

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

1990

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: Prof. I. HAIDUC, membru corespondent al Academiei Române

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Prof. P. MOCANU, prof. A. MAGYARI, conf. M. PAPAHAĞI

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. E. CORDOS (redactor coordonator), prof. S. GOCAN, prof. I. HAIDUC, prof. L. LITERAT, prof. S. MAGER, prof. L. ONICIU, conf. S. COSTA, lect. M. HORN (secretar de redacție), lect. F. JUGRESTAN

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

2

 Redacția: 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 11 61 01

SUMAR — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

R. POPESCU, L. PASKUCZ, V. MUREȘAN, A. HANTZ, Détermination spectrophotométrique du dichlorure de soufre ● The Spectrophotometric Determination of Sulphur Dichloride	3
M. M. GIURGIU, I. MARIAN, A Kinetic Study of Thiomalic Acid Oxidation by Fe(III) in Aqueous Perchlorate Solution	7
M. TOMOAI-A-COTIȘEL, E. CHIFU, S. JITIAN, I. BRATU, S. BRAN, P. T. FRANGOPOL, A. MOCANU, The Study of Stearic Acid Films by Ellipsometry and Absorption-Reflection IR Spectroscopy	16
T. HODIȘAN, I. HOPÂRTEAN, Separation of Some Isomeric Organic Compounds by Thin Layer Chromatography	25
M. ȘORA, Recherches expérimentales concernant l'augmentation de la productivité des filtres en champ ultra-sonique pour des suspensions solide-liquide ● Experimental Researches Concerning the Productivity Increase with the Solid-Liquid Suspensions Filtration in an Ultrasonic Field	31
M. ȘORA, Aspects théoriques concernant la filtration en champ ultrasonique des suspensions solide-liquide ● Theoretical Considerations on the Solid-Liquid Suspensions Filtration in an Ultrasonic Field	35
C. ANGHIEL, M. ROȘCA, Contributions to the Chemistry of 6-Chloro-2-Methyl-4-Phenyl-Quinazoline	41
C. ANGHIEL, Hydrazones of O-Aminobenzophenones	47
L. LUBERAT, Neue Kriterielle Abfassungen im Stationären Konvektiv-Molekularem Eigenschaftstransport ● New Criterial Relations in the Molecular-Convective Steadystate Transport	51
F. MĂNOK, CS. VÁRHELYI, I. BALOGH, Katalytische Polarographische Stufe des Urans in Anwesenheit von Carbonsäuren ● Catalytic Polarographic Wave of Uranium in the Presence of Carbonic Acids	55
L. ONICIU, M. OLEA, E. GYENGE, Modelling a Divided Concentric Cylinder Electrochemical Reactor with Rotating Cathode. Part I: The Mathematical Model	61
L. ONICIU, M. OLEA, E. GYENGE, Modelling a Divided Concentric Cylinder Electrochemical Reactor with Rotating Cathode. Part II: The Solving of the Mathematical Model	69

M. MIHĂEȘI , Herstellung neuer Salpetersäureester von Sterolen ● Preparation and Characterization of Unknown Sterol Nitrates	73
M. MIHĂEȘI , F. P. HODOȘAN, Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren einiger von uns hergestellter Salpetersäureester von Sterolen ● The Discussion of the IR Spectra of Some New Sterol Nitrates	81
M. MIHĂEȘI , Versuche zur Charakterisierung der Sterolsalpetersäureester mit Hilfe der Thermodifferenzialanalyse (TD) ● A Study of Sterol Nitrates by Thermodifferential Analysis	89
 Recenzii—Book Reviews—Comptes rendus—Buchbesprechungen	
Friedrich Geiss, Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography) (C. MĂRUȚOIU)	95
Widmer, E., Schleifen und Werkzeugschleifen (A. KAIM)	95

DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU DICHLORURE DE SOUFRE

RODICA POPESCU*, L. PASKUCZ*, VIORICA MUREȘAN* et A. HANTZ*

Received : 16 March, 1990

ABSTRACT. — *The Spectrophotometric Determination of Sulphur Dichloride.* A spectrophotometric method for the quantitative determination of SCl_2 has been elaborated. The measurements were carried out in the range 520–540 nm. The method was used for SCl_2 determination in the manufacturing process, starting with sulphur monochloride and chlorine.

Introduction. La réaction directe du chlore sur le soufre conduit aux plusieurs chlorures, parmi lesquels le monochlorure de soufre, S_2Cl_2 , et le dichlorure de soufre, SCl_2 , sont les plus importants.

Les principales caractéristiques physiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau 1 [1].

Tableau 1

Les principales caractéristiques physiques de S_2Cl_2 et de SCl_2

Composé	Couleur	PE (°C)	Densité (à 0°C)
S_2Cl_2	jaune - orange	137,1	1,709
SCl_2	rouge - brillant	59	1,622

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres en visible et ultraviolet des chlorures de soufre [2, 3].

Ainsi, Lowry et Jossep [2] en étudiant le système soufre-chlore par l'absorption des radiations lumineuses, ont conclu que la coloration rouge des chlorures de soufre serait due au dichlorure SCl_2 , lequel peut être dosé entre 520–540 nm, domaine où le monochlorure et le chlore sont complètement transparents. Cette conclusion est très importante, en tenant compte du fait que le dichlorure de

* Institut de Chimie de Cluj-Napoca, 3400 Cluj-Napoca, Roumanie

soufre est dissocié partiellement à la température ordinaire (en monochlorure et chlore) d'après l'équilibre suivant [4]:



Il faut ajouter que la dissociation du dichlorure de soufre peut être beaucoup réduite en utilisant divers stabilisateurs comme PCl_3 , P(S)Cl_3 , des phosphites, des composés du bismuth, etc. [5-7].

Tous ça nous a permis d'élaborer une méthode de détermination spectrophotométrique du dichlorure de soufre. La méthode proposée a été utilisée dans le contrôle interphasique dans la synthèse de SCl_2 à partir de S_2Cl_2 et Cl_2 .

Partie expérimentale. *Le dichlorure de soufre.* Le dichlorure de soufre utilisé pour la courbe d'étalonnage a été obtenu par la distillation d'un échantillon de SCl_2 provenant de la firme Fluka (P.E. 760 mm Hg = 59-60°C).

Le dichlorure de soufre distillé a été stabilisé à l'aide de P(S)Cl_3 . La pureté de SCl_2 a été vérifiée en enregistrant son spectre en ultraviolet (voir la figure 1).

Dans le spectre (2) de la figure 1 on constate la manque presque total du maximum situé à $\lambda = 261 \text{ nm}$, maximum d'absorption caractéristique pour le monochlorure de soufre (voir le spectre (1) de la figure 1).

Le dichlorure de soufre distillé et stabilisé a été immédiatement utilisé dans la préparation des solutions standards. *Les solutions standards.* Les solutions de SCl_2 à 1 mole/l, 0,75 mole/l, 0,5 mole/l et 0,25 mole/l, ont été préparées en cyclohexane. *L'appareillage.* Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées avec un spectrophotomètre UV-VIS (Spekord RDA) et une cuve de 1 cm d'épaisseur.

Résultats et discussions. *La courbe d'étalonnage.* Le spectre d'absorption en visible de SCl_2 est illustré par la figure 2.

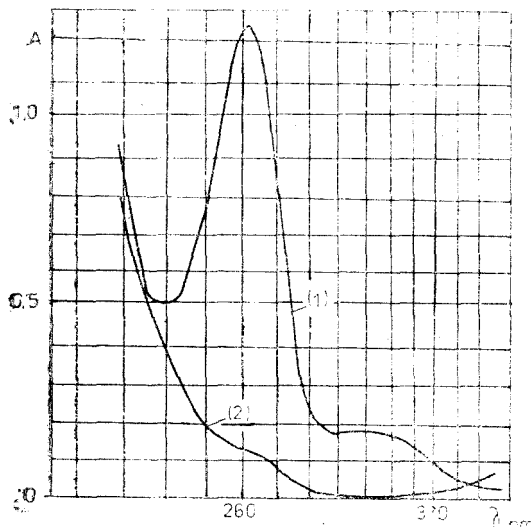


Fig. 1. Le spectre en UV du monochlorure de soufre (1) et du dichlorure de soufre (2) utilisé dans la préparation des solutions standards

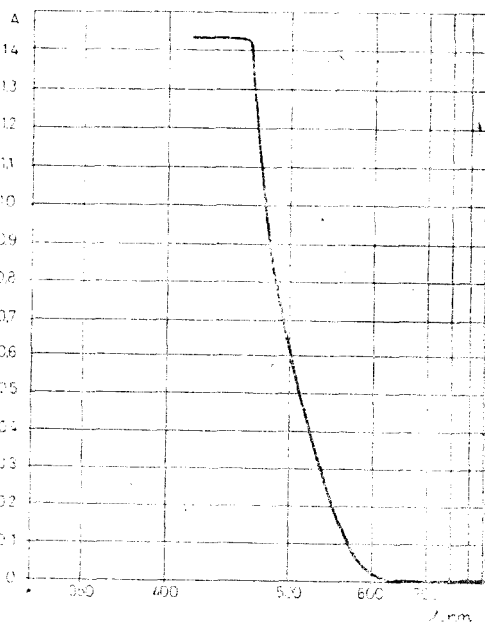


Fig. 2. La courbe d'absorption d'une solution à 0,75 mole/l de SCl_2

Les solutions standards ont été photométrées à $\lambda = 524 \text{ nm}$.

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée dans la figure 3, chaque point étant la moyenne de trois déterminations.

L'équation de la courbe d'étalonnage calculée par la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$A = -0,085 + 1,228 c \quad r = 0,989$$

où

A est l'absorbance

c est la concentration exprimée en mole/l

r est le coefficient de corrélation.

La méthode de détermination a été vérifiée à l'aide des solutions de concentrations connues. Les résultats obtenus ont rassemblés dans le tableau 2.

Application de la méthode sur des échantillons de SCl_2 provenant de la synthèse de SCl_2 à partir de S_2Cl_2 et Cl_2 .

La méthode élaborée a été appliquée pour la détermination du dichlorure de soufre obtenue d'après l'équilibre (1).

Les échantillons de SCl_2 ont été analysés de la manière suivante : dans un ballon jaugé à 25 ml on pèse entre 1,5 et 2 g de substance et on ajoute du cyclohexane jusqu'au trait. Les solutions obtenues ont photométrées à $\lambda = 524 \text{ nm}$.

Tableau 2

La vérification de la méthode de détermination de SCl_2

Concentration calculée (mole/l)	Concentration trouvée	
	(mole/l)	(%)
0,289	0,290	100,3
0,371	0,365	98,4
0,966	0,960	99,4

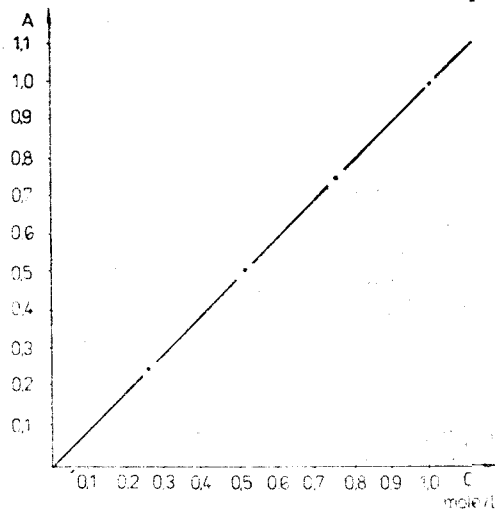


Fig. 3. La courbe d'étalonnage

Le pureté des échantillons de SCl_2 a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{ SCl}_2 = 257,5 \frac{c}{a}$$

ou

c est la concentration (*mole/l*) prise de la courbe d'étalonnage

a est la quantité de substance pesée en *g*.

Conclusions. En tenant compte du fait que le dichlorure de soufre est une substance très corrosive et en suite difficilement à analyser par d'autres méthodes, nous considérons cette méthode simple, assez facilement à réaliser et une aide précieuse dans le processus de fabrication de SCl_2 à partir du monochlorure de soufre et du chlore.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson et Cie, Editeurs, 1961, tome **XIII**, deuxième fascicule, p. 1128.
2. M. Lowry, G. Jessop, *J. Chem. Soc.*, **134**, 1421 (1929).
3. F. Fehér, H. Munzner, *Chem. Ber.*, **96**, 1131 (1963).
4. G. Lewandowicz, A. Zuk, *Chemia Stosowana*, **XXXI**, 3, 319–330 (1987)
5. *Brevet français* 1.560.766, C.A. **72**, 23015j (1970)
6. *Brevet américain* 3.205.040, C.A. **63**, 14.425b (1965)
7. *Brevet américain* 3.071.442, C.A. **58**, 7640h (1963)

A KINETIC STUDY OF THIOMALIC ACID OXIDATION BY Fe(III) IN
AQUEOUS PERCHLORATE SOLUTION

MARIA-MARILENA GIURGIU* and IOAN MARIAN*

Received: 8 June, 1990

ABSTRACT. — The rate of thiomalic acid oxidation by Fe(III) ions in aqueous solution has been investigated spectrophotometrically at 610 nm where both the oxidant and thiomalic acid are transparent.

The overall reaction involves the formation of some transient ferric complexes with thiomalic acid, active prior to the electron-transfer processes. The spectrum of the reaction intermediate is presented.

The kinetics of the reaction is rather complicated. The apparent reaction order of 1.5 with regard to the iron(III) intermediate complexes concentration has been obtained.

The dependence of the apparent rate constants on the hydrogen ions concentration, on temperature and on the concentration of thiomalic acid is interpreted in the view of a reasonable mechanism, involving the reactive oxidant species Fe_{aq}^{3+} and FeOH_{aq}^{2+} .

The experimental results are compatible with a reaction scheme involving an inner-sphere activated complex.

Introduction. Ferric iron reacts very rapidly with thiomalic acid in perchloric acid solution to form a blue transient compound which undergoes a moderately rapid oxidation-reduction. The iron is reduced to ferrous unstable complex and the organic substrate is oxidized to disulphide. The stoichiometry of the overall process is quite simple but the reaction mechanism is rather difficult to understand in terms of the experimental results.

The kinetics of the slow electron transfer process has been investigated in the present study, in order to obtain further information concerning the mechanism of the iron (III) — thiocompound reaction [1–4].

The existence of metal ion complexes as reactive intermediates in the oxidation processes of organic substrates containing sulfur atom has been established [5–7]; [11].

The oxidation reactions involving oxyanions, such as, MoO_4^{2-} , MoO_4^{3-} , [9] TeO_4 [10], HCrO_4 [11] with thiocompounds have been reported.

In the present investigation the reaction course between iron (III) and thiomalic acid in acidic perchloric solution was followed spectrophotometrically at 610 nm. The iron (III) cyano-complexes provide some very interesting aspects concerning the mechanism of thiol oxidation in acidic media [12].

Experimental — Preliminary observations. A blue transient compound is formed during the mixing of ferric iron and thiomalic acid solutions in moderately acidic medium [8]. The subsequent disappearance of colour is much slower. The overall reaction is sensitive to pH change.

— **Reagents. Solutions.** Biochemical purity thiomalic acid reagent was used without purification. Stock solution of thiomalic acid 2.57×10^{-2} M in concentration was prepared by dissolving

* University „Babeș-Bolyai”, Department of Chemistry and Chemical Engineering, 3100 Cluj-Napoca, Romania.

a weighed amount of the reagent in double distilled water, just before the kinetic measurements, in order to prevent the oxygen-air contamination.

Concentrated aqueous perchloric acid (70%, $d = 1.67 \text{ g/ml}$) was used to prepare a stock solution 5.0 M in strength which was standardized against sodium hydroxide solution.

Sodium perchlorate solution 2.0 M in concentration was prepared from monohydrate reagent grade chemical. The ionic strength was maintained constant in all experiments.

Ferric perchlorate stock solution 0.3536 M in strength was prepared from ferric carbonate and perchloric acid reagents in the usual way. The concentration of iron (III) was evaluated iodometrically in acidic medium.

Twice distilled water was used in all runs.

The kinetic measurements were extended over the following range of the initial concentrations:

— thiomalic acid: $1.03 \times 10^{-2} \text{ M} - 0.62 \times 10^{-3} \text{ M}$

— iron(III): $9.9 \times 10^{-4} \text{ M}$

— perchloric acid: $1.05 \times 10^{-1} - 4.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

The temperature of the reaction mixture was maintained constant by means of a Wöbster U-S thermostat in connection with the experimental spectrophotometric device. The recording rate was $V_r = 600 \text{ mm/min}$.

— *The procedure. The experimental device.*

One ml of iron(III) perchlorate solution $4.95 \times 10^{-3} \text{ M}$ was rapidly introduced into 4 ml reducing solution (containing RSH, HClO_4 , NaClO_4) placed into the spectrophotometric reaction cell. The reducing solution was transparent at 610 nm and thus was used to calibrate the 100% mark of the recording device. The experimental device consists of a Zeiss VSU-1 spectrophotometer in connection with a fast recording Zeiss G1-B1 device.

The optical density of the reaction products is zero.

Experimental results. Discussion. The iron (III) species in aqueous perchloric acid solution, $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ and $\text{FeOH}_{\text{aq}}^{2+}$, are transparent at 610 nm so that, it is the concentration of the intermediate complexes we have measured during the progress of the reaction. The actual values of the optical density are linearly correlated with the concentration of the reactive iron (III) complexes. The reaction rate is expressed as the rate of the absorbance decrease in the reaction progress.

$$r_{\text{ob}} = - \frac{dD}{dt} = k_{\text{app}} \cdot D^n$$

In order to approximate the composition of the reactive intermediates, spectral kinetic measurements were performed at 610 nm by using the method of continuous variations. The optical density values extrapolated to zero time from kinetic curves, were plotted against the concentration of Fe (III) ions. The experimental points represent the average value of 2–3 individual measurements: *Figure 1*.

The absorption spectrum of the iron(III) intermediate complexes is presented in *Figure 2*. It is reasonable to consider that, in the presence of a large excess of thiomalic acid, the superior iron III complex, namely FeOHL_2 , is the predominant species.

The reaction order with respect to the total concentration of Fe(III) complexes, was determined by various methods. A linear relationship, $\log r$ versus $\log D$ gives the apparent reaction order. An average value of 1.5 is obtained in all cases. See *Figure 3*.

A linear dependence, $1/D^{0.5}$ versus time, is in accordance with the kinetic results. Three linear plots are shown in *Figure 4*, under different experimental conditions (the conversion, 90%).

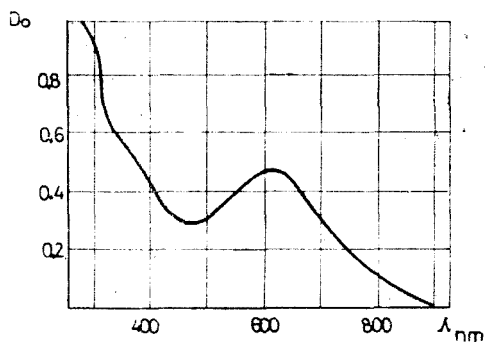
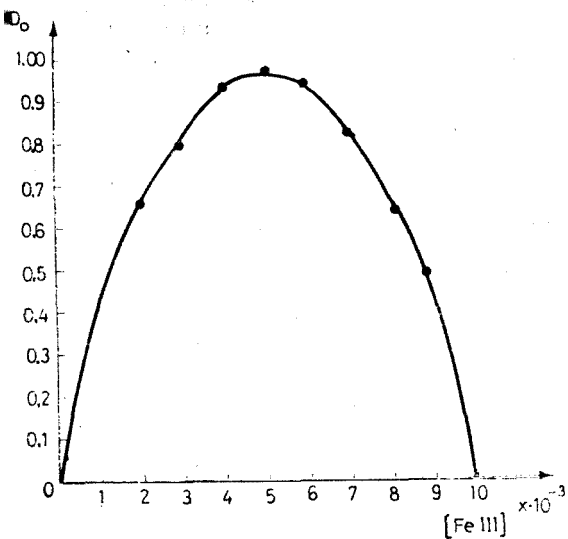


Fig. 1. The complex formation between Fe(III) and thiomalic acid in acidic medium. $HClO_4$: $1.25 \times 10^{-2} \times M$, 610 nm, 298 K

Fig. 2. The absorption spectrum of the intermediate iron(III) complexes. $HClO_4$: $5.9 \times 10^{-2} M$ (Fe(III): $1.057 \times 10^{-3} M$ RSH: $1.655 \times 10^{-3} M$

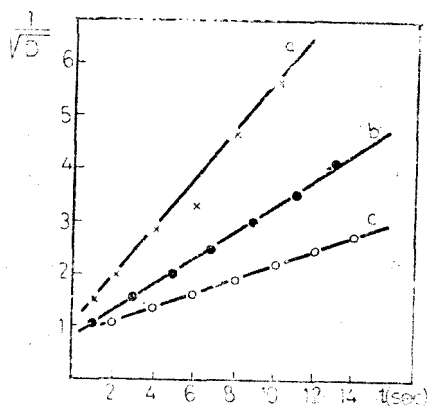
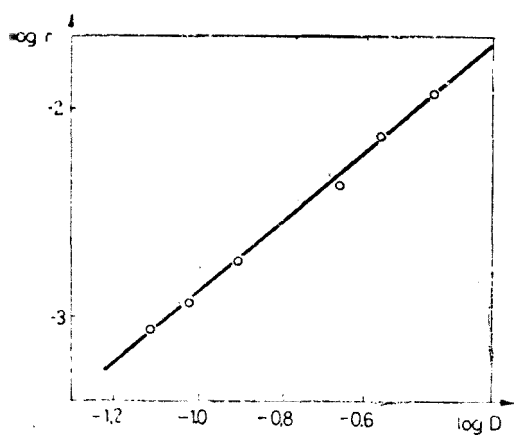


Fig. 3. The variation of $\log r$ with $\log D$. $HClO_4$: $4.14 \times 10^{-2} M$ RSH: $2.448 \times 10^{-3} M$

Fig. 4. Linear kinetic plots at three different temperatures: 11.6; 20.2; 34.0 C $HClO_4$: $4.14 \times 10^{-2} M$ RSH: $2.448 \times 10^{-3} M$

The experimental *apparent rate constants* (in terms of optical density) and the observed rate constants (in terms of concentration) were thus obtained. The k_{app} values were converted into the k_{ob} ones.

$$k_{ob} = k_{app} \left(\frac{D_0}{C_0} \right)^{0.5} = k_{app}(\epsilon_C), 0,5$$

$d = 1,0 \text{ cm.}$

The extinction coefficient, ϵ_C , based on total iron(III) has the value $1,140 \pm 21.4$ at 610 nm (from $n = 36$ individual kinetic curves), over the experimental range of thiomalic acid concentration at 284.6 and 293.2 K .

The rate constants in different experimental conditions are given in *Tables 1 and 2*.

Table 1

The dependence of the reaction kinetics on thiomalic acid concentration

$(\text{HClO}_4)_0 = 4.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

$(\text{Fe. III})_0 = 9.9 \times 10^{-4} \text{ M}$

284.6 K

$[\text{RSH}] \cdot 10^3$ M	$[\text{RSH}]_0^{-1}$ M^{-1}	\bar{k}_{app} $D^{-0.5} \text{ s}^{-1}$	\bar{k}_{app} $D^{-0.5} \text{ s}^{-1}$	$1/\bar{k}_{app}$	\bar{k}_{ob} $\text{M}^{-0.5} \text{ s}^{-1}$	$1/\bar{k}_{ob}$
19.28	97.27	0.2267 0.2236	0.2251	4.442	7.6534	0.1307
8.25	121.21	0.2288 0.2339	0.2313	4.323	7.864	0.1270
4.12	242.72	0.1903 0.1864	0.1883	5.311	6.4022	0.1562
2.47	404.86	0.1788 0.1689	0.1734	5.766	5.8960	0.1696
1.485	673.40	0.1332 0.0893	0.1295	7.722	4.4030	0.2271
1.236	809.06	0.0893 0.0651	0.0848	11.794	2.8836	0.3470
0.618	1618.10	0.0651 0.0630	0.0641	15.600	2.1790	0.4588

Obs. k_{ob} was evaluated by using the molar extinction coefficient based on total iron (III) concentration.

— The influence of perchloric acid concentration on kinetics.

The dependence of the rate constants on hydrogen ion concentration is presented in *Table 2* at two temperatures. A linear relationship exists between the reciprocal values of the rate constants and the (H^+) values, according to the mathematical expression:

$$k_{app} = \frac{a}{b + c(\text{H}^+)}$$

Table 2

The dependence of the reaction kinetics on perchloric acid concentration.

$$[\text{RSH}]_0 = 2.448 \times 10^{-3} M$$

$$[\text{Fe.III}]_0 = 9.9 \times 10^{-4} M$$

284.6 K

$(\text{HClO}_4)_0$ $\cdot 10^2$ M	$(\text{HClO}_4)_0^{-1}$ M^{-1}	k_{app} $D_{-0.55s^{-1}}$	\bar{k}_{app} $D^{-0.5s^{-1}}$	$1/\bar{k}_{app}$	\bar{k}_{ob} $M^{-0.5s^{-1}}$	$1/\bar{k}_{ob}$
10.34	9.671	0.0993 0.1139 0.0937	0.1023	9.775	3.478	0.2875
8.272	12.089	0.1112 0.1153 0.1105	0.1123	8.905	3.818	0.2619
6.204	16.118	0.1415 0.1462	0.1465	6.837	4.974	0.2010
4.136	24.177	0.1793 0.1812	0.1789	5.590	6.083	0.1644
2.068	48.356	0.2262 0.2348	0.2284	4.379	7.766	0.1289
1.034	96.711	0.3257 0.3305 0.3288	0.3283	3.045	11.162	0.0896
293.2 K						
10.34	9.671	0.1937				
8.272	12.089	0.1938 0.2091	0.1937	5.163	6.586	0.1518
6.204	16.118	0.2550 0.2616	0.2583	3.888	8.782	0.1138
4.136	24.177	0.3466 0.3279	0.3372	2.965	11.465	0.0872
2.068	48.356	0.4092 0.4315	0.4203	2.379	14.294	0.0690

The reciprocal values fit the equation:

$$1/k_{app} = \frac{b}{a} + \frac{c}{a} (\text{II}^+)$$

The last equation is illustrated in Figure 5.

— The influence of thiomalic acid concentration on kinetics.

The rate constants are dependent on thiomalic acid concentration over the range $10.28 \times 10^{-3} M$ to $1.23 \times 10^{-3} M$ (Table 1 and Figure 6).

A complex dependence of the experimental rate constants on thiomalic acid concentration is suggested by Figure 6, in accordance with:

$$k_{app} = \frac{a'(\text{RSH})_0}{b' + c'(\text{RSH})_0}, \quad 1/k_{app} = \frac{c'}{a'(\text{RSH})_0} + \frac{b'}{a'}$$

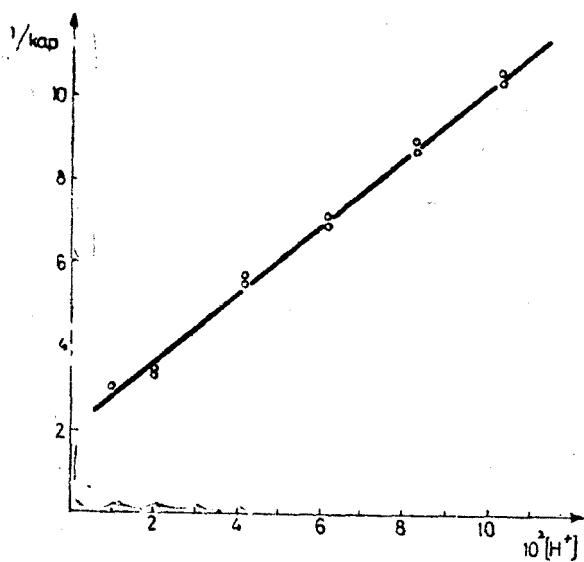


Fig. 5. A linear relationship, $1/k_{app}$ vs (H^+) at 11.6 C.
 $RSH: 2.448 \times 10^{-3} M$

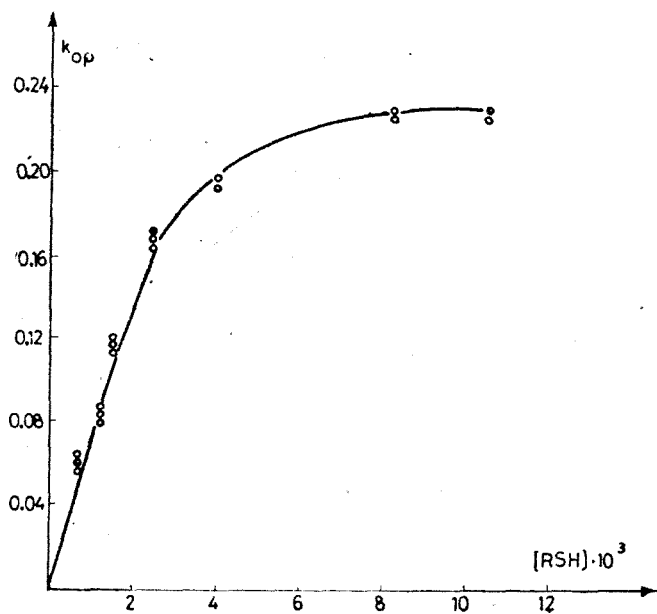


Fig. 6. The dependence of the rate constants on thiomalic acid concentration, $HClO_4: 4.14 \times 10^{-2} M$ 11.6 C.

At low concentrations of the organic substrate, the rate constants are proportional to $[\text{RSH}]$ but, at higher thiomalic acid concentrations the rate constants become independent on $[\text{RSH}]_0$, as suggested by the experimental results.

Figure 7 illustrate the linear relation, k_{app}^{-1} versus $[\text{RSH}]_0^{-1}$ at $T = 248.6 \text{ K}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 4.14 \times 10^{-2} \text{ M}$.

It should be noted that, the same kinetic behaviour was observed at all investigated temperatures.

The overall reaction consists of two successive processes. The first one is the substitution into the inner coordination sphere of the reactive ferric species, Fe_{aq}^{3+} and FeOH_{aq}^{2+} , with the rapid formation of some intermediate complexes whose existence has been demonstrated by their absorption spectra. It is reasonable to consider that, in the presence of a large excess of thiomalic acid, the superior complex, FeL_2 , is the predominant absorbing species in the reaction mixtures. The value of absorbance at zero time, D_0 , is a fact which strongly supports this conclusion.

It can also be taken into consideration that, the complex species FeOHL_2 is much more reactive than FeL_2 one during the slow oxidation-reduction processes, in the view of a hydroxo-bridged mechanism.

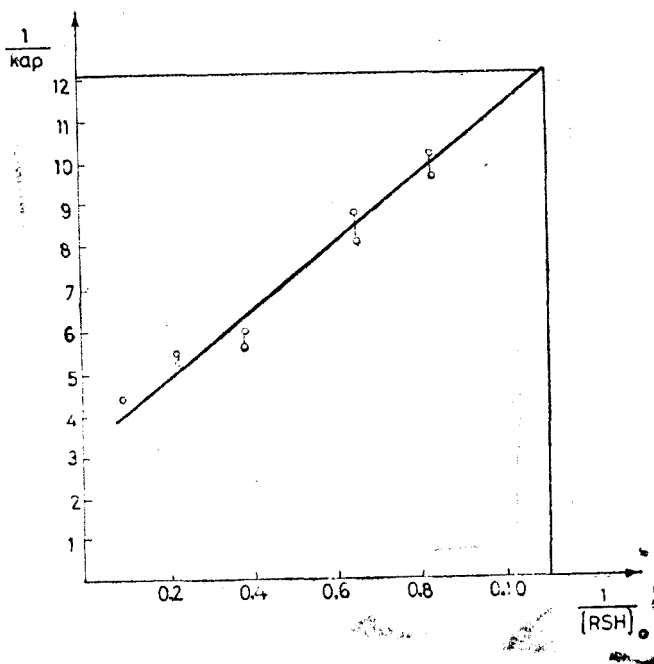
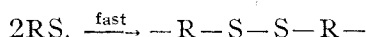
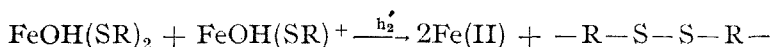
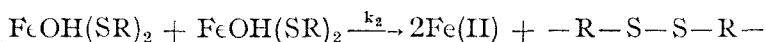
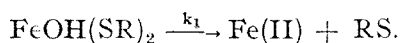
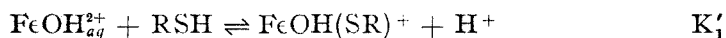
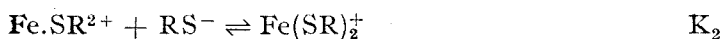
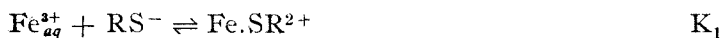
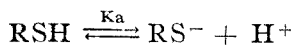
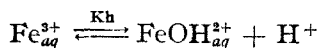


Fig. 7. A linear relationship, $1/k_{app}$ vs $(\text{RS})_0^{-1}$ at 11.6 C .
 $\text{HClO}_4: 4.14 \times 10^{-2} \text{ M}$

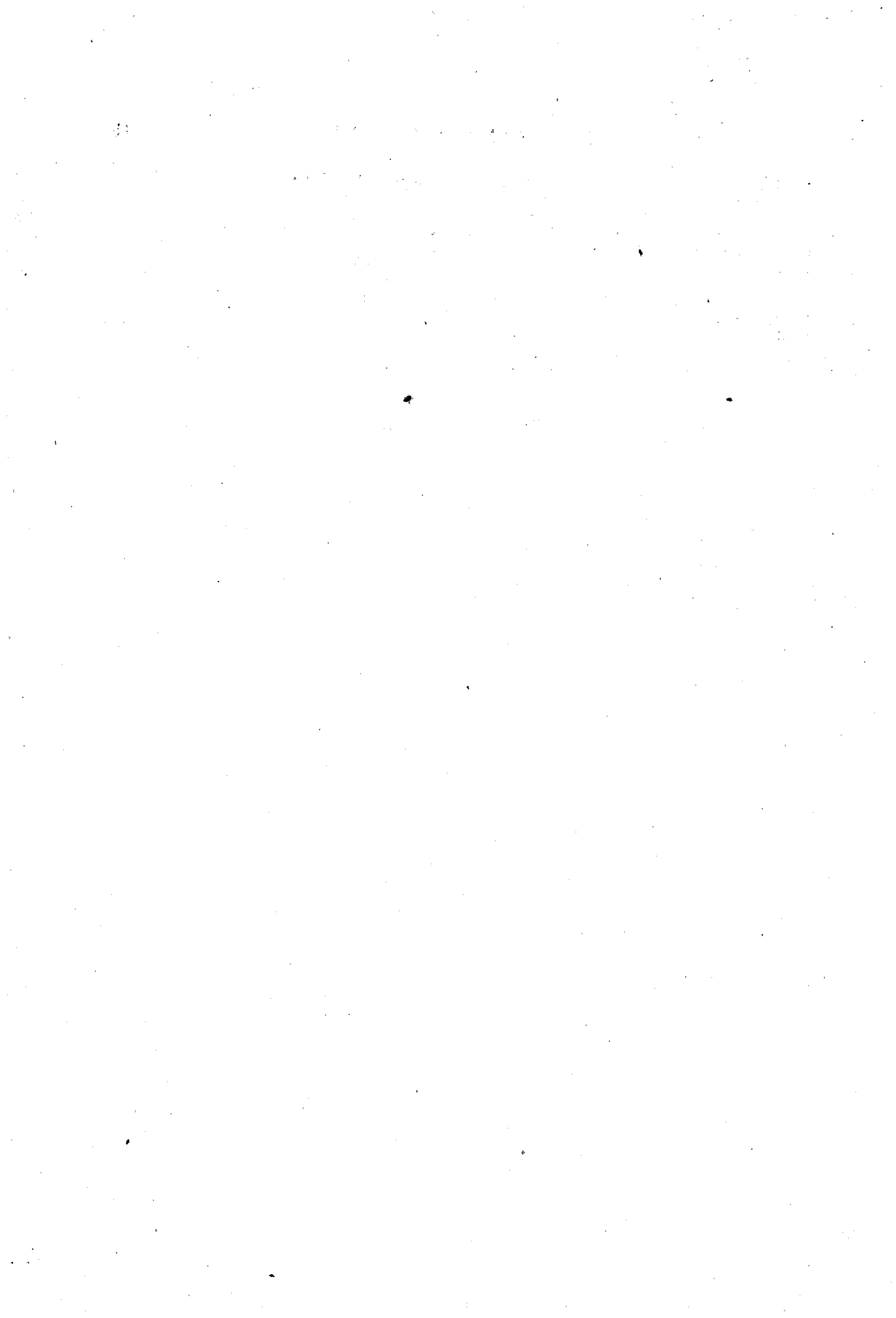
It is the kinetics of the disappearance of total iron (III) complexes which has been interpreted in terms of the reaction mechanism. The following reaction scheme may account for our experimental results:



REFERENCES

- 1.a D. L. Leussing, and I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3904 (1953).
- 1.b D. L. Leussing, and L. Newmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 552 (1956).
2. H. Lamfrom, and S. O. Nielsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1966 (1957).
- 3.a N. Tanaka, I. M. Kolthoff, and W. Stricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1996 (1955).
- 3.b D. L. Leussing, J. P. Mislán, and R. J. Goll, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1070 (1960).
- 4.a C. V. Philip, and D. W. Brooks, *Inorg. Chem.* **12**, 384 (1974).
- 4.b M. C. Agrawal, and S. Muschran, *J. Phys. Chem.* **72**, 1497 (1968).
- 4.c M. Y. Hamed, Y. Silver, and M. T. Wilson, *Inorg. Chem. Acta*, **78**, 1 (1983).
- 5.a J. Hill, A. McAuley, and W. F. Pickering, *Chem. Comm.* **1967**, 573.
- 5.b J. Hill, and A. McAuley, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 2405.
- 5.c R. Shanker, and G. V. Bakore, *Indian J. Chem. Sect. A*, **16**, A, 684 (1978).
- 6.a J. Hill, and A. McAuley, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 156.
- 6.b W. A. Alexander, C. J. Mash, and A. McAuley, *Talanta*, **16**, 535 (1969).
- 6.c J. Hill, M. N. Malik, and A. McAuley, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 643.
- 6.d U. D. Gomwalk, and A. McAuley, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 2948.
7. W. F. Pickering, and A. McAuley, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1173.
8. M. M. Giurgiu, and I. Baldea, *Aspecte Cinetice Noi Privind Oxidarea Aciidului Tiomalic cu Fe(III) in Solutie Apcasa*, Cea de a 12-a S.C. a Centr. de Cercet. Chimice Rm. Vilcea, **1986**.
- 9.a L. R. Melby, *Inorg. Chem.* **8**, 349 (1969).

- 9.b A. Kay, and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2321.
9.c J. F. Martin, and J. T. Spence, *J. Phys. Chem.* **74** 3589 (1970).
9.d J. F. Martin, and J. T. Spence, *J. Phys. Chem.* **74**, 2863 (1970).
9.e R. F. Stephenson, and F. A. Sekulke, *Inorg. Chem.* **12**, 1762 (1973).
9.f R. C. Bray, P. F. Knowles, and I. S. Merywether, *Magnetic Resonance in Biological Systems*, Pergamon Press, Oxford, England, **1967**, p. 249.
10. F. Grases, J. Paliu, and E. Amat, *Trans. Met. Chem.* **11**, 243 (1986).
11. P. H. Connett, and K. B. Wetterkahu, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 1942 (1986).
12.a K. B. Wiberg, H. Maltz, and M. Okano, *Inorg. Chem.* **7**, 830 (1968).
12.b K. K. Chohan, B. P. Sinha, and ER. C. Kapoor, *J. Phys. Chem.* **76**, 3641 (1972).
12.c G. Dasgupta, and M. K. Mahanti, *React. Kinet. Catal. Lett.* **28**, 153 (1985).



THE STUDY OF STEARIC ACID FILMS BY ELLIPSOMETRY AND ABSORPTION-REFLEXION IR SPECTROSCOPY

MARIA TOMOAI-A-COTISEL*, E. CHIFU*, S. JITIAN**, I. BRATU***, SIMONA BRAN*, P. T. FRANGOPOL**** and AURORA MOCANU*

Received: 5 November 1990

ABSTRACT. — Ellipsometry and absorption-reflexion IR spectroscopy on aluminium mirrors and the ATR method on the NaF (LiF) crystal, respectively, provide useful data with respect to the thickness of the stearic acid monolayer, its refraction index, as well as to the conformation of the molecules of stearic acid at the liquid/air interface. The orientation of the chains is essentially perpendicular for the solid state of the film, but it slightly depends on the surface pressure at which the Langmuir-Blodgett multilayer was performed.

Introduction. Stearic acid films with superposed and oriented monolayers can be used as models for the study of biomembranes. They are simplified models, and also easy to interpret.

The optical study of stearic films can provide information relating to the ordered arrangement of molecules and to the interactions between oriented neighbouring molecules.

Finest optical investigation methods such as: ellipsometry and reflection IR spectroscopy have been employed in the present study.

Ellipsometry furnishes data on the thickness and optical constants (refraction index \bar{n} and absorption index \bar{k}) of the stearic acid surface films (SA).

The stearic acid films transferred from a liquid surface into a solid one, by the Langmuir-Blodgett method, as monolayers of oriented molecules can be shown as in the model of Fig. 1.a.

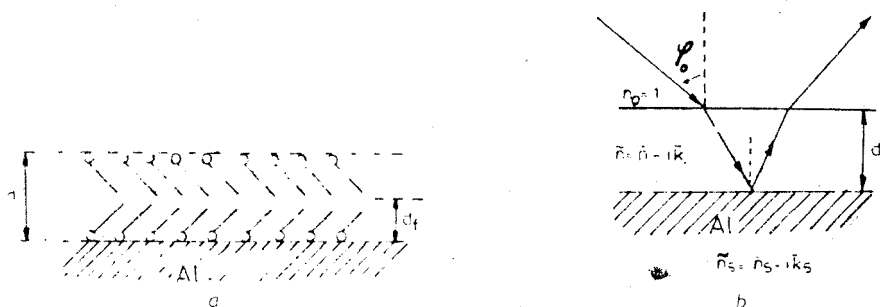


Fig. 1. Model of the surface films obtained by transfer of the monolayers using the Langmuir-Blodgett method.

* University „Babeş-Bolyai”, Department of Physical Chemistry, 580 Cluj-Napoca, Romania.

** Institute of Surfactants, 270 Bucureşti, Romania

*** Institute of Isotope and Molecular Technology, 540 Cluj-Napoca, Romania

**** Institute of Physics and Nuclear Engineering, 6B Magurele - Bucureşti, Romania

The thickness of one monolayer is d_f , while that of the surface film consisting of several superposed monolayers is d .

Alterations of the polarization state of the radiation — expressed by the ellipsometric magnitudes, Δ and ψ , — can occur as a result of the reflexion of a λ wave length plane-polarized, monochromatic radiation at the air-film and film-substrate interface. The two magnitudes express the phase difference, i.e. the relation between the amplitudes of the two components of the parallelly and perpendicularly, respectively polarized radiation on the incidence plane, post reflexion [1].

The fundamental ellipsometry equation

$$\operatorname{tg}\psi \exp(i\Delta) = f(\varphi_0, \lambda, n_0, \bar{n}, \bar{k}, d, \bar{n}_s, \bar{k}_s)$$

connects the ellipsometric magnitudes Δ and ψ , (\bar{n}_s and \bar{k}_s) with the optic constants of the surface film (\bar{n} and \bar{k}) and with the film thickness, d . (see fig. 1. b).

Suppose the optic constants of the substrate are known and the surface film is transparent ($\bar{k} = 0$), then the refraction index, n , and the film thickness, d , can be determined from one single ellipsometric measurement [2]. The incidence angle, φ_0 , the radiation wave length, λ , and the refraction index of the incidence environ, n_0 , are known.

The optic constants of the substrate, \bar{n}_s and \bar{k}_s , are obtained from one additional ellipsometric measurement of the substrate ahead of the surface film deposition, by solving the ellipsometric equation,

$$\operatorname{tg}\psi_s \exp(i\Delta_s) = f(\varphi_0, \lambda, n_0, \bar{n}_s, \bar{k}_s).$$

If the monolayers making up the surface film are ordered, then there is a dependency of the surface film thickness, d , on the number of monolayers, N . There is also a dependency of the thickness, d_f , of a monolayer on the surface pressure at which the transfer of the monolayers into the solid substrate by the Langmuir-Blodgett method was realized.

The IR spectroscopy brings additional information to those obtained ellipsometrically, in what regards the surface film. Frequently, reflexion spectroscopy is used to „catch” the surface films *in situ*.

Information can thus be obtained with respect to the nature and orientation of the varied groups in the molecules, as well as to some interactions between the neighbouring oriented molecules [3, 4, 5].

Fig. 2 shows the model of the surface films studied by the reflexion-absorption and internal (or attenuated total reflexion (ATR)) reflexion methods.

Experimental. Stearic acid was spread on the surface of distilled water and transferred onto solid substrates at different surface pressures by the Langmuir-Blodgett method. An odd number of transferred monolayers is obtained by sinking and taking out the substrate through the air-water/stearic acid interface. The substrate used to transfer the monolayers is made of aluminium deposited on glass plates by evaporation in vacuum.

Ellipsometric measurements were performed by an IFTAR-București ellipsometer in PCSA arrangement, using a radiation with a wave length $\alpha = 555 \text{ nm}$ at an incidence angle of 70° .

IR spectra were recorded by a UR-20 spectrograph using a specular reflexion device for the reflexion-absorption spectra and the ATR device with KRS-5 crystal, at an incidence angle of 45° , for the internal reflexion spectra.

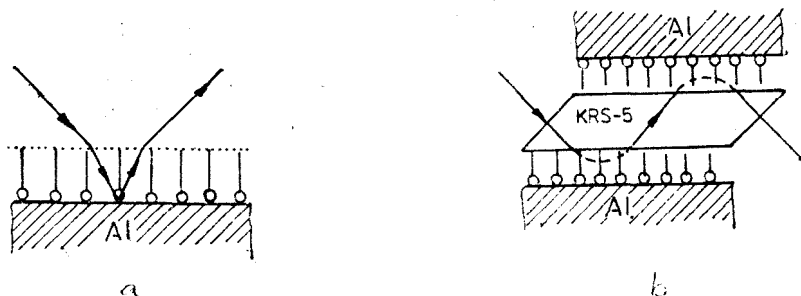


Fig. 2. Model of the surface films obtained by: a) reflexion-absorption; b) ATR.

The ellipsometric measurements in order to obtain the optic constants of the substrate, the refraction index of the film and their thickness were processed following the program worked out by McCrackin [6].

Results and Discussion. Dependency of the surface film thickness on the number of monolayers and on the surface pressure at which the transfer of the monolayers was performed is obtained by interpreting the results provided by ellipsometric measurements. The data furnished by the processing are given in Table 1,

The linear dependency observed in a plot of d vs. N allows to calculate the thickness, d_f , that corresponds to one monolayer. The mean value obtained,

Table 1

Dependency of the surface film thickness, d , and of the refraction index, n , on number the of monolayers, N . The surface pressure at which the transfer of the monolayers was performed was $\pi = 35$ mN/m.

N	d	d_f	n	n_{exp}	d_{exp}
—	Å	Å	—	—	Å
1	14.5	14.5	2.05	2.05	14.5
3	40.1	13.4	2.02	2.02	40.1
5	71.0	14.2	2.03	1.95 2.12	73.7 68.3
9	131.7	14.6	2.07	2.11 2.04 2.04 2.08	118.9 134.4 135.8 138.8
35	507.5	14.5	1.97	1.99 1.94	497.4 517.7

$d_j = 14.2 \text{ \AA}$, indicates that the SA molecules are not arranged perpendicularly to the substrate surface.

A linear dependency of the thickness of the film on the number of monolayers was found for other molecules, also [7]. Too, the linear dependency shows that either the first monolayer deposited and the ninth one have the same equivalent thickness.

The refraction index of the deposited films has approximately the same value, $n = 2.03$, which pleads for the same structure with all the monolayers transferred.

Table 2, shows the dependency of the thickness of a monolayer on the surface pressure to which the transfer of the monolayers was performed. The results of the ellipsometric measurements performed for a number of five monolayers transferred onto Al at varied surface pressures indicate a linear dependency as shown by a plot \bar{d} or d_j vs. π .

Table 2

Dependency of the surface film thickness, \bar{d} , and of the refraction index, n , on the surface pressure, π at which the film was compressed. $N = 5$.

	\bar{d}	d_j	n
mN/m	\AA	\AA	—
7	16.0	3.2	1.97
15	29.3	5.9	1.55
20	39.9	8.0	1.40
35	70.8	14.2	2.03
40	81.4	16.3	2.31

An increase of 0.4 \AA of the thickness of a monolayer is obtained if the surface pressure increases with 1 mN/m , showing an increase of the ordering degree of the SA molecule chain. For the range of surface pressures investigated the maximum degree of packing of the molecules, corresponding to an ordered arrangement of the SA molecules and perpendicular to the interface, was not attained.

The refraction index of the SA films is not constant. It varies with the increasing surface pressure to which the monolayers are transferred.

The dependency is not linear, indicating a minimum value, $n \simeq 1.4$ around $\pi = 20 \text{ mN/m}$. This variation of the refraction index is entailed by the differing orientation of the SA molecule chain as to the substrate surface. The surface films might present anisotropy, and such a dependency of the refraction index is plausible.

Additional information to the structure of the surface films was supplied by recording the reflexion-absorption spectra as well as those of internal reflexion for the SA films deposited on aluminium by the Langmuir-Blodgett method.

Fig. 3 shows the reflexion-absorption spectra of some SA films that cover the absorption spectrum bands corresponding to the CH_2 group in the molecule.

A large number of monolayers is necessary to be deposited on the aluminium substrate in view of obtaining a spectrum with clear absorption bands. It can be noted that the absorption bands are more intense as the number of monolayers is larger.

The increase of the surface film thickness causes a stronger radiation absorption when the radiation interacts with the substance.

Increase of the signal quality is achievable by employing the internal reflexion for thinner films. Thus, several total reflexions are produced at the ATR crystal-SA interface, obtaining thus a better unique signal.

Fig. 4 shows the spectral range of absorption bands that correspond to CH_2 in the reflexion-absorption spectrum (R-A), and those in the internal reflexion spectrum (ATR) of SA. The reflexion-absorption spectrum was recorded at an incidence angle of 20° , and the ATR spectrum was recorded with a KRS-5 crystal with an incidence angle of 45° following 14 reflexions on the two sides of the crystal.

Analysis of the reflexion-absorption spectra and of those of transmission allows to obtain information on the orientation of the dipole moments of the vibrational transitions, $\vec{\mu}$, related to the molecule, as well as on the orientation of the molecule in monolayers.

CH_2 vibrations are centered along 2850 cm^{-1} , as well as on 2922 cm^{-1} , and they are comprised in plane π , respectively they are perpendicular to the π plane of the chain formed of carbon atoms (Fig. 5).

Asymmetrical orientation of the CH_2 vibration gives the angle between plane π of the chain and the plane of the substrate carrying the molecular layer.

The transition dipole moment associated to the carbonyl group is along the vector of the $\text{C}=\text{O}$ bond, so that from the analysis of this vibration band one can deduce directly the orientation of the $\text{C}=\text{O}$ group as to the substrate surface. Therefore, it is possible to determine the mean orientations of the dipole moments of the respective transitions, corresponding to the varied functional groups by:

- comparison of the absorption spectra with different orientations of vector \vec{E} of the radiation (R incidents);
- transmission measurements at the normal incidence and by reflexion.

The field \vec{E} is perpendicular to the metal surface so that in absorption will participate component μ_z of the transition dipole moment. In this respect, the vibrational modes for which $\vec{\mu}$ is parallel to the metal surface will be weak in intensity with the reflexion-absorption spectra on metal mirrors. Intense are those vibrational modes for which the transition dipole moment is perpendicular to the metal surface. In transmission, the field \vec{E} is parallel to the substrate plate surface. The chains of carbon atoms are perpendicular to the surface, the planes of the CH_2 groups are parallel to the surface of the IR transparent substrate.

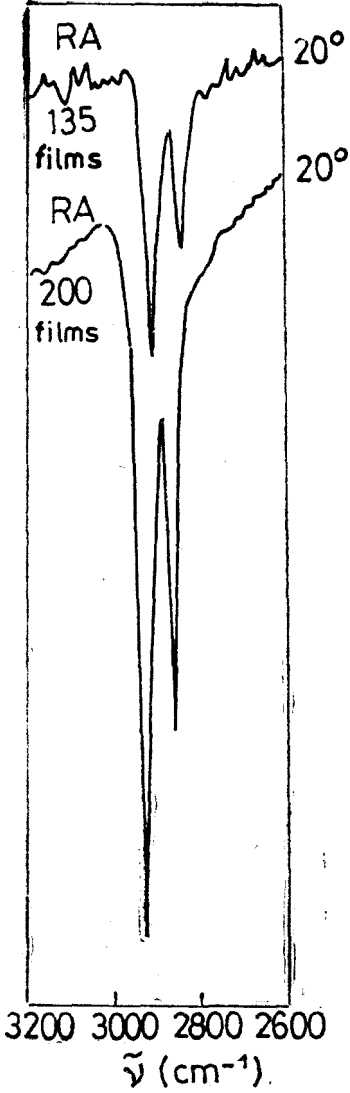


Fig. 3. Domain of the frequencies of extension of the CH_2 bonds in the reflexion-absorption spectra of stearic acid deposited on aluminium.

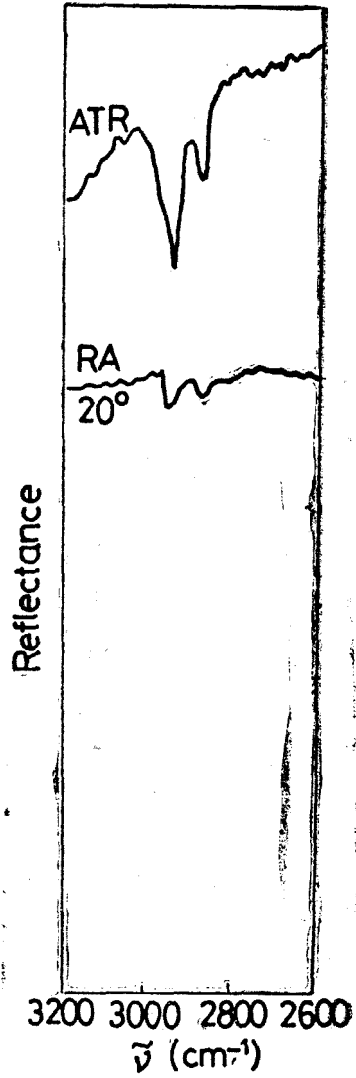


Fig. 4. The reflexion-absorption spectra ($R-A$) compared to the attenuated total reflexion spectra of SA within the range of vibration frequencies of the CH_2 group.

Table 3 gives the synthetical results obtained from the analysis of IR spectra of the SA films, using different substrates and spectroscopic techniques.

Hence, the CH_2 bands are intense in transmission (they are observable for 5 films in the IR spectrum), while in reflexion they are weak in intensity (they occur in the IR spectrum only for more than 200 films). The $\text{C}=\text{O}$ band is very intense in transmission and has very weak intensity in the reflexion spectrum at an incidence of 20° . An important role in absorption is played by the rugosity of the surface. Ruggedness of the surface can shade the incident IR radiation absorbant groups, which leads to a decrease in intensity of the layer film at least.

Other metals deposited on glass substrate (layer of cca 2000 \AA), such as Cu, Au, Al, Ti, or correspondingly polished stainless steel surface, can also be used for studies in reflexion.

Further Developments. Measurements in reflexion at larger incidence angles (e.g. 55°); measurements in transmission on CaF_2 substrate, correspondingly polished in the plane; use of polarized IR radiation, choosing a parallel or perpendicular orientation of vector \vec{E} of the incident IR radiation; the study of transmission of a single molecular layer (but this implies significant increase in sensitivity of the spectroscopic method) and subsequent comparison with the

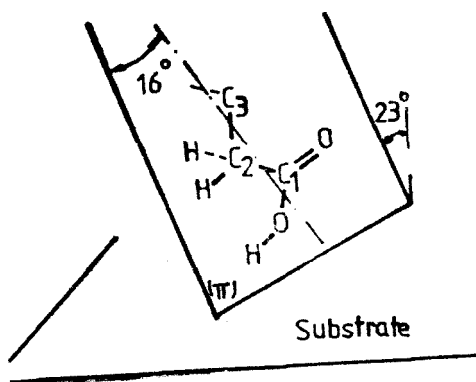


Fig. 5. Plane π of the chain of carbon atoms of the SA molecule.

Table 3

IR spectra of the SA film using varied substrates and spectroscopic techniques

Spectrum	ν_{CH_2} asim. (cm^{-1})	ν_{CH_2} sim. (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})	Measure technique
T	2922 m - 9	2853 m	1710 VS	K Br pellet
T	2920 equal intensity	2852	—	5 LB films on LiF
SR 20°	2920 (first higher than second)	2852	1710	200 LB films on Al
RS 20°	2918 equal intensity	2850		283 LB films on Al

N.B.: T = transmission; SR = specular reflexion; i.e. reflexion-absorption; m = mean intensity; S = strong; v.s. = very strong.

IR spectra of some successive layers. Coupling of the vibrational motions occurs because of the strong interactions between the vibrational modes due to oscillations of the carbon-oxygen bonds. As results, there occur different arrangements of the molecules in the first layer (interaction with the substrate) and in the other successive layers (interaction between molecular films).

Conclusions. Ellipsometric measurements show that both the thickness and structure of the monolayers deposited by the Langmuir-Blodgett method at a certain surface pressure are approximately the same.

Increase of the surface pressure at which the SA monolayers were transferred on the aluminium substrate entails increasing degree of ordered arrangement of the molecules in the monolayer. This ordering is evidenced by increase of the monolayer thickness and by alteration of the refraction index of the surface film.

Additional information on the structure of the surface film and on the interactions between molecules can be obtained by reflexion IR spectroscopy.

Recording of the internal reflexion spectra is preferred for thin films, which employs a large number of reflexions at the ATR crystal-film interface as compared to reflexion-absorption spectra.

REFERENCES

1. R. M. A. Azzam, N. Bashra *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Publishing, Company, Amsterdam, 1977.
2. F. L. McCrackin, E. Passaglia, R. Stromberg, H. L. Steinberg, J. Res. Natl. Bur. Std., **67A**, 363 (1963).
3. T. Kamata, J. Umemura, T. Takenaka, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **65**, 170 and 179 (1987).
4. T. Kamata, A. Katon, J. Umemura, T. Takenaka, Langmuir, **3**, 1150 (1987).
5. T. Kamata, J. Umemura, T. Takenaka, Chem. Lett., 1223 (1988).
6. F. L. McCrackin, Natl. Bur. Srd. Tech. Note 479, U.S. Gov'n't Printing Office, Washington, 1969.
7. P. A. Cuypers, M. P. Janssen, J. M. M. Kap, W. Th. Hermens, H. C. Hemker, Surf. Sci., **96**, 555 (1980).
8. P. A. Chollet, J. Messier, Ch. Rosilio, J. Chem. Phys., **64(3)**, 1042 (1976).

SEPARATION OF SOME ISOMERIC ORGANIC COMPOUNDS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

TEODOR HODIȘAN* and IONEL HOPÂRTEAN**

Received: 22 November, 1990

ABSTRACT. — The paper presents the separation possibilities of ortho-, meta-, para-toluidine isomers and aniline. At same time, the separation of the cis-trans cyclohexanediol isomers have been performed. The separation are carried out in a short time, about twenty minutes. As a result, the components can be quantitatively determined easily which allows the controlling of the synthesis process in any moment of the course of the reaction.

The advantage of the liquid chromatography in contrast to the gas chromatography is the contribution of the mobile phase besides the stationary phase to the obtaining of the separation. This phenomenon makes possible the increasing of efficiency of this separation method.

In the current practice of thin-layer chromatography depending on the nature of the mixture of substances to separate, one chooses a constant stationary phase and changes the composition of the mobile phase, or works with a well-defined solvent system, varying the stationary phase. This situation is available, when the elementary mechanism of the separation process (adsorption, repartition, ion exchange) is identical in both cases.

In this paper both variants were proved by the separation of organic isomeric compounds. In the first case the mixture to separate contains ortho-, meta- and para-toluidine and aniline, respectively. During the syntesis of an isomer from the above-mentioned mixture, the other isomers are also formed in variable rations, depending on the experimental conditions besides the starting, material untransformed (manufacturing of the toluidines by the alkilation of aniline). For the continuity of the technological process during the syntesis it is essential to separate and to determine the ratio of the mixture quantitatively. Thin layer chromatographic measurements are very usefull in solving this analytical problem.

The data in literature show that the chromatogram of the free aliphatic or aromatic amines, and their salts, presents prolonged zones (spots), due to the occurence of the dissociation phenomenon [1]. In case of salts, the nature of the anion influences the retention of the cation, even double zones may be formed (one corresponding to the free amine and the other to either this salt). The selection of such conditions is necessary, when the separate migration of the cation and anion is provided (e.g. by ensuring a well defined water and acid content in the elution system, or the transformation of the free amines in salts of the same acid, or in non-electrolytic compounds).

Most of the workers suggest the chromatographic separation of amines in form of derivatization compounds. This method, however, requires a longer time devoted to analysis. For this reason, the chromatographic separation of the free amines is studied in this paper.

* University „Babeș-Bolyai”, Department of Analytical Chemistry, 3100 Cluj-Napoca, Romania.

** University „Babeș-Bolyai”, Department of Organic Chemistry, 3100 Cluj-Napoca, Romania.

The physical and chemical properties of the compounds are very similar, and therefore their separation is a very difficult problem. In the literature are recommended stationary phases on the basis of repartition process (anactivated silica gel [2], alumina [3], supports impregnated with salts [4, 5], kieselguhr [6, 7]) in unidimensional or bidimensional variant.

Working conditions: 1% solutions of the components, separately, and of the mixture in ethylic alcohol were prepared. For visualization of the zones a *p*-dimethylamino-benzaldehyde solution (*p*-DABA) was used (1 g *p*-DABA in a mixture of 95 ml ethylic alcohol and 5 ml conc. HCl). Dark yellow coloured zones were obtained.

Some stationary phases, e.g. cellulose, magnesium trisilicate, kieselguhr, alumina, silica gel were used, sometimes in free form and other times in impregnated form. Various elution systems were examined for the above mentioned purpose.

Cellulose has proved inadequate from the point of view of zone compactness, (extremely prolonged zones result from migration). This behaviour seems to be caused by the chemisorption phenomenon. The magnesium trisilicate has conducted similarly in the majority of the elution systems employed and inadequate separations have been obtained.

The free and impregnated silica gel with *N,N*-dimethyl-formamide, as mentioned in the literature, supply compact zones well outlined, but the separation of the given mixture is inadequate: the ortho isomer and aniline appear clearly separated, while meta- and para-toluidine migrate together.

The best results were obtained with the kieselguhr in the elution system: butyl acetate-benzen-acetic acid (20 : 65 : 20 *v/v*) was used as a mobile phase. Chromatogram images, where the R_f values were included for one elution, and respectively for two elutions in the same direction, are shown in figure 1 and 2 respectively.

After one elution we can see that the zones are partially overlapped (fig. 1), however after two successive elutions (fig. 2), the mixture separates into four distinct zones, corresponding to

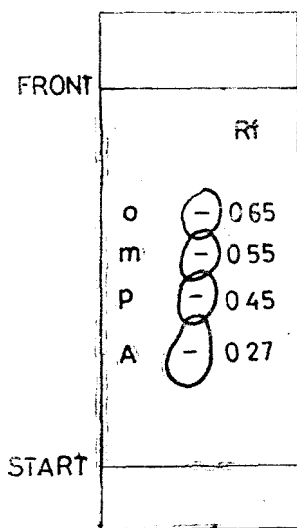


Fig. 1. Separation of aniline from the other isomers with: buthyl acetate-benzen-acetic acid (20 : 65 : 20 *v/v*), as mobile phase (one elution).

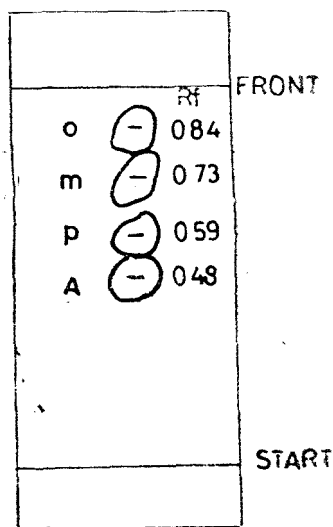


Fig. 2. Separation of aniline from the other isomers with the same mobile phase (two elutions).

each component. The quantitative determination of any of them after separation is no longer a special problem, and at any moment of the reaction we can control the process synthesis of any component from the mixture under consideration.

The second part of this paper studies the possibility of separating the cis-trans isomer of cyclohexanediol. One of the methods of obtaining them is the catalytic hydrogenation of the hydroxylic phenols, the latter obtained hydrogenation of pyrocatechol [8] besides cis- and trans-1,2-cyclohexanediols. Resorcinol hydrogenation in the presence of Ni, Pt, Pd or Rh at high temperature and pressure [9] results into a mixture of cis- and trans-1,3-cyclohexanediol. By subjecting hydroquinone to 120°C and 120 atm, in presence of Ni, as a catalyst and the ethylacetate as a solvent [9] we obtain cis-1,4- and trans-1,4-cyclohexanediol.

The separation of cis-trans isomers is one of the most difficult separations. In all cases R-silica gel was used as a stationary phase and the elution system was chosen according to their „elution capacity” from eluothrope series.

The zones have been evidenced by means of 1% *p*-DABA solution in 80 ml ethylic alcohol and 20 ml H₂SO₄ 25%. The separation of cis-1,2- and trans-1,2-cyclohexanediol isomer has been performed in benzen-ethyl acetate (1:3 v/v) as mobile phase. The chromatogram was registered (shown in fig. 3).

Figure 3 shows a total separation of the two isomers. This means that the pyrocatechol hydrogenation reaction is actually a total one (the pyrocatechol that may be left out of the reaction is however below the limit of the quantity that can be identified with reagent used).

The same holds good for the resorcinol hydrogenation. Figure 4 shows the registered, that results from the quantitative separation of the cis-1,3- and trans-1,3-cyclohexanediol. The system benzen-ethyl-acetate - methyl alcohol (2,5-7,5-2 v/v) as a mobile phase was used.

The quantitative separation (fig. 5) of cis-1,4- and trans-1,4-cyclohexanediol isomers was performed in the system: benzen-ethyl acetate-ethylic alcohol (2,5:7,5:2 v/v) as mobile phase; three distinct zones have appeared on the plate (this can also be noticed on the registered in figure 5). Blue colour zone of low intensity appears between the two isomers. By resorting to a chromatogram in the same mobile phase system a pure hydroquinone solution, this behaved identically with the above mentioned zone, with reference to coloration and retention, hence we can conclude that the hydrogenation reaction of hydroquinone is not complete under the given conditions of reaction reports.

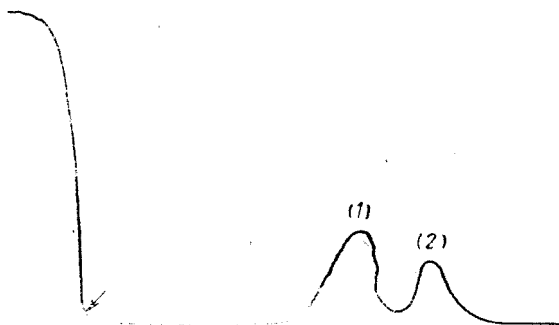


Fig. 3. Densitogramme of cis-1,2- and trans-1,2-cyclohexanediol mixture, after separation. Densitometer Model ERI-65 Carl Zeiss Jena. Stationare phase: Silicagel. Mobile phase: Benzen-ethyl acetate (1:3 v/v).

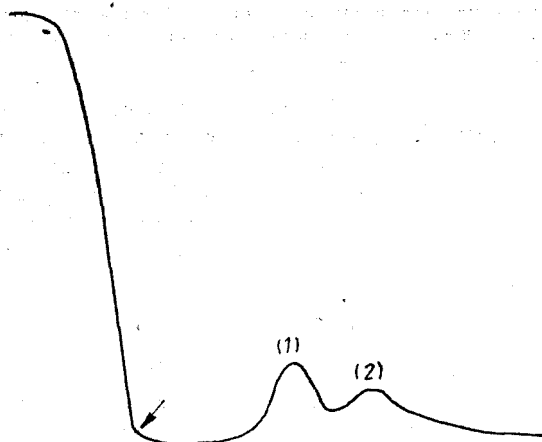


Fig. 4. Densitogram of cis-1,3- and trans-1,3-cyclohexanediol mixture, after separation. Stationary phase: Silicagel. Mobile phase: Benzen-ethyl acetate-methyl alcohol (2,5 : 7,5 : 2 *v/v*).

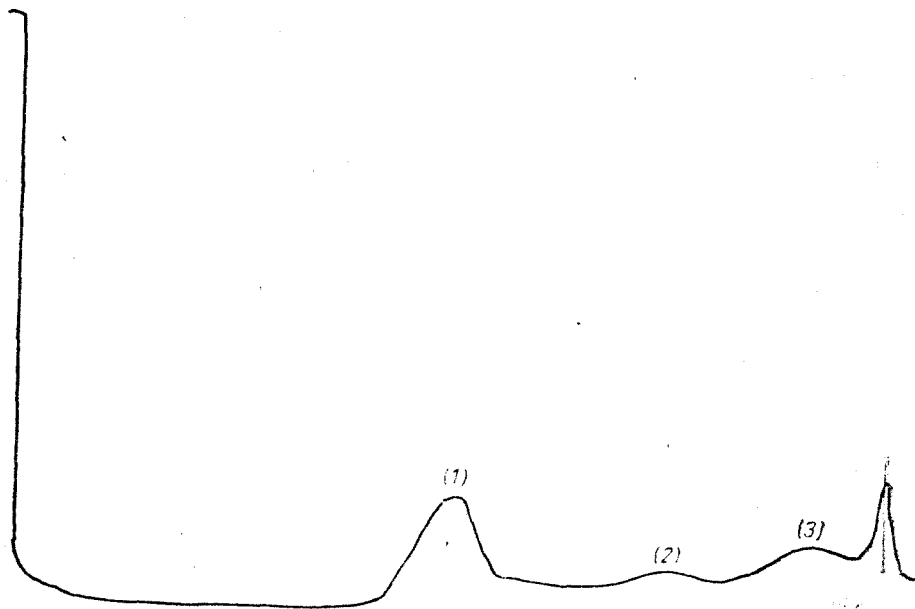
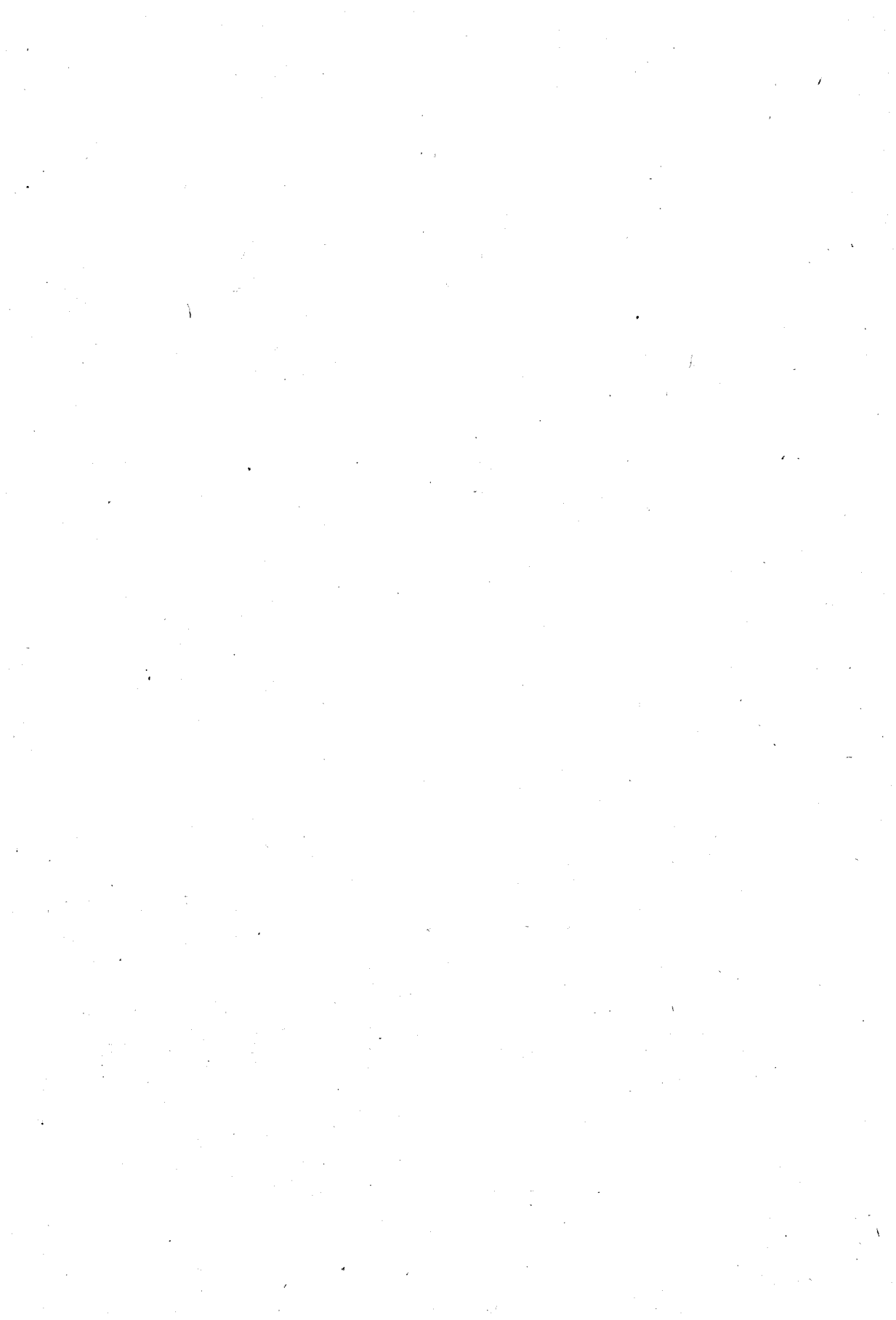


Fig. 5. Densitogram of cis-1,4- and trans-1,4-cyclohexanediol mixture, with the spot of unreacted hydroquinone. Stationary phase: Silicagel. Mobile phase: Benzen-ethyl acetate-ethyl alcohol (2,5 : 7,5 : 2 *v/v*).

REFERENCES

1. C. Liteanu, S. Gocan, T. Hodişan, H. Naşcu, *Cromatografia de lichide*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974.
2. B. M. Petrenio, M. V. Russo, *Chromatographia*, **13**, 623 (1980).
3. N. P. Tolstopyatova, N. N. Mikhailova, *Khim. Prom.-st, Ser: Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim. Prom.-sti*, 1981 (5), 8; *Chem Abstr.*, **95**, 341919 h (1981).
4. S. P. Srivastova, V. K. Dua, L. S. Chauhan, *Chromatographia*, **12**, 241 (1979).
5. L. Lepri, P. G. Dezideri, D. Heimler, *J. Chromatog.*, **155**, 119 (1978).
6. R. Kurteva, St. Takeva, *God. Nauknoizekd. Inst. Khim. Prom.*, **1970**, 53.
7. K. Yasuda, *J. Chromatog.*, **87**, 569 (1973).
8. D. P. Young, *Brevet U.S.*, 467451, Apr. 19 (1949); *Chem Abstr.*, **43**, 6320 (1949).
9. C. D. Nenişescu, „*Chimie Organică*”, Ed. Did. Ped., Bucureşti, 1980.



RECHERCHES EXPERIMENTALES CONCERNANT L'AUGUMENTATION DE LA PRODUCTIVITÉ DES FILTRES EN CHAMP ULTRASONIQUE POUR DES SUSPENSIONS SOLIDE-LIQUIDE

MARIANA ȘORA*

Manuscrit reçu le 28 Novembre, 1990

ABSTRACT. — **Experimental Researches Concerning the Productivity Increase with the Solid-Liquid Suspensions Filtration in an Ultrasonic Field.** In the paper are presented the results of the systematic experiments effected on an acoustic filter whose filtering membrane oscillates in the filtrate liquid flow. With the filtration of the same solid-liquid suspensions in an ultrasonic field, one obtains a high (double) productivity than in the field's absence, during the whole duration of the process. Experiments with aqueous talc suspensions of 3,8%, respectively 5% solid phase concentration have been effected. As filtering membranes, one has used one or more superposed metallic sieves having 15.900 meshes/cm².

1. **Introduction.** Lors des dernières années il y a eu sur le plan mondial des préoccupations en vue d'intensifier la filtration par l'emploi du champ ultrasonique [1—4]. Par des recherches méthodique expérimentales effectuées sur un filtre acoustique, présenté dans l'ouvrage [5], dans les conditions du filtrage des mêmes suspensions en la présence, respectivement en l'absence du champ ultra-sonique, on poursuit la productivité des outillages acoustique de filtration. Pour éliminer l'influence de nombreux paramètres liés aux suspensions, on a filtré des suspensions modèles dont les propriétés se maintiennent invariables en temps: solutions aqueuses de talc et calcite à différentes concentrations [4, 6]. On a effectué des déterminations expérimentales à plusieurs différences de pression maintenues invariables sur la durée du processus de filtration.

2. **Présentation et interprétation des résultats obtenus.** Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme des courbes 1—6 (fig. 1), 13—14 (fig. 2), 25—26 (fig. 3) dans lesquelles on a exprimé la dépendance du volume spécifique de filtrat, V (m³/m²), en fonction du temps, τ (min). D'après ces courbes on remarque l'accroissement des volumes filtrés en même temps, en présence du champ ultrasonique, ce qui met en évidence l'intensification appréciable de l'opération de filtration.

Pour mettre en évidence plus clairement l'influence du champ ultra-sonique sur l'opération de filtration, d'après les dépendances primaires V (τ), on a calculé et représenté graphiquement la variation de la productivité de l'outillage, Q_f (m³/m². min) en temps. On a obtenu ainsi les courbes 7—8 (fig. 4), 9—10 (fig. 5), 11—12 (fig. 6), 15—16 (fig. 2) et 27—28 (fig. 3). Sur les dépendances $Q_{f_{int}}$ (τ) et

* L'Institut Polytechnique de Timișoara, Faculté de Génie Chimique, 1900 Timișoara, Roumanie

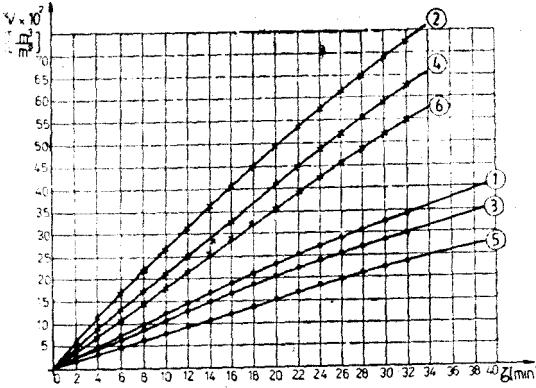


Fig. 1. Variation du volume spécifique de filtrat en fonction du temps, lors de la filtration de la suspension aqueuse à 3,8% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mmHg}$; ● en l'absence du champ ultra-sonique × en présence du champ ultra-sonique 1, 2 - 1 tamis à 15.900 mailles/cm²; 3, 4 - 2 tamis superposés à 15.900 mailles/cm²; 5, 6 - 3 tamis superposés à 15.900 mailles/cm².

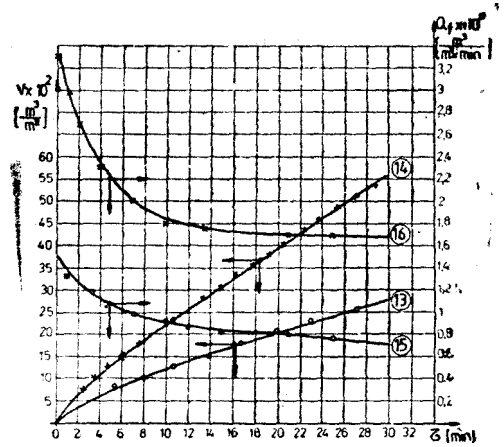


Fig. 2. Variation du volume spécifique, V_f , et du débit de filtrat, Q_f , en fonction du temps, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 5% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mmHg}$; 1 tamis à 15.900 mailles/cm²; ● en l'absence du champ ultra-sonique; × - en présence du champ ultra-sonique

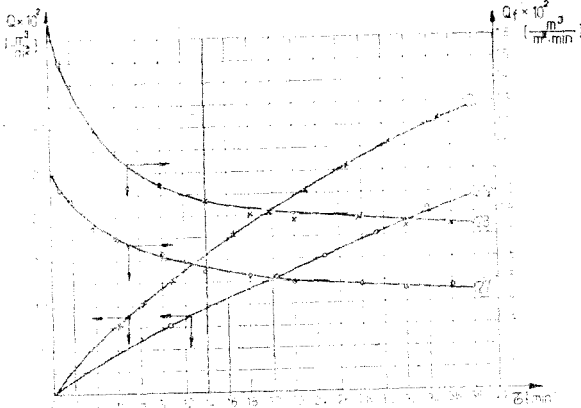


Fig. 3. Variation du volume spécifique, V_f , et du débit de filtrat, Q_f , en fonction du temps, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 5% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mmHg}$, 1 tamis à 15.900 mailles/cm² + 1 papier de filtre; ● en l'absence du champ ultra-sonique; × - en présence du champ ultra-sonique;

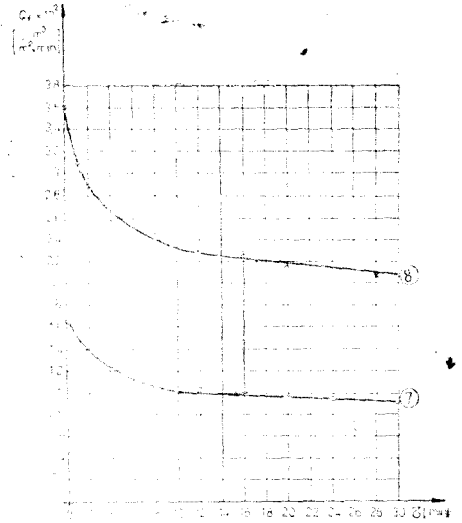


Fig. 4. Variation du débit de filtrat en fonction du temps, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 3,8% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mmHg}$, 1 tamis à 15.900 mailles/cm²; ● en l'absence du champ ultrasonique; × - en présence du champ ultra-sonique;

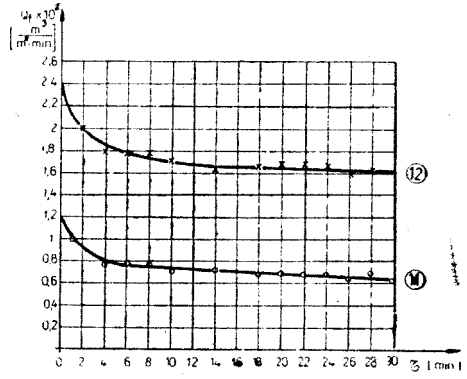
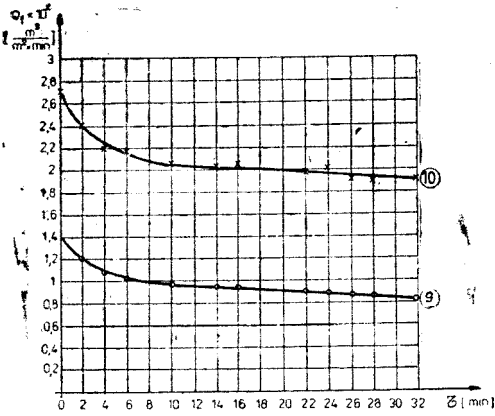


Fig. 5. Variation du débit de filtrat en fonction du temps, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 3,8% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mm Hg}$, 2 tamis, à 5.900 mailles/cm², superposés; ● en l'absence du champ ultra-sonique; x — en présence du champ ultra-sonique;

Fig. 6. Variation du débit de filtrat en fonction du temps, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 3,8% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mm Hg}$, 3 tamis, à 15.900 mailles/cm², superposés; ● en l'absence du champ ultra-sonique; x — en présence du champ ultra-sonique;

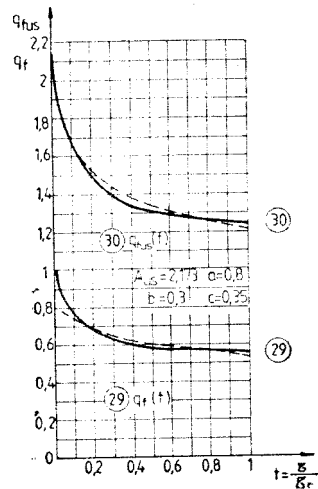
$Q_f(\tau)$ pour les paires de courbes — en présence et en absence du champ ultra-sonique — on constate la même allure, mais en cas de présence des ultra-sons on obtient, en moyenne, une productivité double. Afin d'exemplifier, on présente les valeurs mesurées du rapport des productivités du filtre en présence et en absence du champ ultrasonique, Q_{fus}/Q_f , au moment $\tau = 0$ et respectivement $\tau = 30 \text{ min}$. (Tableau 1).

Tabelau 1

La paire de courbes	Q_{fus}/Q_f	
	$\tau = 0$	$\tau = 30 \text{ min}$
7-8	2,08	2,20
9-10	1,96	2,20
11-12	1,98	2,46
15-16	2,23	2,40

En pratique, c'est la productivité de l'outillage en zone de régime qui suscite l'intérêt. En considérant donc les valeurs du rapport au moment $\tau = 30 \text{ min}$

Fig. 7. Variation du débit en fonction du temps, en unité rapportées, lors de la filtration d'une suspension aqueuse à 3,8% de talc, $\Delta P = 500 \text{ mm Hg}$, 1 tamis à 15.900 mailles/cm²; — courbe expérimentales; - - - courbe calculée; 29 — en l'absence du champ ultra-sonique; 30 — en présence du champ ultra-sonique.



il résulte une augmentation de 2,2–2,4 fois de la productivité. La représentation de la variation du débit en temps, en unités rapportées, $q = Q_f/Q$ et $t = \tau/\tau$, (fig. 7) rend plus clairement l'intensification du processus de filtration en présence du champ ultra-sonique.

3. Conclusions. Pour les suspensions filtrées en champ ultra-sonique il résulte des productivités deux fois plus grande qu'en absence du champ ultra-sonique, ce qui confirme la participation du champ ultra-sonique à l'accroissement de l'opération de filtration. Le processus d'intensification de la filtrations des suspensions solide-liquide en présence des ultra-sons rend possible soit l'augmentation de la productivité pour les mêmes dimensions de l'appareil, soit l'amoindrissement des dimensions de l'outillage pour la même productivité, par rapport aux variantes conventionnelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Maşui Takehisa, Nisino Mititeru, *Ul'trazvukovaja filtrovanie*, MOL, **26(1)**, 1988, p. 57–61, Ref. Žur. (Himija) **19(3)**, 1989, p. 1.77.
2. Mortakov, V. F., Smirnov, A. P., *Brevet URSS nr. 1.393 456 (24.10.83)*, Ref. Žur. (Himija) **19(3)** 1989, p. 1.62.
3. Noviĉkij, B. G., *Primenenie akustiĉeskikh kolebanij v himiko — tehnologiĉeskikh proĉessah*; Moskva, Izd. Himija, 1983, p. 76.
4. Şora Mariana, Kohn, D., *Intensificarea procesului de filtrare prin utilizarea cîmpului ultrasonic*, Al III-lea Congres Naţional de Chimie, 21–24 Sept. 1988, Bucureşti.
5. Şora Mariana, Şora, I., *Calcul d'une installation de laboratoire pour la filtration des suspensions solide-liquide en champ ultra-sonique*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, *Chemia*, **35(1)**, p. 35, Cluj-Napoca, 1990.
6. Şora, Mariana, *Contribuţii privind filtrarea suspensiilor în cîmp ultrasonic şi identificarea timpului filtrării*, Teză de doctorat, Inst. Politehnic Timişoara, 1990.

ASPECTS THEORIQUES CONCERNANT LA FILTRATION EN CHAMP ULTRASONIQUE DES SUSPENSIONS SOLIDE-LIQUIDE

MARIANA ȘORA*

Manuscrit reçu le 29 Décembre, 1990

ABSTRACT. — **Theoretical Considerations on the Solid-Liquid Suspensions Filtration in an Ultrasonic Field.** In recent years, „assisted filtration” techniques, like electric, magnetic or ultrasonic field, have been receiving much attention. The use of field forces can result many potentially valuable benefits, such as greater product recovery, decreased energy cost and lower transportation cost. Interesting results have been observed in applying acoustic energy to solid-liquid filtration. This paper presents the principle and the mechanism of acoustic filtration, as well as mathematical models of the solid-liquid filtration in the presence and in the absence of an ultrasonic field. The ultrasounds were generated by a metallic sieve which oscillates with a relatively reduced amplitude and frequency, according to the flowing direction of the filtrate. The hypotheses which explain the considerable intensification of the filtration in the ultrasonic field are proper, because there exists a good concordance between the values calculated on the basis of the model's relations and the ones obtained experimentally.

1. Introduction. La filtration des suspensions solide-liquide est une opération technologique largement appliquée en différentes branches industrielles.

De nombreuses et récentes recherches, concernant la séparation des suspensions solide-liquide ont comme objet soit le perfectionnement des processus et des outillages existants, soit l'utilisation auprès des techniques conventionnelles des forces de champ: magnétiques, électrique ou ultrasonique [1—3]. Ces forces ont une interaction avec la solide, le liquide ou avec leur interface en déterminant ainsi l'augmentation des performances du processus de séparation. Dans ce sens l'utilisation de la technique de filtration en champ ultrasonique conduit à l'augmentation de la productivité des outillages, dans les conditions d'une consommation plus réduite d'énergie, quand le processus est raisonnablement conduit.

La théorie du processus conventionnel de filtration, bien que beaucoup étudiée, est loin d'être complète; à plus forte raison, la filtration en champ ultrasonique est insuffisamment étudiée théoriquement. Dans cet ouvrage on présente un modèle mathématique de la filtration en champ ultrasonique des suspensions solide-liquide.

2. Principe et mécanisme de la filtration acoustique. La séparation des suspensions solide-liquide par filtration est un processus hydrodynamique dont la vitesse est directement proportionnelle avec la différence de pression entre les deux surfaces de la membrane filtrante et inversement proportionnelle avec la résistance totale due à la membrane filtrante et au gâteau de filtration formé.

Dans le cas des techniques conventionnelles de filtration, la productivité de l'appareil baisse vite comme suite de l'accroissement de la résistance pendant

* L'Institut Polytechnique Timișoara, Faculté de Génie Chimique, 1900, Timișoara, Roumanie.

le processus. Il existe de claires preuves expérimentales sur un accroissement significatif du processus de filtration sous vide, dans le cas de l'emploi de l'énergie ultrasonique [4—7].

Le mécanisme de l'accroissement ultrasonique du processus de séparation solide-liquide n'est pas en totalité connu.

L'énergie acoustique peut être introduite dans le système soit par la suspension qu'il faut séparer, soit par la membrane filtrante.

Les propriétés du champ ultrasonique associées aux propriétés physiques des suspensions solide-liquide influencent l'interaction des ondes ultrasoniques avec les milieux matériaux dans lesquels elles existent et se propagent et par conséquent le processus de séparation des phases. Les grandes différences entre les propriétés physiques des matériaux solides et liquides qui interviennent dans la propagation des ultrasons et aussi dans d'autres effets de l'énergie du champ ultrasonique, peuvent expliquer l'efficacité de la séparation des suspensions solide-liquide par filtration en champ ultrasonique.

Étant données les grandes fréquences des ondes ultrasoniques dans le milieu dans lequel elles se propagent, il se peut développer de grandes accélérations et forces d'inertie même si l'intensité de l'onde est très faible. Dans un milieu qui contient deux matériaux à différentes densités, la différence entre les forces d'inertie, due aux ultrasons, détermine une diminution de la force d'adhésion superficielle et finalement une amélioration de la séparation des phases.

À côté de la différence des densités entre le solide et le liquide, à cause de l'élasticité du solide et de la compressibilité du liquide, à une fréquence et amplitude d'une oscillation donnée, les tensions maximales associées à une onde acoustique sont beaucoup plus grandes dans un solide que dans un liquide ; d'autre part, l'amplitude de vibration nécessaire pour la réalisation d'une tension maximale à une fréquence donnée, est très réduite dans un solide et plus grande dans un liquide.

Durant la propagation des ondes acoustiques dans un milieu, l'onde perd graduellement de son énergie initiale, en se produisant une atténuation, en fonction de fréquence et des différents caractéristiques acoustiques et géométriques du matériel.

Pour des milieux homogènes, formés d'une seule phase, la vitesse de propagation des ultrasons, le coefficient d'atténuation et autres propriétés du champ ultrasonique peuvent être mesurés et appréciés.

Dans le cas des systèmes biphasiques, tel que les suspensions solide-liquide, ces propriétés sont encore inconnues et ne peuvent être évaluées avec précision.

L'intensité acoustique à laquelle on réalise la filtration doit être beaucoup plus petite que le seuil de cavitation, à cause du fait que la cavitation empêche la formation des ondes stationnaires, les particules se rompent et se dispersent, c'est ce qui rend impossible la séparation des particules solides de la phase liquide.

En vertu de ces considérations, on peut dire que l'énergie ultrasonique participe au processus de filtration sous vide par la détermination d'un mouvement constant des particules solides de la suspension qui permet un écoulement plus libre, sans contrainte, du liquide par la membrane filtrante. De plus, quand la membrane filtrante oscille à grande fréquence, on empêche l'obstruction des pores de la membrane filtrante par l'écartement des particules solides de la surface du

tamis. De cette manière, l'énergie du champ ultrasonique participe à l'accroissement du processus de filtration par l'amointrissement de la résistance.

3. Modèle mathématique de la filtration acoustique. Le modèle mathématique demi-empirique a été établi en vertu de quelques hypothèses qui expliquent l'augmentation appréciable de la productivité d'un filtre dont la membrane oscille à des fréquences ultrasoniques. Les expérimentations de filtration ont été effectuées sous un vide de 400 mm Hg, maintenu constant pendant toute la durée de l'opération. Le filtre acoustique réalisé fonctionne en régime demi-continu: la suspension à filtrer est introduite, respectivement le filtrat est évacué continuellement et le gâteau ou la suspension épaissie est évacuée périodiquement de l'appareil (fig. 1).

Pour souligner l'influence du champ ultrasonique sur l'opération de filtration, les expérimentations ont été effectuées avec les mêmes suspensions, en absence ou en présence du champ ultrasonique, en surveillant la variation de la productivité de l'outillage en temps; les courbes obtenues ont la même allure, mais en présence des ultrasons la productivité est au moins double.

Le modèle mathématique proposé est basé sur la relation de Darcy exprimant le débit du filtrant, Q , à viscosité dynamique, η_0 , qui passe par la couche de suspension à la perméabilité K , la hauteur l_0 et la surface S , à cause de la différence de pression ΔP :

$$Q = K \frac{\Delta P}{\eta_0} S \quad (1)$$

Au cours de l'opération de filtration, la valeur de la perméabilité baisse en temps, à cause de l'augmentation de la concentration de la phase solide dans l'espace de sous la membrane filtrante.

En l'absence du champ ultra-sonique, l'agglomération des particules solides n'est pas uniforme sur toute la hauteur de la couche de suspension. Le maximum c'est à proximité de la membrane filtrante par conséquent, la perméabilité y est minimum à un moment donné. Pour $\tau = 0$, la suspension est homogène, ayant la même perméabilité K_0 dans tout le volume de la suspension, alors que pour $\tau > 0$, la perméabilité est fonction de la coordonnée z et du temps τ , soit:

$$\begin{cases} z = 0 \\ K(0, \tau) = K_0 f(0, \tau) \end{cases}$$

$$\begin{cases} z = l_0 \\ K(l_0, \tau) = K_0 f(l_0, \tau) \end{cases}$$

où

$$K(0, \tau) > K(l_0, \tau) \quad (2)$$

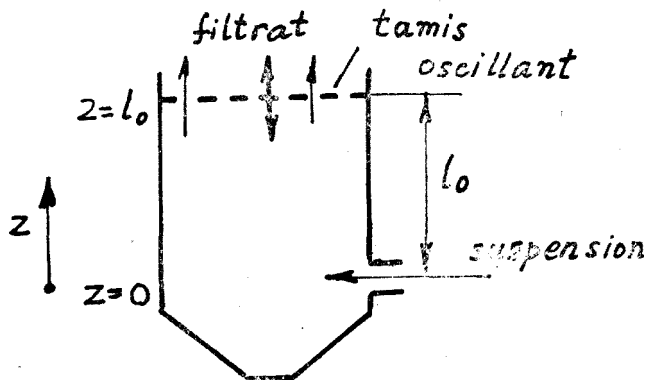


Fig. 1. Schéma du processus de filtration dans le filtre acoustique.

et puisque la perméabilité diminue en temp

$$K(0, \tau) < K_0 \quad (3)$$

En partant de ces considérations et conditions imposées par l'analyse du phénomène, on a proposé une loi de variation de la perméabilité en temps et le long de la hauteur z :

$$K = K_0 \frac{1}{(\xi + b)^c + 1} \quad (4)$$

où K est la perméabilité de la suspension au moment initial ($\tau = 0$), b et c sont deux paramètres caractérisant la suspension ainsi que la membrane filtrante, $\xi = \frac{z}{l_0}$ et $t = \frac{\tau}{\tau_r}$ variables adimensionnées, τ_r étant le temps de référence (choisi dans le domaine de palier du débit).

En présence du champ ultrasonique, produit par la membrane filtrante oscillante d'après la direction d'écoulement du filtrant, on considère que:

a) dans toute la couche de suspension à hauteur l_0 , les particules solides sont uniformément distribuées, ce qui mène à une perméabilité moyenne constante, à un moment donné;

b) l'apparition du champ ultrasonique engendre une amplification instantanée du débit, par la suite des effets des ondes ultrasoniques, élastiques, qui déterminent un ré-arrangement favorable des particules de la suspension.

À partir de la première hypothèse, la perméabilité moyenne, K_m , fonction seulement de temps, peut être déterminée par la médiation spatiale de la perméabilité $K(z, t)$:

$$K_m = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} K(z, t) dz = \frac{K_0}{c} \ln \frac{1 + (1 + b)^{l_0/c}}{1 + b^{l_0/c}} \quad (5)$$

De la relation (5) on peut observer que la perméabilité moyenne diminue en temps. L'expression trouvée pour la perméabilité K satisfait les conditions extrêmes imposées: au moment initial, $\tau = 0$, $t = (\tau/\tau_r) = 0$, il résulte (en appliquant la règle de L'Hospital) $K_m = K_0$, pour $\tau \rightarrow \infty$, respectivement $t \rightarrow \infty$, $K_m = 0$, ce qui correspond à la situation extrême quand le volume entier sous la membrane filtrante est saturé de particules solides.

Le débit de filtrant, en fonction de temps, peut être exprimé sous les formes:

$$Q(t) = K(\xi, t) \cdot \frac{S}{\tau} \cdot \frac{dP(\xi, t)}{dz} \quad (6a)$$

$$Q(t) = K_m(t) \cdot \frac{S}{\tau} \cdot \frac{dP(\xi, t)}{dz} \quad (6b)$$

où $P(\xi, t)$, est la distribution de la pression ou long de la zone de travail.

La productivité du filtre, exprimée par le débit volumétrique du filtrat passant par unité de surface, est:

$$Q_f(t) = \frac{Q(t)}{S} = \frac{1}{\tau} K \cdot \frac{dP(\xi, t)}{dz} \quad (7)$$

On peut exprimer la différence de pression sur la hauteur l_0 , au moment t , par la relation :

$$\Delta P = P(l, t) - P(0, t) = \int_{l_0}^0 \frac{\eta Q(z, t)}{K(z, t)} dz \quad (8)$$

En l'absence du champ ultrasonique, tenant compte de l'expression de la perméabilité (4) ainsi que de $z = l_0 \xi$, en intégrant la relation (8) on obtient la relation qui exprime le débit du filtrat par unité de surface en absence du champ ultrasonique :

$$Q_f(t) = K_0 \frac{\Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{1 + (0,5 + \beta)tc} = K_0 \frac{\Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{1 + atc} \quad (9)$$

En présence du champ ultrasonique, tenant compte de l'expression de la perméabilité moyenne (5) et de l'amplification instantanée du débit de filtrant à l'apparition du champ ultrasonique, constatée expérimentalement, l'expression du débit de filtrat passant par l'unité de surface, dans les conditions du maintien de la même différence de pression, est :

$$Q_{fus}(t) = A_{us} \cdot \frac{K_0 \Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{tc} \cdot \ln \frac{1 + (1 + b)tc}{1 + btc} \quad (10)$$

Le coefficient A_{us} , supérieur à l'unité, ou facteur d'amplification couvre la deuxième hypothèse ; il représente le rapport entre le débit au moment initial en présence du champ ultrasonique et le débit au moment initial en l'absence du champ ultrasonique :

$$A_{us} = \frac{Q_{fus}(0)}{Q_f(0)} > 1 \quad (11)$$

Pour mettre en évidence plus clairement l'influence du champ ultrasonique sur la productivité de l'outillage (puisque les autres conditions η , l_0 , K_0 , ΔP sont constantes), les relations du débit de filtrat (9) et (10) sont rapportées au débit de filtrat au moment initial en l'absence du champ ultrasonique $Q_f(0) = K_0 \Delta P / \eta l_0$. On obtient ainsi les relations adimensionnelles des modèles mathématiques de la filtration de la suspension en l'absence du champ ultrasonique :

$$q_f(t) = \frac{Q_f(t)}{Q_f(0)} = \frac{1}{1 + atc} \quad (12)$$

et respectivement en la présence du champ ultrasonique :

$$q_{fus}(t) = \frac{Q_{fus}(t)}{Q_f(0)} = A_{us} \cdot \frac{1}{tc} \cdot \ln \frac{1 + (1 + b)tc}{1 + btc} \quad (13)$$

Les paramètres, a , b , c et A_{us} sont caractéristiques pour la suspension, la membrane filtrante et la présence du champ ultrasonique. Ces paramètres sont déterminés à l'aide des courbes expérimentales (8).

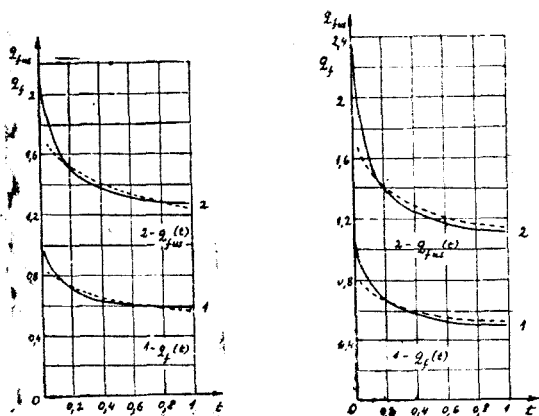


Fig. 2. La variation du débit de filtrat en fonction de temps, en unités rapportées lors de la filtration d'une suspension aqueuse de talc; 1 tamis à 15.900 maille/cm²; $\Delta P = 400$ mm Hg; 1 — en absence du champ ultrasonique; 2 — en présence du champ ultrasonique; — courbe expérimentale; --- courbe calculée;

a) concentration 3,8%; $A_{us} = 2,173$; $a = 0,8$; $b = 0,3$; $c = 0,35$; b) concentration 5%; $A_{us} = 2,26$; $a = 1$, $b = 0,5$; $c = 0,25$.

des ultrasons. Ces hypothèses de calcul sont pertinentes parce qu'il existe une bonne concordance entre les valeurs calculées à l'aide des relations du modèle et celles obtenues expérimentalement.

Les paires de courbes (fig. 2) — celles obtenues expérimentalement et les courbes calculées — représentant le débit de filtrat en fonction de temps, en unités rapportées, en absence et en présence du champ ultrasonique sont en bonne conformité. On remarque que le phénomène étudié est présente avec une précision convenable (erreur moins de 5%) par les relations établies. Le temps de référence est le même pour toutes les déterminations.

4. Conclusions. Les modèles mathématiques demi-empiriques établis pour décrire le processus de filtration en présence du champ ultrasonique ainsi qu'en son absence utilisent quelques hypothèses pour expliquer l'augmentation considérable — constatée expérimentalement — de la productivité du filtre en la présence

BIBLIOGRAPHIE

1. Maşui Takehisa, Nisino Mititeri, *Ultrazukovoe fil'trovanie*, MOL. 1988 — 26(1), 57—61(jap) Ref. jurn. him. 19, 3.1.77 (1989).
2. Muralidhara H. S., Senapatin N., R. B. Beard, *A Novel Electroacoustic Separation Process for Fine Particle Suspensions*, in *Advances in Solid-Liquid Separation*, Editor H. S. Muralidhara, Battelle Press, Columbus, Ohio, 1986.
3. Roth, I. E., *Grenzflächeneffekte bei der Fest/Flüssing-Trennung*, Chem.-Ing.-Techn. 63(2), 104—115 (1991).
4. Kowalska, E., Bien, J., Zielewicz-Madej R., *Ultrasound in the Suspension Separation. Methods*, *Drying Techn.* 6(3), 447—471 (1988).
5. Ensminger, D., *Acoustic and Electroacoustic Methods of Dewatering and Drying*, 6(3), 473—499 (1988).
6. Şora, Mariana, *Recherches expérimentales concernant l'augmentation de la productivité des filtres en champ ultrasonique pour des suspensions solide-liquide*, Studia Universitatis — Chemia, Cluj, 1990, sous presse.
7. Noviĉki, B. C., *Primenenie akustiĉeskikh kolebanij v himiko-tehnologiĉeskikh proĉessah*, Izd., Himija, Moskva, 1983.
8. Şora, Mariana, *Contribuţii privind filtrarea suspensiilor solid-lichid în câmp ultrasonic şi identificarea tipului filtrării*, Teză de doctorat, Inst. Politehnic Timişoara, 1990.

CONTRIBUTIONS TO THE CHEMISTRY OF 6-CHLORO-2-METHYL-4-PHENYLQUINAZOLINE

CECILIA ANGHEL* and MARIAN ROȘCA*

Received: 11 December, 1990

ABSTRACT. — The quinazoline derivatives I and III were prepared from II in new experimental conditions. The condensation products of I with the nitroaldehydes VIII ... XI were obtained and characterized by I.R. and UV-VIZ spectra. For compounds III, XII and XIV also the mass spectra were registered.

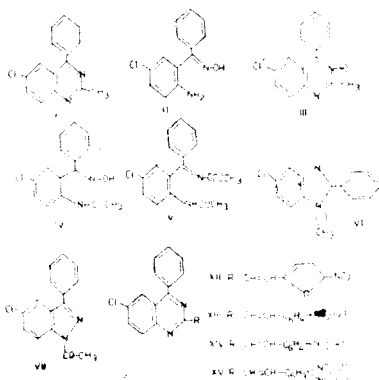
The 6-chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline (I) was prepared earlier by several methods [1...6]. Two ways were reported [1] which can be used to acquire I from 2-amino-5-chlorobenzophenone oxime (II); if as a first step the 6-chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline 3N-oxide (III) was obtained [1, 7]: the hydrogenation of III or the reaction of this one with phosphorous trichloride.

This paper reports our attempts to prepare in another conditions 6-chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline (I) from 2-amino-5-chlorobenzophenone oxime (II) and to obtain some condensation products of I with aldehydes.

By reacting II with acetic anhydride, in the conditions described in the experimental section we obtained I, but the yield was low.

For the preparation of the 3N-oxide III we underwent the oxime II to the action of the Beckmann mixture.

In this conditions a lot of substances may be formed, taking into account also the paper of Auwers and von Meyenburg [8], Bischler [9], Ried and Stahlhofen [10] or Sternbach *et al.* [1]. We had in view besides III also the compounds IV, V, VI and VII.



* University „Babeș-Bolyai”, Department of Chemistry and Chemical Engineering, 3400 Cluj-Napoca, Romania

The main product that we isolated was the 3N-oxide III as shows the catalitical data. Thus, for instance, in the *I.R.* spectrum the ν_{CO} band characteristic for 3N-oxide appears at 1298 cm^{-1} . No absorption was observed for ν_{NO} . Thus the compounds VI and VII with the same molecular weight and elemental composition were excluded. In the mass spectrum the fragmentations are those expected taking into account also the works of Batterham *et al.* [11] in the quinazoline series.

In a preliminary attempt we found that if the Beckmann mixture was allowed to action for a shorter time, the acetyl derivateve IV was isolated, which by boiling in benzene with phosphorous pentaoxides could be converted into the 3N-oxide III. Thus was proved that in the reaction of II with the Beckmann mixture the main way involves as a first step the acetylation and not a Beckmann rearrangement followed by a cyclization.

From the 3N-oxide III by the procedure of Sternbach *et al.* [1] I was prepared.

With the aim to render profitable the 6 chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline (I) as starting material in organic synth. ses. We prepared some new products by reacting I with nitroaldehydes. Such compounds may be of interest *e.g.* as possible biological active substances or for a study of the interaction between the cyclic systems linked through the $CH=CH$ group.

Therefore I was condensed with 5-nitrofurfural (VIII), 2-nitrobenzaldehyde (IX), 4-nitrobenzaldehyde (X) and 2,4-dinitrobenzaldehyde (XI), to obtain the compounds XII, XIII, XIV, and XV (see table 1):

The structure of the new substances was proved by the spectral data, detailed for XII and XIV.

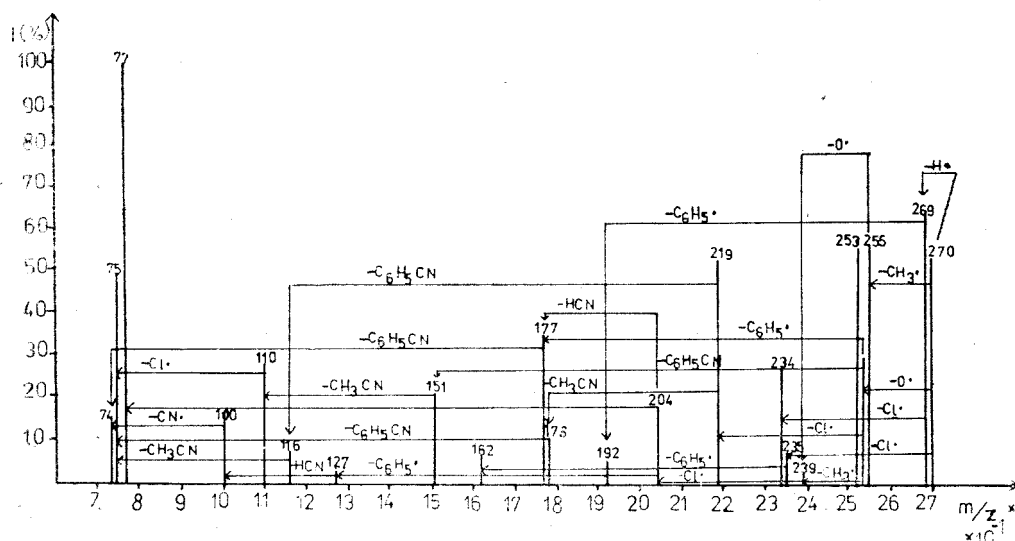


Fig. 1. Mass spectrum of III

Table 1

Condensation products of 6-chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline

Condensation product	Starting aldehyde	Yield %	Solvent used for recrystallization	Melting point °C	Formula (Molecular weight)	Analysis N% Calcd./Found	I.R. data (1/cm ⁻¹)
XII	VIII	94	DMFA and benzene	262–263 at 256 shrinks	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ Cl (377.77)	11.12 11.2	$\nu_{C=C}$ 1655, γ_{C-H} 969 ν_{NO_2} asim · 1540, ν_{NO_2} sim · 1360
XIII	IX	75	Ethanol	173–175	C ₂₂ H ₁₄ N ₃ O ₂ Cl (387.82)	10.83 10.8	γ_{C-H} 978, ν_{NO_2} asim · 1538 ν_{NO_2} sim · 1360
XIV	X	71	DMFA-water	221–222	idem	10.83 10.5	$\nu_{C=C}$ 1685, γ_{C-H} 985 ν_{NO_2} asim · 1540, ν_{NO_2} sim · 1350
XV	XI	40	DMFA	237–239	C ₂₂ H ₁₃ N ₄ O ₄ Cl	12.94 12.9	γ_{C-H} 970, ν_{NO_2} asim · 1540 ν_{NO_2} sim · 1350

Thus, in the I.R. spectra, $\nu_{C=C}$, ν_{C-H} , ν_{NO} , asim, and ν_{NO} , sim. bands are present.

The mass spectra of XII and XIV show the expected parent ion and fragmentation pattern (see fig. 2 and 3):

If the electronic spectra of compounds, I, XII...XV are compared (see fig. 4), the bathochromic shift of the first band as a result of the condensation is obvious.

The strongest redshift in the series XII...XV was observed by the furan derivative XII pointing out an energetically favoured transition generating the first band brought about by the difference in aromatic character (furan — benzene). In the spectra of 2-nitro-(XIII) and 4-nitroderivative (XIV) the more marked red shift of the first band by XIV may be rationalized either by a steric hindrance, owed to the 2-nitrogroup in XIII, or by a more extended conjugation which involve the nitrogroup in XIV. The very close λ_{max} of the discussed band in the spectra of XIV and XV seems to exclude the steric hindrance.

Experimental. The m.p. were determined in capillaries and are uncorrected. For the recording of the I.R. spectra a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR 20 was used, the substances were prepared as KBr pellets. The UV-VIZ spectra in the 270–500 nm region were carried out in DMFA on a „SPECORD” spectrophotometer. The mass spectra were measured on a

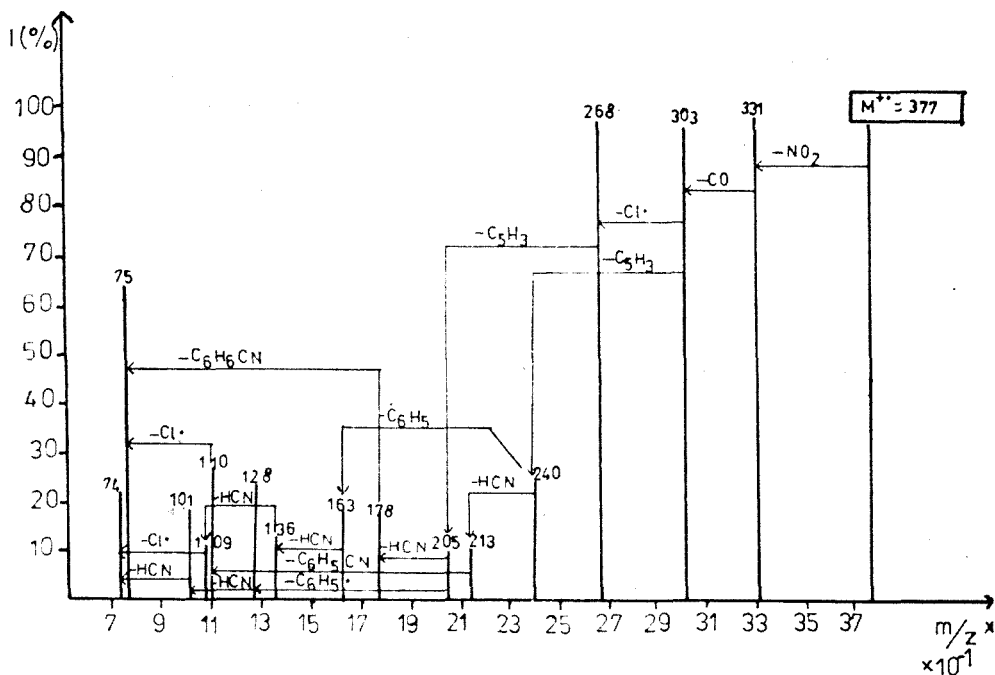


Fig. 2. Mass spectrum of XII

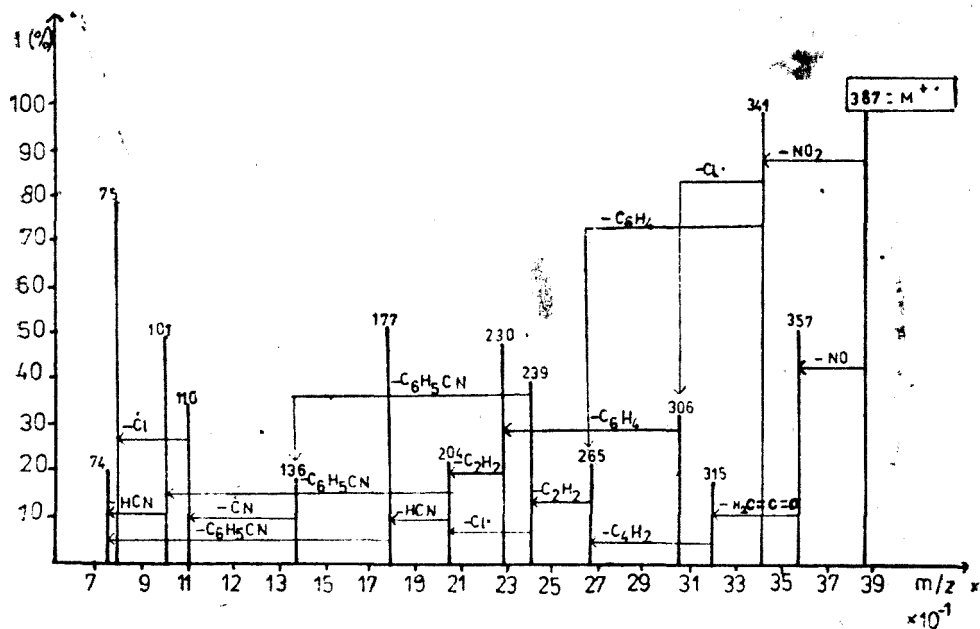


Fig. 3. Mass spectrum of XIV

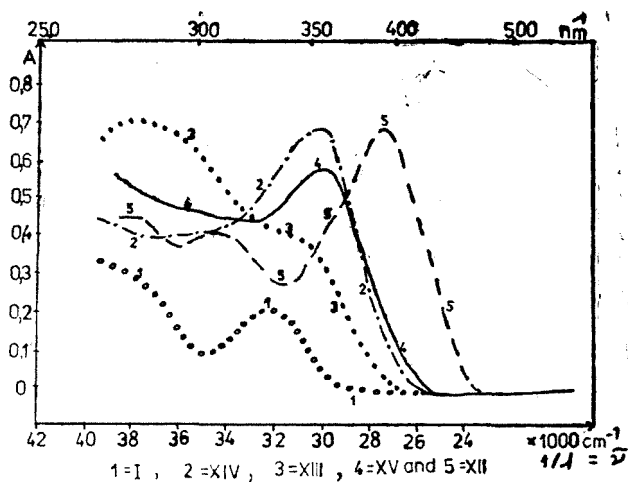


Fig. 4. UV-VIS spectra of I, XII, XIII, XIV and XV in DMFA

LKB-9000 mass spectrometer. The ionizing energy was 70 eV. The temperature of the inlet system kept between 50–100°C.

6-Chloro-2-methyl-4-phenylquinazoline (I)

a) A mixture of 5 g 2-amino-5-chlorobenzophenone oxime (II), 3,7 ml DMFA were heated in a sleaded tube at 155°C for 2 hours. The reaction product was steam distilled. By this way first the DMFA was removed and then distils the pure I. White crystals, m.p. 106–107°C (Lit. 105–106°C [1]). Yield: 21% · C₁₅H₁₁ClN₂ (254,72) Calcs. C: 70,75 H: 4,35, N: 11,0 Found C: 70,7, H: 4,5, N: 11,00.

b) From III according to the method of Sternbach *et al* [1].

6-Chloro-2-methyl-1-phenylquinazoline 3N-oxide (III)

a) In a 50 ml flask, a mixture of 10 ml glacial acetic acid, 5 ml acetic anhydride and 5 g II, gaseous hydrochloric acid was bubbled during 2 hours. The good stopped up flask was left at room temperature for 3 days. The reaction product was poured into water. The mixture was neutralized with 10% sodium carbonate and filtered. Thus, 4,7 g (86%) crude product was obtained. After two recrystallizations from ethanol, the pure substance melts at 156–157°C (Lit. 156°C [1]) · C₁₅H₁₁ClN₂O (270,7) · Calcd. C: 66,5, H: 4,09, N: 10,34. Found C: 66,4, H: 4,7, N: 10,3.

Condensation products (general method). A mixture of 0,002 moles I and 0,002 moles aldehyde (VIII ... XI) in 10 ml acetic anhydride was refluxed for 8 ... 10 hours. After cooling, the reaction mixture was poured into 10% sodium hydroxide and filtered. The precipitate was washed thoroughly dried and recrystallized.

REFERENCES

1. S. H. Sternbach, G. Kaiser, E. Reeder, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 375 (1960)
2. S. C. Bell, P. H. Wei, J. Org. Chem., **30**, 3576 (1956).
3. S. C. Bell, P. H. Wei, U.S.3.629.262, C.A. **76**, P.59645 m (1972).
4. M. Oklobodzija, M. Japelj, T. Fadjidiga, J. Heterocycl. Chem., **9**, 161 (1972).
5. N. N. Alexeev, V. M. Golyah, Yu. A. Nikolyukin, V. I. Dudenko, I. Otkr4tiya, P. Oraztsy, Tovarnye Znaki, **53** (28), 62 (1972).
6. V. I. Dulenko, N. N. Alexeev, V. M. Golyak, Yu. A. Nikolyubin, Khim. Geterotsiki, Soedin, **9**, 1286 (1976).
7. P. D. Sorrentino, Ger. Offen. 1.812.796. C.A. **72**, P.66975 g (1970).
8. K. Auwers, F. von Meyenburg, Ber., **24**, 1901 (1891).
9. A. Bischler, Ber., **26**, 1901 (1893).
10. W. Ried, P. Stahlhofen, Ber., **87**, 1814 (1954).
11. T. J. Batterham, A. C. K. Triffett, J. A. Wurderlich, J. Chem. Soc., B 892 (1967).

HYDRAZONES OF *o*-AMINO BENZOPHENONES

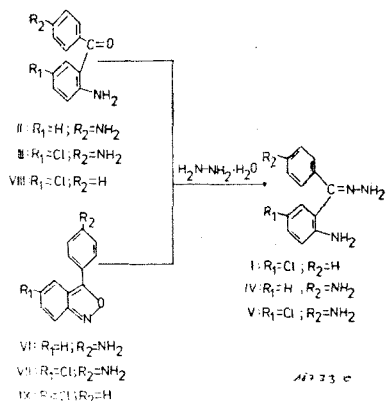
CECILIA ANGHEL*

Received: 11 December, 1990

ABSTRACT.— By reacting the 2-aminobenzophenones II, III and VIII respectively the 3-phenylanthraniles VI, VII and IX with hydrazine hydrate, in asled tube by 150–160° during 4–6 hours, the hydrazones I, IV and V were prepared.

The present work reports the preparation of some hydrazones of *o*-amino benzophenones with the aim to enlarge the series of these compounds, important intermediates in the organic synthesis. So for instance 2-amino-5-chlorobenzophenonehydrazone (I) [1, 2] was used to obtain chinazolines [3], benzotriazepinones [4], some of them with central nervous system depressant effect [5].

With that purpose, we explored the conditions which allow to convert 2,4'-diaminobenzophenone (II) and 2,4'-diamino-5-chlorobenzophenone (III) into the corresponding hydrazones IV and V. Earlier papers of O. Benöhr [6] and I. Tănăsescu and M. Suciuc [7] sowed the failure of their attempts to acquire this two compounds; IV and V, from the benzophenones II and III.



The well-known low reactivity of 2-aminobenzophenone towards the nucleophiles suggested the use of more drastic conditions for such reactions. For this reason we reacted II and III with hydrazine hydrate at 150–160°C, during 4–6 hours in a sleded tube. Thus we obtained the hydrazones IV and V.

We prepared the same hydrazones, IV and V, also from the suited 3-phenylanthraniles, VI and VII, in the conditions described above.

* University „Babeș-Bolyai”, Department of Chemistry and Chemical Engineering, 3400 Cluj-Napoca, Romania

The identity of the hydrazones obtained by the two ways was proved by superimposition of the IR spectra and the mixed melting points.

To check up the efficiency of our method [8], starting from 2-amino-5-chlorobenzophenone (VIII) and 3-phenyl-5-chloroanthranile (IX), we obtained the 2-amino-5-chlorobenzophenone hydrazone (I), as shown by the mixed melting point and the IR spectrum.

I was prepared earlier [2] from VIII and by Hetzheim *et. al.* [1] by boiling IX with hydrazine hydrate in ethanol for 90 hours. If the method of Hetzheim *et. al.* is compared with our one, the advantages of the last are obvious.

The data concerning the hydrazone I, IV and V are listed in the next table. By comparing the IR spectra of the hydrazones I, IV and V some of the expected resemblances and differences could be observed.

In the range of 812–825 cm^{-1} all of the compounds show the γ CH band for the substituted benzene with two adjacent hydrogens. Concerning the 730–770 cm^{-1} region, where the substituted benzene with four or five adjacent hydrogens absorbs, only hydrazones IV and I show bands. The $\nu_{C=N}$ and ν_{NH} bands can be observed in the 1620–1635 cm^{-1} respectively 3200–3470 cm^{-1} ranges.

The action of the hydrazones IV and V on the galactosyltransferase from mucous membrane of the dog trachea was tested „in vitro” by C.C.E. Berkoff from Smith-Kline, French Laboratories Philadelphia (USA). No significant stimulating or inhibitory activity were observed.

Experimental. The melting points were determined in glass capillaries and are uncorrected. For the recording of the IR spectra in KBr pellets a double beam spectrophotometer Carl Zeiss Jena type UR-10 was used.

General method. In a pression glass tube, to 1.5 g 2-aminobenzophenone (II, III or VIII) or 3-phenylanthranile (VI, VII or IX) suspended in 5 ml ethanol, 2 g hydrazine hydrate (freshly distilled of NaOH) were added under stirring. The tube was closed and heated by 150–160°C for 4–6 hours. After cooling the tube was opened, the solution concentrated, cooled and filtered. The precipitate was washed several times with water, dried and then recrystallized from ethanol.

REFERENCES

1. A. Hetzheim, H. Haack, H. Beyer, *Z. Chem.*, **219** (1966).
2. Patent SUA 3941802.
3. L. H. Sternbach, S. Kaiser, E. Reeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 475 (1960).
4. H. Kohl, P. D. Desai, A. N. Dohadwalla, N. J. Desouza, *J. Pharm. Sci.*, **63**, 838 (1974).
5. H. Kohl, N. J. Desouza, P. D. Desai, D. Premanand, *J. Med. Chem.*, **16**, 1045 (1973).
6. O. Benöhr, *J. prakt. Chem.*, (2) **56**, 310 (1902).
7. I. Tănăsescu, M. Suciu, *Bull. Soc. chim. France.*, (5) **3**, 1753 (1936).
8. C. Anghel, Brevet RSR 71466 (*Chem. Abstr.*, **95**, 199307 (1982)).

Table 1

Hydrazones of 2-aminobenzophenones

Hydrazones	Starting substance	Yield %	Solvent used for recrystallization	Melting point °C	Formula (Molecular weight)	C%	Analysis Calcd/Found H%	N%	CH	IR data (1/cm ⁻¹)	
										C=N	NH
I	VIII	44.0*	Ethanol	135-6	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₃ (245.57)	63.52 64.0	4.81 4.4	17.10 16.9	775; 825; 892	1625	3200; 3280; 3320; 3380; 3430
		31.2		134-5	„	—	—	17.10 16.8			
IV	II	50.3	„	188-9	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ (226.13)	—	—	24.77 24.4	760; 828	1620	3200; 3265; 3350; 3380; 3450; 3470
	VI	41.4	„	187-9	„	—	—	24.77 24.0			
V	III	44.0	„	172-3	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ (260.59)	—	—	21.50 20.9	812; 879	1635	3210; 3270; 3310; 3330; 3370; 3400; 3420
	VII	44.3	„	172-3	„	—	—	21.50 21.1			

* Without recrystallization yield 62.9% and m.p. 134-5°C. (Lit. /1/ 134-5°C)



NEUE KRITERIELLE ABFASSUNGEN IM STATIONÄREN
KONVEKTIVMOLEKULAREM EIGENSCHAFTSTRANSPORT

LIVIU LITERAT*

Eingegangen am 7 Januar 1991

ABSTRACT. — *New Criterial Relations in the Molecular-Convective Steadystate Transport.* By extension of the concept of similarity criteria as ratio of flow properties transported, was deduced for simultaneous molecular-convective transport of momentum, heat, mass and electric charge some new criteria, analogies and any systematized correlation of these.

Einleitung. Die Auslegung der Ähnlichkeitskriterien als Verhältnissen von anhand verschiedener Mechanismen transportierten [1, 2] Eigenschaftsflüssen stellt einen sowohl unforschenden, als auch rationellen Gesichtspunkt in der Beschreibung der Transportvorgänge dar. Auf diesen Grundlagen, haben D. Peretz [1] und E. Bratu [2] für den Konvektiv-molekularen Transport im stationären Betrieb (zwingende Strömung) von Impuls, Wärme und Masse, ein zusammenhängendes Schema dargestellt, welches 15 häufig angewendete Kriterien oder Invarianten umfasst, eingliedert nach dem Wesen der Eigenschaft, und des Transportmechanismus.

Anhand des Schematismus der Überlegungen der genannten Autoren, haben wir die Erweiterung des Problems auch für den Transport von elektrischer Ladung vorgenommen, angesichts des Interesses für diesen Eigenschaftstyp bei der Modellierung und Simulation des Eigenschaftstransports, als auch bei der Beschreibung der elektrochemischen Vorgänge.

Kriterien der Ähnlichkeit als Verhältnisse von einheitlichen Flüssen (molekular und konvektiv). Der zwischenphasische Eigenschaftswechsel in stationären Betrieb setzt die Gleichheit zwischen den molekularen (ψ_m) und konvektiven Flüssen (ψ_c) voraus. Folgend, die Gleichungen der Form:

$$\psi_m = -D \frac{\partial P}{\partial n}, \text{ und } \psi_c = k(P_1 - P_2) = k\Delta P \quad (1)$$

durch gegenseitige Verhältnisse: molekular einheitliche Flüsse (MEF) und konvektiv einheitliche Flüsse (KEF) führen, abhängig von der Art der Eigenschaft, zu 5 Gruppen von Kriterien [1]

Gruppe I	: (KEF)/(MEF)	Eigenschaft derselben Art
Gruppe II	: (KEF)/(KEF)	Eigenschaft verschiedenen Art
Gruppe III	: (MEF)/(MEF)	Eigenschaft verschiedenen Art

* Universität „Babeş-Bolyai“, Fakultät der Chemische Technologie, 3400 Cluj-Napoca, Rumänien

Gruppe IV	: (KEF)/(KEF)	Eigenschaft verschiedenen Art
Gruppe V	: (MEF)/(KEF)	Eigenschaft verschiedenen Art

Die konkrete Formulierung der Kriterien für jede Gruppe erlangten Kriterien, leitet man durch die Partikularisation der Ausdrücke der Impuls (τ_m und τ_c), Masse (n_m, n_c), und Wärmeflüsse (q_m, q_c), zu welchen man noch die für elektrische Ladung (i_m, i_c) hinzufügt

$$\tau_m = -v \frac{d(\rho w)}{dn} \quad \text{und} \quad \tau_c = f \frac{\rho w^2}{2} \quad (2)$$

$$q_m = -a \frac{d(\rho c_p T)}{dn} \quad \text{und} \quad q_c = \alpha \Delta T \quad (3)$$

$$n_m = -D \frac{dC}{dn} \quad \text{und} \quad n_c = k \Delta C \quad (4)$$

$$i_m = -e \frac{dE}{dn} \quad \text{und} \quad i_c = k_e \Delta E \quad (5)$$

wo v, a, D, e die molekularen Diffuzivitäten sind, und f, k, α und k_e Partialkoeffizienten konvektiver Transports.

Die Betrachtung des Transports von elektrischer Ladung fügt zu den 12 bekannten Kriterien noch andere 13 hinzu, drei von diesen wurden bei einer anderen Gelegenheit behandelt [3], als Verhältnisse von Glieder, aus den Gleichungen des Eigenschaftsfeldes (L_0, L_1 und L_2).

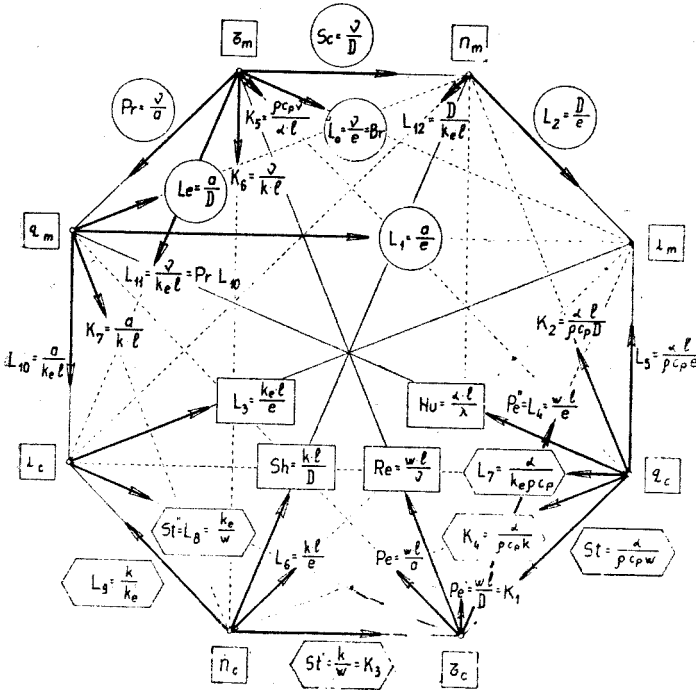
Die Formulierung und die Einteilung in Gruppen ist:

Gruppe I	$L_3 = k_e l / e = i_c / i_m$
Gruppe II	$L_4 = wl / e = Pe''$; $L_5 = \alpha / \rho c_p e$ und $L_6 = kl / e$
Gruppe III	$L_0 = v / e = Br(\text{Bratu})$; $L_1 = a / e$ und $L_2 = D / e$
Gruppe IV	$L_7 = \alpha / k_e l$; $L_8 = k_e / w$ und $L_9 = k / k_e$
Gruppe V	$L_{10} = a / k_e l$; $L_{11} = v / k_e l$ und $L_{12} = D / k_e l$

Das Kriterium L_0 (Br) [3] ist analog der Kriterien $Pr(v/a)$ und $Sc(v/D)$ während L_4 und L_8 den Kriterien Pe und St analog sind. Indem wir $L_4 = Pe''$ und $L_8 = St''$ [3] bezeichnet haben, haben wir die Korrespondenz mit den Kriterien $Pe(wl/a)$ und $Pe'(wl/D)$ bzw. St und $St'(k/w)$ bezeichnet, in der wir die Form und Grund-analogie im Wärme-, Massen-, und elektrische Ladungstransport betonten.

Beziehungen zwischen Kriterien. Systematisierungsschemen. In Abb. 1 wird ein Systematisierungsversuch aller Ähnlichkeitskriterien gezeigt, die aus den Verhältnissen je zweier molekularen einheitlichen Flüssen (τ_m, q_m, n_m, i_m) und konvektiven (τ_c, q_c, n_c, i_c) folgen, die in den Ecken eines Achteckes gezeichnet sind. Die Kriterien sind auf der Verbindungslinie zwischen zwei solchen Ecken geschrieben, wobei der Sinn der Pfeile die Gliederung der Verhältnisse bestimmt (z.B. $Sc = \tau_m / n_m$, und nicht umgekehrt).

In der übergelegenen Zone des Schemas sind die molekularen Flüssen und die Kriterien die durch dessen Verhältniss folgen, gekennzeichnet, alle zu Gruppe III gehörig (Pr, Sc, Le, Br, L_1, L_2). Der untergelegene Teil bestimmt den konvektiven Transport und die Kriterien der Gruppe IV (St, St', K_4, L_7, L_8 ,



L_9). Die Strecken die entgegengesetzte Ecken verbinden (ψ_c/ψ_m identische Eigenschaft) setzen die Kriterien aus der ersten Gruppe fest (Re, Nu, Sh, und L_5), und die äusseren Seiten und inneren Sekanten enthalten Kriterien die zu den Gruppen II und V gehören.

Das Schema gestaltet, anhand des dadurch Pfeile markierten Sinnes, die Ableitung jeder Kriterien oder Gruppen gleichwertiger Kriterien. Zum Beispiel, kann das nichtnominalisierte Kriterium L_3 durch jede der Formulierungen wiedergegeben werden:

$$L_3 = \frac{kel}{e} = \frac{L_6}{L_9} = \frac{L_2}{L_{12}} = \frac{St'L_4}{L_8} = \frac{St'L_5}{St'L_9}, \text{ u.s.w.} \quad (6)$$

die durch Verhältnisse (wenn der Sinn der Pfeile entgegengesetzt ist), oder durch Producte (der gleiche Sinn) von Kriterien die die Definitionsseite für L_3 schliessen. Auf diesen Weg kann man unbekannte Kriterien vermeiden, oder Produkte oder Verhältnisse gleichwertiger Kriterien benutzen.

Schlussfolgerungen

Durch die Erweiterung des Kriteriumbegriffs definiert als Verhältniss von einheitlichen Flüssen, zu den Vorgängen mit Übertragung elektrischer Ladung, wurden 13 neue Ähnlichkeitskriterien bestimmt.

Die Bedeutung und die Struktur dieser Kriterien, betont die Gleichartigkeit des Mechanismus mit dem Impuls-, Wärme-, und Massentransport, ergänzt und erweitert das Umfassungs-, und Verständnissfeld der Transport vorgänge.

Die Wechselbeziehungen zwischen Kriterien, die Gleichwertigkeit und die Ähnlichkeit zwischen diesen, sind in dessen Systematisierungsschema betont.

L I T E R A T U R

1. F. Chiriac, A. Leca, M. Pop, L. Luca, N. Antonescu, și D. Peterz, *Procese de transfer de căldură și masă în instalațiile industriale* Ed. Tehnica, București, 1982, p. 36
2. E. Bratu, *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 3, p. 266, Ed. Tehnică, București, 1985
3. L. Literat, *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem.* **35**, (1), p. 99, (1990).

KATALYTISCHE POLAROGRAPHISCHE STUFE DES URANS IN ANWESENHEIT VON CARBONSÄUREN

FERENC MÁNOK*, CSABA VÁRHELYI*, und ILDIKÓ BALOGH*

Eingegangen am 30. Januar, 1991

ABSTRACT. — *Catalytic Polarographic Wave of Uranium in the Presence of Carbonic Acids.* The polarographic behaviour of U(VI) and U(IV) — salts in the presence of mono- and dicarboxylic acids (acetic-, propionic-, monochloroacetic-, maleic-, oxalic and malonic acids) was studied. The mentioned monocarboxylic acids and the maleic acid present have no influence upon the U(VI) → U(V) and U(V, IV) → U(III) waves. In the presence of oxalic — and malonic acids catalytic polarographic waves appear due to the reduction of the —COOH — groups to —CHO by the formed U(III). Some kinetic data and a probable mechanism are given. The possibility of the polarographic determination of oxalate on this way is mentioned.

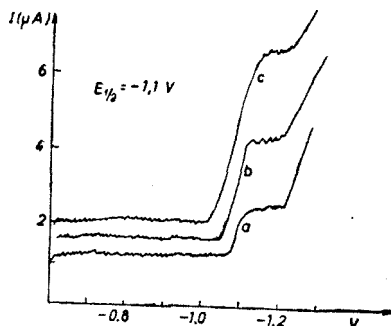
Einleitung. In Gegenwart von HClO_4 oder HCl wird Uran (VI) an der Quecksilbertropfelektrode in zwei Stufen mit Halbwellenpotential werten von $-0,18$ V, bzw. $-0,92$ V. (gegen die gesätt. Kalomelektrode) reduziert.

Die erste Stufe entspricht der Reduktion von U(VI) zu U(V), die zweite Stufe ist eine gemischte polarographische Welle des Überganges des U(V) in U(III) [1—4]. Die logarithmische Analyse dieser letzten Welle zeigt, dass der Elektrodenvorgang von der Reaktion $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$, bzw. $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$, mit sehr nahestehenden Potentialwerten bestimmt wird. Die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Oxyanionen auf die Reduktion des Urans (VI) an der Quecksilbertropfelektrode führte zur Beobachtung, dass in einigen Fällen auch katalytische polarographische Stufen auftreten können (NO_3^- , ClO_3^- ; [5]). Die in Anwesenheit eines grossen Überschusses von Nitrat-Ionen wahrnehmbare katalytische Uranstufe ist auch für die quantitative Bestimmung von sehr kleinen Uranmengen geeignet. Ausser dem NO_3^- -Ion können auch ClO_3^- , ClO_2^- katalytische Stufen bei der Reduktion einiger Metalle in höheren Wertigkeiten an der Quecksilbertropfelektrode verursachen (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) [6]. Diese Erscheinung diente auch zur Ausarbeitung von empfindlichen analytischen Methoden zur Bestimmung von sehr kleinen Molybdän- und Wolframmengen.

Ergebnisse und Diskussion. In vorliegender Arbeit wurde das polarographische Verhalten von Uran(VI) und Uran(IV) in Anwesenheit von verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Monochloressigsäure, Maleinsäure, Malonsäure und Oxalsäure in sauren Lösungen (0,1 Mol. HCl , H_2SO_4 , HClO_4) untersucht.

Es wurde beobachtet, dass Essigsäure, Monochloressigsäure, Propionsäure und Maleinsäure (Konz. 10^{-5} — $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/lit) keinen Einfluss auf die Polarogramme der Uran (IV und VI) — salze üben. (siehe Tabelle 1)

* „Babes-Bolyai“ Universität, Fakultät für Chemische Technologie, 1100 Cluj-Napoca, Rumänien



A b b. 1. Polarogramme des Urans (IV) in Anwesenheit von Oxalsäure $[U^{4+}] = 10^{-3} M/l$; $HClO_4 = 0,1 M$, Empfindlichkeit: $6 \cdot 10^{-7} A/Div$ a — ox = $0 M$; b — $2 \cdot 10^{-4} M$; c — $4 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2

Polarographische Stufe des U(IV) in Anwesenheit von Mono- und Dicarbonsäuren

$[U^{4+}] = 10^{-3} M$; $HClO_4 = 0,1 M$.
Carbonsäure = $6 \cdot 10^{-2} M$
Empfindlichkeit: $6 \cdot 10^{-7} A/Div$

Carbonsäure	Div.
—	14,5
Essigsäure	14,45
Propionsäure	14,5
Monochloressigsäure	14,45
Maleinsäure	14,50

In Anwesenheit von Oxalsäure, bzw. Malonsäure, wegen Reduktion dieser Dicarbonsäuren durch das gebildete U(III), treten aber katalytische polarographische Stufen auf.

Untersuchung des Uran(IV)—Oxalsäure Systems

In einer Reihe von Messungen wurde mit konstanter Uran(IV)—Konzentration ($10^{-3} Mol/lit$) und mit verschiedenen Oxalsäurekonzentrationen, in $0,1 M HClO_4$ als Stammlösung gearbeitet. Wie aus der Abb. 1. ersichtlich, nimmt die Stufenhöhe parallel (linear) in einem Konzentrations—bereiche der Oxalsäure von $10^{-5}—10^{-3}$ zu.

Diese Erscheinung ermöglicht die analytische Bestimmung der obenerwähnten Dicarbonsäure in kleinen Konzentrationen. Unter Verwendung der Koutechy-schen Gleichungen und Tabellen [7], annehmend ungefähr gleiche Werte für die Diffusionskonstanten der U(IV) und U(III)-Formen, es wurde auch die Geschwindigkeitskonstante der Oxalsäure— U(III) — Reaktion bei $20^\circ C$ berechnet. Die experimentellen Daten sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Polarographische Daten über die Reaktion: Oxalat + Uran (III) = Aldehyd + Uran(IV)

$[U^{IV}] = 8 \cdot 10^{-5} M$; $HClO_4 = 0,1 M$.

[Oxalat] $M \cdot 10^3$	Div.	$i_c(\mu)$	$h(s^{-1})$	$S(A/Div)$
0	12,50	1,5	—	$12 \cdot 10^{-8}$
0,2	11,66	7,0	560	$6 \cdot 10^{-7}$
0,4	16,85	10,1	565	„
0,6	20,35	12,2	558	„
0,8	23,60	14,2	570	„
1,0	26,30	15,8	562	„
1,4	31,56	18,9	575	„
1,8	34,85	20,9	555	„

Die katalytische polarographische Stufe des Uran(IV) wurde auch bei konstanter Oxalsäurekonzentration (10^{-3} Mol/l) mit verschiedenen Uran(IV)-konzentrationen untersucht. In Abwesenheit von Uran(IV) beginnt die Zersetzung der Stammlösung ($0,1 \text{ M HClO}_4$) bei $-1,10 \text{ V}$ (gegen ges. Kalomelektrode), ohne Reduktionsstufe der Oxalsäure. Bei verschiedenen Uran(IV)-konzentrationen ($0,8 - 6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$) tritt eine nicht wohl ausgebildete Stufe des U(IV) in Nachbarschaft der Zersetzungsspannung der Stammlösung.

Wie aus der Tabelle 3 und Abb. 3. hervorgeht, nimmt die Höhe dieser Stufe nicht linear mit der Konzentration des Urans (IV). zu.

Untersuchung des Uran(IV, VI) — Malonsäure Systems

Es wurden mehrere Systeme: U(IV) — Malonsäure, U(VI) — Malonsäure in den vorher erwähnten Experimentierbedingungen untersucht. Wie aus der Abb. 4. ersichtlich ist die Uran(IV) — Uran(III) — Stufe im $\text{U(SO}_4)_2$ — Malonsäure — HCl System in Anwesenheit von Malonsäure erhöht. Dieses Phänomen spricht auch in diesem Falle für den katalytischen Charakter der Reduktionsstufe.

In Abb. 5. sind einige Polarogramme der $\text{UO}_2(\text{acetat})_2$ — Malonsäure-Mineralensäure (HCl, H_2SO_4 , HClO_4 ; $0,2 \text{ Mol}$) — Systeme dargestellt.

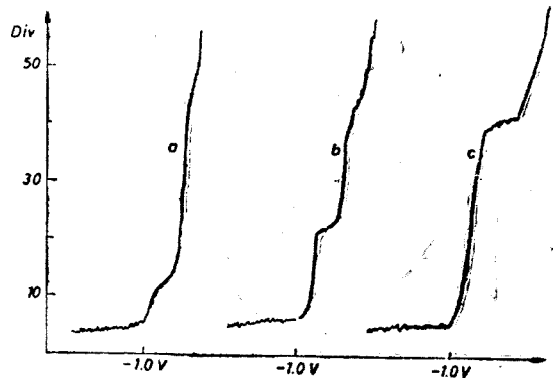


Abb. 2. Polarogramme des Urans (IV) bei konstanter Oxalatkonzentration; $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ M}$ Empfindlichkeit: $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/Div}$
 a — $[\text{U}^{4+}] = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; b — $[\text{U}^{4+}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;
 c — $[\text{U}^{4+}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Tabelle 3
 Katalytische polarographische Stufe des Urans (IV) in Anwesenheit von konstanter Oxalatkonzentration

$\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ M}$; Empfindlichkeit: $12 \cdot 10^{-8} \text{ A/Div}$.

$[\text{U}^{4+}]$ $\text{M} \cdot 10^5$	Div.	$I_0 (\mu\text{A})$
0,8	schlecht gebildete Stufe	
1,6	21	2,52
2,4	22,9	2,75
3,2	24	2,88
4,0	24,8	2,98
4,8	25,2	3,02
5,6	25,2	3,02

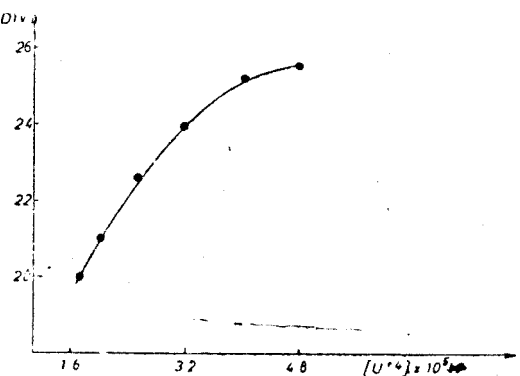


Abb. 3. Stufenhöhe des Urans (IV) bei konstanter Oxalatkonzentration: $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{HClO}_4 = 0,1 \text{ M}$ Empfindlichkeit: $1 \cdot 10^{-7} \text{ A/Div}$

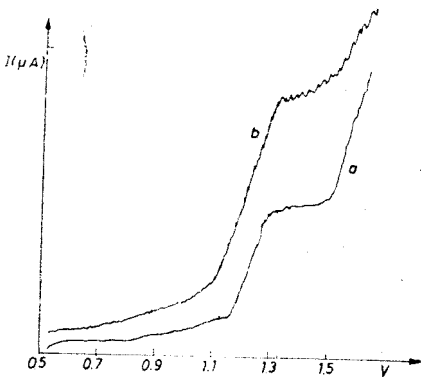


Abb. 4. Polarogramme des Urans (IV) in Anwesenheit von Malonsäure; HCl: 0,2 M; Empfindlichkeit: $4 \cdot 10^{-8}$ A/div
 a — [U(IV)] — $4 \cdot 10^{-4}$ M, Malonsäure: 0 M
 b — [U(IV)] — $4 \cdot 10^{-4}$ M, Malonsäure: $8,6 \cdot 10^{-2}$ M

Die Geschwindigkeitskonstante der Malonsäure — Uran(III) — Redoxreaktion bei verschiedenen sauren Stammlösungen bei 20°C wurde ebenso, wie im Falle der Oxalsäure, mit Hilfe der Koutecky-schen Gleichungen und Tabellen [7], berechnet.

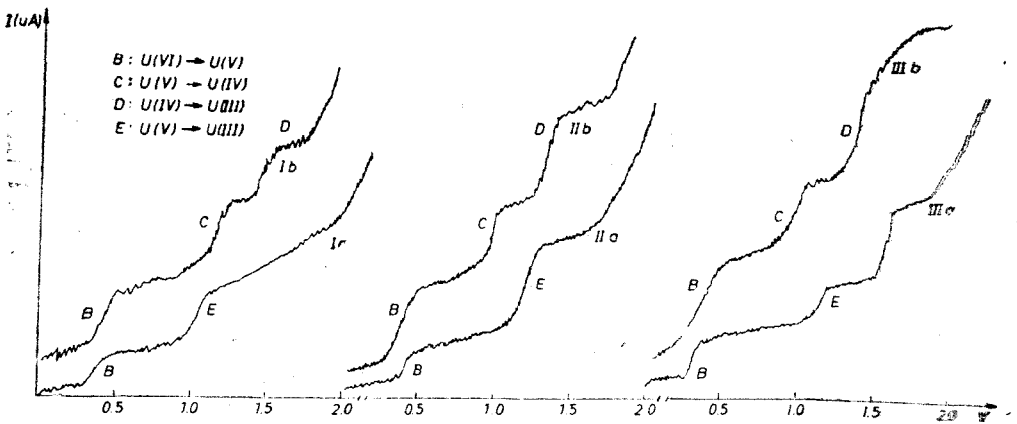


Abb. 5. Polarogramme des Urans(VI) in Anwesenheit von Malonsäure in verschiedenen sauren Stammlösungen

Empfindlichkeit: $2 \cdot 10^{-7}$ A/Div

Ia	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, HCl	— 0,2 M; Malonsäure: 0 M
Ib	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, HCl	— 0,2 M; Malonsäure: $7 \cdot 10^{-2}$ M
IIa	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, HClO ₄	— 0,2 M; Malonsäure: 0 M
IIb	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, HClO ₄	— 0,2 M; Malonsäure: $7 \cdot 10^{-2}$ M
IIIa	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, H ₂ SO ₄	— 0,4 M; Malonsäure: 0 M
IIIb	— [UO ₂ ²⁺]: $4 \cdot 10^{-3}$, H ₂ SO ₄	— 0,4 M; Malonsäure: $6 \cdot 10^{-2}$ M

Ohne Malonsäure erscheinen in allen UO₂(acetat)₂—Mineralsäure—Lösungen nur zwei polarographische Stufen. In Anwesenheit der obenerwähnten Dicarbonsäure treten drei Reduktionswellen auf. Die erste Stufe entspricht dem U(VI) → U(V) — Vorgänge. Die Uran(V) → Uran(III) — Welle ist, wegen der partiellen Komplexbildung des Uran(V)-s mit Malonsäure, verdoppelt. Der nichtkomplexbildende Teil des Urans(V) wird an der Quecksilbertropfelektrode angedeuteten Spannungsbereiche reduziert. Das komplexierte Uran (V) reduziert sich wahrscheinlich bei der Zersetzung der Stammlösung. Die dritte Stufe ist eine katalytische Welle, analogerweise mit derjenigen, die im Falle der Oxalsäure, beobachtet werden kann.

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, verläuft sich die obenerwähnte Reaktion schneller mit $U(SO_4)_2$ als mit der Verwendung von $UO_2(\text{acetat})_2$. Die Natur der Mineralsäure beeinflusst also die Reaktionsgeschwindigkeit, vielleicht wegen der Bildung von Acido-komplexen des U(IV) mit den Mineralsäuren.

Die katalytische Stufe mit Malonsäure tritt nur bei grösseren Konzentrationen auf und deshalb zeigt keine analytische Bedeutung.

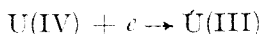
Tabelle 4

Kinetische Daten über die Malonsäure — Uran(III) — Reaktion

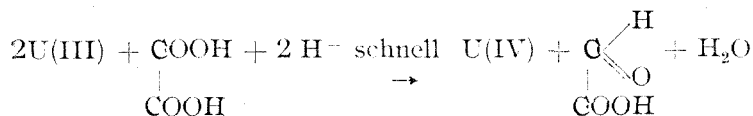
Uransalz	Stammlösung	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 20°C
$4 \cdot 10^{-3} M$	0,2 M	
$U(SO_4)_2$	HCl	62 s^{-1}
$UO_2(\text{acetat})_2$	HCl	9,52 s^{-1}
$UO_2(\text{acetat})_2$	$HClO_4$	8,33 s^{-1}
$UO_2(\text{acetat})_2$	H_2SO_4	22,2 s^{-1}
Malonsäure: $6-7 \cdot 10^{-2} M$		

Wie aus den Messergebnissen hervorgeht, ist die Reduktion der Oxalsäure und Malonsäure an der Quecksilbertropelektrode durch Uran(IV) katalysiert. Bei dem Elektrodenprozess entsteht das Uran (III) mit sehr starken Reduktionseigenschaften aus Uran(IV), welches in unseren experimentellen Bedingungen wahrscheinlich in Komplexform vorhanden ist. Das Uran(III) reduziert die obenerwähnten Dicarbonsäuren und infolge dieses Prozesses wird das Uran(IV) regeneriert. Im Falle der Oxalsäure ist das Glyoxal bzw. Glyoxalsäure das Reduktionsprodukt. Unsere Untersuchungen über den Einfluss des Glyoxals auf die polarographische Stufe des Urans(IV) bestätigen, dass diese keine katalytische Wirkung hat und der Reduktionsprozess bei der Aldehydform stehen bleibt.

Man kann annehmen, dass sich die Prozesse bei der polarographischen Reduktion der Oxalsäure nach folgenden Gleichungen verlaufen: Elektrodenprozess:



Im Diffusionsschicht:



Experimenteller Teil. $U(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$: 25 g $(UO_2)(CH_3-COO)_2 \cdot 2H_2O$ werden mit 10 ml konz. H_2SO_4 auf einem Sandbad bis zur Entfernung der gebildeten Essigsäure erwärmt. Dann wird die gelbe Masse in 1000 ml 40% - er Äthanol gelöst, mit 200 ml 50% - er H_2SO_4 behandelt und in einem geschlossenen Kolbe zwei Wochen lang zu einem starken Sonnenlicht ausgesetzt. Das $U(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ scheidet sich allmählich als grünes Kristallpulver aus. Das Produkt wird abgetrennt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Reinheitsgrad des Rohproduktes wurde permanganometrisch kontrolliert.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Typ 0H-102 (~~Rad-Plus~~) durchgeführt. Es wurde eine thermostatierte polarographische Zelle mit zwei Elektroden: eine ~~Quarz-~~silbertropfelektrode und eine gesättigte Kalomelektrode verwendet. Messtemperatur: ~~20~~ 25°C. Zur Beseitigung der Maxima wurde eine 0,02%-ige Gelatinelösung verwendet. Der Sauerstoff wurde mit Hilfe eines kräftigen Methanstromes aus den Lösungen entfernt (etwa 10 Min).

L I T E R A T U R

1. I. M. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1782 (1944).
2. W. E. Harris, I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1484 (1945).
3. J. W. Collat, J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4214 (1954).
4. J. Koryta, Collect. Czech. Chem. Comm., **20**, 667 (1955).
5. F. Mánok, Cs. Várhelyi, Gy. Kerecsendi, Monatsh. Chem., **104**, 1307 (1973).
6. I. M. Kolthoff, J. Hadara, J. Electronanal. Chem. **4**, 369 (1962); **5**, 2: (1963), **5** 165 (1963).
7. J. Koutecký, Collect. Czech. Chem. Comm., **18**, 311 (1953).

MODELLING A DIVIDED CONCENTRIC CYLINDER ELECTRO-CHEMICAL REACTOR WITH ROTATING CATHODE.

Part I: The Mathematical Model

L. ONICIU*, M. OLEA* and E. GYENGE*

Received: 11 March, 1990

ABSTRACT. — The mass, potential and heat balance equations are presented in detail for a divided electrochemical reactor (DER), when at the rotating cathode occur two competitive electrode reactions. The catholyte is recycled and the ionic migration from the stationary anolyte is taking into account. The mass transport is considered the rate determining step (rds).

Key-words: Divided electrochemical reactor, concentric cylinder, rotating electrode

Nomenclature

A	: cathode area $[m^2]$
a	: Tafel's equation constant $[V]$
b	: Tafel's equation slope $[V]$
C	: bulk concentration of desirable electroactive species in the cathode compartment $[mol\ m^{-3}]$
C_e	: exit concentration of the desirable electroactive species from the cathode compartment (equal with the inner) $[mol\ m^{-3}]$
$C_{A,c}$: acid undesirable electroactive species concentration in the bulk of the cathode compartment $[mol\ m^{-3}]$
$C_{A,a}$: acid concentration in the anode compartment $[mol\ m^{-3}]$
C^s	: desirable electroactive species concentration at the cathode surface $[mol\ m^{-3}]$
c_c	: coefficient eq. (21)
c	: mean specific heat of the catholyte $[kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}]$
D	: diffusion coefficient of the desirable electroactive species in the catholyte $[m^2\ s^{-1}]$
E_b	: actual applied voltage $[V]$
E_c	: equilibrium voltage of the electrochemical reactor when at the cathode occurs only the desirable electrode reaction $[V]$
$E_{c,II}$: equilibrium voltage of the electrochemical reactor when at the cathode occurs only the undesirable electrode reaction $[V]$
$\Delta_r H_T^0$: enthalpy of the desirable electrochemical reaction calculated at normal pressure and at the actual temperature $[kJ\ mol^{-1}]$
F	: Faraday's number $[C\ mol^{-1}]$
\bar{K}	: average mass transport coefficient $[m\ s^{-1}]$
i	: current density with respect of the desirable electrode reaction $[A\ m^{-2}]$
i_{II}	: current density with respect of the undesirable electrode reaction $[A\ m^{-2}]$
Q_v	: catholyte volumetric flow rate $[m^3\ s^{-1}]$
rds	: rate determining step
R	: radius $[m]$
R_t	: total resistance of solutions and membrane $[\Omega]$

* University „Babeș-Bolyai”, Department of Physical Chemistry, 3400 Cluj Napoca, Romania

$R_{m,a}; R_{m,c}; R_{m,d}$: mean logarithmic radius with respect of the anode, cathode and membrane
	$[m]$
S_a, S_c, S_m	: anode, cathode compartment and membrane thickness
T	: temperature
t	: time
t_{H^+}	: transference number of proton
V_a	: anolyte volume
$V_c, V_{m,t}$: catholyte volume in the cathode compartment and in the mixing tank
z	: electrons changed in the desirable electrochemical reaction

Greek symbols

γ	: coefficient which describe the driving force variation
η	: overpotential
λ	: conductivity
τ	: residence time
$\Delta\varepsilon\Omega$: ohmic drop

Subscripts

a	: anode
c	: cathode
e	: exit, equilibrium
o	: outer
i	: entrance
in	: inner
m	: membrane
mt	: mixing tank

1. Introduction. The modelling and desing of the electrochemical reactors begins with the choice of the constructive type, based on the data supplied by the fundamental research of the process and on techno-economic grounds. Then follows the mathematical modelling, having at the basis the solving of the mass, potential and heat balance equations. The solving of the mathematical model equations can be tackled on two ways:

a — the geometrical and operation data of the reactor are imposed and following the conversion variation in time, the possible, final conversion can be established;

b — the desirable conversion is imposed, then the geometrics and operation data can be calculated on the basis of the mathematical model.

The option is decided by the mathematical difficulties and other reasons.

The last step of modelling is the testing in practice of the proposed model with a pilot reactor.

Further, the mathematical model for a concentric cylinder DER, with rotating inner cathode and with continous recycling of the catholyte will be presented.

2. The description of the physical model. This type of reactor Fig. 1 is the preferable one in the case when the rds is the mass transport of the electroactive species. The body of the reactor is often made of plexiglass in which the anode is fixed. This is separated from the cathode by an ion exchange or microporous membrane.

The rotating cathode F, has a profile characterized by two diameters: one is smaller zone E, which serves as a rotating shaft. This zone is fixed into the inner cylinder D, often made also of plexiglass and having the superior part connected by a joint B to an electric motor M. [1]

The electrode connection to the power source is carried out with the broom type contacts C.

3. The mathematical model. 3.1. Conditions :

- a — the reactor is operated continuously with external recycling of the catholyte while the anolyte is unstirred and unrecycled
- b — the inner concentration and temperature are considered equal with the exit ones, both for the cathode compartment and the mixing tank, on the basis of ideal mixing hypothesis
- c — the mass transport, heat transfer and diffusion coefficients are considered constant in space and time
- d — the ionic migration effect is taken into account
- e — the primary current distribution is uniform
- h — rds is the mass transport
- g — the cathode compartment is working in non-steady state for the reason of external recycle
- i — the catholyte is feeded in the reactor under isotherm conditions
- j — the desirable electrochemical reaction is considered exotherm

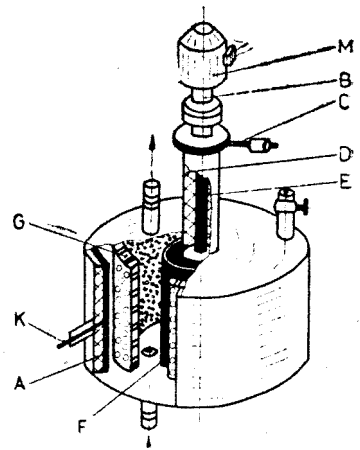


Fig. 1. The scheme of the divided concentric cylinder electrochemical reactor with rotating cathode. M — electric motor; B — teflon joint; C — broom type contact; D — inner plexiglass cylinder; E — rotating shaft; F — cathode; G — ion exchange membrane; K — contact; A — anode

The scheme on which the mathematical model is based, is presented in Fig. 2

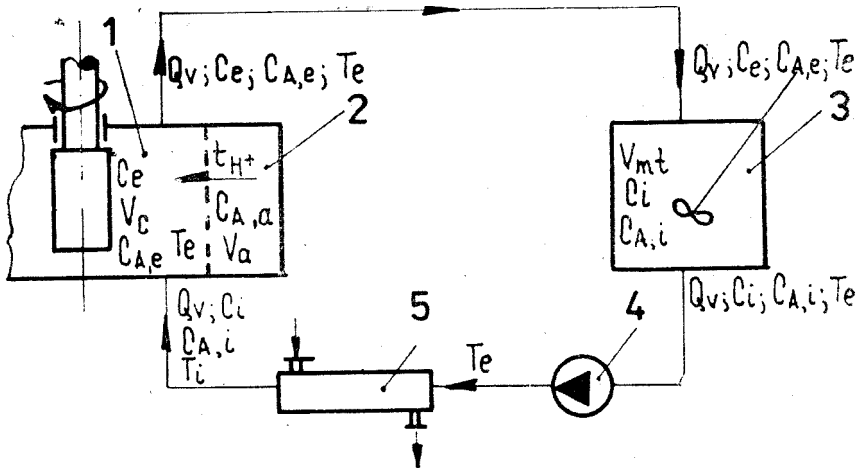


Fig. 2. Operation scheme. 1 — cathode compartment; 2 — anode compartment; 3 — mixing tank; 4 — pump; 5 — heat exchanger

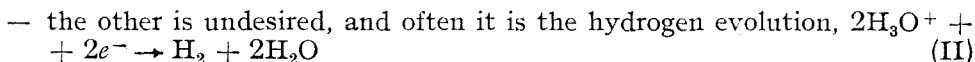
3.2. The mass balance equations.

3.2.1. for the cathode compartment

In general terms can be written as:

$$\begin{aligned} & \left(\text{INPUT by} \right) + \left(\text{INPUT by} \right) + \left(\text{INPUT by} \right) = \left(\text{OUTPUT by} \right) + \\ & \left(\text{convection} \right) + \left(\text{diffusion} \right) + \left(\text{migration} \right) = \left(\text{convection} \right) + \\ & + \left(\text{OUTPUT by} \right) + \left(\text{ACCUMULATION} \right) + \left(\text{CONSUMPTION} \right) \\ & \left(\text{diffusion} \right) + \left(\text{in the cathode} \right) + \left(\text{at the cathode} \right) \\ & \left(\text{compartment} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

Eq. (1) will be particularized for each of interesting species. Let be at the cathode two competitive electrochemical reactions:



For example, the authors have been studying the electroreduction of p, p' -dinitrodibenzyl to p, p' -diaminodibenzyl in acid medium [2-4].

For the electroactive species Ox, eq. (1) will be:

$$Q_v C_i = Q_v C_e + V_c \frac{dC_e}{dt} + \frac{iA}{zF} \quad (2)$$

and for the acid present in catholyte:

$$Q_v C_{A,i} + \frac{t_H i A}{F} = Q_v C_{A,e} + V_c \frac{dC_{A,e}}{dt} \quad (3)$$

Observations: 1 — the consumption of the acid at the cathode will be taken into account only when the undesirable electrochemical reaction (II) consumes more than 0.5% from the total current [5]

2 — the diffusion terms can be neglected

3.2.2. for the anode compartment

Considering that in the anode compartment occurs only the oxygen evolution and the anolyte is composed barely from acid solution [2-4], the general mass balance equation, taking into account the condition (a) sect. (3.1), will be:

$$\left(\text{the acid ACCUMULATED} \right) = \left(\text{the acid NOT MIGRATED} \right) \quad (4)$$

and the mathematical expression is:

$$V_a \frac{dC_{A,a}}{dt} = (1 - t_{H^+}) \frac{iA}{F} \quad (5)$$

3.2.3. for the mixing tank

The mass balance equation, with negligible diffusion contribution to the mass transport, will be:

$$\left(\begin{array}{c} \text{INPUT by} \\ \text{convection} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{OUTPUT by} \\ \text{convection} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{ACCUMULATION} \\ \text{in the mixing tank} \end{array} \right) \quad (6)$$

The mathematic expression is:

— for the electroactive species Ox ,

$$Q_V C_e = Q_V C_i + V_{mt} \frac{dC_i}{dt} \quad (7)$$

and for the acid present in the catholyte,

$$Q_V C_{A,e} = Q_V C_{A,i} + V_{mt} \frac{dC_{A,i}}{dt} \quad (8)$$

3.2.4. considerations about the mass balance equations

The five mass balance equations, (2), (3), (5), (7), (8), are used further as follows:

Equations (2) and (7) belong to one system of equations, eq. (3) and eq. (8) to another system and finally, eq. (5) is used separately. From the system of equations (2) and (7), if the current density is replaced by (see conditions b and h from sect. (3.1)) [5]:

$$i = zF\bar{K}(C_e - C^s) = zF\bar{K}\gamma C_e \text{ where } \gamma \in [0;1], \quad (9)$$

we obtain the fundamental equation for the concentration profile of Ox [4, 5]:

$$\tau_{mt}\tau_c \frac{d^2 C_e}{dt^2} + \left[\tau_c + \tau_{mt} \left(1 + \frac{\gamma\bar{K}A}{Q_V} \right) \frac{dC_e}{dt} \right] + \frac{A\gamma\bar{K}}{Q_V} C_e = 0 \quad (10)$$

$$\text{where } \tau_{mt} = \frac{V_{mt}}{Q_V}; \tau_c = \frac{V_c}{Q_V} \quad (11)$$

For solving eq. (10) we can use various analytical and numerical methods. Anyhow, the initial conditions are needed, they are the following:

$$V_c \left(\frac{dC_e}{dt} \right)_{t=0} = - \frac{(i)_{t=0} \cdot l}{zF} \quad (12)$$

$$\text{and } (i)_{t=0} = zF\bar{K}\gamma_1 C_1 \quad (13)$$

From eq. (12) and (13) it results:

$$\left(\frac{dC_e}{dt} \right)_{t=0} = - \frac{K\bar{A}\gamma_1 C_1}{V_c} \quad (14)$$

Analogously, for the acid of catholyte, from the system of equations (3) and (8), using eq. (9) we obtain the fundamental equation for the acid concentration profile [4]:

$$\tau_{mi}\tau_c \frac{d^2 C_{A,e}}{dt^2} + (\tau_{mi} + \tau_c) \frac{dC_{A,e}}{dt} - \frac{t_{H^+} \gamma_2 \bar{K} A}{Q_V} \left(C_e + \tau_{mi} \frac{dC_e}{dt} \right) = 0 \quad (15)$$

The initial condition is:

$$\left(\frac{dC_{A,e}}{dt} \right)_{t=0} = \frac{t_{H^+} \gamma_2 \bar{K} \gamma_1 C_1 A}{V_c} \quad (16)$$

Therefore the acid mass balance equation, eq. (3), becomes:

$$Q_V C_{A,i} + \frac{t_{H^+} i A}{F} = Q_V C_{A,e} + V_c \frac{dC_{A,e}}{dt} + \left[\frac{i_t - i}{F} \right] A \quad (17)$$

where $i_t = i + i_{II}$ (18)

The evaluation of the current density i_{II} , according to the undesirable electrochemical reaction (II), will be solved in the variant presented in [5], i.e. using the potential balance equation.

3.3. The potential balance equation

In general form it is:

$$E_b = E_c + \eta_{ia} + |\eta_c| + \Delta \varepsilon_{\Omega} \quad (19)$$

where η_{ia} can be written in Tafel form:

$$\eta_{ia} = a_a + b_a \ln i \quad (20)$$

and η_c consists of two terms: activation overpotential, expressed by Tafel equation and diffusion overpotential. Therefore, the cathodic overpotential in absolute value $|\eta_c|$ will be,

$$|\eta_c| = \left| a_c + b_c \ln i + c_c \ln \frac{C_e}{C_s} \right| \quad (21)$$

The ohmic potential drop for the concentric cylinder electrochemical reactor has the following expression [5]:

$$\Delta \varepsilon_{\Omega} = i R_{in} \left(\frac{S_a}{\lambda_a R_{m,a}} + \frac{S_m}{\lambda_m R_{m,d}} + \frac{S_c}{\lambda_c R_{m,c}} \right) \quad (22)$$

The mean logarithmic radius is calculated according to Fig. 3, thus:

$$R_{m,a} = \frac{R_0 - R_d}{\ln \frac{R_0}{R_d}} = \frac{S_a}{\ln \left(1 + \frac{S_a}{R_d} \right)} \quad (23)$$

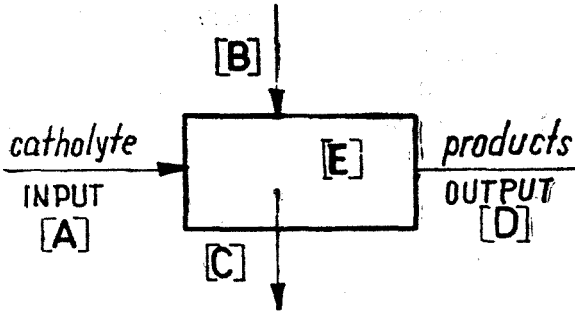


Fig. 3. Horizontal section in the divided concentric cylinder electrochemical reactor with rotating cathode

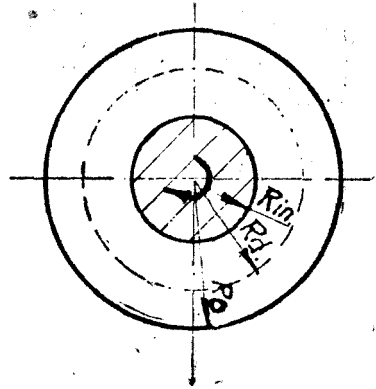


Fig. 4. Thermic flow scheme

$$R_{m,c} = \frac{R_d - R_{in}}{\ln \frac{R_d}{R_{in}}} = \frac{S_c}{\ln \left(1 + \frac{S_c}{R_{in}} \right)} \quad (24)$$

$$R_{m,d} = \frac{S_m}{\ln \left(1 + \frac{S_m}{R_d} \right)} \quad (25)$$

Substituting equations (20), (21), (22), (23), (24), (25) and replacing i by eq. (9) we obtain:

$$E_b = E_e + a_a + b_a \ln(zF\bar{K}\gamma C_e) + [a_c + b_c \ln(zF\bar{K}\gamma C_e) + a_i \ln \left(\frac{1}{1-\gamma} \right)] + zF\bar{K}\gamma C_e R_{in} \left[\frac{\ln \left(1 + \frac{S_a}{R_d} \right)}{\lambda_a} + \frac{\ln \left(1 + \frac{S_m}{R_d} \right)}{\lambda_m} + \frac{\ln \left(1 + \frac{S_c}{R_{in}} \right)}{\lambda_a} \right] \quad (26)$$

Eq. (26) has a great importance during the design and modelling in potentiostatic condition, because it permits to evaluate the coefficient γ step by step. From γ the current density is accessible at every time step.

To calculate γ from eq. (26), a lot of numerical methods can be used, to solve a non-linear equation [6].

The authors have used the „interval halving” method, applied on computer [4].

3.4. The heat balance equations

The general form for cathode compartment it is (see Fig 4 and conditions (i), (j)):

MODELLING A DIVIDED CONCENTRIC CYLINDER ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH ROTATING CATHODE. Part II: The Solving of the Mathematical Model

L. ONICIU*, M. OLEA*, and E. GYENGE*

Received: 11 March, 1990

ABSTRACT. — This second paper concerning the divided concentric cylinder electrochemical reactor with rotating inner cathode, deals with the solving of the mathematical model. The important moments during the working period of the reactor are presented; and how they can be established and checked. The disadvantage of the reactor operation under exclusive potentiostatic conditions is also presented and instead of that — on the basis of a judicious analysis — it is suggested a combined manner of operation, initially potentiostatic; and from a time on, when the optimum current density has been achieved, simultaneously both potentiostatic and galvanostatic.

Key-words: divided electrochemical reactor, concentric cylinder, rotating electrode

Nomenclature

- a : Tafel's equation constant $[V]$
 b : Tafel's equation slope $[V]$
 C_e : desirable electroactive species concentration at the exit from the cathode compartment (equal with the inner concentration) $[mol \cdot m^{-3}]$
 C_s : desirable electroactive species concentration at the cathode surface $[mol \cdot m^{-2}]$
 D : diffusion coefficient of the desirable electroactive species in the catholyte $[m^2 \cdot s^{-1}]$
 E_b : actual applied voltage $[V]$
 $E_{c,II}$: equilibrium voltage of the electrochemical reactor when at the cathode only the undesirable electrode reaction occurs $[V]$
 ΔE_{Ω} : ohmic drop $[V]$
 F : Faraday's number $[C \cdot mol^{-1}]$
 K : average mass transport coefficient $[m \cdot s^{-1}]$
 i : current density with respect of the desirable electrode reaction $[A \cdot m^{-2}]$
 i_t : total current density with respect of the desirable and undesirable electrode reaction $[A \cdot m^{-2}]$
 R_{in} : inner cylinder radius $[m]$
 R_o : outer cylinder radius $[m]$
 R_t : total resistance with respect of the solutions and membrane $[\Omega]$
 R_x : external, variable resistance $[\Omega]$
 t_f : the time when the imposed conversion has been achieved $[s]$
 t_L : the moment when the reactor is beginning to work at the limiting current $[s]$
 t^* : the moment when the undesirable electrode reaction becomes significant $[s]$
 u : axial flow velocity $[m \cdot s^{-1}]$
 z : electrons changed in the desirable electrode reaction[†]

* University „Babeş-Bolyai”, Department of Physical Chemistry, 5601 Cluj-Napoca, Romania

Greek symbols

γ	: coefficient which describes the driving force variation for a smaller time than t^*
γ^*	: coefficient which describes the driving force variation at t^*
γ_L	: coefficient which describes the driving force variation at t
γ_c	: kinematic viscosity of the catholyte [$m^2 s^{-1}$]
ω	: angular velocity of the rotating cathode [s^{-1}]

Subscripts

a	: anode
c	: cathode
e	: exit, equilibrium
l	: limiting
in	: inner
t	: total
x	: variable
Ω	: ohmic

1. **Introduction.** During the working period of the reactor, the following moments are important, when:

- the hydrogen evolution reaction becomes significant
- the reactor is working at the limiting current
- the desirable conversion is achieved

It is very important to know these moments because, in function of them, we choose a certain exploitation mode of the reactor. Therefore, the mathematical model solutions must allow alongside with the concentration, potential and temperature profile, the identification of the mentioned moments.

2. **Determination of the moment t^* when the hydrogen evolution reaction becomes significant.** According to [1] the undesirable electrode reaction becomes significant when it consumes at least 0.5% from the total current density (i_t). From a mathematical point of view, it is written in this way:

$$i = 0.995 i_t = zF\bar{K}\gamma^*C_e \quad (1)$$

The potential balance equation (see [2]) is written in terms of hydrogen evolution electrode reaction (II), we obtain:

$$E_b = E_{e,II} + a_a + b_a \ln i_t + |a_{c,II} + b_{c,II} \ln(i_t - i)| + \Delta\varepsilon_\Omega \quad (2)$$

Substituting in eq. (2) the term $\Delta\varepsilon_\Omega$ with,

$$\Delta\varepsilon_\Omega = i_t R_t \quad (3)$$

and i from eq. (1), results:

$$E_b = E_{e,II} + a_a + b_a \ln(zF\bar{K}\gamma^*C_e) + b_a \ln 1.005 + |a_{c,II} + b_{c,II} \ln(zF\bar{K}\gamma^*C_e) + b_{c,II} \ln 0.005| + 1.005 zF\bar{K}\gamma^*C_e R_t \quad (4)$$

Under potentiostatic conditions γ^* can be calculated from eq. (4), with numerical methods.

At every step we compare γ^* with γ calculated in [2].

When $\gamma^* \ll \gamma$, the undesirable electrode process becomes significant and the time step when this is occurring, is t^* .

3. Determination of the moments t_L and t_f . Limiting conditions mean that $i_f = i_L$; $C^s = 0$ and $\gamma_L = 1$.

Therefore the limiting current density will be:

$$i_L = zF\bar{K}C_e \quad (5)$$

The time step at which $\gamma = \gamma_L (=1)$, is t_L .

We establish t_L , comparing — at every time step — γ with 1. For every step the conversion will be calculated from eq. (10) presented in [2] and compared with the imposed value. In this way we can calculate the final time (t_f).

Concerning the average mass transport coefficient \bar{K} , the authors have used in their studies the following expression [1]:

$$Sh = Ta^{0.5} Sc^{0.33} Re^{0.1} \quad (6)$$

where,

$$\bar{Sh} = \frac{K(R_o - R_{in})}{D}, \text{ average Sherwood number} \quad (7)$$

$$Ta = \frac{\omega R_{in}(R_o - R_{in})}{\nu_c} \left(\frac{R_o - R_{in}}{R_{in}} \right)^{1/2}, \text{ Taylor number} \quad (8)$$

$$Sc = \frac{\nu_c}{D}, \text{ Schmidt number} \quad (9)$$

$$Re = \frac{u(R_o - R_{in})}{\nu_c}, \text{ Reynolds number} \quad (10)$$

4. Discussions and conclusions. If the electrochemical reactor is exploited, barely potentiostatically the following negative effects can appear:

i) often the electrochemical rate constant dependance from current density, is depicted by a „bell” curve [3].

Beyond a certain value for the current density, the rate determining step can turn into charge transfer step.

ii) uncontrolled increase of current density generates a significant Joule effect.

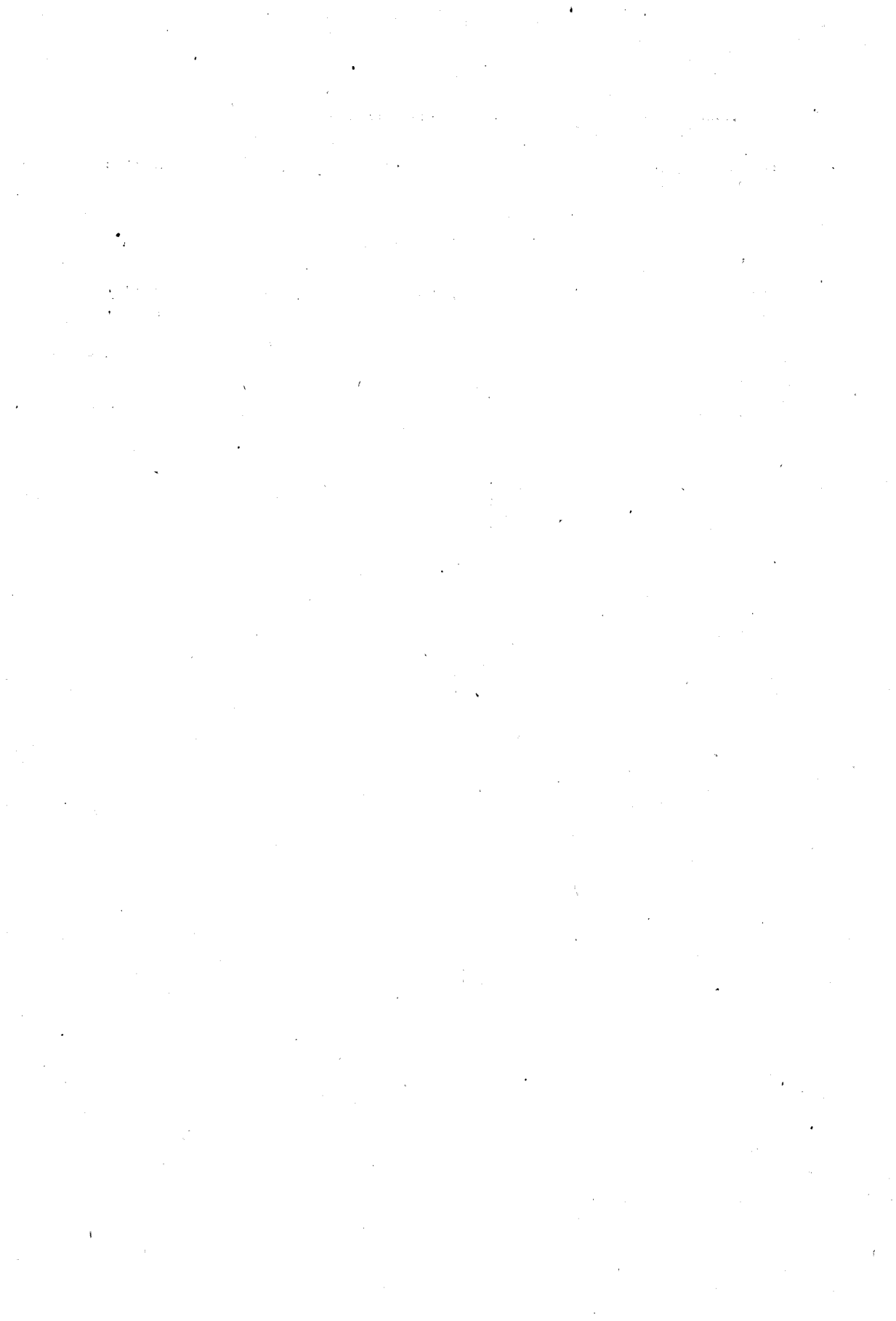
iii) after a certain time step if the (Ox) (desirable electroactive species) concentration has achieved a small value, i.e. the conversion is high, the contribution of the undesirable electrode reaction (II) increases.

Therefore, it is necessary to maintain the current density at an optimum constant value. More exactly, the reactor will be exploited under potentiostatic conditions merely until the current density has achieved the optimum value. From this time on, the reactor will be operated both potentiostatically and galvanostatically or only galvanostatically. The current density will be maintained constant with an external, variable resistance R_x [4].

Obviously, in order to carry out these aims in practice, an one-line computer is necessary, which is leading the reactor by an optimum model.

REFERENCES

1. D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier Scientific Publishing, Company, Ammstrdam-Oxford-New York, 1977.
2. L. Oniciu, M. Olea and E. Gyenge, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, this issue, p. 61.
3. V. Danciu, Personal communication
4. E. Gyenge M. Eng., Thesis, Univ. Babeş-Blyai, Cluj-Napoca, 1990.



HERSTELLUNG NEUER SALPETERSÄUREESTER VON STEROLEN

MIRELA MIHĂEȘI*

Eingegangen am 29. November 1990

ABSTRACT. — Preparation and Characterization of Unknown Sterol Nitrates. Eight hitherto unknown sterol nitrates were prepared and characterized. It was observed that epimerizations take place during the preparation of certain vicinal dinitrates. This phenomenon is conditioned by some structural and steric factors and strongly influenced by functional groups located in the neighbourhood of the inversion center.

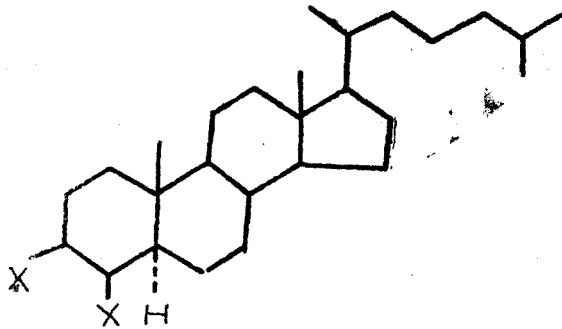
Man kennt verschiedene Synthesemethoden, die zur Bildung von Estern organischer Hydroxiderivate mit der Salpetersäure führen. Die gebräuchlichsten — auch mit Anwendung auf dem Gebiet der Naturprodukte — sind die Veresterungen der Alkohole mit Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen.

Die meist angewandte Methode zur Veresterung von hydroxilierten Naturprodukten mit Salpetersäure besteht in der Verwendung von konzentrierter Salpetersäure in Essigsäureanhydrid [1—17]. Diese Methode hat den Vorteil, dass die sonst säureempfindlichen Gruppierungen unangetastet bleiben und auch keine Nitrierung der aromatischen Ringe stattfindet [13]. Selbst die empfindliche Doppelbindung aus der 5-Stellung der Steroide wird dabei nicht angegriffen [10, 14, 15]. Aus diesen Gründen haben wir für Herstellung der Sterolsalpetersäureester ausschliesslich das Acetyl-Nitrat verwendet.

Nach dieser Methode wurden vier in der Literatur noch nicht beschriebene Dinitroxiderivate: 3 β , 4 β -Dinitroxi-5 α -cholestan (Ia), 3 β , 4 β -Dinitroxi- Δ^5 -cholesten (IIa), 3 β , 4 α -Dinitroxi- Δ^5 -cholesten (IIIa), 3 β , 6 β -Dinitroxi- Δ^4 -cholesten (VIa) und vier Monoester: 3 β -Acetoxy-4 β -nitroxi- Δ^5 -cholesten (IVa), 3 β -Nitroxi-4 β -acetoxy- Δ^5 -cholesten (V^b), 3 α -Acetoxy-12 α -nitroxi-methylcholeolat (VIIa), 3 α -Acetoxy-7 α -nitroxi-methylcholeolat (VIIIa) hergestellt. Das Produkt IVa konnte nur als Epimerengemisch isoliert werden. Die Bildung der Salpetersäureester beeinflusst das asymmetrische Kohlenstoffatom an dem die Hydroxigruppe gebunden ist nicht und erfolgt ohne Konfigurationswechsel [16]. Zahlreiche experimentelle Ergebnisse aus der Fachliteratur [10, 17] unterstützen diese Behauptung.

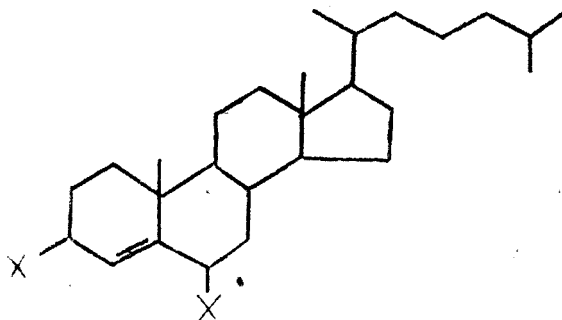
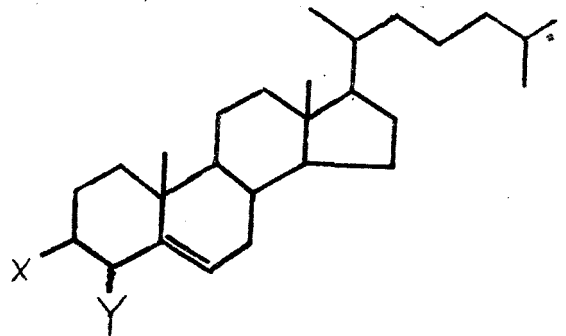
Jedoch unsere Ergebnisse zeigen, dass es Fälle gibt, in denen man durch die Wirkung des Nitrieragenten auf ein Hydroxiderivat mit einer bestimmten Konfiguration ein Gemisch der epimeren Salpetersäureester erhalten kann. Dies ist der Fall bei der Veresterung von 3 β , 4 β -Dihydroxi- Δ^5 -cholesten (IIb) und 3 β -Acetoxy-4 β -hydroxi- Δ^5 -cholesten (IVb); nicht die Δ^5 -Doppelbindung, so bleibt die Bildung des Epimerengemisches aus, wie wir im Falle der Herstellung des Salpetersäure-diesters von 3 β , 4 β -Dihydroxicholestan feststellen konnten. Geht

* Universitat „Ovidius“, Constanța, B-dul Mamaia 124, 8700 Constanța, Rumänien



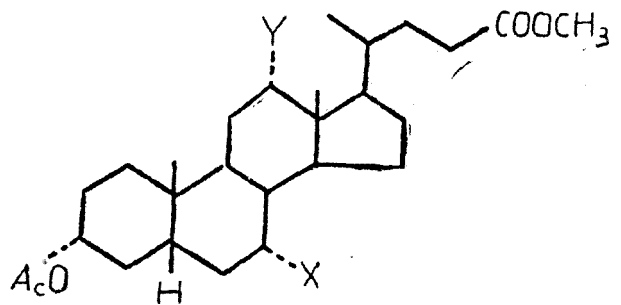
Ia : X = ONO₂
Ib : X = OH

IIa : X = ONO₂; Y = β-ONO₂
IIb : X = OH; Y = β-OH
IIIa : X = ONO₂; Y = α-ONO₂
IIIb : X = OH; Y = α-OH
IVa : X = OAc; Y = α,β-ONO₂
IVb : X = OAc; Y = β-OH
Va : X = ONO₂; Y = β-OAc
Vb : X = OH; Y = β-OAc



VIa : X = ONO₂
VIb : X = OH

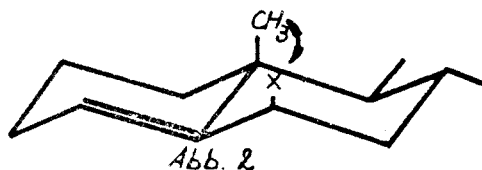
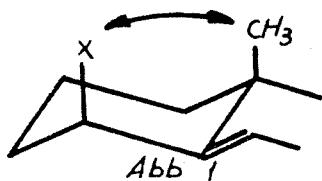
VIIa : X = H; Y = ONO₂
VIIb : X = H; Y = OH
VIIIa : X = ONO₂; Y = H
VIIIb : X = OH; Y = H



man von der anderen Konfiguration am C-4-Atom aus, also von der 4α -Hydroxigruppe anstelle der 4β -Hydroxigruppe, bildet sich ebenfalls kein Epimerengemisch (z. B. im Falle der Herstellung, des Dinitroxiderivates von 3β , 4α -Dihydroxi- Δ^5 -cholesten IIIb).

Für eine Epimerisierung ist also das Vorhandensein einer Doppelbindung in Allylstellung unbedingt erforderlich. Das Ausbleiben der Epimerisierung im Falle eines 4α -Substituenten suggeriert die Notwendigkeit einer starken 1:3-diaxialen Zwischenwirkung mit der gewinkelten C-19-Methylgruppe (Abb. 1).

Diese Schlussfolgerung scheint von der Feststellung, dass die Veresterung des 3β , 6β -Dihydroxi- Δ^4 -cholestens (VIb) ohne Epimerisierung erfolgt, obwohl alle Bedingungen erfüllt sind, widerlegt zu sein (Abb. 2).



Diesen scheinbaren Widerspruch kann man erklären, wenn man auch noch das Vorhandensein einer Acetoxy- bzw. Nitroxi-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft des Reaktions-zentrums als unentbehrliche Bedingung für die Epimerisierung stellt.

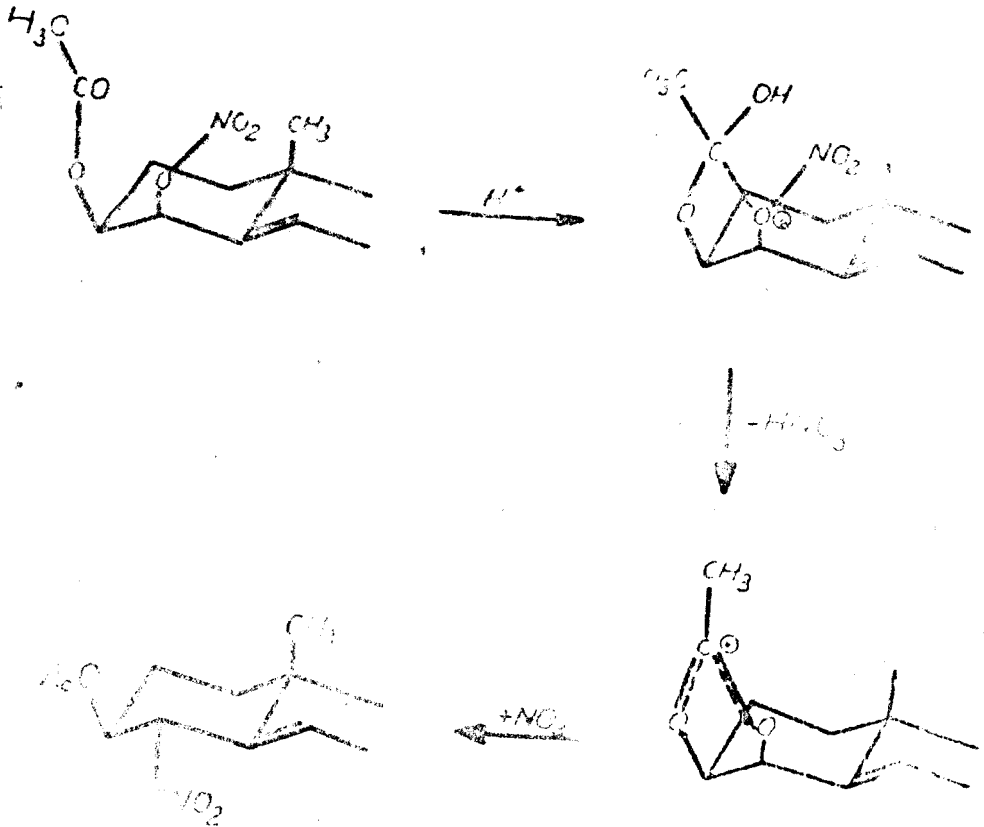
Eine Epimerisierung erfolgt also bei den 4β -Hydroxiderivaten nur, wenn diese am C-3-Kohlenstoffatom entweder eine Acetoxy-(IVb) oder Nitroxi-Gruppe (IIb) aufweisen und zwar in cis-Stellung gegenüber der C-4-Gruppe. Folglich, ohne die Rolle der gewinkelten Methylgruppe völlig auszuschließen, sind wir der Meinung, dass die gegenseitige Orientierung der Substituenten in den Stellungen 3 und 4 tonangebend ist. Unter dieser Annahme lassen sich unsere Ergebnisse in einen allgemeinen Fall einfügen, der von Boschan und Winstein [18] bei den cyclischen Monocessigsäureestern der Glykole beschrieben worden ist.

Im Falle des 3β -Acetoxy- 4β -Nitroxi- Δ^5 -Cholestens (IV) könnte man folgende Reaktion annehmen (Schema 1):

Geht man von einem 3β , 4β -Dihydroxiderivat aus, könnte die Reaktion nach Schema 2 verlaufen:

Das nucleophile NO_3^- ist in relativ grosser Konzentration im Nitricgemisch vorhanden, denn so wie bewiesen wurde [15, 19], bildet sich beim Verwenden eines Salpetersäure-Essigsäureanhydrid-Gemisches das reaktive Acetylnitrat (AcOHNO_2) $^+$ NO_3^- .

Dass die nucleophile NO_3^- -Gruppe vorzugsweise das C-4-Atom angreift, ist dem Vorhandensein der Δ^5 -Doppelbindung zu verdanken, da ja bekannt ist, dass in einem Allyl-System die nucleophilen Substitutionen sowohl nach einem SN_1 — als auch nach einem SN_2 -Mechanismus stark erleichtert sind. Der Angriff an dieser Stelle ist auch noch dadurch erleichtert, dass der Reaktant sich aus einer quasiäquatorialen Richtung nähert, unterstützt und begünstigt.



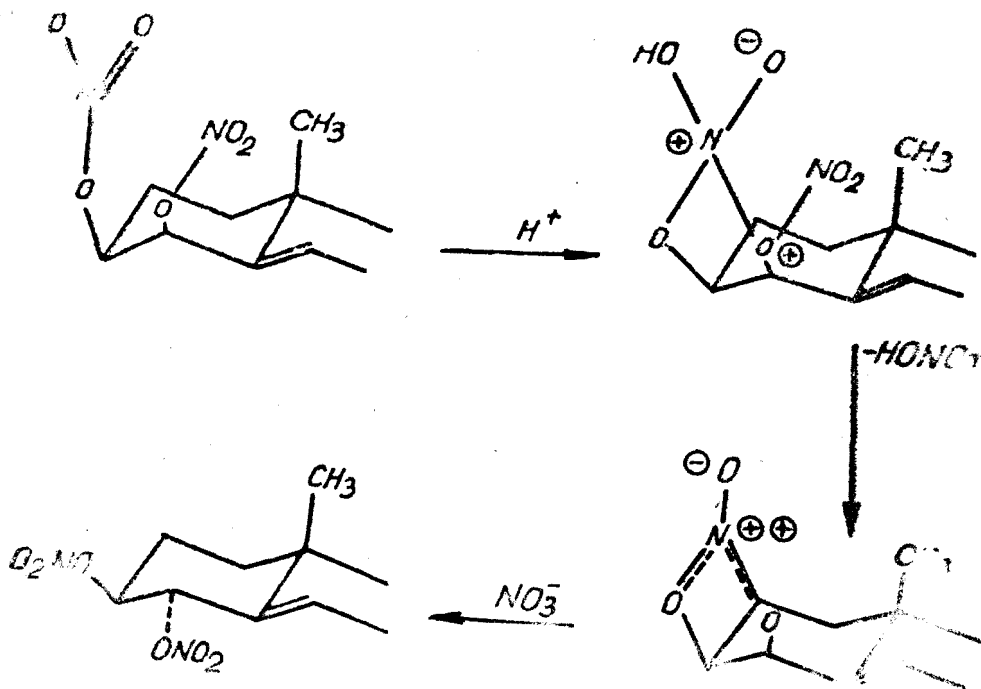
Schema 1

auch noch durch die Abstossung zwischen der gewinkelten C-19-Methylgruppe und dem Sauerstoffatom aus der 4-Stellung.

Es stellt sich die Frage, ob etwa die Bildung der 4α - der Bildung der 4β -Nitroderivate vorangeht. Tatsächlich konnte festgestellt werden, dass man auch von den entsprechenden 4β -Hydroxiderivaten zu den cyclischen Zwischenprodukten, genau wie sie in der Fachliteratur für analoge Fälle [18] beschrieben sind, gelangen kann. Wir haben trotzdem vorgezogen, die 4β -Salpetersäureester als Träger der Epimerisierungsreaktionen zu betrachten, da die experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der freien Hydroxylgruppen unter unseren Arbeitsbedingungen nicht möglich war.

Vorläufig stehen uns nicht genügend Daten zur Verfügung, um zwischen den zwei Mechanismen (mittels 4β -OH bzw. 4β -ONO₂) zu entscheiden; aber es ist nicht ausgeschlossen, dass beide Mechanismen gleichzeitig ablaufen.

* **Experimenteller Teil.** Die Dihydroxicholestene wurden in bekannter Weise hergestellt und zu den entsprechenden Cholestanen hydriert [19]. Unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen verläuft die Hydrierung unvollständig. Durch Reinigung des Hydrierungsproduktes mittels



Schema 2

Chromatographie über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid erhält man chromatographisch reine Dihydroxicholestane. Vor der Reinigung durch Säulenchromatographie kristallisiert man die rohen Cholestane zweimal aus Aceton um. Die Chromatographiesäule enthielt 100 g Al₂O₃ für 1,7 g aus Aceton umkristallisiertes Produkt. Die Eluierung erfolgte in 50 ml-Fractionen wie folgt:

- Fractionen 1 bis 10: Benzin
- Fractionen 11 bis 12: Benzin: Benzol = 7:1
- Fractionen 16 bis 19: Benzin: Benzol = 6:1
- Fractionen 20 bis 35: Benzin: Benzol = 5:1
- Fractionen 36 bis 78: Benzin: Benzol = 4:1
- Fractionen 79 bis 100: Benzin: Benzol = 3:1

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC) wurde das reine Produkt in der Fractionen 40 bis 76 identifiziert und aus diesen isoliert (von 1,7 g umkristallisiertem Produkt wurden 0,9 g chromatographisch reines Produkt erhalten).

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Böttius-Mikroheiztisches bestimmt und sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektrophotometer UR 20 aufgenommen (Tetrachlorkohlenstofflösungen).

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Silikagel G verwendet.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Salpetersäureestern der Sterole. In 4–6 Teile Essigsäureanhydrid lässt man unter Rühren bei Zimmertemperatur (18–20°C) 1 Teil Salpetersäure ($d = 1,51$) zutropfen. Nach Beendigung der Salpetersäurezugabe rührt man weitere 15–20 Minuten bei Zimmertemperatur, dann kühlt man auf –10 bis –14°C, und fügt bei dieser Temperatur in die so erhaltene Acetylnitratlösung 0,1–0,2 Teile Sterol hinzu entweder in kleinen Portionen fein gemörsert (a) oder tropfenweise als gesättigte Lösung in Chloroform (b). Nach Beendigung der Sterolzugabe wird bei –10 bis –14°C weitergerührt und zwar 50 Minuten bis zu einer Stunde, im zweiten Fall (b) 30 Minuten lang.

Die nach Variante a erhaltene Suspension wird in Wasser gegossen und bis zum Absetzen der festen Salpetersäureester stengelassen. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus einem geeignetem Lösungsmittel umkristallisiert. Die Reaktionsmischung nach Variante b lässt man nach dem Eingießen in Wasser zur Schichtentrennung stehen. Nach der Schichtentrennung wird die wässrige Schicht mit Chloroform extrahiert; die vereinigten organischen Extrakte werden mit wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Chloroforms wird der Rückstand aus einem geeignetem Lösungsmittel umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 75% d.Th.

3β,4β-Dinitroxi-cholestan (Ia)

Nach Variante a, ausgehend von Ib. Schmp.: 119–121 °C (Aceton-Methanol).
Elementaranalyse: $C_{17}H_{16}N_2O_6$ (494,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,79	8,99	5,66
Gef. :	65,66	9,50	6,23

3β,4β-Dinitroxi-Δ⁵-cholesten (IIa)

Das Diol IIb [20] wurde sowohl nach a als auch nach b eingesetzt. In beiden Fällen wurde ein Gemisch von zwei Substanzen mit sehr naheliegenden, aber deutlich unterschiedlichen *Rf*-Werten (*DC*) erhalten. Sie konnten mittels Dünnschichtchromatographie nicht getrennt werden, da sie sich im Kontakt mit dem Silikagel *G* verändern (tiefblaue Färbung). Die Verwendung von Cellulosepulver anstelle von Silikagel *G* führte auch zu keinen positiven Ergebnissen. Die Entfernung der Nitro-Gruppen durch Behandlung des rohen Veresterungsproductes mit Zink in Essigsäure nach bekannter Methode [21] liefert ein Gemisch der C-4-epimeren Sterole IIb und IIIb, die mittels *DC* indentifiziert wurden.

Durch schnelles Umkristallisieren des rohen Veresterungsproductes aus Methanol (längeres Erwärmen führt zu Zersetzung) konnte das reine Produkt IIa erhalten werden.
Schm. 130–132 °C.

Elementaranalyse: $C_{27}H_{44}N_2O_6$ (492,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,82	9,00	5,72
Gef. :	65,64	9,01	5,44

IR-Banden : 860, 1270, 1630 cm^{-1} .

3β,1α-Dinitroxi-Δ⁵-cholesten (IIIa)

Nach Variante a, ausgehend von IIIb; Reaktionszeit: 15 Minuten; Schmp. 130–133 °C (Methanol)

Elementaranalyse: $C_{27}H_{44}N_2O_6$ (492,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,82	9,00	5,72
Gef. :	65,90	9,20	5,70

IR-Banden : 860, 1270, 1630 cm^{-1} .

3β,6β-Dinitroxi-Δ⁴-cholesten (VIa)

Nach Variante b, ausgehend von VIb; Schm. 134–136 °C (Methanol)
Elementaranalyse: $C_{27}H_{44}N_2O_6$ (492,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,82	9,00	5,72
Gef. :	65,90	9,20	5,70

IR-Banden : 860, 1270, 1630 cm^{-1} .

3β-Acetoxi-4β-hydroxi-Δ⁵-cholesten (IVb)

2 g *3β,4β-Dihydroxi-Δ⁵-cholesten* in 26 ml Pyridin (wasserfrei) wurden mit 6,6 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stengelassen. Dann giesst man das Reaktionsgemisch in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet. Man

erhält ein Gemisch von Mono- und Diacetoxyderivat, das mittels DC (Silikagel G) unter Verwendung von Benzol als Eluenten getrennt werden kann. Die weniger polare Fraktion enthält das Diacetoxyderivat, Schm. 166–167°C (Methanol)
 Elementaranalyse: $C_{31}H_{60}O_4$ (487,7)

	C%	H%
Ber. :	76,49	10,35
Gef. :	76,49	10,27

Die polarere Fraktion enthält das Monoacetoxyderivat (IVb),
 Schmp. 189–190°C (Methanol)
 Elementaranalyse: $C_{29}H_{48}O_3$ (444,7)

	C%	H%
Ber. :	78,32	10,69
Gef. :	78,86	10,93

3β-Acetoxy-4β-Nitroxi-Δ⁵-cholesten (IVa)

Nach Variante b, ausgehend von IVb. Mittels DC (Eluent: Benzol) könnte das Verschwinden der freien OH-Gruppe festgestellt werden und das Auftreten zweier Fraktionen mit sehr naheliegender Polarität. Die Reinigungsversuche des Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Methanol führten auch nur zu einem Gemisch von zwei Substanzen. Das Rohprodukt mit einem unscharfen Schmelzpunkt um etwa 140°C weist dem 3β-Acetoxy-4-nitroxi-Δ⁵-cholesten (V) entsprechende Elementaranalysenwerte auf, sowie auch die der Nitroxi-Gruppe entsprechenden IR. Banden und zwar bei 870, 1235 und 1638 cm^{-1} .

3β-Nitroxi-4β-acetoxy-Δ⁵-cholesten (Va)

Der Ausgangsstoff Vb wurde durch Isomerisierung von 3β-Acetoxy-4β-hydroxi-Δ⁵-cholesten (IVb). Die Isomerisierung gelingt durch Erhitzen von IVb zwei Stunden lang auf dem Wasserbad in Gegenwart kleiner Mengen von Propionsäure. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand enthält ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Vb und nicht isomerisiertes IVb. Die Trennung der beiden Produkte gelingt mittels präparativer Dünnschichtchromatographie auf Silikagel G unter Verwendung von Benzol: Äther = 3:1 als Eluent. Das so erhaltene 3β-Hydroxi-4β-acetoxy-Δ⁵-cholesten (Vb) hatte nach dem Umkristallisieren aus wässrigem Methanol eine Schmelzpunkt von 159–160°C (Lit.: 164–165°C; s.a. I. Petrow, O. Rosenheim, W. W. Starling, J. chem. Soc. 1943, Seite 135).

Die Veresterung erfolgte nach Variante b; Schmp. 140–145°C (wässr. Methanol)
 Elementaranalyse: $C_{29}H_{47}NO_5$ (489,7)

	C%	H%	N%
Ber. :	71,12	9,67	2,86
Gef. :	70,89	10,89	2,99

3α-Acetoxy-12α-nitroxi-methylcholanat (VIIa)

Nach Variante a, ausgehend von VIIb; Schmp. 108°C (Methanol)
 Elementaranalyse: $C_{29}H_{47}NO_5$ (493,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,69	8,78	2,83
Gef. :	65,60	8,58	2,85

3α-Acetoxy-7α-nitroxi-methylcholanat (VIIIa)

Nach Variante a, ausgehend von VIIIb; Schmp. 137–138°C (Methanol)
 Elementaranalyse: $C_{27}H_{43}NO_7$ (493,6)

	C%	H%	N%
Ber. :	65,69	8,78	2,83
Gef. :	65,67	8,46	3,11

L I T E R A T U R

1. Brissaud, Mém. Services chim. état **30**, 120 (1943).
2. Honeyman, J and J. W. W. Morgan, Chem. anal. Ind **1035** (1953).
3. Tănăsescu I., Ganea I., Hodoșan F și M. Terdic, St. Cercet. Chim. **4**, 21 (1956).
4. Tănăsescu I., Hodoșan F și I. Jude, St. Cercet. chim. **4**, 201 (1956).
5. Tănăsescu I., Hodoșan F. și I. Jude, Comunicările Acad. R.P.R. **8**, 41 (1958).
6. Tănăsescu I., Hodoșan F și I. Jude, Chem. Ber. **91**, 799 (1958).
7. Ganea I. și A. Bugaru, Studia Univ. Babeș-Bolyai, *Chimia* **1**, 113 (1961).
8. Hodoșan F., Jude I., Șerban N., A. Balogh, Chem. Ber. **95**, 1094 (1962).
9. Malins D. C., Wekel J. C., C. R. Houle, J. Amer. Oil chem. Soc. **43**, 44 (1961).
10. Hodoșan F., Mantsch D., Jude I., Breazu D., Cuparen cu B., und N. Sterescu, *Arzneimittel-Forsch* **19**, 684 (1969).
11. Snatzke G., Laurent M. and R. Wiechert, *Tetrahedron (Londron)* **25**, 761 (1969).
12. Wright I. G. and L. D. Hayward, *Cand J. Chem.* **38**, 316 (1960).
13. Honeyman J. and J. W. W. Morgan, *J. Chem. Soc. (London)* 3660 (1955).
14. Tănăsescu I., Hodoșan F., A. Balogh, St. Cercet. Chim. (Cluj) **9**, 167 (1958).
15. Mantsch O., Disertație, Cluj, 1968.
16. Mantsch O. et N. Bodor, *Rev. roum. Chim.* **14**, 1295 (1969).
17. Tănăsescu I., Ramonțian E., Ganea I. și F. Hodoșan, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.* **2**, 157 (1957).
18. Boschan, Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4921 (1956).
19. Mantsch O., Bodor N. et F. Hodoșan, *Rev. roum. Chim.* **13**, 1435 (1968).
20. O. Rosenheim, W. W. Starling, *J. Chem. Soc.* **1937**, 377.
21. Tănăsescu I., Ramonțian E. *Bul. Șt. Acad. R.P.R. Seria 1*, 733 (1949).

AUFNAHME UND DISKUSSION DER IR-SPEKTREN EINIGER VON UNS HERGESTELLTER SALPETERSÄUREESTER VON STEROLEN

MIRELA MIHĂEȘI* und F. P. HODOȘAN**

Eingegangen am 11 Juni 1990

ABSTRACT. — The Discussion of the IR Spectra of some New Sterol Nitrates. The IR spectra of some sterol nitrates have been recorded. Taking into account the results obtained the relationship between the spectral pattern and the structure and steric factors of the new described compounds were discussed.

Die Spektraleigenschaften der Sterolsalpetersäureester waren schon Gegenstand einiger Veröffentlichungen, von denen diejenigen, welche die Absorption im *IR*-Bereich betreffen, die wichtigsten sind [1–3]. In der erwähnten Fachliteratur wird die Zuordnung der Absorptionsbanden und die Beziehung zwischen Struktur bzw. sterischen Faktoren auf Grund der Messungen von mit ¹⁵N-markierten Sterolsalpetersäureestern diskutiert. Es ist festgestellt worden, dass auf Grundlage der Hauptspektralbanden nur im Falle der vicinal — Salpetersäurediester eindeutige Ergebnisse erzielt werden können. Im Falle der Monoester lässt die geringe Lageänderung der Spektralbanden keine Schlüsse auf Struktur und sterische Faktoren zu; vielleicht könnte jedoch die Form der Banden unterschiedlich sein, aus der man dann einige Schlussfolgerungen ziehen könnte.

Um zusätzliche Erkenntnisse zu den bekannten Daten zu gewinnen, haben wir uns vorgenommen, die aus der Literatur bekannten Daten [1–3] die mit Hilfe eines Prisma-Apparates gewonnen wurden, unter Verwendung eines Gitter — Spektralphotometers mit grösserem Auflösungsvermögen zu wiederholen und zur Klärung der Beziehungen zwischen *IR*-Spektren und strukturellen bzw. sterischen Faktoren neue von uns hergestellte Substanzen aus derselben Klasse hinzuzuziehen.

Die Ergebnisse der Messungen für die Monoester sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diese Ergebnisse bestätigen die aus der Literatur [1, 3] bekannte Schlussfolgerung, dass über die Beziehung zwischen Absorption und Konformation keine Aussage möglich ist; unter Konformation versteht man in diesem Zusammenhang die Orientierung der C-O-Bindung, deren Vibration allerdings nicht direkt in die studierten Spektralbanden eingreift. Logischer wäre es, die Konformation, also die Orientierung der gesamten —ONO₂ — Gruppe, gegenüber dem Sterangerüst in Betracht zu ziehen. Die gegenwärtigen Kenntnisse erlauben leider nicht mal eine ungefähre Ermittlung solcher Konformationen, so dass wir die erhaltenen Daten als charakteristisch für bestimmte Arten von Substanzen ohne Verallgemeinerungsmöglichkeiten diskutieren werden. Die Substanzen, welche

* Universität „Ovidius“, Constanța, B-dul Mamaia 124, 8700 Constanța, Rumänien

** Chemie — Institut, Cluj-Napoca, str. Fintinele 30, 5400 Cluj-Napoca, Rumänien

eine der Gruppen: $3\alpha\text{-O-NO}_2$ ($5\alpha\text{-H}$), $7\alpha\text{-ONO}_2$ und $12\alpha\text{-ONO}_2$ (4, 8 und 10, Tabelle 1) enthalten, könnten durch ein Dublett im Bereich $1620\text{--}1627\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert werden. Ein ähnliches Dublett weist auch der Salpetersäureester des $5\alpha\text{-Androstan-3}\beta\text{-ol-17-ons}$ (3, Tabelle 1) im Bereich $1623\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ auf. Andererseits hat der Salpetersäureester des $5\alpha\text{-Cholestan-3}\beta\text{-ols}$ (1, Tabelle 1) eine einzelne Absorptionsbande bei 1630 cm^{-1} . Folglich verursacht die Spaltung der $\nu\text{-NO}_2$ -Bande nicht nur die ONO_2 -Gruppe sondern auch das Vorhandensein anderer entfernterer funktioneller Gruppen.

Tabelle 1

Nr.	Salpetersäureester der Sterole	$\nu_{as}\text{-NO}_2$ cm^{-1}	$\nu_s\text{-NO}_2$ cm^{-1}	$\nu\text{-O-N}$ cm^{-1}	Lösungsmittel
1.	$5\alpha\text{-Cholestan-3}\beta\text{-ol}$	1630	1290	868	CCl_4
2.	$\Delta^5\text{-Cholesten-3}\beta\text{-ol}$	1630	[1285] 1278	866	CCl_4
3.	$5\alpha\text{-Androstan-3}\beta\text{-ol-17-on}$	1630 1623	1285	874	CCl_4
4.	$5\alpha\text{-Androstan-3}\alpha\text{-ol-17-on}$	1625 1620	1283	883 872	CCl_4
5.	$3\alpha\text{-Acetoxi-6}\beta\text{-hydroxi-5}\beta\text{-methylcholanat}$	1631	1282	865	CCl_4
6.	$3\alpha\text{-Acetoxi-6}\alpha\text{-hydroxi-5}\beta\text{-methylcholanat}$	1633	1283	863	CCl_4
7.	$3\beta\text{-Acetoxi-6}\beta\text{-hydroxi-5}\alpha\text{-cholestan}$	1632	1283	862	CCl_4
8.	$3\alpha\text{-Acetoxi-7}\alpha\text{-hydroxi-5}\beta\text{-methylcholanat}$	1627 1622	1282	870	CHCl_3
9.	$21\text{-Acetoxi-11}\beta\text{-hydroxi-pregna-4-en-3,20-dion}$	1630	1290	[890] 870	CCl_4
10.	$3\alpha\text{-Acetoxi-12}\alpha\text{-hydroxi-5}\beta\text{-methylcholanat}$	1625 1620	1280	872 863	CHCl_3
11.	$5\alpha\text{-Androstan-17}\beta\text{-ol}$	1630 1625 1620	1295 1280	870	CHCl_3

Im Falle eines $17\beta\text{-Nitroxi-Derivats}$ (11, Tabelle 1) erscheint im Bereich $1620\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ ein Triplett. Die anderen Monoester (2, 5, 6, 7 und 9) haben eine einzelne $\nu_{as}\text{-NO}_2$ -Absorptionsbande im Bereich $1630\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$.

Die Polysalpetersäureester mit nicht benachbarten ONO_2 -Gruppen können ungerstörte, mit denen der Monoester identische Absorptionsbanden, aufweisen. So besitzt das 3α , 12α -Dinitroxi- 5β -methylcholanat ein Triplett bei 1620 , 1625 und 1630 cm^{-1} ; die ersten zwei Banden entsprechen der $12\alpha\text{-ONO}_2$ -Gruppe, die dritte Bande der Gruppe $3\alpha\text{-ONO}_2(5\beta\text{-H})$. Andererseits können in dem

Quadruplett des 3α , 7α , 12α -Trinitroxi- 5β -methylcholanats 1622, 1626, 1630 und 1638 cm^{-1} nur die ersten drei Absorptionen in den Spektren der Monoester wiedergefunden werden, während die vierte Bande wahrscheinlich als Folge von Fernzwischenwirkungen auftritt.

Die $\nu_{as}\text{-NO}_2$ -Bande tritt konstant in einem engen Bereich ohne Spaltungstendenzen auf und hat keine Bedeutung für die Struktur- und Konformationsanalyse.

Auch die Bedeutung der $\nu\text{-O-N}$ -Bande ist gering. Diese Absorption kann nur zur Identifizierung der ONO_2 -Gruppe benutzt werden.

Besonders wichtig für die Konformationsanalyse wäre, wie schon erwähnt, die Absorption der C-O-Bindung. Diese Absorption wurde bei den Monoestern im Bereich $950\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ in Form einer schwachen Bande oder einer Bande mittlerer Intensität, begleitet von ein bis zwei Banden im niedrigeren Bereich um 950 cm^{-1} festgestellt [4]. Die von uns untersuchten Steroide zeigten tatsächlich in diesem Bereich eine aus ein bis drei schwachen Banden bestehende komplexe Absorption; die Zuordnung der Absorptionsbanden ist aber äusserst schwierig.

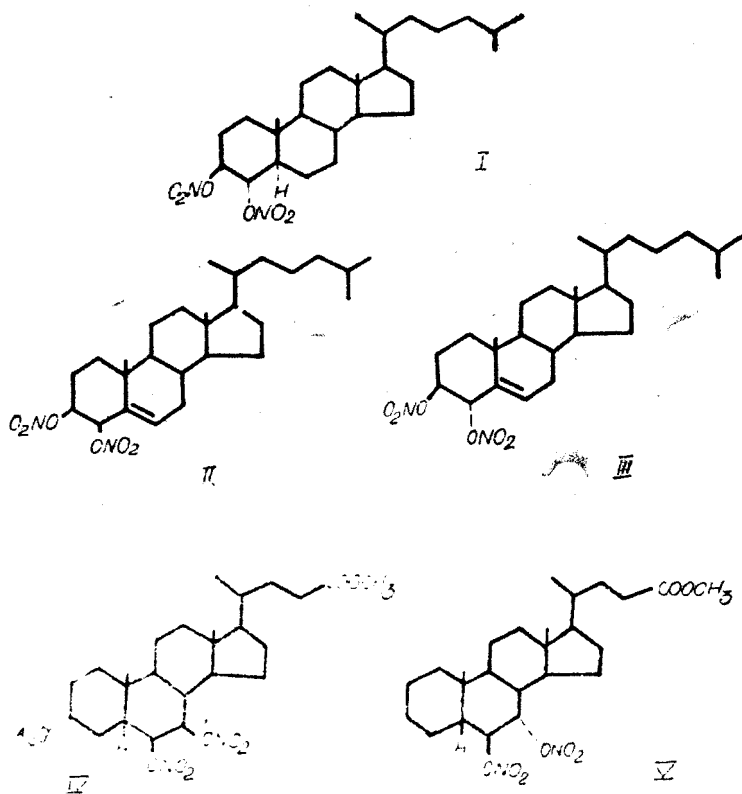
Unter Verwendung der während der thermischen Zersetzungsreaktionen aufgezeichneten Spektren und das stufenweise Verschwinden der Absorption beobachtend könnten wir in einigen Fällen im Bereich $940\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ Absorptionsbanden identifizieren, welche der Vibration der C-O-Bindung zugeordnet werden könnten. Eine Verbindung zwischen dieser Absorption und den bekannten strukturellen bzw. sterischen Faktoren könnte aber nicht festgestellt werden.

Die Untersuchung der vicinal-Ester führte zu eindeutigeren Ergebnissen, wie schon auf Grund der bekannten Literaturangaben [2, 3] zu erwarten war.

Die Ergebnisse der Spektrenregistrierung der 3,4- und 6,7-Dinitroxisterole sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Nr.	Salpetersäureester der Sterole	$\nu_{as}\text{-NO}_2$ cm^{-1}	$\nu_{os}\text{-NO}_2$ cm^{-1}	$\nu\text{-O-N}$ cm^{-1}	Lösungsmittel
1.	5α -Cholestan- $3\beta,4\beta$ -diol I	1654 1650 1643	1286 1272	855	CCl_4
2.	Δ^5 -Cholesten- $3\beta,4\beta$ -diol II	1640 1632	1278	860	CCl_4
3.	Δ^5 -Cholesten- $3\beta,4\alpha$ -diol III	1640 1632	1278	870	CCl_4
4.	3α -Acetoxi- $6\beta,7\beta$ -dihydroxi- 5β -methylcholanat IV	1654 1650 1643	1287	855	CCl_4
5.	$6\beta,7\alpha$ -Dihydroxi- 5β -methylcholanat V	1643	1280	863 854	CCl_4



Es ist bekannt [2, 3] dass die ν_{as} -Bande der vicinalen Diester, wo sich die zwei ONO₂-Gruppen in „Gauche“ — Konformation gegenüber stehen, um etwa 20 cm^{-1} auf höhere Frequenz verschoben ist. Zu dieser Schlussfolgerung führten die mit Hilfe eines Prisma-Spektralapparates erhaltenen Messungen von nur zwei Substanzen: 3β, 4β- und 3β, 4α-Dinitroxi-5α-cholestan. Das Verhalten eines Diesters mit den zwei ONO₂-Gruppen in anti-Konformation wurde nicht untersucht.

Bei der Verwendung eines Gitter-Spektralapparates stellten wir im Falle des 3β, 4β-Dinitroxi-5α-cholestans (I) eine Spaltung der Absorption im Bereich der Antisymmetrischen Bindungsschwingung zu einem Triplet (Tabelle 2) fest, während diese Spaltung bei den Messungen mit einem Prismaapparat [2, 3] ausblieb. Die Tripletbanden treten — in Übereinstimmung mit der „Gauche“-Konformation (Abb. 1) — bei höherer Frequenz als im Falle der isolierten ONO₂-Gruppe auf.

Das gleiche Verhalten wurde bei der Untersuchung des 6β, 7β-Dinitroxi-5β-methylcholanats (IV), dessen ONO₂-Gruppen dieselbe „Gauche“-Konformation (Abb. 2) einnehmen, festgestellt; es bildet sich ein Absorptionstriplet im Bereich $1643\text{—}1654\text{ cm}^{-1}$.

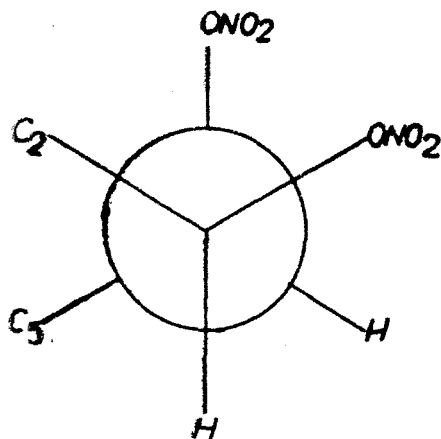


Abb. 1.

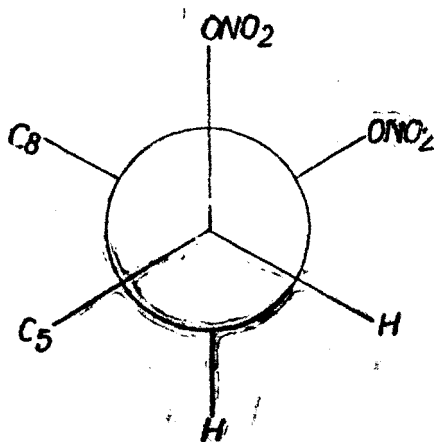
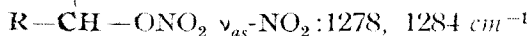
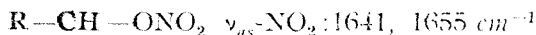


Abb. 2.

In beiden Fällen ist auch die ν_{as} -NO₂-Bande leicht ins Bereich höherer Frequenzen verschoben.

Im Falle des 6 β , 7 α -Dinitroxi-methylcholanats (V), in dem sich die beiden ONO₂-Gruppen in „anti“-Konformation befinden (Abb. 3), tritt eine einzelne Absorptionsbande bei 1643 cm⁻¹ auf, die also gegenüber der isolierten ONO₂-Gruppe nur um 10–13 cm⁻¹ auf höhere Frequenz verschoben ist (Tabelle 1). Diese Verschiebung ist einem minus-*I*-Effekt zuzuschreiben in Übereinstimmung mit den bekannten Daten der Diester mit isolierten ONO₂-Gruppen [4].

Wir haben versucht, für die Spaltung der ν_{as} -NO₂-Bande der vicinal-Diester in „Gauche“-Konformation eine plausible Erklärung zu finden. Obwohl in den erhaltenen Triplettten eine der anti-Konformation entsprechende Absorptionsbande bei 1643 cm⁻¹ auftritt, ist an ein Gleichgewicht zwischen den zwei Konformationen in einem Molekül mit Strangerüst nicht zu denken, da die Koexistenz der beiden Konformationen nur im Falle einer offenen Kette der allgemeinen Form,



in der die freie Rotation um die C-C-Bindung erfolgen kann, möglich ist [5].

Man könnte annehmen, dass die Spaltung der ν_{as} -NO₂-Bande der vicinal-Diester in „Gauche“-Konformation auftritt, in dem das Sterangerüst aus der Sessel-Form über flexible Zwischenformen zu einem Gleichgewicht der neuen Konformationen führt. Am

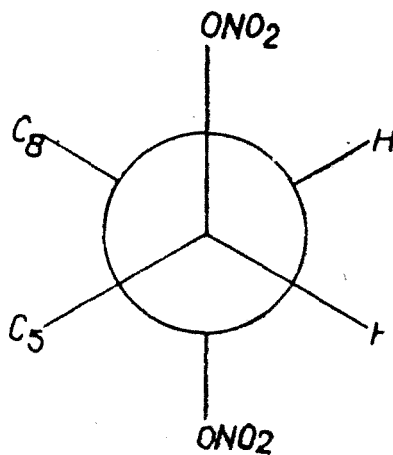


Abb. 3

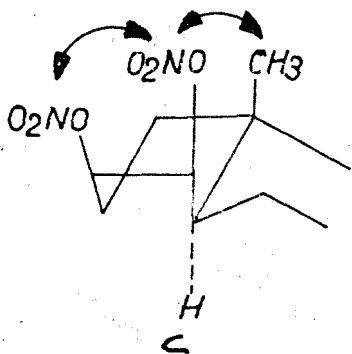


Abb. 4.

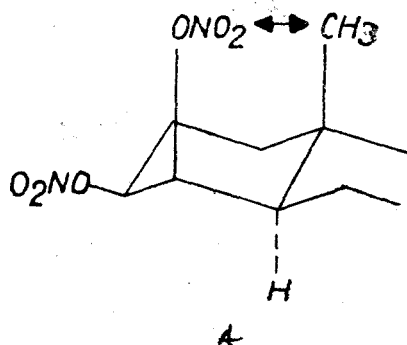


Abb. 5.

Beispiel des 3 β , 4 β -Dinitroxi-5 α -cholestans (I) haben wir mit Hilfe der Dreidimensionalen Modelle den räumlichen Aufbau der drei möglichen Konformationen aufgestellt (Abb. 4-6), um diese Annahme zu prüfen.

Die Sessel-Form A beinhaltet eine strenge 1,3-diaxiale ungebundene Zwischenwirkung zwischen der 4 β -ONO₂- und der Methylgruppe. Der Übergang in die Wannen-Form B bewirkt das Verschwinden dieser Zwischenwirkung bei gleichzeitigem Auftreten einer noch stärkeren Zwischenwirkung zwischen der 3 β -ONO₂- und der Methylgruppe. Die andere Wannen-Form C enthält noch mehr Unbeständigkeitsfaktoren; neben der 1,3-diaxialen Zwischenwirkung zwischen der 4 β -ONO₂- und der 10 β -Methylgruppe kommt noch die Überlappung der zwei Nitrogruppen 3 β und 4 β hinzu. Eine „verstauchte“ Übergangsform zwischen den Formen B und C wäre gleichfalls eine energiereichere Form als die Sessel-Form A. Wir können also schlussfolgern, dass unser Diester einheitlich und ausschliesslich die Konformation der Sessel-Form A aufweist, die eventuell leicht verbogen sein könnte. Analoge Überlegungen gelten auch für das von uns untersuchte 6 β , 7 β -Dinitroxisterol (IV).

Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass das für die axial-äquatorialen vicinal-Diester („Gauche“-Konformation) charakteristische Triplet nicht der Drehung um die C-C-Bindung zugeordnet werden kann. Das Triplet tritt eher als Folge einer Isomerie auf, die von der Drehung um die C-O-Bindung oder/und eventuell O-N-Bindung verursacht wird. Man muss also die in der Fachliteratur [5] unternehmenen Versuche zur Erklärung der Erscheinungen mehrerer Absorptionsbanden im Bereich von ν_{as} -NO₂ in den Spektren einiger Diester mit isolierten NO₂-Gruppen als Folge der Drehung um die C-C-Bindung mit Vorsicht behandeln.

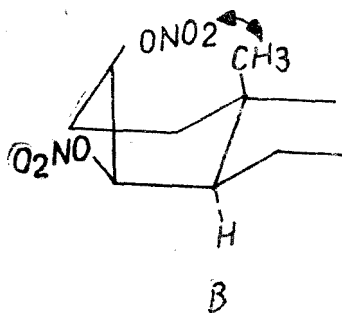


Abb. 6.

Der Einfluss einer der zwei NO₂-Gruppen benachbarten Doppelbindung ist durch die von zwei Substanzen (2 und 3, Tabelle 2) erhaltenen Messergebnisse veranschaulicht. Es ist ersichtlich,

dass sowohl ν_{as} -NO₂ als auch ν_s -NO₂ bei niedrigeren Frequenzen auftreten. Diese Verschiebung ist unserer Ansicht nach eher einem elektronischen als einem sterischen Effekt zuzuschreiben. Es ist bekannt, dass eine Doppelbindung auf die verschiedenen funktionellen Gruppen des Sterangerüsts durch Änderungen der Valenzwinkel einwirken kann; diese Wirkung — auch konformationelle Übertragung genannt — kann sich entlang des Gerüsts fortpflanzen. Dieser Effekt müsste in unserem Fall die gegenseitige Lage der zwei NO₂-Gruppen ändern und erwartungsgemäss hätte der Einfluss einer solchen Änderung im Falle der Spektren des Δ^5 -3 β , 4 β -Dinitroxi- und des orientiert sein dürfen, denn in der Annahme der Änderung als folgedes Doppelbindungseffekts müsste sich der 3 β -Substituent dem 4 β -Substituenten nähern, während er sich gleichzeitig vom 4 α -Substituenten entfernt. Solche Änderungen müssten sich auf die Lage der ν_{as} -NO₂-Bande auswirken und für die zwei Substanzen verschiedene Frequenzen ergeben. Tatsächlich aber haben wir wie aus Tabelle 2 ersichtlich (2, 3) — eine perfekte Identität sowohl für die Lage der ν_{as} -NO₂- als auch für die Lage der ν_s -NO₂-Bande bei beiden Substanzen; ein Unterschied ist nur im Falle der ν -O-N-Bande feststellbar.

Andererseits müsste eine konformationelle Übertragung auch im Falle des Cholesterolsalpetersäureesters in Erscheinung treten, aber auch in diesem Fall ist keine Verschiebung der ν_{as} -NO₂-Bande feststellbar; nur die ν_s -NO₂-Bande zeigt eine Schulter bei höherer Frequenz (Tabelle 1).

Schlussfolgernd könnte man die Verschiebung der ν_{as} -NO₂- und ν_s -NO₂-Banden in den Spektren der ungesättigten Δ^5 -3, 4 Dinitroxiderivate zu niedrigeren Frequenzen eher einem elektronischen Effekt, der unabhängig von der Orientierung des 4-Substituenten wirkt, zuschreiben.

LITERATUR :

1. F. Hodoșan, I. Jude, Rev. Roumaine Chim. **11**, 983 (1966).
2. F. Hodoșan, I. Jude, Rev. Roumaine, Chim. **11**, 993 (1966).
3. F. Hodoșan, I. Jude, Spectrochim. Acta **23** A, 461 (1967).
4. T. Urbanski, M. Witanowski, Trans. Faraday Soc. **59**, 1039 (1963).
5. T. Urbanski, M. Witanowski, Trans. Faraday Soc. **59**, 1946 (1963).



VERSUCHE ZUR CHARAKTERISIERUNG DER STEROLSALPETERSÄUREESTER MIT HILFE DER THERMODIFFERENZIALANALYSE (TD)

MIRELA MIHĂEȘI*

Einengangen am 17 Juni 1990

ABSTRACT. — A Study of Sterol Nitrates by Thermodifferential Analysis. Eight sterol mononitrates and one dinitrate with the functional groups in remote positions were studied by means of the thermodifferential analysis. Correlations between the shape of the TD-curves and some structural and steric factors were discussed.

Die Thermodifferenzialanalyse ist eine moderne Analysenmethode, die gestattet, die Temperaturänderungen einer mit konstanter Geschwindigkeit erwärmten Substanz im Vergleich zu einem wärmeempfindlichen Stoff aufzuzeichnen. Die Temperaturänderungen treten als Folge exothermer bzw. endothermer Prozesse auf, die in der zu untersuchenden Substanz stattfinden. Sie geben wertvolle Hinweise über die Veränderungen in der untersuchten Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur [1—22].

Die Messungen für die von untersuchten Sterolsalpetersäureester wurden mit Hilfe eines TD-Apparates der Firma Netsch (BDR) gemacht. Alle Bestimmungen wurden mit Aluminiumoxid als Verdüner im Verhältnis 1:9 und bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5° pro Minute durchgeführt. Es wurden acht Monoester (eine ONO_2 -Gruppe) und ein Diester (mit zwei nicht benachbarten ONO_2 -Gruppen) untersucht.

Ein allgemeines Merkmal aller erhaltenen Kurven besteht im Erscheinen eines starken exothermen Effekts in Form eines scharfen Piks (Ab. 1—9). Aus den Kurven ist ausserdem ersichtlich, dass vor dem exothermen ein viel kleinerer endothermer Effekt als Folge des Schmelzens der untersuchten Substanzen auftritt.

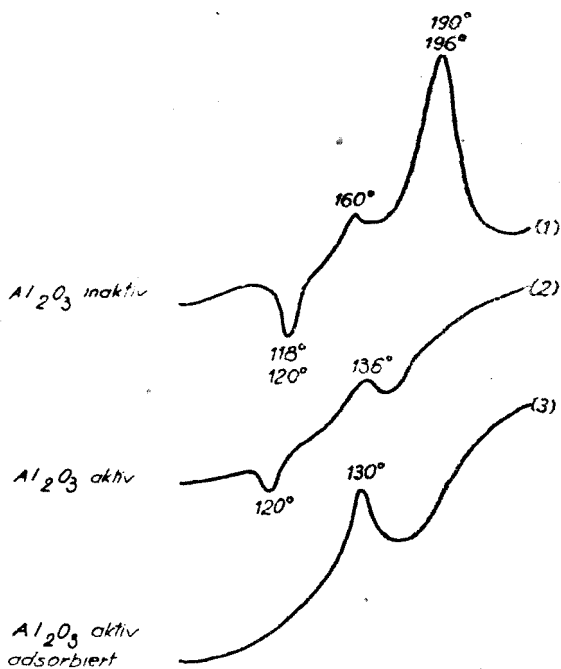


Abb. 1. TD-Kurven des Cholesterolsalpersäureesters (I)

* Universităt „Ovidiu”, Constanța, B-dul Mamaia 121, 8700 Constanța, Rumänien

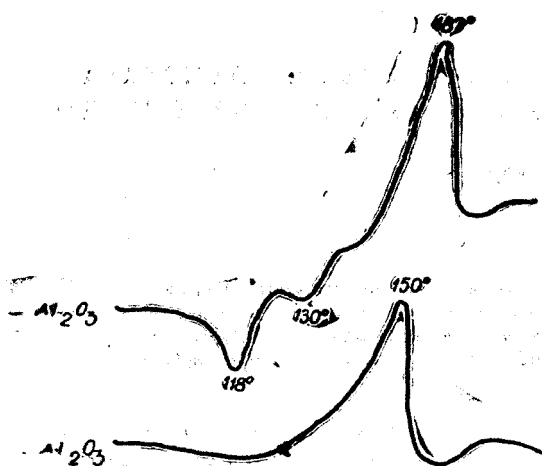


Abb. 2. TD-Kurven des Cholestanolsalpetersäureesters (II)

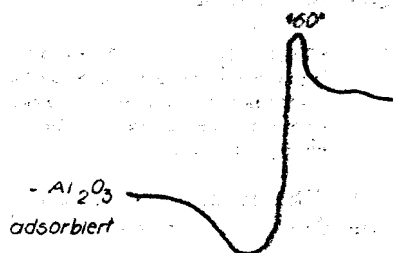


Abb. 3. TD-Kurven des Methyl-lithocholsalpetersäureesters (III)

Wie aus der Fachliteratur [23—25] bekannt ist, sind die TD-Kurven von den Vorbereitungsbedingungen der Proben beeinflusst. Ausser den bekannten Faktoren haben wir noch zwei neue hinzugefügt, und zwar die Aktivität des Verdünnungsmittels und das Auftreten oder Ausbleiben der Adsorption in Abhängigkeit von dieser Aktivität. Diese zwei neuen Faktoren wurden vor allem im Falle des Cholesterolsalpetersäureesters (Abb. 1) berücksichtigt.

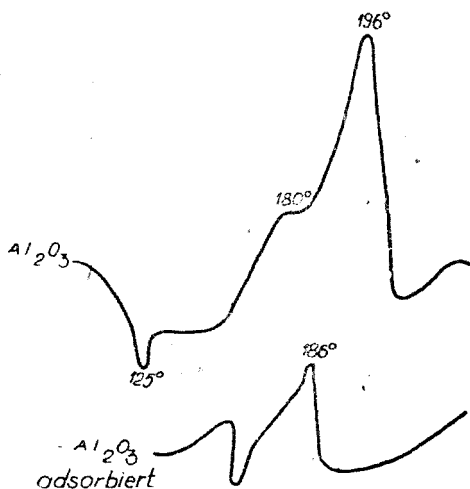


Abb. 4. TD-Kurven des 3 α -Acetoxi-6 α -nitro-5 β -methylcholanats (IV)

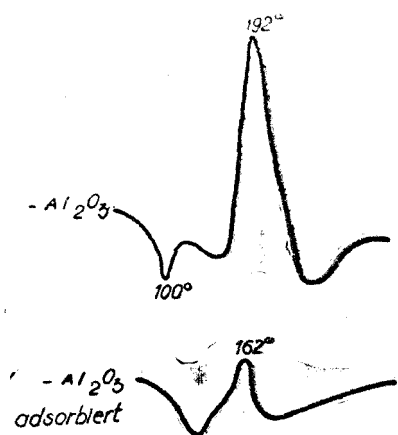


Abb. 5. TD-Kurven des 3 α -Acetoxi-6 β -nitro-5 β -methylcholanats (V)

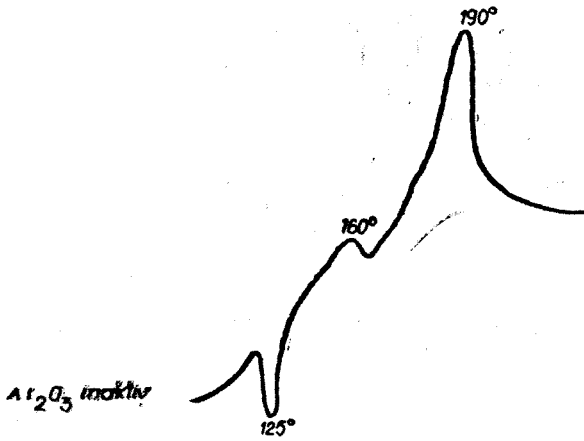


Abb. 6. TD-Kurve des 3β-Nitroxi-Δ⁵-methylcholanats (VII)

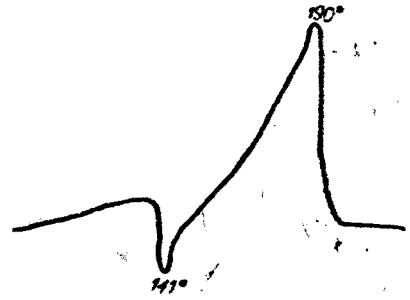


Abb. 7. TD-Kurve des 3α,12α-Dinitroxi-7-oxo-5β-methylcholanats (VI)

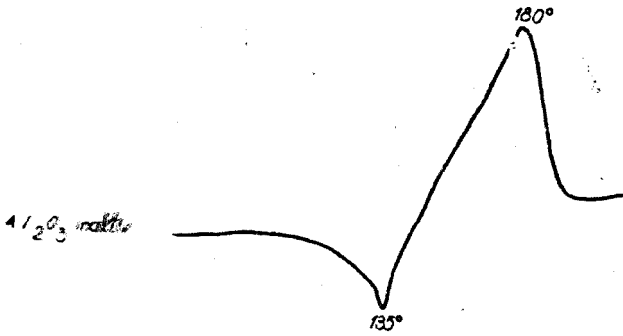
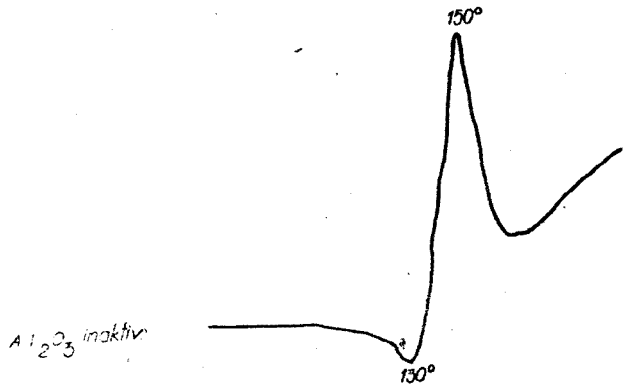
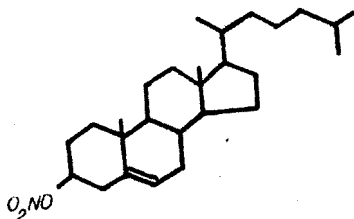


Abb. 8. TD-Kurve des 5α-Androstan-17β-ol-3-on-salpetersäureesters (VIII)

Abb. 9. TD-Kurve des Cortexon-salpetersäureesters (IX)





Für die erste Messreihe wurde als Verdünnungsmittel in durch langes Erwärmen auf hohe Temperatur desaktiviertes Aluminiumoxid (Kurve (1), Abb. 1) verwendet; alle anderen Faktoren wurden konstant gehalten, um die Reproduktibilität der Messwerte zu gewährleisten. Die Lage der erhaltenen Piks waren mit Abweichungen von 6–8° reproduzierbar. Der exotherme Effekt bei 160°, der als Schulter des Hauptpiks erscheint, fehlte bei einigen Bestimmungen.

Beim Verwenden eines aktiven Aluminiumoxids als Verdünnungsmittel wurde ein starker Einfluss auf den exothermen Pik festgestellt. Der Pik ist weniger ausgeprägt und liegt bei einer niedrigeren Temperatur. Der endotherme Pik bleibt unverändert (Kurve (2), Abb. 1). Dieses erklärt sich durch die Wirkung der aktiven Oberfläche des γ -Al₂O₃ auf die Zersetzungsreaktion des Cholesterolsalpetersäureesters. Diese Wirkung macht sich bemerkbar, nachdem die Substanz vorher geschmolzen wurde und die Schmelze auf die Oberfläche des Verdünnungsmittels adsorbiert wurde.

Wenn vor der TD-Bestimmung die Substanz an das γ -Al₂O₃ adsorbiert wird, verschwindet — wie erwartet — der endotherme Pik (Kurve (3), Abb. 1), da der Schmelzprozess vor der Adsorption das Kristallgitter auflöst, was aber bei der einfachen Verdünnung durch Mörsern nicht der Fall ist.

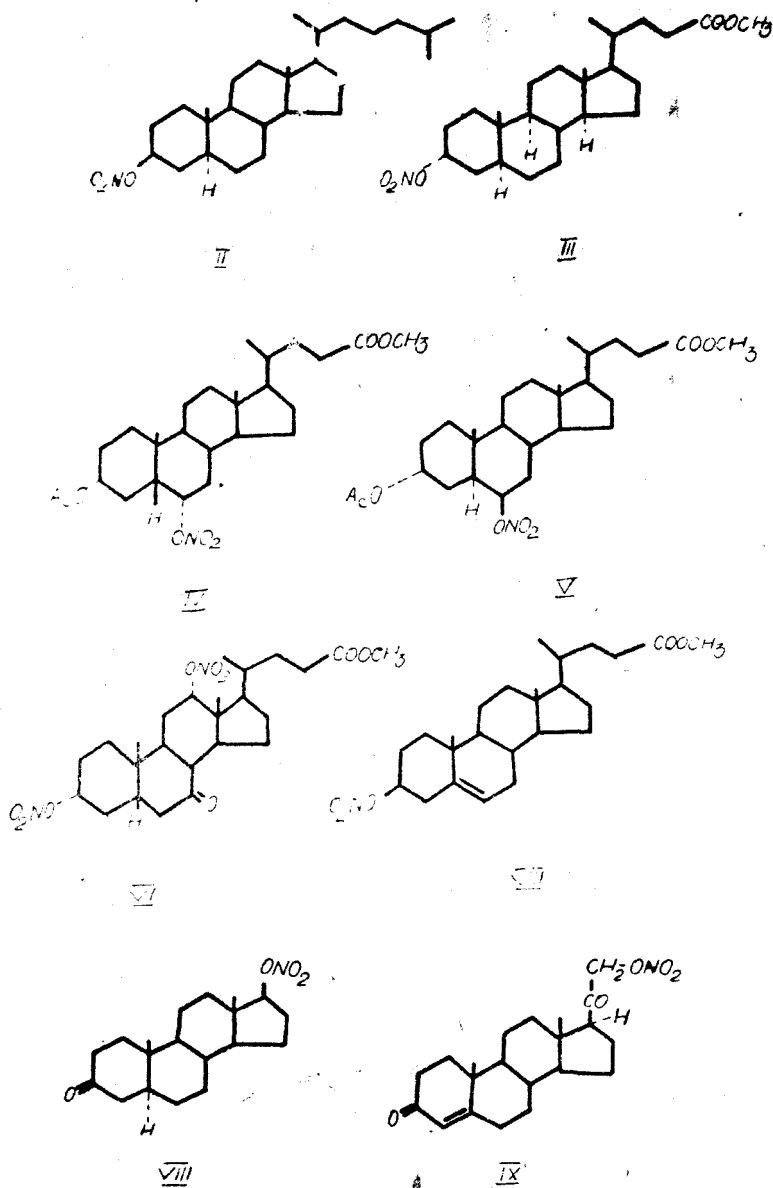
Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei den Untersuchungen der Salpetersäureester des Cholestanols (II) (Abb. 2) und des Methylcholesterols (III) (Abb. 3), des 3 α -Acetoxi-6 α -nitroxi-5 β -methylcholanats (IV) (Abb. 4) und des 3 α -Acetoxi-6 β -nitroxi-5 β -methylcholanats (V) (Abb. 5) beobachtet.

Weitere Untersuchungen galten der Beziehung zwischen den strukturellen und sterischen Faktoren und der Form der TD-Kurven:

Mit desaktiviertem Aluminiumoxid geben die Gruppen: 3 β -ONO₂(5 α -H), 3 β -ONO₂(Δ^5), 3 α -ONO₂(5 β -H), 6 α -ONO₂(5 β -H) und 6 β -ONO₂(5 β -H) praktisch denselben exothermen Pik im Bereich von 187–196°C (Abb. 1–6).

Im Falle des 3 α , 12 α -Dinitroxi-7-oxo-5 β -methylcholanats (VI) wurde gleichfalls eine TD-Kurve mit einem exothermen Pik bei 190° (Abb. 7) erhalten. Für die 17 β -ONO₂-Gruppe (Abb. 8) wurde eine etwas niedrigere Temperatur registriert (180°). Stark verschieden verhält sich andererseits die 21-ONO₂-Gruppe (Abb. 9), sich in einer ketolischen Seitenkette befindet.

Die TD-Kurven in adsorbierten Zuständen gestatten einige Differenzierungen, die im Falle des desaktivierten Aluminiumoxids nicht in Erscheinung treten. So erscheint der exotherme Effekt des Cholesterolsalpetersäureesters (I)



bei einer viel niedrigeren Temperatur als im Falle des Cholestanolsalpetersäureesters (II) (Abb. 1 und 2) — erklärbar als Folge des Einflusses der 5, 6-Doppelbindung.

Ein wesentlicher Unterschied wird festgestellt, wenn man die TD-Kurven der adsorbierten Epimeren 6α -ONO₂ und 6β -ONO₂ mit denen der nicht adsorbier-

ten vergleicht; während im Falle der 6α -ONO₂-Gruppe der exotherme Pik praktisch ungeeinflusst ist, ist dieser im Falle der 6β -ONO₂-Gruppe um -30° verschoben.

LITERATUR

1. E. L. Simons, A. E. New Kirk, *Talanta* **11**, 549 (1964).
2. J. Mayer, F. Kassierer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2430 (1966).
3. Wesley W. Wendlandt, *Analyt. Chem.* **30**, 58 (1958).
4. A. Glasner, E. Levy, M. Steinberg, *J. Inorg. Chem.* **25**, 1514 (1963).
5. H. G. Wiedemann, D. Nehring, *Z. anorg. u. allgem. chemie* **304**, 137 (1960).
6. M-me Leone Walter Levy, Jean Pertey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3959** (1966).
7. H. G. McAdie, *Anal. Chem.* **35**, 1840 (1963).
8. Paul D. Garn, John E. Kessler, *Anal. Chem.* **33**, 952 (1961).
9. Paul D. Garn, *Anal. Chem.* **33**, 1247 (1961).
10. Eli S. Freeman, David Edelman, *Anal. Chem.* **31**, 624 (1959).
11. F. Paulik, J. Paulik, K. Erdey, *Talanta*, **13**, 1405 (1966).
12. Bela Lorant, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters Hyg.* **57**, 231 (1966).
13. A. Berlin, Murray E. Taylor, Rex. J. Robinson, *Anal. Chim. Acta* **24**, 427 (1961).
14. R. Belcher, L. Erdey, F. Paulik, G. Liptay, *Talanta* **5**, 53 (1960).
15. G. Y. Liptay, G. Hegyaljay Kiss, L. Erdey, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **42**, 379 (1964).
16. L. Erdely, G. Hegyaljay, Kiss, G. Y. Liptay, K. Eröss, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **46**, 373 (1965).
17. Angelo V. Santoro, Edward J. Barrett, Horst W. Hoyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4545 (1967).
18. Edward J. Barret, Horst W. Hoyer, Angelo V. Santoro, *Tetrahedron Letters* No. **5**, 506 (1968).
19. Angelo V. Santoro, Edward J. Barret, Horst W. Hoyer, *Tetrahedron Letters* No. **19**, 2297 (1968).
20. G. Kerr, P. S. Landis, *Anal. Chem.* **40**, 1176 (1968).
21. Bela Lorant, *Milchwissenschaft* **22**, 7 (1967).
22. G. Liptay, M. Berenyi, *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.* **5**, 188 (1967).
23. A. Berlin, Rex. J. Robinson, *Anal. Chim. Acta* **27**, 50-7 (1962).
24. Mae J. Fauth, *Anal. Chem.* **32**, 1655 (1960).
25. Edward M. Barrall, L. B. Rogers, *Anal. Chem.* **34**, 1101 (1962).

RECENZII

Friedrich Geiss, **Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography)**, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg—Basel—New-York, 1987, 482 pagini.

Lucrarea este o ediție revizuită și adusă la zi, fiind destinată cercetătorilor și chimiștilor care utilizează cromatografia plană în munca de laborator. Datorită informațiilor bogate și modului de prezentare a acestora, cartea poate fi utilizată cu succes și de specialiști din alte domenii, ca: medicină, farmacie, biologie, biochimie etc.

Autorul tratează amănunțit și în modul cel mai clar teoriile fundamentale, ținând cont de cerințele experimentatorului, încercând să abordeze rațional mai mult decit emoțional această tehnică, în așa fel, încit rezultatele obținute să fie reproductibile și mai bune decit cele obținute pînă în prezent (vezi cap. I—III).

Această lucrare informează cititorul despre sorbenții (cap. IV) și solvenții (cap. V) utilizați în cromatografia plană, corelațiile ce există între aceștia și separările cromatografice. De asemenea, sînt prezentate diferite tipuri de camere cromatografice, „saturarea” și „nesaturarea” acestora, straturi preîncărcate și consecințele lor practice.

În capitolul VII al lucrării sînt prezentate efectele temperaturii asupra separării, iar în capitolul VIII sînt descriși alți factori care influențează separarea, ca: tehnica de preparare a stratului, grosimea stratului, calitatea solventului, pH -ul, poziția liniei de strat.

De asemenea, în lucrare se explică cum pot fi folosiți gradientii, tipurile de gradienti și efectele acestora (cap. IX), transferul separărilor de pe strat subțire pe coloane (cap. X), precum și evaluarea cantitativă în cromatografia plană (cap. XI). Ultimul capitol al lucrării prezintă sugestii practice de o mare importanță pentru analistul care utilizează tehnica cromatografică.

Stilul îngrijit și fluent, în bun acord cu conținutul, fac lectura cărții agreabilă, pe alocuri de-a dreptul captivantă.

Consider că această carte este necesară atît în laboratoarele de cercetare cit și în cele de analiză și control, unde se utilizează cromatografia plană.

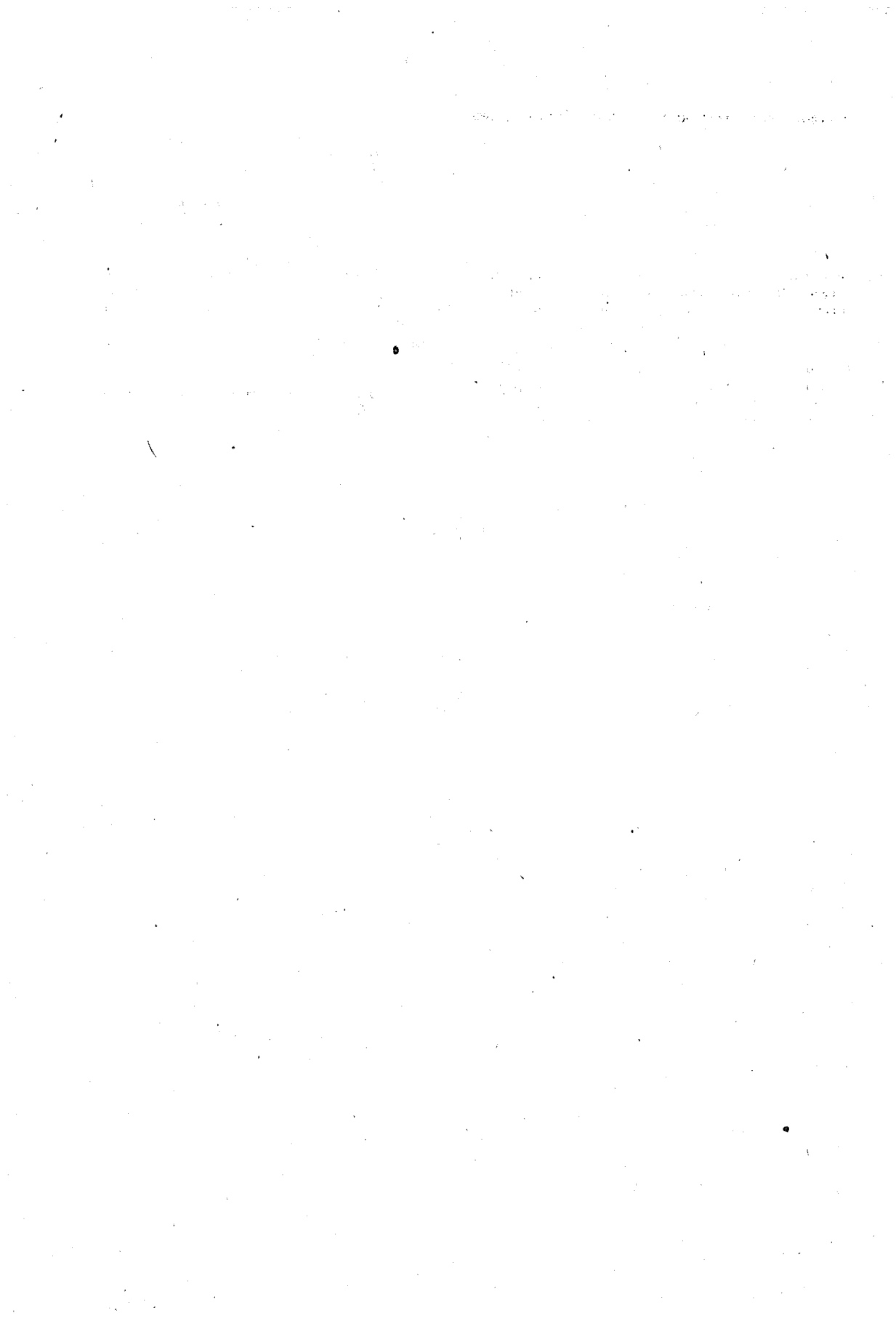
C. MĂRUȚOIU

Widmer, E. — **Schleifen und Werkzeugschleifen**. Industrie-Verlag AG, Zürich, 1989, Xerographischer Nachdruck aus TECHNICA.

In a sequence of 54 articles, the basic principles of grinding are reviewed, all types of grinding processes as: tool grinding, surface-, cylindrical-, centerless grinding a.s.o. being treated separately.

This treatment of the different types of the grinding processes comprises a manifold description from mechanical, mathematical and practical point of view.

KAIM ARTANA



În cel de al XXXV-lea an (1990) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* apare în următoarele serii:

matematică (trimestrial)

fizică (semestrial)

chimie (semestrial)

geologie (semestrial)

geografie (semestrial)

biologie (semestrial)

filosofie (semestrial)

sociologie-politologie (semestrial)

psihologie-pedagogie (semestrial)

ştiinţe economice (semestrial)

ştiinţe juridice (semestrial)

istorie (semestrial)

filologie (trimestrial)

In the XXXV-th year of its publication (1990) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* is issued in the following series:

mathematics (quarterly)

physics (semesterily)

chemistry (semesterily)

geology (semesterily)

geography (semesterily)

biology (semesterily)

philosophy (semesterily)

sociology-politology (semesterily)

psychology-pedagogy (semesterily)

economic sciences (semesterily)

juridical sciences (semesterily)

history (semesterily)

philology (quarterly)

Dans sa XXXV-e année (1990) *Studia Universitatis Babeş-Bolyai* paraît dans le séries suivantes:

mathématique (trimestriellement)

physique (semestriellement)

chimie (semestriellement)

géologie (semestriellement)

géographie (semestriellement)

biologie (semestriellement)

philosophie (semestriellement)

sociologie-politologie (semestriellement)

psychologie-pédagogie (semestriellement)

science économiques (semestriellement)

science juridiques (semestriellement)

histoire (semestriellement)

philologie (trimestriellement)

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 53