în proces. Aceste substanțe macromoleculare nu se pot desorbi de pe suprafața catalizatorului și el se dezactivează. De aceea se impune regenerarea catalizatorilor. Încercările făcute de noi în acest scop, prin îndepărtarea produșilor greu volatili prin antrenare cu metanol, etanol, acetonă, nu au dus la rezultate mulțumitoare. Antrenarea cu vapori de apă dă rezultate mai bune, dar necesită un nou tratament termic al catalizatorului.

Concluzii. Descompunerea HPC în reactorul cu funcționare continuă și cu strat fix de catalizator, nu este economicoasă din punct de vedere industrial, deoarece se obțin randamente mai mici în fenol. Dezactivarea catalizatorilor are loc rapid și necesită frecvente regenerări, proces destul de costisitor.

(Intrat în redacție la 4 februarie 1984)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Pop, P. Krobl, L. Cormoș, Gh. Lengyel, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **12**, (2), 89 (1967).
2. A. Pop, L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16**(1), 61(1971).
3. A. Pop, L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **16**(2), 101(1971).
4. L. Cormoș, P. Stana, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **19** (1), 19 (1974).
5. L. Cormoș, A. Pop, L. Orbu, Rev. Roumaine Chim., **23**, 225 (1978).
6. L. Cormoș, A. Pop, M. Stanca, C. Orbai, Rev. Chim. (București), **30**, 868 (1979).
7. O. Levenspiel, *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică*, Ed. tehnică, București, 1967, p. 325.
8. I. I. Ioffe, L. M. Pismen, *Cataliza eterogenă în ingineria chimică*, Ed. tehnică, București 1967, p. 374.

BEITRÄGE ZUM STUDIUM DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT EINIGER $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ SYSTEME, BEI DER ZERSETZUNGSREAKTION DES KUMOLHYDROGENPEROXYDES (VII)

Zerstückung HPC im kontinuierlichen System, mit einer fixen Katalysatorschicht

(Zusammenfassung)

In dieser Arbeit studiert man die Zersetzungskinetik des HPC, in heterogener Katalyse, wobei synthetische Aluminiumsilikate verwendet werden. Es wird ein kontinuierlicher, Reaktor, mit fixer Katalysatorschicht, benützt.

Die Zerstückung, im diesem Reaktor Typ, ist nicht wirtschaftlich, weil die Ausbeute an Phenol viel kleiner ist als in einem Reaktor mit kontinuierlicher Mischung.

„REINECKE SALT” — LIKE COMPOUNDS WITH BRIDGING
THIOCYANATO-GROUPS

CSABA VÁRHELYI and ION GĂNESCU

In several previous papers [1—3] the synthesis and characterisation of „Reinecke salt”-like compounds of the type Am. H. $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]$ (Am = aliphatic, aromatic and heterocyclic mono- and diamines) have been reported. The $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]^-$ anions form numerous salts with mono- and bivalent transition metal ions, with metal (II, III) amines and N-bases of biological and pharmaceutical interest. In continuation of these preparative and physico-chemical studies, some new palladium salts of the type $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]_2$ were obtained by double decomposition reactions from the dil. alcoholic solution of Am.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]$ with an excess of 0.5 % PdCl_2 . The new complex salts were characterized in Table 1.

Table 1

New palladium salts of some „Reinecke salt”-like complexes

| No. | Formula | Mol. weight calcd. | Yield (%) | | Analysis | |
|-----|---|--------------------|-----------|----|----------|-------|
| | | | | | Calcd. | Found |
| 1 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]_2$ | 1047.5 | 98 | Pd | 10.16 | 10.03 |
| | | | | Cr | 9.93 | 9.80 |
| | | | | S | 24.48 | 24.15 |
| 2 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{morpholine})_2]_2$ | 1023.6 | 97 | Pd | 10.39 | 10.20 |
| | | | | Cr | 10.16 | 10.00 |
| | | | | S | 25.05 | 24.93 |
| 3 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]_2$ | 1103.7 | 98 | Pd | 9.64 | 9.56 |
| | | | | Cr | 9.42 | 9.27 |
| | | | | S | 23.23 | 23.12 |
| 4 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-anisidine})_2]_2$ | 1167.5 | 96 | Pd | 9.12 | 9.06 |
| | | | | Cr | 8.91 | 8.85 |
| | | | | S | 21.98 | 21.76 |
| 5 | $\text{Pd}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]_2$ | 1103.5 | 97 | Pd | 9.64 | 9.60 |
| | | | | Cr | 9.43 | 9.35 |
| | | | | S | 23.24 | 23.00 |
| 6 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pyridine})_2]_2$ | 991.4 | 95 | Pd | 10.73 | 10.65 |
| | | | | Cr | 10.49 | 10.31 |
| | | | | S | 25.87 | 25.69 |
| 7 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\alpha\text{-naphthylamine})_2]_2$ | 1247.5 | 93 | Pd | 8.53 | 8.46 |
| | | | | Cr | 8.33 | 8.20 |
| | | | | S | 20.56 | 20.46 |
| 8 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{tripropylamine})_2]_2$ | 1248.2 | 96 | Pd | 8.52 | 8.40 |
| | | | | Cr | 8.33 | 8.19 |
| | | | | S | 20.54 | 20.35 |
| 9 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{tributylamine})_2]_2$ | 1416.5 | 94 | Pd | 7.51 | 7.48 |
| | | | | Cr | 7.34 | 7.25 |
| | | | | S | 18.10 | 10.04 |
| 10 | $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ | 743.3 | 97 | Pd | 14.31 | 14.21 |
| | | | | Cr | 13.99 | 13.75 |
| | | | | S | 34.50 | 34.25 |

Observation: all the Pd salts are red-violet microcryst. substances; Pd detn. as $\text{Pd}(\text{DH})_2$, Cr iodometrically and S as BaSO_4 .

These palladium salts are very sparingly soluble in water, methanol and ethanol, soluble in acetone, DMF, THF and DMSO.

We have recorded the IR spectra of a series of ammonium, thallium, silver, mercury and palladium salts of some $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]^-$ type anions (Am = aniline, p-toluidine, benzylamine, pyridine, morpholine) in KBr pellets.

The spectra show the Cr-thiocyanate bonding to be realized through the N-donor atom of the NCS-group (isothiocyanato-complexes).

As compared to the spectra of the isothiocyanato-complexes of cobalt (III), the stretching vibrations $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ are shifted towards lower frequencies (2060–2080 cm^{-1}). This means that the strength of the M–NCS covalent bonding increases in the order:



The $\nu\text{C}-\text{S}$ and δNCS frequencies appear at 770–780 cm^{-1} and at 445, 480 cm^{-1} , respectively, not influenced by the co-ordination effect [4].

Fujita and coworkers [5] observed that in the spectra of some reineckates the $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ stretching frequencies are sensible to the nature of the outer sphere cation.

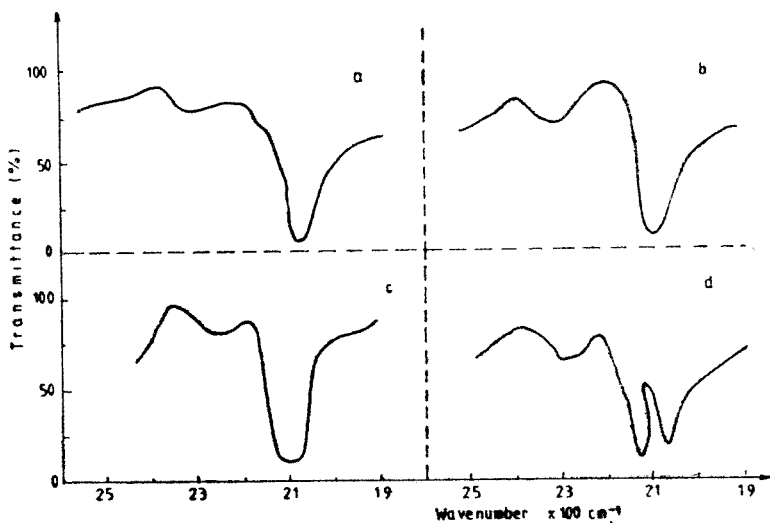


Fig. 1. The $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ infrared stretching frequencies of the NCS-groups in the infrared spectra of some $\text{M}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]^-$ type complex salts a – thallium salt; b – silver salt; c – mercury salt; d – palladium salt.

In the spectrum of $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ appear two bands in the $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ frequency region, at 2160 cm^{-1} and at 2084 cm^{-1} .

In the spectra of the amine, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ can be observed only a single band at 2070–80 cm^{-1} . One can presume that the $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ band at 2160 cm^{-1} is due to the formation of $\text{Cr}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}^-\dots\text{Hg}^{2+}$ bridging bond in the crystalline state. A similar situation is excluded in the case of the ammonium salts of this type due to the ecranation of the positive charge of the cation by the bulky organic group.

Table 2

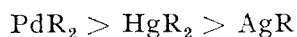
Infrared $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ — stretching frequencies of some $\text{M}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Am})_2]$ complexes

| Formula | $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ cm^{-1} |
|--|--|
| $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]$ | 2095 (v.s.) |
| $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pyridine})_2]$ | 2095 (v.s.) |
| $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]$ | 2085 (v.s.) |
| $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{morpholine})_2]$ | 2060—2100 (v.s.) |
| $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]$ | 2080—2110 (v.s.) |
| $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]$ | 2105 (v.s.) |
| $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pyridine})_2]$ | 2085—2105 (v.s.) |
| $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]$ | 2080—2120 (v.s.) |
| $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{morpholine})_2]$ | 2070—2120 (v.s.) |
| $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]$ | 2060—2130 (v.s.) |
| $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]_2$ | 2085—2130 (v.s.) |
| $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pyridine})_2]_2$ | 2085—2140 (v.s.) |
| $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]_2$ | 2080—2130 (v.s.) |
| $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{morpholine})_2]_2$ | 2080—2140 (v.s.) |
| $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]_2$ | 2080—2140 (v.s.) |
| $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]_2$ | 2070 (v.s.), 2140 (v.s.) |
| $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pyridine})_2]_2$ | 2065 (v.s.), 2135 (v.s.) |
| $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{benzylamine})_2]_2$ | 2065 (v.s.), 2130 (v.s.) |
| $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{morpholine})_2]_2$ | 2070 (v.s.), 2130 (v.s.) |
| $\text{Pd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]_2$ | 2065 (v.s.), 2135 (v.s.) |

The spectral data in the table 2 show that the thallium salts do not present the above mentioned splitting of the $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -band. In the case of mercury and silver salts the $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -band is very enlarged and shifted towards greater wave numbers. This means that the superposition of two bands can be supposed.

In the spectra of the palladium salts appear two clear $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = bands.

From the spectral data can be drawn the conclusion that the strenght of the bridging bond decreases in the following order:



The nature of the co-ordinated amine ligands has only a little influence on the position of the NCS vibration bands.

(Received December 26, 1983)

REFERENCES

1. Cs. Várhelyi, I. Gănescu, *Monatsh.*, **98**, 472 (1967).
2. I. Gănescu, Cs. Várhelyi, D. Oprescu, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **37**, 324 (1975).
3. I. Gănescu, Cs. Várhelyi, M. Proteasa, *Rev. Chim. Minérale (Paris)*, **10**, 671 (1973).
4. M. Chaberbain, J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).
5. J. Fujita, M. Kobayashi, K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

NEW HEXABROMO-RHENATES(IV) OF SOME METAL(III)-AMINES

GHEORGHE MARCU, ÁRPÁD CZÉGENI,* CSABA VÁRHELYI and TÜNDE GÁSPÁR

Rhenium forms bromides and bromo-complexes at different valence states: ReBr_3 , ReBr_4 , ReBr_5 [1, 2] and $[\text{ReBr}_4]^-$ and $[\text{ReBr}_6]^{2-}$, respectively [3, 4]. Some mononuclear mixed bromo-rhenates with Re(IV) and Re(III), e.g. ReBr_4L_2 and ReBr_3L_3 and oxo-bromides of type ReOBr_3L_2 ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, Ph_3As , Ph_3Sb , THF (tetrahydrofuran), 1,4-dioxan, 1,4-thioxane) and $[\text{ReOBr}_3]^{2-}$ derivatives were also described [5–7]. Moreover the synthesis and chemical properties of some binuclear: $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and trinuclear species: $\text{Re}_3\text{Br}_9\text{L}_3$ are also reported [8, 9].

The ion exchange studies by Rudzik and Preetz [10] upon the $[\text{ReCl}_6]^{2-} + \text{Br}^-$ and $[\text{ReBr}_6]^{2-} - \text{Cl}^-$ systems confirm the existence of some $[\text{ReBr}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ species in aqueous solutions. The x-ray measurements of some $\text{K}_2[\text{ReCl}_6] + \text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ mixed crystals show the existence of $[\text{ReBr}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ anions in crystalline state [11].

The hexabromo-rhenate(IV) acid: $\text{H}_2[\text{ReBr}_6]$ presents a relatively higher stability and forms well defined ammonium salts with the hydrobromides of some heterocyclic amines, alkaloides and metals (e.g. Na, K, Ca, Ba, Ag, Tl, etc). [12]. The thermal decomposition of some (amine.H) $_2$ $[\text{ReBr}_6]$ -salts has been studied by thermogravimetry. Electronic spectral data for $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ have also been reported and discussed. [13].

Results and discussion. We observed that the $\text{H}_2[\text{ReBr}_6]$ acid also forms well defined crystalline complex salts with diacidotetramine type cations, e.g. $[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$, $[\text{M}(\text{diamine})_2\text{X}_2]^+$, (diamine = ethylenediamine, 1,2- and 1,3-propanediamine, α , α' -dipyridyl, 1,10-phenanthroline), and especially with bis-dioximino-cobalt(III)-bases: $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{amine})_2]^+$ (Diox.H $_2$ = aliphatic or alicyclic α -dioximes). These salts crystallize from aqueous alcoholic solutions by double decomposition reactions (table 1)

Some monoacido-pentamine type cations are able to give slightly soluble crystalline products with this hexabromo-acid of Re(IV) (table 2)

The hexamines of Co(III) and Cr(III) are not suitable for this purpose.

The obtained hexabromo-complexes of Re(IV) are stable up to 150–230 °C in function of the nature of the cation. At higher temperatures they decompose by a series of complicated nonstoichiometrical processes, as shown by derivatographical measurements. (evolution of Br_2 , HBr, N_2 , CO, CO_2 by heating in air).

Experimental. $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ was obtained by reduction of KReO_4 with KI in the presence of an excess of HBr 20%. The aqueous solution was evaporated to dryness. 0.5% solution of $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ was used for double decomposition reactions.

* Part of doctoral thesis.

Table 1

New hexabromo-rhenates(IV) of the diacido-tetramine type

| No. | Formula | Mol. wt. calcd. | Aspect | | Analysis | |
|-----|---|-----------------|-------------------------------------|----|----------|-------|
| | | | | | Calcd. | Found |
| 1 | trans-[Cr(en) ₂ (NCS) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1242.6 | yellow needles | C | 11.60 | 11.40 |
| 2 | cis-[Co(en) ₂ (NCS) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1256.4 | reddish-brown plates | H | 2.59 | 2.44 |
| | | | | C | 11.47 | 11.88 |
| 3 | trans-[Co(en) ₂ Cl ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1165.9 | yellow-green cryst. crops | H | 2.57 | 2.46 |
| | | | | N | 13.38 | 13.21 |
| | | | | Co | 9.38 | 9.44 |
| | | | | N | 9.62 | 9.40 |
| 4 | cis-[Co(en) ₂ Cl ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1165.9 | rhombohedral, brown prisms | Co | 10.11 | 10.24 |
| | | | | C | 8.24 | 8.31 |
| 5 | trans-[Co(en) ₂ Br ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1343.7 | yellow-green prisms | H | 2.76 | 2.72 |
| | | | | N | 9.62 | 9.48 |
| | | | | C | 7.15 | 7.07 |
| | | | | H | 2.39 | 2.23 |
| 6 | trans-[Co(pn) ₂ Cl ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1221 | yellow-green plates | N | 8.34 | 7.88 |
| | | | | Co | 8.77 | 8.60 |
| | | | | C | 11.80 | 11.67 |
| | | | | H | 3.30 | 3.39 |
| 7 | trans-[Co(pn) ₂ (NCS) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1312.5 | brown spears | N | 9.17 | 8.83 |
| | | | | Co | 9.64 | 9.50 |
| | | | | C | 14.64 | 15.10 |
| | | | | H | 3.07 | 3.18 |
| 8 | trans-[Co(tn) ₂ (NCS) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1312.5 | reddish-brown irregular prisms | N | 12.81 | 13.08 |
| | | | | C | 14.64 | 14.51 |
| | | | | H | 3.08 | 3.11 |
| 9 | trans-[Co(pyridine) ₄ Cl ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1558.3 | yellow-brown microcryst. | N | 12.81 | 12.60 |
| | | | | H | 2.58 | 2.47 |
| | | | | N | 7.19 | 6.86 |
| | | | | Co | 7.56 | 7.65 |
| 10 | [Co(DH) ₂ (p-ethylaniline) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1728.8 | dark yellow short needles | H | 4.19 | 4.17 |
| | | | | N | 9.72 | 9.66 |
| | | | | Co | 6.81 | 6.66 |
| 11 | [Co(DH) ₂ (p-toluidine) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1672.7 | yellow-brown dendrytes | C | 31.60 | 31.28 |
| | | | | H | 3.85 | 3.83 |
| | | | | N | 10.03 | 9.84 |
| | | | | Co | 7.04 | 7.14 |
| 12 | [Co(DH) ₂ (m-toluidine) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1772.7 | gold yellow dendrytes | C | 31.60 | 31.30 |
| | | | | H | 3.85 | 4.06 |
| | | | | N | 10.03 | 9.93 |
| 13 | [Co(DH) ₂ (thiouree) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1548.5 | gold yellow sparkling rhomb. plates | C | 15.51 | 15.52 |
| | | | | H | 2.86 | 2.73 |
| | | | | N | 14.47 | 14.02 |
| 14 | [Co(DH) ₂ (p-phenetidine) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1792.8 | dark brown spears | C | 32.16 | 31.55 |
| | | | | H | 4.05 | 4.09 |
| | | | | N | 14.47 | 14.02 |
| 15 | [Co(DH) ₂ (m-xylidine) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1728.9 | brown microcryst. | N | 9.72 | 9.60 |
| | | | | Co | 6.81 | 6.74 |
| 16 | [Co(DH) ₂ (aniline) ₂] ₂ · [ReBr ₆] | 1616.6 | yellow-brown short prisms | C | 29.72 | 29.06 |
| | | | | H | 3.49 | 3.17 |
| | | | | N | 10.40 | 10.83 |

„en” = ethylenediamine; „pn” = 1, 2-diaminopropane
 „tn” 1,3-diaminopropane; DH₂ = dimethylglyoxime

New hexabromo-rhenates(IV) of the monoacidopentamine type

| No. | Formula | Mol. wt. calcd. | Aspect | | Analysis | |
|-----|---|-----------------|------------------------------|----|----------|-------|
| | | | | | Calcd. | Found |
| 1 | cis-[Co(en) ₂ Cl(p-toluidine)] · [ReBr ₆] | 987.8 | thin, yellow-brown plates | Co | 5.96 | 5.80 |
| | | | | N | 7.09 | 6.94 |
| 2 | cis-[Co(en) ₂ Cl(m-toluidine)] · [ReBr ₆] | 987.8 | yellow prisms | Co | 5.96 | 6.08 |
| | | | | N | 7.09 | 6.82 |
| 3 | cis-[Co(en) ₂ Cl(benzylamine)] · [ReBr ₆] | 987.8 | dark yellow plates | Co | 5.96 | 6.20 |
| | | | | N | 7.09 | 7.26 |
| 4 | cis-[Co(en) ₂ Br(benzylamine)] · [ReBr ₆] | 1032.2 | brown prisms | Co | 5.71 | 5.90 |
| | | | | N | 6.78 | 7.01 |

$[M(\text{amine})_4X_2]_2[\text{ReBr}_6]$ and $[M(\text{amine})X][\text{ReBr}_6]$ — complex salts.

2 mmoles chloride or bromide of the corresponding complex cation were dissolved in 25–100 ml water or dil. alcohol (1:3) and treated with 0.2 mmoles of $K_2[\text{ReBr}_6]$ in 10–20 ml water. After standing for 15–30 minutes the separated crystalline products were filtered off, washed with cold water and dried on air.

Analysis. The cobalt content was determined complexometrically after destroying the samples with concd. H_2SO_4 and KNO_3 .

Rhenium interferes the determination of cobalt and for this reason was separated as $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ in the presence of HCl, using a chromatographic column filled with AMBERLIT-IRA-400 anion-exchange resin (R-Cl-form) for this purpose. C, H and N were determined by the usual micro-analytical methods.

(Received April 3, 1984)

REFERENCES

1. B. G. Tronev, R. A. Dovljatshina, Zhur. neorgan. Khim., **10**, 303 (1965).
2. J. Noddack, W. Noddack, Z. anorg. Chem., **215**, 177 (1933).
3. G. Brauer, H. D. Allardt, Z. anorg. Chem., **316**, 134 (1962).
4. V. V. Zelentsov, N. A. Subbotina, G. M. Klesova, E. V. Ivanov, V. I. Spitzin, Zhur. neorgan. Khim., **15**, 3283 (1970).
5. E. A. Allen, N. P. Johnson, D. T. Rosevear, W. Wilkinson, J. Chem. Soc. A., **1969**, 788.
6. J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, R. J. Paske, J. Chem. Soc. A, **1969**, 1674.
7. J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, R. J. Paske, J. Chem. Soc. A., **1968**, 2638.
8. A. V. Stemeiko, A. S. Kotelnikova, A. I. Kuzhmin, M. D. Surashskaya, T. B. Larina, V. G. Lebedev, Zhur. neorgan. Khim., **25**, 2300, 3024 (1980).
9. A. I. Kuzhmin, M. P. Surashskaya, T. B. Larina, Koord. Khim., **5**, 1542 (1979).
10. L. Rudzik, W. Preetz, Z. anorg. Chem., **443**, 118 (1978).
11. H. Müller, S. Martin, Z. anorg. Chem., **445**, 47 (1978).
12. W. Geilmann, F. W. Wrigge, Z. anorg. Chem., **231**, 72 (1937).
13. V. W. Maloche, R. L. Martin, Anal. Chem., **28**, 1671 (1956).

NOI HEXABROMO-RENAȚI (IV) CU METAL(III)-AMINE

(Rezumat)

S-au obținut 20 hexabromo-renaiți(IV) noi de tipul $[M(\text{amină})_4X_2]_2[\text{ReBr}_6]$ și $[\text{Co}(\text{amină})X] \cdot [\text{ReBr}_6]$ (amină = piridină, 1/2 etilendiamină, 1/2 propilendiamină, 1/2 dimetilgloximă, toluidine, benzilamină) printr-o serie de reacții de dublu schimb. Pentru precipitarea complexelor greu solubili s-a folosit $K_2[\text{ReBr}_6]$. La determinarea conținutului de cobalt al probelor renii a fost îndepărtat prin adsorbție pe rășină schimbătoare de anioni (Amberlit IRA-400 în ciclu de R-Cl), sub formă de $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, după dezagregare cu H_2SO_4 și tratare cu HCl.

STUDII TERMICE ASUPRA UNOR COMPLECȘI METALICI DE TIP ML(SO₄) · nH₂O

LETIȚIA GHIZDAVU, SILVIA BARBU și GH. MARCU

Participarea combinațiilor complexe în aproape fiecare fază a activității biologice, cum este spre exemplu faza de activare și blocare a grupelor funcționale precum și în reacțiile de oxido-reducere și transmitere a energiei, scoate în evidență importanța majoră pe care o au anumiți cationi metalici pentru organismele vii. Aceeași asociere se poate face între acțiunea biologică a unor substanțe medicamentoase și capacitatea lor de a forma combinații complexe, fapt care justifică atenția acordată studiului complecșilor metalici în acest domeniu.

Dihidralazin-hidrazonele, substanțe medicamentoase hipotensoare și proprietatea lor de a forma combinații complexe au fost relativ puțin studiate [1-4].

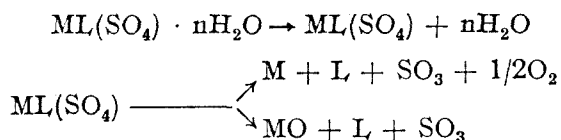
În două lucrări anterioare [5, 6] s-a prezentat sinteza și studiul fizico-chimic al unor complecși ai metalelor tranziționale din seria I cu dihidralazin-hidrazon-tiofen-2-carbaldehida (T-DHF = C₁₈H₁₄N₆S₂).

În lucrarea de față s-a efectuat un studiu termic pe acești complecși precum și ligandul organic, în scopul determinării stabilității și obținerii unor informații suplimentare cu privire la structura lor. Calculul parametrilor cinetici ai primei etape de descompunere au permis estimarea tăriei legăturilor metal-ligand din complecși.

Partea experimentală. Compușii de tip ML(SO₄) · nH₂O în care M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) și n = 2, 3 au fost sintetizați prin reacția de complexare dintre dihidralazin-hidrazon-tiofen-2-carbaldehida (C₁₈H₁₄N₆S₂) ca ligand (L) și sulfatul metalic corespunzător, luate în raport molar 1 : 4, lucrind în mediu apă: alcool = 1 : 1. Puritya complecșilor recristalizați din alcool a fost verificată prin determinarea conținutului în metal, azot și sulf.

Descompunerea termică s-a urmărit în prezența aerului cu ajutorul unui derivatograf Paulik-Erdely tip OD-103. S-a lucrat în domeniul de temperatură 293-1073 K, viteza de încălzire 15 K/min., greutatea probei m₀ = 20 mg, folosind creuzet ceramic.

Rezultate și discuții. Determinările făcute arată că descompunerea în domeniul de temperatură 293-1073 K are loc în mai multe etape și conduce în final la metal sau oxidul metalic respectiv, conform următoarelor reacții generale:



Din compararea rezultatelor obținute se poate afirma că în condițiile date compușii studiați prezintă o comportare termică asemănătoare și derivatograme tipice, de tipul celei din figura 1.

Din derivatograme s-au determinat stabilitatea termică, temperaturile la care au loc procesele de deshidratare a cristalohidraților și reacțiile de descompunere ale complexilor anhidri, $ML(SO_4)$ (tab. 1 și 2).

Reacția de deshidratare este un proces endoterm care se desfășoară în domeniul de temperatură 293–458 K, ceea ce dovedește că moleculele de apă au rol de apă de cristalizare. Existența și stabilitatea complexilor anhidri este evidențiată de palierul orizontal larg, existent în curbele DTG pe un domeniu de 80–100 K (fig. 1, 1). Din datele experimentale obținute, redată în tabelul 2, rezultă că este posibilă confirmarea termogravimetrică a structurii sugerată anterior prin analiza chimică, spectre IR și electronice [5, 6] pentru compușii studiați. Poziția T_{max} corespunzătoare reacției finale este marcată în fiecare caz de efectul termic al reacției de descompunere a sulfatului metalic respectiv. Reziduul rămas, în majoritatea cazurilor metal, este datorit probabil atmosferei reductoare din cupor creată de piroliza moleculei de ligand, iar în cazul complexilor de Co(II) și Cd(II) reziduul este constituit din oxizii metalici corespunzători: CoO respectiv CdO, stabili la aceste temperaturi [7].

Interpretarea cinetică a derivatogramelor efectuată în continuare a furnizat date suplimentare asupra structurii complexilor studiați. Parametrii cinetici, energia de activare E și ordinul aparent de reacție, n , pentru procesul de deshidratare și principala etapă de descompunere a compușilor complecși au fost evaluați din curbele termice obținute, folosind metoda Freeman—Caroll [8].

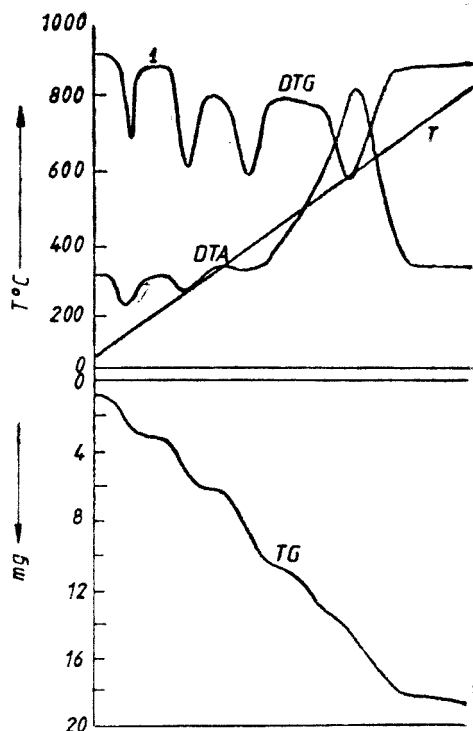


Fig. 1. Derivatograma compusului $Co(T-DHF)SO_4 \cdot 2H_2O$

Tabel 1

Valoarea temperaturilor de stabilitate maximă, T_1 , a complexilor anhidri, $ML(SO_4)$, determinată din curbele termodiferențiale

| M | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Cd |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T_1^* , K | 504 | 516 | 507 | 521 | 445 | 443 |

* T_1 = temperatura inițială la care începe descompunerea complexului anhidru

Tabel 2

Procesele de deshidratare și descompunere termică ale compleșilor $ML(SO_4) \cdot nH_2O$

| Compusul | Reacția de deshidratare | | Reacții de descompunere | | Reziduu | |
|---|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|---------|-------|
| | T_{max} K | Pierdere % | T_{max} K | Pierdere % | Forma | % |
| Mn(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 343 | 5,77 | 554; 618; 893 | 83,46 | Mn | 10,77 |
| Fe(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 363 | 5,67 | 550; 693; 819 | 83,71 | Fe | 10,62 |
| Co(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 358 | 5,68 | 539; 653; 837 | 81,77 | CoO | 12,45 |
| Ni(T-DHF)SO ₄ ·3H ₂ O | 349 | 9,80 | 588; 659; 773 | 80,72 | Ni | 9,28 |
| Cu(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 345 | 7,35 | 499; 538; 656; 798 | 81,58 | Cu | 11,07 |
| Cd(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 341 | 5,82 | 487; 543; 678; 897 | 71,18 | CdO | 18,00 |

Pentru reacția de deshidratare, energiile de activare aparente calculate pentru compușii studiați prezintă valori cuprinse între limitele 25,12 — 37,68 kJ·mol⁻¹ și ordinul de reacție $n = 0,4 - 1$, valori în acord cu temperaturile scăzute de pierdere 341 — 363 K, și indică legarea slabă a moleculelor de apă în compleși.

Rezultatele cinetice pentru prima etapă de descompunere a ligandului organic și a compleșilor metalici studiați sînt redată în tabelul 3.

Tabel 3

Parametrii cinetici ai primei etape de descompunere termică a compleșilor de tip $ML(SO_4) \cdot nH_2O$

| Compus | T_{max} , K | | E, kJ·mol ⁻¹ | | n |
|---|---------------|-------|-------------------------|-------|------|
| | I/(1) | I/(2) | I/(1) | I/(2) | |
| T-DHF | 578 | — | 106,88 | — | 1,52 |
| Mn(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 542 | — | 95,71 | — | 2,10 |
| Fe(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 550 | — | 99,81 | — | 1,25 |
| Co(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 548 | — | 97,04 | — | 2,14 |
| Ni(T-DHF)SO ₄ ·3H ₂ O | 566 | — | 102,79 | — | 2,21 |
| Cu(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 499 | 538 | 85,41 | 31,62 | 1,57 |
| Cd(T-DHF)SO ₄ ·2H ₂ O | 487 | 543 | 65,82 | 37,85 | 1,28 |

Rezultatele analitice obținute din curbele termice ale ligandului pur (T-DHF) arată că prima etapă de descompunere cu $T_{max} = 578$ K corespunde scindării acestuia cu pierderea grupărilor hidrazonice.

În cazul compleșilor studiați, din fig. 1 și tabelul 3 se observă că prima etapă de descompunere este bine evidențiată în general, excepție făcînd compleșii CuL₂SO₄·2H₂O și CdL₂SO₄·2H₂O, care prezintă două procese de descompunere corespunzătoare pentru prima etapă a reacției.

Din tabelul 3 se vede că atunci cînd temperatura maximă corespunzătoare primei etape de descompunere a complexului este apropiată ca valoare de aceea a ligandului T-DHF, energia de activare aparentă necesară acestui proces este, în limitele erorilor experimentale, apropiată de energia de pierdere

a grupărilor hidrazonice ale ligandului pur. Această constatare se menține satisfăcător pentru aproape toți complecșii studiați, de exemplu pentru $\text{Ni}(\text{T}-\text{DHF})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $E_{1/(1)} = 102,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ iar pentru ligand $E_{1/(1)} = 106,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Numai complecșii $\text{Cu}(\text{T}-\text{DHF})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Cd}(\text{T}-\text{DHF})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ încep descompunerea la temperaturi mai mici, 499 K, respectiv 487 K și aceasta are loc în două stadii. Presupunând, că în primul stadiu cinetic descompunerea este limitată la ruperea legăturilor M—N și pierderea grupărilor hidrazonice, iar în al doilea stadiu are loc pierderea grupării metin-aldehidice, prin însumarea energiilor de activare necesare celor două stadii, se obțin valorile 117,03 respectiv 103,67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, comparabile cu energia de scindare a ligandului pur.

Aceste rezultate ne fac să presupunem că energia de rupere a legăturii coordinative M—N este probabil așa de mică încât ea nu influențează remarcabil energia aparentă de scindare a ligandului pur. Totuși, energiile de activare aparente corespunzătoare acestei prime etape de descompunere a complecșilor studiați descresc în ordinea $\text{M} = \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd}$, în concordanță cu stabilitatea lor termică (tabelul 1) și scăderea tăriei legăturii metal-ligand pe măsură ce se trece de la metale tranziționale propriu-zise la Cu și Cd.

Legarea azotului prin perechea de electroni neparticipanți la ionul metalic este confirmată și prin spectrele IR și electronice înregistrate pe acești compuși [5, 6]. Valorile relativ mici ale energiei de activare necesare scindării ligandului sînt în acord cu cele din literatură [10, 11] referitoare la pierderea grupării hidrazonice din compușii azometinici. Valorile fracționare ale ordinului de reacție n se pot atribui faptului că etapa limitativă a descompunerii nu este reacția chimică propriu-zisă, ci fenomenele de transport ale componentelor volatile (azot și amoniac rezultate în disproporționarea hidrazinei [10, 11]) prin cristal și fenomenele de interfață sau fenomenele de vaporizare ale componentelor volatile la suprafața liberă a cristalului.

În etapele de descompunere la temperaturi mai înalte (tabelul 2) are loc și ruperea legăturilor M—O, puse în evidență în spectrele IR ale compușilor [5, 6], ceea ce sugerează prezența anionului SO_4^{2-} în formarea complecșilor studiați.

În concluzie, în studiul complecșilor metoda termică s-a dovedit utilă atât la determinarea compoziției și stabilității cît și pentru a da unele informații asupra structurii compușilor studiați.

(Intrat la redacție la 10 aprilie 1984)

B I B L I O G R A F I E

1. J. Druey, B. H. Ringier, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 195 (1951).
2. B. Wesley-Hadzija, F. Abophy, *Croat. Chem. Acta* **30**, 15 (1958).
3. P. Dehme, E. Goeres, C. Schwarz, G. Petsch, *Acta biol. med. ger.*, **16**, 546 (1966).
4. V. Dorneanu, *Teză de doctorat*, Institutul politehnic Iași, 1972.
5. Gh. Marcu, L. Ghizdavu, S. Barbu, *Congresul național de chimie, București, 11-14 sept. 1978*, p. 861.
6. S. Barbu, *Rev. Roumaine Chim.* (sub tipar).
7. J. J. Ziolkowski, T. Szymanska-Buzar, *Thermal Analysis, Proc. of the 4rd ICTA*, Budapest, 1975, vol. 1. p. 831.

8. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
9. R. V. Stevens, M. E. E. Entire, W. E. Barrett, Chem. Comm., **1973**, 662.
10. P. B. Dervan, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 5, 1262 (1976).
11. B. V. Ioffe, M. A. Kuznetov, A. A. Potehin, *Himia organiceskih proizvodnih ghidrazina*, Izdatelstvo Himia, Leningrad, 1978, p. 78.

THERMAL STUDIES ON SOME $ML(SO_4) \cdot nH_2O$ METAL COMPLEXES

(S u m m a r y)

The thermal properties of some complexes having the general formula: $ML(SO_4) \cdot nH_2O$, where $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II)$ and $n = 2, 3$ were studied. The thermal stability and kinetic parameters, E and n , for the dehydration and for the main decomposition processes were estimated.

The obtained results confirm the chemical structures suggested for these compounds.

CRONICĂ

Participări la manifestări științifice internaționale

● Conf. dr. Emil Cordoș a participat la cea de a 18-a ședință a Grupului permanent de lucru C.A.E.R. pentru aparatură științifică, organizată în Berlin (R.D.G.) între 7—15 aprilie 1984.

▶ ● La al 6-lea Simpozion Internațional de Structura, Funcția și Metabolismul Lipidelor din plante, organizat la Neuchâtel (Elveția) între 16—20 iulie, lucrarea *Mixed monolayers of 1,2-distearoyl digalactosyl glycerol and astaxanthin* de M. Tomoaia-Cotișel, J. Zsakó, E. Chifu și P. J. Quinn a fost prezentată de prof. dr. P. J. Quinn de la Universitatea din Londra.

● La cel de al 7-lea Simpozion Internațional despre Carotinoide organizat la München (R.F.G.) între 27—31 aug. 1984, lucrările *Monolayers of some apocarotenoid derivatives at the air/water interface*, autori: M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, J. Zsakó, V. Tămaș și V. Mărculețiu; respectiv *Proteolytic equilibria in insoluble monolayers*, autori: M. Tomoaia-Cotișel, A. Mocanu și E. Chifu au fost prezentate de conf. dr. V. Tămaș (Institutul Agronomic, Cluj-Napoca).

● Conf. dr. János Zsakó participind la cea de a 3-a Conferință Internațională Apa și Ionii în Sisteme Biologice, organizată între 2—6 oct. 1984 la București, a prezentat lucrarea *Interactions of unimolecular films of some Carotenoids with electrolytes at the air/water interface*, autori: M. Tomoaia-Cotișel, J. Zsakó, M. Sălăjan și E. Chifu.

Publicări de tratate, cărți și cursuri universitare

E. Cordoș, C. Manoliu, *Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică*, Ed. Academiei R.S.R., 1984.

Gh. Marcu, *Chimia compușilor coordinați*, Ed. Academiei R.S.R., 1984, 415 pag.

Gh. Marcu, M. Brezeanu, A. Bîtcă, C. Bejan, A. Cătuneanu, *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984, 663 pag. (Ediția a II-a revizuită).

S. Mager, M. Horn, *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984, 387 pag.

M. Fodoreanu, N. Dulămiță, *Tehnologie chimică generală*, Vol. I, Ed. Univ. Cluj-Napoca, 1984, 181 pag.

S. Mager, *Chimie organică, partea a doua*, vol. II, Ed. Univ. Cluj-Napoca, 1984, 186 pag.

M. Văgăonescu, *Lucrări practice de chimie organică*, fasc. 4, Ed. Univ. Cluj-Napoca, 1984.

G. Niac, V. Voiculescu, I. Bâldea, M. Preda, *Formule, Tabele, Probleme de Chimie fizică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984, 527 pag.

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

E. Chifu, C. Gheorghiu, I. Stan, Surface mobility of surfactants solutions. XI. Numerical analysis for the Marangoni and gravity flow in a thin liquid layer of triangular section, *Rev. Roumaine Chim.*, **29**, 31 (1984).

E. Chifu, M. Tomoaia-Cotișel, Carotenoid films at the air/water interface, *Surfactants in Solution*, New York, Plenum Press, vol. 2, 1349 (1984).

E. Cordoș, A. Fodor, A. Popescu, L. N. Kékedy, Evaluarea unui fotodetector cu siliciu pentru fotometria de flacără, *Rev. Chim. (București)*, **35**, 346 (1984).

E. Cordoș, A. Fodor, L. N. Kékedy, Sistem de prelucrare a semnalului în fotometria de flacără, *Rev. Chim. (București)*, **35**, 531 (1984).

E. Cordoș, L. Mureșan, Analogie device for derivation of spectral curves in flame photometry, *Rev. Roumaine Chim.*, **29**, 867 (1984).

I. Mirza, D. C. Cörmöş, Considerations sur la composition des argiles paléogènes sur la bordure Nord—Est des Monts Gilău et possibilités de leur mise en valeur économique, *Rev. Géophys. Géogr.*, **28**, 93 (1984).

M. Curtui, I. Haiduc, Extraction of uranium(VI) with di-2-ethylhexyldithiophosphoric acid in different organic solvents, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **86**, 281 (1984).

N. Dulămiță, C. Lichiardopol, L. Dulămiță, Contribuții la purificarea apelor prin coagulare (I), *Simpozionul Național: „Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor*

- in R.S.R." Vol. II, Ed. I. P. T. Timișoara, 1984, pag. 105.
- N. Dulămiță, C. Lichiardopol, L. Lichiardopol, Contribuții la purificarea apelor prin coagulare (II), *Ibid.*, p. 109.
- I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu R. Grecu, R. Constantinescu, L. Dumitrescu-Silaghi, Vibrational spectra of phosphorodithioic metal complexes. Normal coordinate treatment of bis(O-isopropyl-dithiophosphonato) nickel(II), *J. Mol. Struct.*, **114**, 467 (1984).
- L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, J. Weiss, Preparation and properties of some organotin dimethyl- and diphenyl-dithioarsinates. The crystal structure of $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2$, *J. Organometal. Chem.*, **263**, 159 (1984).
- T. Braun, P. Bull, J. Fardy, I. Haiduc, F. Macasek, W. J. McDowell, N. Z. Misak, J. D. Navratil, T. Sato, Some developments for radioanalytical separations, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **84**, 461 (1984).
- L. Kékedy, F. Kormos, Confectionarea unor senzori electrochimici fără metal nobil pe bază de film SnO_2 , *Rev. Chim. (București)*, **35**, 1134 (1984).
- S. Mager, Asimetrie și chiralitate în chimia organică, *Rev. fiz. chim.*, **21**, 436 (1984).
- S. Mager, Configurația și conformația compușilor organici, *Rev. fiz. chim.*, **21**, 534 (1984).
- F. Mánoók, E. Kőszegi, Cs. Várhelyi, Polarographic study on the kinetics and mechanism of the hydrolysis of 1,2-cycloheptane dione dioxime, *Acta Chim. Hung.*, **116**, 51 (1984).
- G. H. Marcu, M. Străjescu, T. Marcu, Dinitrogen fixation on $\text{V}(\text{OH})_2\text{-Mg}(\text{OH})_2$ systems at atmospheric pressure, 4-th International Symposium on homogeneous catalysis, Sept. 24-28, 1984, Leningrad, U.R.S.S., *Abstrakts Book*, II, p. 121.
- G. H. Marcu, Tehnologii chimice de depunere a unor filme metalice și semiconductoare pe suporturi dielectrice, *Rev. Chim. (București)*, **35**, 743 (1984).
- G. H. Marcu, V. Andreica, A. Tibad, M. Trif, Optimizarea tratamentului cu acizi al suprafeței sticlei pentru mărirea rezistenței chimice, *Industria Ușoară*, **31**, 309 (1984).
- I. Mitrache, Contribuții la studiul privind determinarea dependenței capacității diferențiale a stratului dublu electric de potențialul de electrod, *Electrotehnica, Electronica, Automatica*, **32**, 175 (1984).
- L. Oniciu, D. A. Löwy, O. H. Oprea, J. A. Silberg, Z. Csipor-Fazakas, *Mater. Plast (București)*, **21**, 146 (1984).
- L. Oniciu, Electroliza și știința materialelor, *Lucrările celui dintâi Seminar Național de Electrochimie Aplicată*, Cluj-Napoca, 14-15 mai 1982, p. 38.
- L. Oniciu, L. D. Boboș, G. Țaralungă, Cs. Bolla, Pile secundare neconvenționale, *Ibid.*, p. 69.
- L. Oniciu, Cs. Bolla, G. Țaralungă, L. D. Boboș, Conductivitatea ionică a membranelor de beta-alumina, *Ibid.*, **87**.
- L. Oniciu, E. Schmidt, E. M. Rus, D. Constantin, P. Ilea, Suporturi pentru electrozi destinați acumulatorului Ni-Cd, *Ibid.*, p. 93.
- L. Oniciu, I. Silberg, J. Dumitrache, J. Marian, A. Mureșan, Semiconductori organici în conversia electrochimică a energiei, *Ibid.*, p. 99.
- L. Oniciu, V. A. Topan, L. Mureșan, D. Gherșoiu, Oxidarea anodică a hidrazinei pe electrocatalizatori nenobili, *Ibid.*, p. 105.
- L. Oniciu, G. Țaralungă, Cs. Bolla, L. D. Boboș, Sisteme energetice electrochimice litiu-disulfuri de metale tranziționale, *Ibid.*, p. 109.
- L. Oniciu, J. Silberg, V. Danciu, Reducerea electrochimică a acidului para-nitrobenzoic, *Ibid.*, p. 354.
- I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Electronic structure and force constants of the dithio-nitronium cation NS_2^+ , *J. Mol. Struct.*, **106**, 217 (1984).
- M. Tomoaia-Cotișel, M. Sălăjan, I. Albu, E. Chifu, J. Zsakó, Monomolecular films of carotenoids-membrane models and mechanism of collapse, *Proceedings of the 2-nd National Symposium on Methods, Models and Techniques in Physics and Related Fields*, Cluj-Napoca, 1984, p. 175.
- M. Tomoaia, I. Zsakó, E. Chifu, P. J. Quinn, Structure of galactolipid monolayers, *Ibid.*, 1984, p. 190.
- J. Zsakó, I. Gănescu, Cs. Várhelyi, Gh. Brințan, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes, LVIII. Solvation of the $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Morpholine})_2]^-$ anion in ethanol-water mixtures, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **265**, 1001 (1984).
- J. Zsakó, J. Máthé, E. Kästner-Marian, Cs. Várhelyi, On the dioximine complexes of transition metals, LXXV. Vibration bands of the NO_2 - group in some nitro-bisdimethylglyoximino-cobalt(III) - Complexes, *Acta Chim. Hung.*, **117**, 323 (1984).
- J. Zsakó, M. Tomoaia-Cotișel, E. Chifu, Insoluble mixed monolayers I. Phase equilibria at the collapse of binary monolayers at gas/liquid interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 486 (1984).

Brevete

- J. Cristea, V. Fărcășan, I. Panea, Procedeu pentru obținerea 1-(2-pirimidinil)-5-pirazolonelor, *Brevet R.S.R.* nr. 84 355 din 31 ianuarie 1984.

Gh. Marcu, C. Nașcu, V. Miclea, Gh. Pop, I. Pop, M. Moldovan, Procedeu de obținere a geamurilor peliculizate, reflectorizante, *Brevet R.S.R.*, nr. 83 953 din 14 februarie 1984.

Gh. Marcu, Gr. Sigartău, E. Surducan, L. Nădăban, Procedeu de obținere a pulberii de argint strălucitoare, *Brevet R.S.R.*, nr. 85 165 din 27 aprilie 1984.

Gh. Marcu, C. Nașcu, Gh. Pop, I. Pop, Procedeu de obținere a aurului, a acidului tetracloroauric și a tetracloroauratului de sodiu, *Brevet R.S.R.*, nr. 85 716 din 22 iunie 1984.

I. Panea, S. Saidac, E. Barbacaru, V. Amărinței, V. Chiorean, Coloranți 1-H-indolo-3-dimetincianinici nesimetrice și procedeu de preparare a acestora, *Brevet R.S.R.*, nr. 86 458 din 28 sept. 1984.

O. Bârză, L. Diaconescu, E. Vargha, N. Preda, Comprimate-reactiv pentru testarea enzimatică a gama-glutamyltransferazei în labo-

rator clinic, *Brevet R.S.R.*, nr. 85 154 din 13 iunie 1984.

Susțineri de teze de doctorat

Moise Maria-Ioana, *Transportul electroliților din soluții apoase prin membrane selective*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (11 mai 1984).

Jacob Delia-Carmen, *Electrooxidarea alcoolilor inferiori*, Conducător științific, prof. dr. doc. Liviu Oniciu (12 iunie 1984).

Kékedy-Nagy Ladislau-Nicolae, *Studiul utilizării flăcării metan-aer în spectrometria de flăcăvă*, conducător științific prof. dr. doc. Candin Liteanu (8 decembrie 1984).

Agachi Paul Șerban, *Modelarea matematică și automatizarea proceselor din pilele de combustie cu produse petroliere și petrochimice*, conducător științific prof. dr. ing. Stelian Dumitrescu, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești (21 septembrie 1984).

INTREPRINDEREA POLIGRAFICĂ CLUJ
Municipiul Cluj-Napoca, Cd. nr. 49



În cel de al XXX-lea an (1985) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în specialitățile :

matematică

fizică

chimie

geologie-geografie

biologie

filozofie

științe economice

științe juridice

istorie

filologie

На XXX году издания (1985) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* выходит по следующим специальностям :

математика

физика

химия

геология-география

биология

философия

экономические науки

юридические науки

история

филология

Dans sa XXX-e année (1985) *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 „ROMPRESFILATELIA”, sectorul export-import presă, P. O. Box 12-201, telex 10376 prsfir, București, Calea Griviței nr. 64-66.

Lei 35