

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1965

C L U J

În cel de al X-lea an de apariție (1965) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:

matematică—fizică (2 fascicule);
chimie (2 fascicule);
geologie—geografie (2 fascicule);
biologie (2 fascicule);
filozofie—economie politică;
psihologie—pedagogie;
științe juridice;
istorie (2 fascicule);
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На X году издания (1965), *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующие сериями:

математика—физика (2 выпуска);
химия (2 выпуска);
геология—география (2 выпуска);
биология (2 выпуска);
философия—политэкономия;
психология—педагогика;
юридические науки;
история (2 выпуска);
языкознание—литературоведение (2 выпуска).

Dans leur X-ème année de publication (1965) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

mathématiques—physique (2 fascicules);
chimie (2 fascicules);
géologie—géographie (2 fascicules);
biologie (2 fascicules);
philosophie—économie politique;
psychologie—pédagogie;
sciences juridiques;
histoire (2 fascicules);
linguistique—littérature (2 fascicules);

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 1

1965

C L U J

STUDIA UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI
Anul X 1965

REDACTOR ȘEF:

Acad prof. C. DAICOVICIU

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI:

**Acad prof. Șt. PÉTERFI, Prof. AL. ROȘCA, membru coresp. Acad. R.P.R.,
prof. I. URSU, membru coresp. Acad. R.P.R.**

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE:

**Prof. I. CĂDARIU, Conf. L. KÉKEDY, Prof. C. MACAROVICI, membru coresp.
Acad. R.P.R. (redactor responsabil), Acad. prof. R. RIPAN, Lector E. VARGHA**

Redacția:
CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1
Telefon 34—50

S U M A R

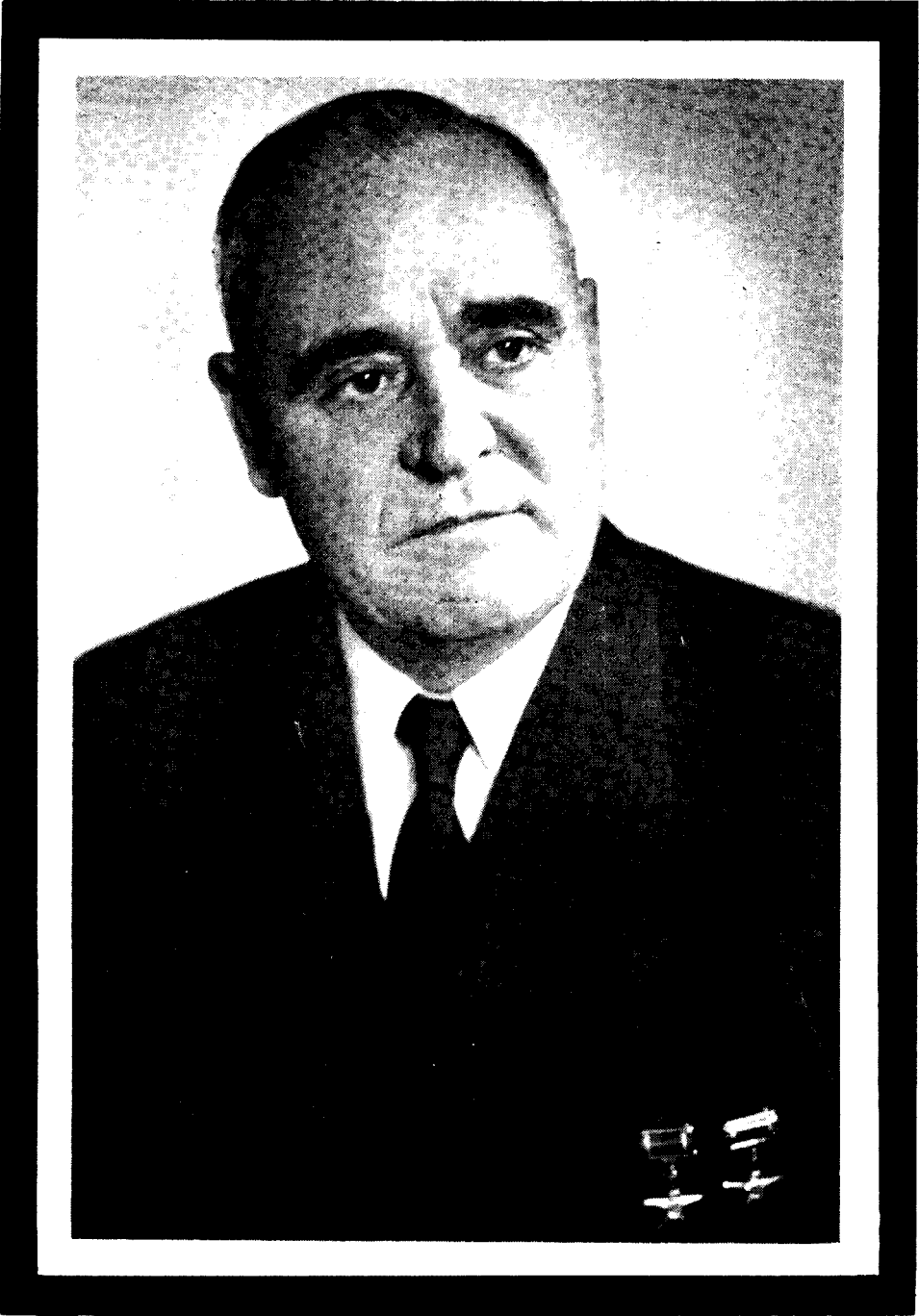
Amintirea tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej, veşnic vie în inima partidului, a clasei muncitoare, a poporului	7
Hotărârea Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Român, a Consiliului de Stat şi a Consiliului de Miniştri ale Republicii Populare Române	14
Indicaţii ale tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej cu privire la dezvoltarea industriei chimice şi a cercetărilor în domeniul chimiei în Republica Populară Română (Acad. RALUCA RIPAN).	16
Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI şi ELISABETA KÉKEDY, Despre α -dioximaţii metalelor tranziţionale (XIV). Studiu termogravimetric asupra formării şi stabilităţii unor complecşi dimetilgloximato-cobaltici	19
AL. SILBERG şi Z. FRENKEL, Contribuţii la studiul tiazolilor (XI). Despre sintezele şi comportările unor noi derivaţi formiltiazolici halogenaţi	24
Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI şi ECATERINA LIBÁL, Despre α -dioximaţii metalelor tranziţionale (XV). Noi neelectroliţi cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$	33
Acad. RALUCA RIPAN şi C. STANISAV, Determinarea spectrofotometrică a constantelor de echilibru ale reacţiilor dintre polifosfatul hexamminocobaltic şi clorurile metalelor alcaline şi alcalino-terose	43
Acad. RALUCA RIPAN şi GH. MARCU, Studiul comportării complecşilor binucleari de cobalt şi wolfram prin radiocromatografie	51
Acad. RALUCA RIPAN şi A. ŞUTEU, Studiul stabilităţii acidului fosfomolibdovanadic în funcţie de pH	59
T. GOINA şi I. RISTEA, Complecşi ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (XXI). Asupra reacţiei ionului Al^{3+} cu acidul creozotic	65
T. GOINA şi I. RISTEA, Complecşi ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (XXII). Cercetări fizico-chimice asupra compuşilor solubili alumino-mandelici	69
A. SOÓ, L. ONICIU şi MARILENA GIURGIU, Studiu radiocromatografic asupra complecşilor bazici de crom	79
Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI şi B. BÖHM, Despre α -dioximaţii metalelor tranziţionale (XVI). Noi α -benzilgloximaţi cobaltici cu amine aromatice.	87
C. LITEANU şi V. RUSU, Dozarea permanganometrică a cationilor (III). O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a cadmiului şi zincului după precipitarea ca reinecşaţi	99
C. LITEANU şi I. CRIŞAN, Formarea şi descompunerea complexonaţilor prin reacţii de substituţie	105
I. CRIŞAN şi C. LITEANU, Formarea rapidă a complexonatului de crom(III) printr-o nouă reacţie şi consecinţele sale analitice	113
I. CĂDARIU şi Z. ANDREI, Complecşi ai metalelor trivalente cu hidroxiacizi organici (XXIII). Cercetări potenţiometrice asupra feriglicolaţilor	121
Acad. RALUCA RIPAN şi N. CALU, Studiu asupra formării şi stabilităţii ionului telurio-6 wolfram	135
E. FELSZEGHY, L. LITERAT, A. COVACI, Aparat „Geissler” modificat pentru determinarea conţinutului în carbonaţi (Notă de laborator)	145
T. GOINA, G. NIAC, Biureta termostată (Notă de laborator)	147
Recenzii	
E. A. Nikitina, Gheteropolisoidenia (Heteropolicombinatiile) (I. HAUDUC)	151

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Память товарища Георге Георгиу-Деж — вечно жива в сердцах партии, рабочего класса, народа	7
Резолюция Центрального Комитета Румынской рабочей партии, Государственного Совета и Совета Министров Румынской Народной Республики.	14
Указания товарища Георге Георгиу-Деж относительно развития химической промышленности и исследований в области химии в Румынской Народной Республике (Акад. РАЛУКА РИПАН)	16
Акад. РАЛУКА РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, ЕЛИСАБЕТА КЕКЕДИ, О α -диоксиматах переходных металлов (XIV). Термогравиметрическое исследование образования и устойчивости некоторых диметилглиоксимато-кобальтовых комплексов	19
А. ЗИЛБЕРГ, З. ФРЕНКЕЛ, К исследованию тиазолов (XI). О синтезе и поведении новых галогидрированных формилтиазолпроизводных	27
Акад. РАЛУКА РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, ЕКАТЕРИНА ЛИБАЛ, О α -диоксиматах переходных металлов (XV). Новые кобальтовые неэлектролиты типа $Co(DH)_2$ (Амин)X	33
Акад. РАЛУКА РИПАН, К. СТАНИСАВ, Спектрофотометрическое определение констант равновесия реакций гексаминкобальтового полифосфата щелочных и земельнощелочных металлов	43
Акад. РАЛУКА РИПАН, Г. МАРКУ, Исследование поведения кобальтовых и вольфрамовых двухядерных комплексов путём радиохроматографии	51
Акад. РАЛУКА РИПАН, А. ШУТЕУ, Исследование устойчивости фосфомolibдovanадиевой кислоты в зависимости от pH.	59
Т. ГОЙНА, И. РИСТЯ, Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXI). О реакции иона Al^{3+} с креозотовой кислотой	65
Т. ГОЙНА, И. РИСТЯ, Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXII). Физико-химические исследования растворимых алюмино-миндальных соединений.	69
А. ШО, Л. ОНИЧУ, МАРИЛЕНА ДЖУРДЖУ, Радиохроматографическое исследование основных комплексов хрома	79
Акад. РАЛУКА РИПАН, Ч. ВАРХЕИ, Б. БЕМ, О α -диоксиматах переходных металлов (XVI). Новые кобальтовые α -бензилглиоксиматы с ароматическими аминами	87
К. ЛИТЯНУ, В. РУСУ, Перманганометрическое определение катионов (III). Новый метод косвенного перманганометрического определения кадмия и цинка после осаждения в виде рейнекатов	99
К. ЛИТЯНУ, И. КРИШАН, Образование и разложение комплексонатов реакциями замещения	105
И. КРИШАН, К. ЛИТЯНУ, Скоростное образование комплексоната хрома (III) новой реакцией и его аналитические последствия	113
И. КЭДАРЮ, З. АНДРЕЙ, Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXIII). Потенциометрические исследования ферриглюколятов	121
Акад. Р. РИПАН, Н. КАЛУ, Исследование образования и устойчивости теллуридо-вольфрамового иона	135
Е. ФЕЛСЕГИ, Л. ЛИТЕРАТ, А. КОВАЧ, Модифицированный прибор Гейслера для определения содержания в карбонатах (Лабораторная заметка)	145
Т. ГОЙНА, Г. НЯК, Термостатированная бюретка (Лабораторная заметка)	147
Рецензии	151

S O M M A I R E - I N H A L T

Le souvenir du camarade Gheorghe Gheorghiu-Dej, à perpétuité vivant au coeur du parti, de la classe ouvrière, du peuple	7
Résolution du Comité Central du Parti Ouvrier Roumain, du Conseil d'État et du Conseil des Ministres de la République Populaire Roumaine	14
Indications du camarade Gheorghe Gheorghiu-Dej concernant le développement de l'industrie chimique et des recherches en chimie dans la République Populaire Roumaine (Acad. RALUCA RIPAN)	16
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, E. KÉKÉDY, Sur les α -dioximates des métaux transitionnels (XIV). Étude thermogravimétrique sur la formation et la stabilité de complexes diméthylglyoximatocobaltiques	19
A. SILBERG, Z. FRENKÉL, Contribution à l'étude des thiazols (XI). Sur les synthèses et les comportements de nouveaux dérivés formylthiazoliques halogénés	27
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, E. LIBÁL, Sur les α -dioximates des métaux transitionnels (XV). Nouveaux non-électrolytes cobaltiques du type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})_X]$	33
Acad. R. RIPAN, C. STANISAV, Détermination spectrophotométrique des constantes d'équilibre des réactions entre le polyphosphate hexamminocobaltique et les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux	43
Acad. R. RIPAN, GH. MARCU, Étude du comportement des complexes binucléaires de cobalt et de wolfram par la radiochromatographie	51
Acad. R. RIPAN, A. ŞUTEU, Étude de la stabilité de l'acide phosphomolybdovanadique en fonction du pH	59
T. GOINA, I. RISTEA, Complexes des métaux trivalents avec des hydroxyacides organiques (XXI). Sur la réaction de l'ion Al^{3+} à l'acide créosotique	65
T. GOINA, I. RISTEA, Complexes des métaux trivalents avec des hydroxyacides organiques (XXII). Recherches physico-chimiques sur les composés solubles aluminomandéliques	69
A. SOÓ, L. ONICIU, M. GIURGIU, Étude radiochromatographique des complexes basiques de chrome	79
Acad. R. RIPAN, CS. VÁRHELYI, B. BÖHM, Sur les α -dioximates des métaux transitionnels (XVI). Nouveaux α -benzylglyoximates cobaltiques à amines aromatiques	87
C. LITEANU, V. RUSU, Le dosage permanganométrique des cations (III). Nouvelle méthode pour le dosage permanganométrique indirect du cadmium et du zinc après leur précipitation comme reineckates	99
C. LITEANU, I. CRIŞAN, Formation et décomposition des complexonates par réactions de substitution	105
I. CRIŞAN, C. LITEANU, La formation rapide du complexonate de chrome(III) par une réaction nouvelle et ses conséquences analytiques	113
I. CĂDARIU, Z. ANDREI, Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XXIII). Recherches potentiométriques sur les ferriglycolates	121
Acad. R. RIPAN, N. CALU, Étude de la formation et de la stabilité de l'ion telluro-6 wolframique	135
E. FELSZEGHY, L. LITERAT, A. COVACI, Appareil Geissler modifié pour la détermination du contenu en carbonates (Note de laboratoire)	145
T. GOINA, G. NIAC, Temperierte Bürette (Laboratoriums-Mitteilung)	147
Les livres parus - Bücherbesprechung	151



AMINTIREA TOVARĂȘULUI GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ, VEȘNIC VIE ÎN INIMA PARTIDULUI, A CLASEI MUNCITORE, A POPORULUI

La 19 martie partidul și poporul nostru au suferit o grea pierdere : a încetat să bată inima tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, fiu devotat al clasei muncitoare din România, al poporului român.

Nemărginită este durerea noastră, a tuturor.

Tovarășul Gheorghiu-Dej și-a dăruit întreaga sa viață partidului clasei muncitoare, luptei revoluționare pentru eliberarea oamenilor muncii, pentru fericirea poporului român și a patriei noastre, pentru socialism. Înalt exemplu de fidelitate față de marxism-leninism, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost un eminent militant al mișcării comuniste și muncitorești internaționale, a luptat neobosit pentru prietenia și unitatea țărilor socialiste, pentru coeziunea partidelor comuniste, pentru cauza păcii și libertății popoarelor.

În uriașa sa activitate și-au găsit expresie trăsăturile cele mai nobile ale eroicei noastre clase muncitoare, care este mândră de a fi plămădit în mijlocul ei, în focul luptei conduse de partid, un asemenea conducător.

Născut la 8 noiembrie 1901 la Bîrlad, într-o familie de muncitori, tovarășul Gheorghiu a început să muncească de la vârsta de 11 ani ca ucenic în diferite ateliere și fabrici, calificându-se ca muncitor electrician. Sub influența valului revoluționar din România de la sfârșitul primului război mondial, însuflețit de ideile Marii Revoluții Socialiste din Octombrie, tovarășul Gheorghiu-Dej s-a înrolat din fragedă tinerețe în mișcarea muncitorească. El a participat, în rîndurile muncitorilor din Valea Trotușului, la greva generală din 1920 — care a oglindit creșterea conștiinței de clasă, a capacității de luptă a proletariatului român și a evidențiat necesitatea istorică a înfrîngerii oportunistului, a făuririi partidului de tip nou, Partidul Comunist din România.

În anii următori, tovarășul Gheorghiu-Dej ia parte la un șir de acțiuni muncitorești la Galați, fiind ales în conducerea sindicatului de la Atelierele C.F.R.

În 1930 el devine membru al Partidului Comunist, în rîndurile căruia avea să lupte pînă la ultima suflare.

În acei ani, cînd criza economică lovea greu masele muncitoare, activitatea partidului era paralizată de lupte fracționiste care aduseseră partidul la un pas de lichidare. Refacerea unității partidului, orientarea activității sale spre întărirea legăturilor cu masele muncitoare și în primul rînd cu detașamentele de bază ale proletariatului au făcut posibilă organizarea unor mari acțiuni muncitorești, culminînd cu eroicele lupte din februarie 1933 — în a căror pregătire și desfășurare s-au afirmat cu putere marile calități politice și organizatorice de conducător revoluționar ale tovarășului Gheorghiu-Dej.

La Galați și apoi la Dej, unde fusese mutat disciplinar, ca și la București, Iași, Cluj, Pașcani și în alte localități, tovarășul Gheorghiu-Dej, dînd exemplu de felul cum trebuie muncit în mijlocul maselor, a depus o intensă activitate pentru realizarea unității de acțiune a muncitorilor ceferiști.

În 1932, la Conferința pe țară a muncitorilor feroviari, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost ales secretar al Comitetului Central de acțiune care, sub îndrumarea Comitetului Central al Partidului Comunist, a organizat nemijlocit lupta ceferiștilor.

Tovarășul Gheorghiu-Dej și-a îndeplinit în mod strălucit sarcinile de răspundere încredințate de partid în organizarea acestor lupte, care au constituit o cotitură în istoria întregii noastre mișcări muncitorești, au demonstrat capacitatea clasei muncitoare de a acționa ca forță socială conducătoare a poporului muncitor în lupta de eliberare, au deschis o pagină nouă în viața partidului. Întărindu-și rîndurile cu cele mai bune, mai combative și revoluționare cadre proletare, partidul s-a legat mai strîns de masele oamenilor muncii.

Procesul intentat de reacțiune în 1933—1934 conducătorilor muncitorimii ceferiste a fost transformat de Partidul Comunist într-o tribună de demascare a regimului burghezo-moșieresc, a politicii antinaționale și antipopulare a claselor dominante. Din banca acuzaților în lanțuri a răsunat cu vigoare și curaj, prin glasul tovarășului Gheorghiu-Dej, chemarea înflăcărată, mobilizatoare a partidului adresată maselor muncitoare de a lupta cu hotărîre pentru o viață mai bună, împotriva robiei capitaliste, pentru apărarea suveranității și independenței naționale.

Condamnat la 12 ani muncă silnică, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost deținut în diferite închisori — Jilava, Văcărești, Craiova, Ocnele Mari, Aiud, Doftana, Caransebeș și în lagărul de la Tg. Jiu.

Gratiile temnițelor, sîrma ghimpată a lagărelor n-au putut să-i izoleze de partid, de clasa muncitoare, de popor pe militanții revoluționari. Simțînd în permanență sprijinul partidului, solidaritatea maselor muncitoare și a unor largi cercuri democratice, ei au păstrat legătura cu viața și activitatea partidului, au înfruntat cu fermitate și dîrzenie regimul de teroare și exterminare din închisori, pe care le-au transformat în școli de călire revoluționară. Prin munca politico-ideologică desfășurată de comuniștii din închisori, în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej, s-au făurit cadre oțelite de militanți comuniști, caracterizate prin capacitatea de a organiza masele muncitoare, prin clarviziune politică și combativitate revoluționară, cadre care au avut ulterior un rol de excepțională însemnătate în conducerea

de către partid a luptei pentru cucerirea puterii de către oamenii muncii și construirea socialismului.

Aprecierea acordată de partid activității desfășurate de tovarășul Gheorghiu-Dej și-a găsit expresie în cooptarea sa, în 1935, pe când se afla în închisoare, ca membru al C.C. al P.C.R.

În anii războiului, tovarășul Gheorghiu-Dej împreună cu ceilalți tovarăși din închisori și lagăre își manifestau încrederea nestrămutată în victoria împotriva fascismului, solidaritatea frățescă cu popoarele Uniunii Sovietice. În strânsă legătură cu cadrele de bază din afară, ei și-au pus întreaga experiență, tot elanul revoluționar în slujba organizării luptei antihitleriste a poporului român.

Tovarășului Gheorghiu-Dej îi revine meritul principal în demascarea și lichidarea clicii de trădători și capitulanți, infiltrate în conducerea partidului; înlăturarea agenturii trădătoare a constituit una din condițiile esențiale pentru ca partidul să-și poată îndeplini rolul conducător în lupta de eliberare națională și socială a poporului român.

Activul revoluționar al partidului, în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej, a elaborat linia strategică și tactică pentru răsturnarea dictaturii militaro-fasciste și întoarcerea armelor împotriva Germaniei hitleriste. Partidul a trecut la organizarea formațiunilor de luptă patriotice, la realizarea Frontului Unic Muncitoresc cu partidul social-democrat, la înfăptuirea unui larg sistem de alianțe cu diferite grupări politice și atragere în lupta antihitleristă a unor personalități însuflețite de sentimente patriotice, la desfășurarea unei vaste activități în rândurile armatei.

În zilele hotărâtoare pentru pregătirea insurecției, C.C. al partidului a organizat evadarea din lagăr a tovarășului Gheorghiu-Dej și a altor cadre de bază ale partidului.

Organizată și condusă de partid, insurecția armată a deschis o eră nouă în istoria poporului român, a însemnat începutul revoluției populare. România s-a alăturat coaliției antihitleriste, Armata română, în totalitatea ei, a luptat umăr la umăr cu Armata sovietică pînă la zdrobirea Germaniei hitleriste. Sîngele vărsat în comun a cimentat prietenia și alianța indestructibilă dintre poporul român și poporul sovietic în lupta pentru cauza păcii și socialismului.

Tovarășul Gheorghiu-Dej a dat o contribuție de cea mai mare importanță la elaborarea liniei politice și tactice a partidului în desfășurarea furtunoasă a marilor bătălii de clasă de după 23 August 1944, muncind cu nesecată energie pentru înfăptuirea sarcinilor stabilite de partid — mobilizarea tuturor forțelor în războiul antihitlerist, refacerea economiei naționale, democratizarea țării, făurirea alianței muncitorești-țăărănești în focul luptei pentru reforma agrară, instaurarea puterii populare.

Ca reprezentant al partidului și clasei muncitoare în guvern, tovarășul Gheorghiu-Dej a preluat, în noiembrie 1944, conducerea Ministerului Comunicațiilor și Lucrărilor Publice, fiind primul muncitor ministru în istoria politică a României.

Sub conducerea partidului, clasa muncitoare organizată în sindicatele unice revoluționare, masele largi țărănești care luptau pentru pămînt, partidele și grupările reunite în frontul național democrat dădeau lovituri

zdrobitoare cercurilor reacționare. Valul luptei revoluționare a măturat un șir de guverne cu majoritate reacționară și a impus la 6 Martie 1945 aducerea la putere a primului guvern din țara noastră în care clasa muncitoare avea rolul precumpănitor.

La Conferința Națională a Partidului Comunist din octombrie 1945, tovarășul Gheorghiu-Dej a prezentat Raportul Politic al Comitetului Central, care cuprindea un amplu program de luptă pentru întărirea puterii populare, reconstrucția țării și consolidarea independenței naționale. În acest program, de o largă perspectivă istorică, partidul, scrutînd departe în viitor, și-a exprimat concepția leninistă privitoare la construirea unei industrii puternice ca temelie a dezvoltării social-economice a Romîniei.

După Conferința Națională, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost ales secretar general al Partidului Comunist Român.

În calitate de ministru al Economiei Naționale și apoi al Industriei și Comerțului, ca președinte al Comisiei Ministeriale pentru redresarea economică, el a adus o contribuție esențială în lupta împotriva inflației și sabotajului economic al capitaliștilor, în pregătirea și înlăptuirea programului din iunie 1947 de stabilizare monetară și refacere a economiei naționale.

Abolirea monarhiei și proclamarea Republicii Populare Romine au marcat cucerirea deplină a puterii de către clasa muncitoare în alianță cu masele largi ale țărănimii; misiunea de a realiza actul abdicării regelui, la 30 Decembrie 1947, i-a revenit, din însărcinarea partidului și guvernului și în numele tuturor forțelor democratice, tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, împreună cu doctorul Petru Groza.

Oamenii muncii, devenind singurii stăpîni ai țării, au pășit cu însuflețire, sub conducerea partidului, la construirea societății socialiste.

Tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej a avut un rol deosebit în lupta partidului pentru realizarea unității politice și organizatorice a clasei muncitoare — înlăptuită la Congresul de unificare din februarie 1948 prin crearea Partidului Muncitoresc Român pe baza principiilor ideologice și organizatorice marxist-leniniste. Congresul l-a ales secretar general al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Român.

Prin istoricul act al naționalizării, pregătit de partid sub îndrumarea nemijlocită a tovarășului Gheorghiu-Dej, principalele mijloace de producție industrială au devenit bun al întregului popor și s-a creat o puternică temelie construcției socialiste în țara noastră.

Partidul a orientat cu nestrămutată perseverență dezvoltarea Romîniei în direcția transformării ei într-o țară industrială, cu o agricultură înaintată. Tovarășul Gheorghiu îi revin mari merite în elaborarea politicii de industrializare socialistă, ca pîrghie hotărîtoare a progresului rapid al țării, a valorificării resurselor ei și a dezvoltării tuturor ramurilor economiei în vederea creșterii continue a bunăstării celor ce muncesc — obiectivul fundamental al politicii partidului.

Călăuzit de teza marxist-leninistă că socialismul trebuie construit nu numai la orașe ci și la sate, partidul a pus la ordinea zilei rezolvarea celei mai complexe sarcini a construcției socialiste — transformarea socialistă a agriculturii. Întreaga muncă desfășurată în acest domeniu s-a inte-

meiat pe linia exprimată în numele partidului de tovarășul Gheorghiu-Dej la plenara din martie 1949 a Comitetului Central. Viața a confirmat în mod strălucit această linie politică; înfăptuirea cu succes a cooperativizării agriculturii a deschis largi perspective dezvoltării intensive și multilaterale a producției agricole, a ridicat pe o treaptă mai înaltă alianța muncitoarească-țăărănească.

Întreaga activitate a Comitetului Central în frunte cu tovarășul Gheorghiu-Dej oglindește capacitatea de a aplica creator, la condițiile țării noastre, legile obiective, general-valabile, ale revoluției și construcției socialiste, de a desprinde cerințele specifice fiecărei etape istorice și de a îndrepta în direcția hotărâtoare eforturile partidului, ale poporului.

Aceste trăsături caracterizează munca efectuată de partid sub conducerea nemijlocită a tovarășului Gheorghiu pentru elaborarea planului de electrificare, a planurilor cincinale și a planului de șase ani, planuri a căror realizare, prin eforturile însuflite ale întregului popor, a asigurat introducerea largă a tehnicii noi, dezvoltarea proporțională, armonioasă și mereu ascendentă a economiei naționale.

Îndeplinind cele mai înalte funcții de partid și de stat — președinte al Consiliului de Miniștri din 1952 până în 1955, prim-secretar al Comitetului Central al P.M.R. și președinte al Consiliului de Stat până în ultima clipă a vieții sale — tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej avea un contact larg și direct cu poporul, studia cu deosebită luare aminte experiența maselor, manifesta o nemărginită încredere în puterea de creație a poporului — făuritorul istoriei și al tuturor marilor realizări ale României socialiste.

Exemplu de simplitate și modestie, el avea un neasemuit dar de a-și apropia oamenii, de a-i însuflă și a-i antrena la lupta pentru înfăptuirea sarcinilor trasate de partid; oamenii muncii păstrează neștearsă amintirea întâlnirilor cu tovarășul Gheorghiu, a sfaturilor sale de tovarăș și prieten care le vorbea în același grai al inimii.

Tovarășul Gheorghiu exprima cu deosebită căldură grija permanentă a partidului pentru educarea tineretului, nădejdea de mîine a țării, pentru promovarea femeilor în munci de răspundere în economie, în instituții de stat și în organizațiile obștești. El manifesta o neslăbită preocupare pentru satisfacerea setei de cultură și îmbogățirea vieții spirituale a poporului, pentru avîntul continuu al învățămîntului, acorda o mare atenție activității creatoare a intelectualilor, a oamenilor de știință, artă și cultură, cărora le împărtășea înalta prețuire a partidului pentru valoroasa lor contribuție la propășirea patriei.

În fruntea partidului, tovarășul Gheorghiu are merite deosebite în rezolvarea marxist-leninistă a problemei naționale în țara noastră, prin care au fost asigurate deplina egalitate în drepturi a tuturor oamenilor muncii și cimentarea prieteniei de nezdruccinat dintre poporul român și minoritățile naționale.

Timp de peste trei decenii, tovarășul Gheorghiu-Dej a adus o mare contribuție la călirea ideologică și organizatorică a partidului nostru. Minunat conducător de tip leninist, el a militat pentru întărirea partidului ca detașament combativ de avangardă al clasei muncitoare, strîns

legat de mase, sînge din sîngele poporului, forța conducătoare în opera de construire a socialismului.

Partidul nostru s-a călit, a realizat o unitate și o coeziune fără precedent printr-o luptă intransigentă împotriva oricăror abateri de la ideologia și politica sa marxist-leninistă, împotriva elementelor antipartinice, fracționiste, oportuniste. În această luptă tovarășul Gheorghiu-Dej, cu înalta sa conștiință partinică și perspicacitate politică, cu ascuțitul său spirit de clasă, a avut un rol de frunte. Partidul Muncitoresc Român, strîns unit în jurul Comitetului său Central, este astăzi mai puternic decît oricînd.

Este pilduitoare pentru noi preocuparea neabătută a tovarășului Gheorghiu-Dej pentru întărirea continuă a rolului conducător al partidului în toate domeniile activității social-economice, pentru aplicarea neștirbită a normelor de muncă leniniste. În viața partidului, în activitatea conducerii sale s-a înrădăcinat principiul muncii colective, toate hotărîrile și măsurile conducerii partidului fiind rodul activității și gândirii colective ale Comitetului Central, Biroului său Politic.

Tovarășul Gheorghiu a depus o vastă activitate pentru sintetizarea experienței acumulate de partid în conducerea revoluției și construcției socialiste, pentru însușirea acestei experiențe de către membrii partidului, în vederea înarmării lor teoretice.

Patriot și internaționalist înflăcărat, tovarășul Gheorghiu-Dej a fost un strălucit exponent al politicii consecvente a partidului și statului nostru de prietenie și alianță frățească cu țările socialiste, de solidaritate cu lupta clasei muncitoare și a forțelor democratice de pretutindeni, cu mișcarea de eliberare națională a popoarelor, pentru unitatea tuturor forțelor progresului social. Exprimînd, cu energia și tenacitatea ce l-au caracterizat întotdeauna, poziția Partidului Muncitoresc Român, el a militat pentru unitatea țărilor socialiste, pentru coeziunea marii armate internaționale a comuniștilor, avînd convingerea că nu există îndatorire internațională mai înaltă decît aceea de a contribui la salvagardarea și întărirea acestei unități — cheazășia victoriei cauzei socialismului în întreaga lume.

Sub conducerea Comitetului Central în frunte cu tovarășul Gheorghiu, partidul nostru a depus eforturi neprecupețite pentru promovarea și stricta aplicare în relațiile dintre partidele comuniste și dintre țările socialiste a normelor marxist-leniniste — ca cerință vitală pentru asigurarea și întărirea unității și coeziunii lor, pentru creșterea forței de atracție a ideilor socialismului în lume. Linia partidului în problemele vieții internaționale și ale mișcării comuniste mondiale, exprimată în Declarația plenarei lărgite din aprilie 1964 a C.C. al P.M.R., este urmată cu perseverență nestrămutată de întregul partid.

Eminent om de stat, tovarășul Gheorghiu-Dej a desfășurat o vastă activitate în elaborarea politicii externe a Republicii Populare Romîne, politică de consolidare a păcii, de luptă împotriva politicii agresive a cercurilor imperialiste, împotriva colonialismului, pentru sprijinirea dreptului popoarelor de a dispune singure de soarta lor, pentru dezvoltarea colaborării internaționale pe baza principiilor coexistenței pașnice a statelor cu orînduirii social-politice diferite.

Țara noastră așează ca temelie de neclintit a relațiilor sale internaționale respectarea egalității, suveranității și independenței popoarelor, neamestecul în treburile lor interne, pronunțându-se pentru stricta respectare și promovarea acestor principii pe arena internațională, în interesul colaborării și apropierii între popoare.

Toate succesele în domeniul politicii interne și internaționale ale Republicii Populare Române, toate realizările obținute în aceste decenii sînt strîns legate de activitatea desfășurată în fruntea Comitetului Central al partidului de tovarășul Gheorghiu-Dej.

Măsura operei titanice înfăptuite de popor sub conducerea partidului o dă deosebirea dintre tabloul întunecat al Romîniei de acum două decenii și înfățișarea de astăzi a țării, în care poporul român, liber de orice exploatare, stăpîn al destinelor sale, își făurește o viață fericită.

Scumpul nostru tovarăș Dej a închis ochii pentru vecie cu conștiința datoriei împlinite; el a putut vedea triumful idealurilor cărora și-a dăruit viața, victoria deplină a socialismului în țara noastră, mersul rapid al Romîniei pe calea progresului economic și cultural.

În ultimele sale cuvinte adresate țării, prin scrisoarea trimisă recentei sesiuni a Marii Adunări Naționale, el își exprima convingerea îndreptățită că țara noastră va păși mai departe, neabătut, pe această cale; cu nezdruccinată încredere, el arăta că înaintea Romîniei socialiste sînt deschise perspectivele unui viitor strălucit — viitor care stă în mîinile harnice și încercate ale poporului.

Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Român, tovarășii de muncă și de luptă ai marelui dispărut își iau legămîntul solemn să întărească neconținut unitatea partidului și a conducerii sale, să continue neabătut linia generală, internă și internațională, a partidului, să nu-și cruțe forțele pentru a duce mereu înainte opera de construire a socialismului și comunismului, de înflorire a patriei și ridicare a bunăstării poporului — operă măreață căreia i-a consacrat întreaga viață tovarășul Gheorghiu-Dej.

Marea durere care ne îndoliază tuturor inima unește și mai strîns poporul în jurul partidului. Clasa muncitoare, țărănimea, intelectualitatea, toți oamenii muncii își înzecesc eforturile pentru a obține noi victorii, spre binele și prosperitatea patriei noastre socialiste.

Adio, scump prieten și tovarăș de luptă!

Numele tău va rămîne veșnic viu în inima partidului, în inima clasei muncitoare, a poporului român!

**Comitetul Central
al Partidului Muncitoresc Român**

24 martie 1965

H O T Ă R Î R E A
COMITETULUI CENTRAL AL PARTIDULUI MUNCITORESC ROMÎN,
A CONSILIULUI DE STAT ȘI A CONSILIULUI DE MINIȘTRI
ALE REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Pentru eternizarea memoriei tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, Consiliul de Stat și Consiliul de Miniștri ale Republicii Populare Romîne

H O T Ă R Ă S C :

1. Se vor edita lucrările tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
2. Se va edita biografia tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
3. Statuia tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej va fi ridicată în orașele București și Cluj.
4. Bustul tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej va fi așezat la Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn, Marea Adunare Națională a Republicii Populare Romîne, clubul C.F.R. „Grivița Roșie” din orașul București și la Casa de cultură din orașul Galați.
5. Pe clădirile legate de activitatea tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej în perioada ilegalității vor fi așezate plăci comemorative.
6. La Muzeul de Istorie a Partidului din orașul București se va organiza o sală memorială, consacrată vieții și activității tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej.
7. Se va institui bursa republicană „Gheorghe Gheorghiu-Dej”, care va fi acordată celor mai merituoși studenți.
8. Se va atribui numele „Gheorghe Gheorghiu-Dej” :
 - a) Orașului Onești
 - b) Combinatului siderurgic Galați
 - c) Hidrocentralei „16 Februarie” de pe Argeș
 - d) Combinatului chimico-metalurgic din Baia Mare
 - e) Institutului Politehnic din București

- f) Casei de cultură a studenților din Cluj
- g) Unei școli medii de cultură generală din orașul Birlad
- h) Unui bulevard și unei piețe din orașul București, precum și unor piețe și străzi din alte orașe importante din țară.

9. Se va emite un timbru memorial cu efigia tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej.

**Comitetul Central
al Partidului Muncitoresc Român**

**Consiliul de Stat
al Republicii Populare Romine**

**Consiliul de Miniștri
al Republicii Populare Romine**

22 martie 1965

INDICAȚII ALE TOVARĂȘULUI GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ
CU PRIVIRE LA DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ȘI A
CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL CHIMIEI ÎN
REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ

Întregul nostru popor a primit cu nemărginită durere vestea încetării din viață a tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, conducătorul iubit al partidului și poporului nostru. Intelectualitatea noastră, oamenii de știință, cadrele didactice din universități, au deplîns marea pierdere a unui înțelept sprijinitor al vieții științifice și universitare. Ne rămîne opera tovarășului Gheorghiu-Dej, tezaur bogat în idei și îndemnuri prețioase, în care și cercetătorul din domeniul chimiei găsește luminoase perspective. Căci, îndeplinind cele mai înalte funcții de partid și de stat, tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej prin personalitatea sa multilaterală a dat îndrumări concrete și sprijin în cele mai diverse domenii ale construcției economice, culturale și științifice din țara noastră.

Dezvoltarea industriei chimice în România a constituit o preocupare de seamă a tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej, încă în prima perioadă a construirii socialismului în țara noastră. Astfel, la Congresul Partidului din 1948 arăta importanța industriei chimice pentru economia națională, spunînd: „Condițiile naturale pentru dezvoltarea industriei sînt foarte favorabile în țara noastră. Ele ne permit crearea unei puternice industrii chimice bazată pe gaz metan, țigeti, cărbune și sare“.

La Congresul al III-lea a accentuat din nou: „Industria chimică are un rol deosebit în asigurarea economiei naționale cu materii prime și materiale de mare importanță pentru îmbunătățirea calității, lărgirea sortimentelor și ieftinirea produselor industriale și de bunuri de consum“.

În urma acestor indicații, în țara noastră s-a dezvoltat o puternică industrie chimică. Cadrele de specialiști chimiști îndrumați de partid și însuflețiți de marile realizări și de perspectiva dezvoltării, și-au pus în slujba acestei opere mărețe toată priceperea lor, întreaga lor forță creatoare.

Cercetarea în domeniul chimiei și învățămîntul chimic superior au cunoscut o înflorire nemaîntîlnită în istoria țării noastre. Iubitul nostru conducător ne-a arătat calea dezvoltării juste a acestor activități, aceea de a le lega strîns de problemele concrete ale dezvoltării economiei din țara noastră, de problemele valorificării bogățiilor noastre naturale. În

același timp partidul, în fruntea căruia s-a găsit timp de peste două decenii tovarășul Gheorghiu-Dej, a îndrumat pe cercetătorii noștri spre rezolvarea problemelor cu caracter teoretic, care largesc bazele dezvoltării de perspectivă ale științei și care asigură contribuția țării noastre la tezaurul științific comun al omenirii.

La îndeplinirea acestor sarcini și-a adus contribuția și Facultatea de chimie a Universității din Cluj. În anii regimului de democrație populară de pe băncile facultății au plecat în industrie, în institute de cercetări, în învățământul superior și mediu promoții de absolvenți cu o bună pregătire, corespunzătoare nivelului actual al științei și tehnicii.

În această perioadă, datorită condițiilor de lucru continuu îmbunătățite, cadrele didactice au depus paralel cu munca de instruire și educare a noilor specialiști, o bogată activitate științifică, atât pe linia cercetării fundamentale, cât și pe cea a cercetării tehnico-științifice, legate direct de problemele industriei socialiste conform indicațiilor partidului.

Rezultatele acestei munci sînt reflectate în bună parte în paginile revistei noastre.

În întreaga noastră muncă am simțit mereu grija partidului, a guvernului și a tovarășului Gheorghe Gheorghiu-Dej personal. Ne amintim cu dragoste de vizita pe care ne-a făcut-o în primăvara anului 1960.

Moartea prematură a scumpului nostru conducător ne-a întristat profund. Scrisoarea adresată Marii Adunări Naționale de către tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej în ultimele sale zile de viață, constituie pentru noi un imbold în realizarea marilor idealuri spre care ne conduce înțeleptul nostru partid și cărora și-a închinat întreaga sa viață marele dispărut.

Acad. RALUCA RIPAN

DESPRE α -DIOXIMATI METALELOR TRANZIȚIONALE (XIV)*
Studiu termogravimetric asupra formării și stabilității unor complecși
dimetilgloximato-cobaltici

de

Acad. RALUCA RIPAN, GS. VÁRHELYI și ELISABETA KÉKEDY

*Comunicare prezentată la sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Universitatea
„Babeș-Bolyai” Cluj, 13–14 VI. 1964*

Termogravimetria a devenit în zilele noastre metodă de cercetare efecace, pe lângă analiza chimică, și în domeniul chimiei preparative. C. Duval și școala lui [5] au aplicat această tehnică pentru studierea unor precipitate și reactivi solizi cu importanță analitică.

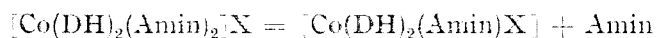
Măsurătorile TG ne furnizează date asupra produșilor de descompunere ai cristalohidraților [2], eteraților [19–20] și ai sărurilor bazice [17–18]. Substanțele organice mai simple s-au examinat rar cu TG. O aplicare mai largă a găsit această metodă de investigație în chimia polimerilor [21]. Proprietățile termice ale unor serii întregi de complecși Wernerieni și chelați au constituit subiectul multor cercetări termogravimetrice [3, 12–16]. În această privință trebuie să amintim mai ales lucrările lui Wendlandt și colaboratorii săi [10, 22–24]. Studiul termic al complecșilor ne dă informații asupra stabilității lor termice, asupra transformărilor lor în stare solidă precum și asupra produșilor finali de piroliză.

În lucrarea de față s-a examinat piroliza a 61 de chelați dimetilgloximato-cobaltici pe cale termogravimetrică. S-au urmărit problemele:

1. Influența naturii anionilor exteriori asupra stabilității termice a sărurilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$.

2. Punerea în evidență a unor produși intermediari de descompunere în decursul procesului de piroliză. Se poate presupune că se formează neelectroliți de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ din sărurile binare:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$, în prima fază de descompunere, prin eliberarea unei molecule de amină conform ecuației:



* Nota XIII: Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem. II/1964, p. 63.

Această transformare trebuie să fie influențată în primul rînd de caracteristici energetice (raza termochimică), de volumul și de compoziția anionilor exteriori.

Identificarea produșilor intermediari la descompunerea termică a unei substanțe uitate, sau cea a componentilor volatili la analiza TG a substanțelor complexe este o problemă dificilă. Vassallo [21] a întrebuițat măsurători spectroscopice de masă și de conductibilitate termică la identificarea produșilor gazoși de piroliză. Pentru identificarea produșilor intermediari solizi se întrebuițează des analiza spectroscopică în IR [5, 11] precum și măsurători roentgenografice.

În cazul nostru spectroscopia în IR nu dă rezultate pozitive, deoarece frecvențele vibrațiilor cele mai caracteristice sărurilor binare $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ și ale neelectrolitilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$: $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$, $\nu\text{N}-\text{OH}$ au aproximativ aceleași valori.

Pentru identificarea produșilor intermediari de descompunere noi am ales calea sintezei chimice.

3. Influența naturii aminelor organice asupra stabilității sărurilor binare de mai sus, formate cu același anion. Pentru examinarea acestei probleme am studiat perclorații, în unele cazuri și cromaații sau bicromaații respectivi. Perclorații se pot obține ușor în stare pură prin reacții de dublu schimb din soluția $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{CH}_3-\text{COO}$ -lui respectiv. Descompunerea acestor săruri se desfășoară brusc la o temperatură bine definită fără produși intermediari de descompunere.

Partea experimentală.

Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate cu o termobalanță construită prin transformarea unei balanțe analitice automate pe baza indicațiilor din literatură [6-9, 12, 13]. Încălzirea cuptorului după un anumit program s-a făcut prin variații succesive ale tensiunii ce i s-a aplicat, cu autorul unui autotransformator intercalat în circuitul acestuia.

Deoarece există o serie de parametri operaționali care au o influență asupra validității și reproductibilității termogramelor, ca de exemplu măsurarea temperaturii, viteza de încălzire a cuptorului, forțe aerodinamice, atmosfera cuptorului, mărirea particulelor substanței examinate precum și capacitatea termică, respectiv conductibilitatea ei termică, am lucrat în condiții absolut identice.

Viteza încălzirii a fost de 10° pe minut. Termoliza substanțelor s-a efectuat în toate cazurile într-un creuzet de platină. Temperatura s-a măsurat lângă creuzetul fixat pe un tub de silice. Cantitatea substanțelor cîntărite la determinări influențează la fel temperaturile de descompunere și din acest motiv la examinări s-au întrebuițat cite 100 ± 1 mg probe fin mojarate. Se poate presupune că, în aproximație bună, toate substanțele examinate au aceeași capacitate termică, respectiv conductibilitate termică.

După cum se știe, creșterea temperaturii induce o variație în densitatea atmosferei din interiorul cuptorului, și din această cauză se observă o creștere aparentă în greutate. Aceasta din urmă se prezintă și din cauza unor curenți de convecție prin încălzirea neuniformă a cuptorului. În analizele efectuate am luat în considerare și această creștere aparentă în greutate, în mod aproximativ, determinînd creșterea în greutate a creuzetului gol între $20-1000^\circ\text{C}$.

Rezultatele cercetărilor noastre sînt redată în figurile 1-5 și în tabelele 1-2.

În figurile 1 și 2 sînt reprezentate termogramele sărurilor binare: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{X}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{X}$ cu diferiți anioni simpli și complecși în sfera exterioară de coordinare.

Aspectul termogramelor depinde în mare măsură de natura anionilor.

Sărurile cu anioni oxidanți, ca NO_3^- , CrO_4^{2-} , ClO_4^- se descompun brusc, într-un interval de temperatură de $150-280^\circ$ (TG nr. 1, 2, 5, 12).

Derivații acizilor nitro-complecși: $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ (TG. nr. 6, 7, 9, 10) se descompun la fel foarte brusc în condițiile analizei termogravimetrice fără produși intermediari de descompunere.

Descompunerea termică a reimecaților (TG. nr. 4, 8), a ditiocianatobis-dimetilgloximato-cobaltiatului (TG. nr. 3.), respectiv a bisulfatului (TG. nr. 9) are loc treptat. Piroliza acestor produși este un proces foarte complicat, fără produși intermediari bine definiți.

Termogramele sărurilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ prezintă particularități deosebite. În mai multe cazuri se găsesc coturi între $180-210^\circ$, care corespund formării unor neelectroliți ca produși intermediari de descompunere. Formarea acestora din urmă este evidentă în cazul clorurilor următoare: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-etil-anilin})_2]\text{Cl}$ (TG. nr. 13, 15, 16) probabil și la $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-etil-anilin})_2]\text{Cl}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ naftilamin})_2]\text{Cl}$ (TG nr. 17, 22).

Neelectroliții intermediari au o temperatură de descompunere cu $30-40^\circ$ mai ridicată decât clorurile mai sus menționate.

În fig. 5 sînt prezentate termogramele neelectroliților: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})\text{Cl}] 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-xyloidin})\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha \text{ naftilamin})\text{Cl}] 2 \text{H}_2\text{O}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta \text{ naftilamin})\text{Cl}] 2 \text{H}_2\text{O}$ (TG. nr. 23-27) care s-au putut obține pe cale preparativă. Din alura termogramelor acestora din urmă se deduce că, piroliza lor se desfășoară violent prin degajare de amine și dimetilgloximă, fără produși intermediari bine definiți. Aspectul curbelor este analog cu cel al clorurilor: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ peste $230-250^\circ$. Coturile termogramelor nr. 23-27 în jur de $300-320^\circ$ nu corespunde la nici un produs stoechiometric.

Compararea termogramelor sărurilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ cu cele ale neelectroliților: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{Cl}]$ ne indică mecanismul de descompunere al primilor.

Termogramele percloraților sînt analoge cu aceea a substanței nr. 1 din fig. 1. Descompunerea lor are loc foarte brusc, de multe ori cu explozie și din această cauză nu se formează Co_3O_4 într-un raport stoechiometric ca produs final de piroliză.

În tabelul I sînt trecute temperaturile de descompunere ale 17 perclorați de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{ClO}_4$, descrise într-o serie de lucrări anterioare. Ar fi de așteptat ca, o dată cu creșterea bazicității aminelor coordonate, să crească și stabilitatea legăturilor Co-Amin, totodată și stabilitatea termică a percloraților respectivi.

Datele din tabelul I ne arată că relația nu este chiar așa de simplă, deoarece sînt mai multe excepții. Stabilitatea termică a substanțelor depinde în afară de constanta de bazicitate a aminelor și de structura lor moleculară, de poziția substituenților de pe nucleul aromatic.

În majoritatea cazurilor derivații aminelor aromatice substituie în poziție „orto” au o stabilitate termică mai redusă, decît cei ai aminelor „para” substituie.

În tabelul 2 sînt redat_e temperaturile de descompunere ale unor cro-mați și bicromați de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2\text{CrO}_4$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tabel 1

Temperatura de descompunere a sărurilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{ClO}_4$

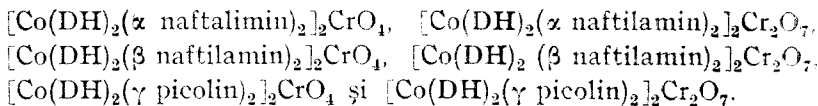
	Formula substanței	Temperatura de descompunere	Constanta de disociere a aminei
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anilin})_2]\text{ClO}_4$	253°	$4 \cdot 10^{-10}$
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-toluidin})_2]\text{ClO}_4$	235°	$3,2 \cdot 10^{-10}$
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{ClO}_4$	258°	$6,5 \cdot 10^{-10}$
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{ClO}_4$	257°	$1,3 \cdot 10^{-9}$
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-anisidin})_2]\text{ClO}_4$	250°	$3,11 \cdot 10^{-10}$
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]\text{ClO}_4$	271°	$1,96 \cdot 10^{-9}$
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-fenetidin})_2]\text{ClO}_4$	245°	$2,97 \cdot 10^{-10}$
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]\text{ClO}_4$	242°	$1,79 \cdot 10^{-9}$
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{benzilamin})_2]\text{ClO}_4$	218°	$2,35 \cdot 10^{-9}$
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{piridin})_2]\text{ClO}_4$	269°	$1,15 \cdot 10^{-9}$
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolin})_2]\text{ClO}_4$	270°	$6,3 \cdot 10^{-9}$
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picolin})_2]\text{ClO}_4$	283°	$1,3 \cdot 10^{-9}$
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{ClO}_4$	240°	$2 \cdot 10^{-10}$
14	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$	309°	$1,85 \cdot 10^{-9}$
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-amino-fenol})_2]\text{ClO}_4$	244°	—
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortoetil-anilin})_2]\text{ClO}_4$	225°	—
17	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-etil-anilin})_2]\text{ClO}_4$	252°	—

Tabel 2

Temperatura de descompunere a sărurilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2\text{CrO}_4$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

	Formula substanței	Temperatura de descompunere
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-toluidin})_2]_2\text{CrO}_4$	175°
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-toluidin})_2]_2\text{CrO}_4$	177°
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]_2\text{CrO}_4$	173°
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-toluidin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	165°
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{meta-toluidin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	192°
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-toluidin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	173°
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]_2\text{CrO}_4$	160°
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-anisidin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	146°
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{para-fenetidin})_2]_2\text{CrO}_4$	175°
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]_2\text{CrO}_4$	210 + 215°
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{CrO}_4$	177°
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	190 — 200°
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	175°
14	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolin})_2]_2\text{CrO}_4$	170°
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-picolin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	145°
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picolin})_2]_2\text{CrO}_4$	258°
17	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picolin})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	138°

care s-au putut obține în stare pură unitară. Dintre substanțele arătate în acest tabel, următoarele sînt nedescrise în literatură :



Aceste combinații, care se prezintă sub formă de substanțe microcristaline de culoare brună sau brun-roșcată, s-au obținut din soluția 0,005 molară a $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ acetat, corespunzător cu un exces de K_2CrO_4 1%, respectiv $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1%.

Datele din tabelul 2 arată că bicromatii au o stabilitate termică mai redusă decît cromatii sau perclorații. Aspectul curbelor TG este asemănător cu al celui nr. 2 din fig. 1. Din cauza descompunerii foarte bruște, nici în aceste cazuri nu se formează $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ într-un raport stoechiometric, ca produși finali de piroliză.

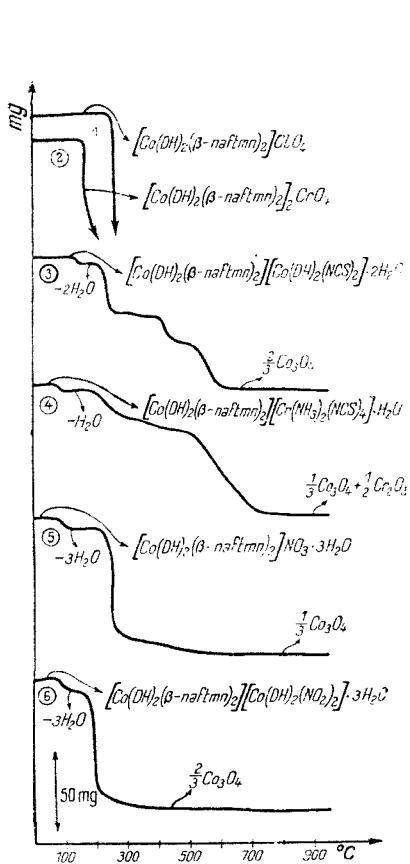


Fig. 1. Termogramele unor săruri de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin})_2]\text{X}$.

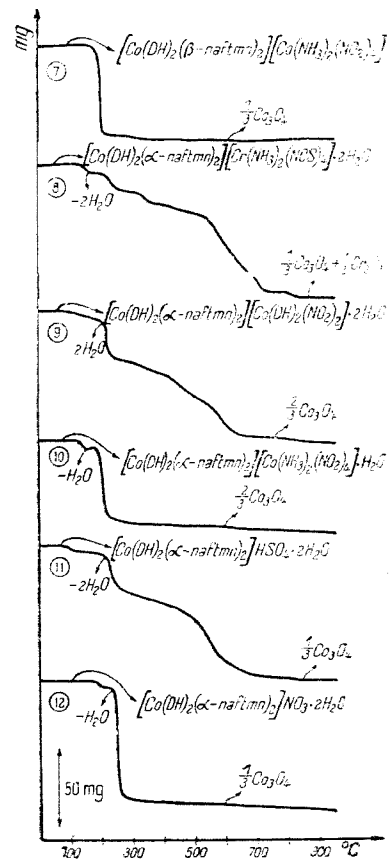


Fig. 2. Termogramele unor săruri de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin})_2]\text{X}$.

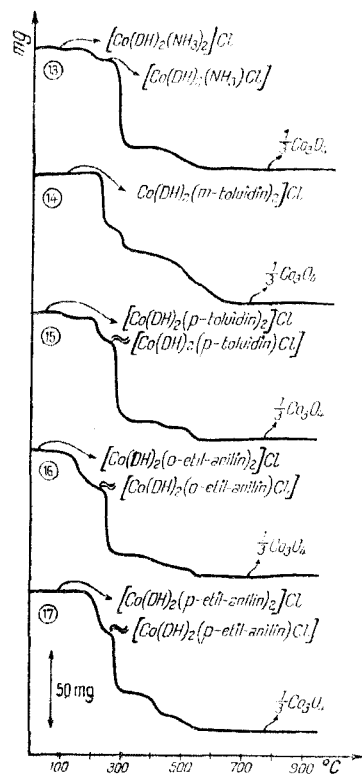


Fig. 3. Termogramele unor săruri de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$.

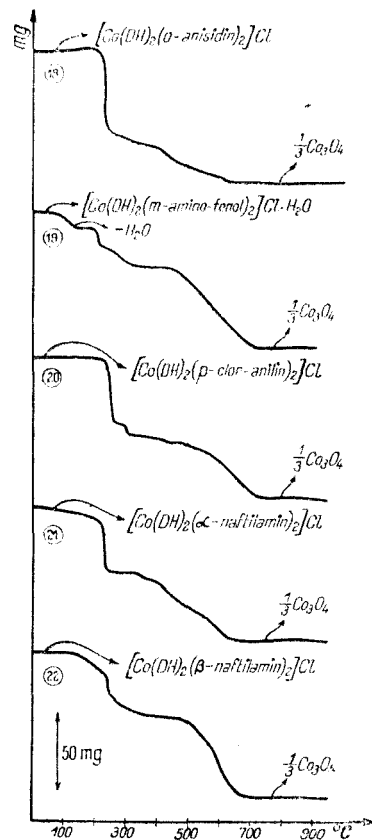


Fig. 4. Termogramele unor săruri de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$.

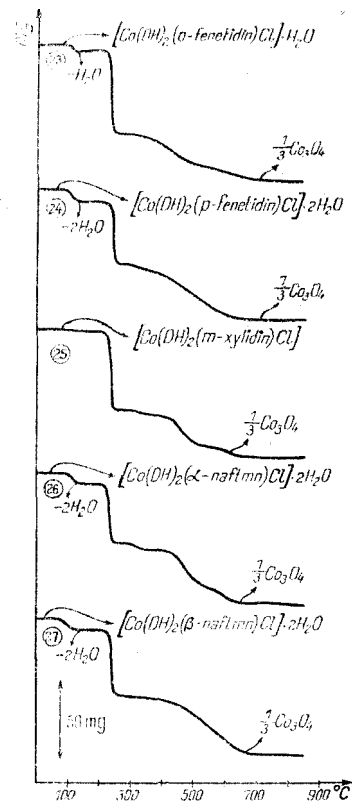


Fig. 5. Termogramele unor neoelectroliti de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{Cl}]$.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Berlin și R. Robinson, J. Analyt. Chim. Acta, **27**, 50 (1962).
2. H. J. Borchardt, J. Phys. Chem., **66**, 166 (1958).
3. J. Bordner și L. Gordon, Talanta, **9**, 1003 (1962).
4. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, New-York, 1963, p. 15, 205.
5. C. Duval, Mikrochim. Acta, **1962**, 947, 1006.
6. L. Erdey și F. Paulik, Magy. Tud. Akad., Kémiai Tud. Oszt. Közl., **5**, nr. 4, 461 (1955).
7. L. Erdey, F. Paulik și J. Paulik, Magy. Tud. Akad., Kémiai Tud. Oszt. Közl., nr. 1, 55 (1955).
8. L. Erdey, F. Paulik, și J. Paulik, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 61 (1956).
9. L. Erdey, F. Paulik, și J. Paulik, Nature, **174**, 885 (1954).
10. T. D. Georg și W. W. Wendlandt, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 395 (1963).
11. M. Harmelin, Compt. rend., **252**, 4142 (1961).
12. L. Kékedy, P. Kröbl, A. Szurkos și E. Kékedy, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **3**, 99 (1958).
13. L. Kékedy, A. Szurkos, P. Kröbl și E. Kékedy, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9**, 79 (1958).
14. L. Kékedy, A. Szurkos, E. Kékedy și P. Kröbl, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **9**, 91 (1958).
15. P. Lumme, Suomen Kem. B., **32**, 198, 237, 261 (1959).
16. P. Lumme, și H. Lumme, Suomen Kem. B., **33**, 129 (1962).
17. G. Pannetier, J. M. Bregeault și J. Guenot, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 2158.
18. G. Pannetier și I. Davignon, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 2131.
19. G. B. Ravich și L. E. Mancharova, Zhur. strukt. Khim., **2**, 4499 (1961).
20. N. Ya. Turova, N. S. Sytdykova, A. V. Novoselova și K. N. Semenko, Zhur. neorg. Khim., **8**, 528 (1961).
21. D. A. Vassallo, Analyt. Chem., **33**, 1823 (1961).
22. W. W. Wendlandt, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 545 (1963).
23. W. W. Wendlandt și D. V. R. Rao, J. Inorg. Nuclear Chem., **17**, 25 (1957).
24. W. W. Wendlandt și J. P. Smith, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 843 (1963).

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XIV)

Термогравиметрическое исследование образования и устойчивости некоторых диметилглиоксимато-кобальтовых комплексов

(Резюме)

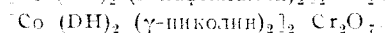
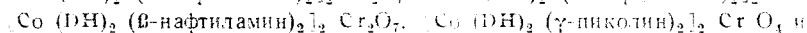
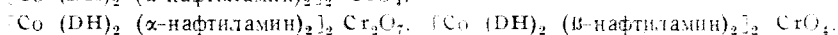
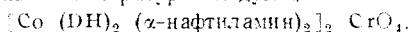
Изучилось термогравиметрически пиролиз 61 диметилглиоксимато-кобальтового комплексного соединения. В течение этих измерений прослеживались следующие вопросы: 1. Влияние природы внешних анионов на термическую устойчивость солей типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{X}$, где „DH” — радикал диметилглиоксима: $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{N} - \text{OH}) - \text{C}(=\text{N} - \text{O} \dots) - \text{CH}_3$, „Амин” = NH_3 или ароматические амины, а „X” — простые или одновалентные комплексные анионы. 2. Обнаружение некоторых промежуточных продуктов разложения в течение процесса термоллиза. 3. Изучение влияния природы координированных аминов на устойчивость вышеупомянутых бинарных солей.

Из результатов исследований сделаны следующие выводы: а) Вид термограмм зависит в большой степени от природы анионов внешней координационной сферы. Соли с окисляющими анионами, как ClO_4^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, резко разлагаются, иногда с взрывом, в температурном промежутке: $150^\circ - 250^\circ\text{C}$. Производные H_2SO_4 , $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ и HCl разлагаются постепенно. При пиролизе солей $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{Cl}$ в некоторых случаях промежуточно образуются незлектролиты $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})\text{Cl}]$ в стехиометрическом отношении. Это явление было

доказано и термогравиметрическим анализом некоторых неэлектролитов, полученных синтезом. Температура разложения последних была на приближ. 30—40 °C выше температуры солей $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{Cl}$.

б) Исследование пиролиза хлорнокислых солей типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{ClO}_4$ подтверждает, что основность аминов и положение заместителей в ароматическом ядре влияют на термическую устойчивость солей этого класса. Однако не был найден параллелизм между термической устойчивостью и основностью координированных ароматических аминов. Однако в большинстве случаев замечено, что производные орто-замещенных аминов разлагаются при температурах более низких, чем производные пара-замещенных аминов.

Из исследуемых веществ, полученных реакциями двойного обмена, не были описаны в литературе следующие:



SUR LES α -DIOXIMATES DES MÉTAUX TRANSITIONNELS (XIV)

Étude thermogravimétrique sur la formation et la stabilité des complexes diméthylglyoximate cobaltiques

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié par la méthode thermogravimétrique la pyrolyse de 61 combinaisons complexes diméthylglyoximate-cobaltiques. Au cours de ces mesures on a examiné les problèmes suivants: 1. L'influence de la nature des anions extérieurs sur la stabilité thermique des sels de type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2\text{X}]$, où „DH” représente le radical de la diméthylglyoxime: $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH} - \text{C}(= \text{N} - \text{O}) - \text{CH}_3$, „Amine” = NH_3 ou des amines aromatiques, et où „X” = des anions simples et complexes monovalents. 2. La mise en évidence de produits intermédiaires de décomposition au cours du processus de thermolyse. 3. L'influence de la nature des amines coordonnées sur la stabilité des sels binaires rappelés plus haut.

Les résultats des recherches ont autorisé les conclusions suivantes:

a) L'aspect des thermogrammes dépend dans une large mesure de la nature des anions de la sphère extérieure de coordination. Les sels à anions oxydants, comme ClO_4 , NO_3 , CrO_4 , Cr_2O_7 , se décomposent brusquement, parfois en explosant, dans l'intervalle de température 150—250 °C. Les dérivés de l'acide H_2SO_4 , $[\text{HCo}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{HCr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ et HCl se décomposent graduellement. En cas de pyrolyse des sels $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{Cl}$, il y a formation intermédiaire des non-électrolytes $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2\text{Cl}]$ dans un rapport stoechiométrique. Ce phénomène a été prouvé aussi par l'analyse thermogravimétrique de plusieurs non-électrolytes obtenus directement par synthèse. La température de décomposition de ces derniers était approximativement de 30—40 °C plus élevée que celle des sels $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{Cl}$.

b) L'étude de la pyrolyse des perchlorates de type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})_2]\text{ClO}_4$ confirme que la basicité des amines et la position des substitués à l'extérieur du noyau aromatique influencent la stabilité thermique des sels de cette classe. Toutefois on n'a pas trouvé de parallélisme entre la stabilité thermique et la basicité des amines aromatiques coordonnées. Mais on a observé dans la majorité des cas que les dérivés des amines ortho-substituées se décomposent à des températures plus basses que ceux des amines para-substituées.

Parmi les substances examinées $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naphtylamine})_2]_2\text{CrO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naphtylamine})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2]_2\text{CrO}_4$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphtylamine})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picoline})_2]_2\text{CrO}_4$ et $[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-picoline})_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, obtenues par réactions de double échange n'ont pas été décrites jusqu'ici dans la littérature.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL TIAZOLILOR (XI)

Despre sintezele și comportările unor noi derivați formiltiazolici halogenați

de

AL. SILBERG și Z. FRENKEL.

Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2, 3, 4, 5, 6] au fost studiate sintezele și comportările unor noi aldehide tiazolice, care datorită carbonilului reactiv din molecula lor prezintă și un mare interes sintetic. Continuând aceste cercetări, s-a sintetizat un nou tip de astfel de aldehide în care gruparea formil din poziția 4 a tiazolului se învecinează cu un atom de halogen. În literatură este semnalat doar un singur caz de formil halogen tiazol [7] unde însă formilul se găsește greșit în poziția 2 a heterociclului.

Ca produs de plecare s-a utilizat 2-fenil-4-clormetil-tiazolul (I) care prin fierbere cu o soluție apoasă de acid azotic conform indicațiilor din literatură [8] a fost trecut în 2-fenil-4-hidroximetil-5-clortiazol (II). Prin oxidarea derivatului II cu cantități stoechiometrice de bicromat de sodiu în acid acetic glacial s-a obținut cu randamente bune 2-fenil-4-formil-5-clor tiazolul (III). Aldehida III, prin condensare cu acid malonic în condițiile reacției Knoevenagel, formează acidul 2-fenil-5-clor-4-tiazolacrilic (IV). Această comportare o aseamănă cu cea a 2-fenil-4-formil-tiazolului care în aceste condiții reacționează la fel [1]. Spre deosebire însă de aldehida amintită [9], produsul III, în condițiile reacției Cannizzaro, nu suferă un proces de disproporționare, ceea ce înseamnă că prezența unui atom de halogen pe nucleul tiazolic în vecinătatea grupării aldehydice aduce perturbări serioase în reactivitatea acestuia din urmă. Aldehida III a mai fost caracterizată și prin oxima V.

Pe baza unor indicații din literatură [10] asupra nitrării alcoolilor, din produsul II, prin nitrare la temperaturi scăzute, cu 2 cantități echivalente de acid azotic fumans, în mediu de acid sulfuric conc., se obține cu randamente bune esterul nitric al 2-(p-nitrofenil)-4-hidroximetil-5-clortiazolului (VI). Această substituție, în poziția para-, concordă cu datele din literatură asupra nitrării feniltiazolilor substituți cu substituenți de ordinul întâi [11, 12, 13].

Poziția para- a funcției nitro- a fost stabilită, după cum se va vedea prin oxidarea respectiv hidroliza esterului VI. Prin oxidare, în condițiile

amintite mai sus, esterul VI trece parțial în 2-(p-nitrofenil)-4-formil-5-clortiazol (VII) care cu clorhidratul de hidroxilamină duce la oxima VIII. Prin hidroliza esterului VI cu acid sulfuric 90—95% se obține 2-(p-nitrofenil)-4-hidroximetil-5-clortiazolul (IX). Același alcool IX se obține cu randamente bune prin nitrarea produsului I [11] și fierberea 2-(p-nitrofenil)-4-clormetil-tiazolului astfel obținut cu soluția apoasă de acid azotic.

Datele experimentale de mai sus precizează în mod incontestabil poziția funcțiunii nitro- la ester.

Alcoolul IX, în condițiile date mai sus, se oxidează aproape cantitativ la aldehida VII care dă o oximă identică cu cea a aldehidei rezultate prin oxidarea esterului nitric VI.

Spectrele în IR ale cloraldehidelor tiazolice de mai sus se asemănă foarte mult cu cele ale aldehidelor corespunzătoare nehalogenate [5, 9]. La ambele spectre, totuși, se observă o mică deplasare a benzilor caracteristice carbonilului spre valori mai înalte (1715 cm^{-1}), foarte probabil datorită influenței atomului de halogen de pe heterociclu. Astfel de influențe se observă și în cazul altor carbonil-derivați halogenați [14].

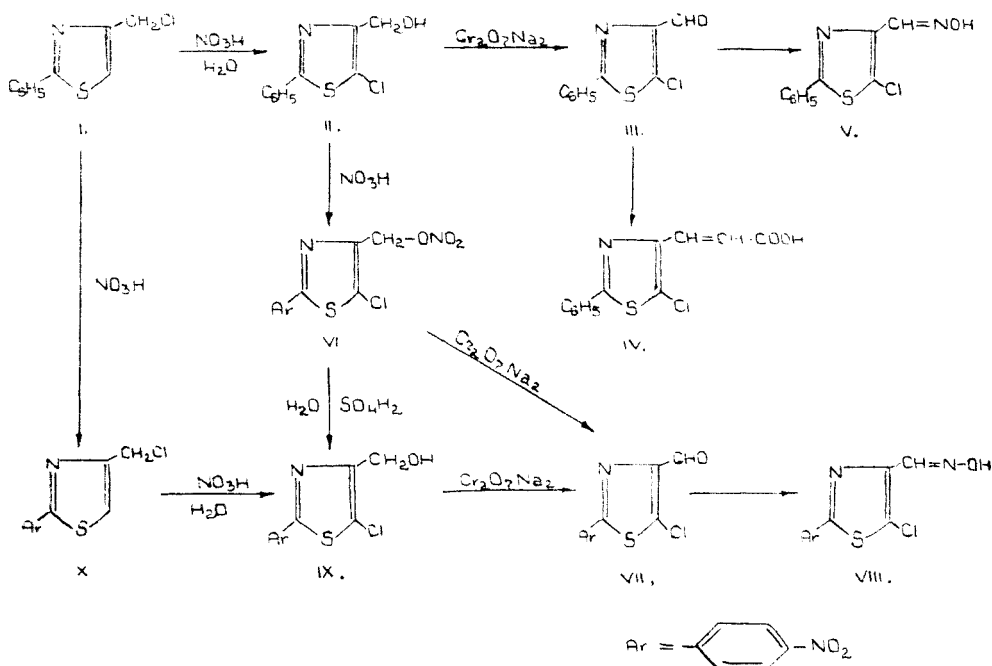


Fig. 1.

În cazul nitro-aldehidei VII benzile caracteristice funcțiunii nitro- apar la aceleași valori 1525 cm^{-1} și 1350 cm^{-1} ca și în cazul 2-(p-nitrofenil)-4-formiltiazolului. În acest caz, datorită distanței mari în moleculă

între funcțiunea nitro- și halogen, acesta din urmă nu provoacă nici o deplasare a liniilor caracteristice funcțiunii nitro.

Din cele de mai sus, cât și din unele date dintr-o lucrare anterioară [15] rezultă că dintre diversele metode de sinteză ale aldehidelor tiazolice cea oxidativă prezintă o serie de avantaje față de celelalte, ca randamente bune sau foarte bune, posibilitate de izolare ușoară, largă aplicabilitate etc. Metoda dată întâmpină unele greutăți doar când în molecula derivatului tiazolic se mai găsesc în afara grupării alcoolice și alte grupări ușor oxidabile.

Pentru efectuarea spectrelor în IR aducem mulțumirile noastre Direcției filialei Acad. R.P.R. Cluj și personal tov. Erica Hauburg. De asemenea mulțumim tov. Eufrosina Meleșcu pentru efectuarea analizei elementare.

Partea experimentală.

2-Fenil-4-formil-5-clortiazolul (III).

2 g 2-fenil-4-hidroximetil-5-clor-tiazol (II) se solvă prin încălzire pe baie de apă în 40 cc acid acetic glacial și soluției calde i se adaugă 0,8 g bicromat de sodiu cristalizat cu 2 molecule de apă, solvit la cald în 10 cc acid acetic glacial. Are loc imediat o reacție vehementă, soluția acetică încălzindu-se puternic și devenind verde. Încălzirea soluției pe baie fierbinte se continuă încă o oră, după care soluția acetică se diluează cu cca 200 cc apă rece sub agitare. După scurt timp din soluție se separă un precipitat cristalin alb gălbui care după o oră de repaus la rece se filtrează. Produsul obținut (1,75 g) se recrystalizează din benzină 70-100°. După recrystalizare devine crem-roz cu P.T. = 91-92°C. Aldehida se solvă în alcool, acid acetic, apă fierbinte. Aldehida III dă reacțiile caracteristice cu fenilhidrazină, dinitrofenilhidrazină, reactivul Schiff etc. Spre deosebire de 2-fenil-4-formil-tiazol, aldehida III, în condițiile reacției Cannizzaro, nu se disproporționează. Randaument cea. 85%.

$C_{10}H_6ClNOS$ (223,5) Calc N% 6,26 găsit N% 6,39

Acidul 2-fenil-5-clor-4-tiazolacrilic (IV).

0,2 g aldehydă III și 0,2 g acid malonic se solvă în 0,8 cc piridină și 0,04 cc piperidină. Soluția se încălzește 1,5 ore pe baie de apă fierbinte și ulterior se mai fierbe 15 minute pe sită. Soluția piridinică se toarnă în 7 cc acid clorhidric 2 n. Depune un precipitat cristalin crem care după două recrystalizări din alcool devine aproape alb P.T. = 244-245°C.

$C_{12}H_8ClNO_2S$ (265,5) calculat N% 5,15 găsit N% 5,23

Oxima 2-fenil-4-formil-5-clortiazolului (V).

0,2 g aldehydă III și 0,3 g clorhidrat de hidroxilamină se solvă în 1 cc piridină și 2 cc alcool etilic absolut; soluția se fierbe o oră pe baie de apă. Prin răcire depune un precipitat cristalin slab gălbui care prin recrystalizare din alcool depune sub formă de ace fine P.T. = 185-186°C.

$C_{10}H_7ClN_2OS$ (238,5) calculat N% 11,74 găsit N% 11,63

Esterul nitric al 2-(p-nitrofenil)-4-hidroximetil-5-clortiazolului (VI).

1,5 g alcool II se solvă în 7 cc acid sulfuric conc; soluției acide răcite sub -5°C i se adaugă sub agitare, picătură cu picătură, 0,7 cc acid azotic fumans (d = 1,51). Soluția acidă se lasă la rece cca 45 minute și pe urmă, la temperatura camerei, încă 45 minute după care se toarnă pe cca 100-150 g gheață zdrobită. Precipitatul obținut cîntărește 1,6 g și după recrystalizare din puțin alcool are un aspect cristalin acicular slab gălbui P.T. = 92-93°C.

$C_{10}H_5ClN_3O_3S$ (315,5) calculat N% 13,31 găsit N% 13,16

2 — *p*-Nitrofenil — 4 — hidroximetil — 5 — clortiazol (IX).

a) 2,5 g 2 — *p*-nitrofenil — 4 — clormetil-tiazol (X) se fierbe 3 ore cu un amestec de 30 cc NO_3H $d = 1,42$ și 70 cc H_2O . Prin răcirea soluției acide precipită un produs cristalin slab gălbui care, după recristalizare din alcool, are un aspect cristalin acicular P.T = 180°C . Prin turnarea soluției acide pe gheață, mai precipită încă o cantitate de produs gălbui. Randament cca 70%.

b) 0,2 g ester VI se solvă la rece în cantitatea minimă necesară de acid sulfuric 90–95% și soluția se încălzește 15–20 minute la $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Prin turnarea soluției acide pe gheață precipită alcoolul IX cu proprietăți identice cu ale alcoolului descris mai sus.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3$ (270,5) calculat N% 10,35 găsit N% 10,17

2 — (*p*-Nitrofenil) — 4 — formil — 5 — clortiazol (VII).

0,55 g alcool IX se solvă la cald în 10 cc acid acetic glacial și soluției acetice i se adaugă 0,2 g $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solvit în 2,5 cc acid acetic cald. Amestecul se încălzește 2 ore pe baie de apă fierbinte după care prin răcire depune un precipitat cristalin gălbui care după recristalizare din benzen are P.T = $162\text{--}163^\circ\text{C}$.

Din soluția acetică prin turnare pe gheață mai depune o nouă cantitate de aldehydă VII. Randamentul aproape cantitativ. Aceași aldehydă VII se obține însă cu randamente mici prin oxidarea în modul descris mai sus a esterului nitric VI.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ (268,5) calculat N% 10,42 găsit N% 10,30

Oxima VIII se obține și se purifică în mod analog oximei V. Produs cristalin galben P.T. = 227°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (283,5) calculat N% 14,81 găsit N% 14,40

BIBLIOGRAFIE

1. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 23 [1962].
2. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 1, 273 [1963].
3. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 135 [1963].
4. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, Chem. Ber. **96**, 2992 [1963].
5. A. Silber, Z. Frenkel și L. Cormoș, Rev. Roumaine Chim., **3**, 215 [1964].
6. A. Silber, Z. Frenkel, M. Ruse, A. Benkő, L. Cormoș și G. Csá-vássy, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 7 [1964].
7. Toyozo Uno și Sumiyuki Akihama, Iakugaku Zasshi **579** (1961), Chem. Abstr., **55**, 19903 [1961].
8. G. H. Huntres și K. Pfister, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1667.
9. A. Silber, I. Simiti și H. Mantsch, Chem. Ber. **94**, 2887 [1961].
10. Boehringer, Chem. Zentr., **1961**, 7676.
11. B. S. Friedmann, H. Sparks și B. Adams, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2262 [1937].
12. S. G. Friedmann, J. Obs. him., **24**, 909 [1954].
13. E. Ochiai, Chem. Abstr., **34**, 7289 [1940].
14. L. Y. Bellamy, *The Infra Red Spectra of Complex Molecules*, London, 1954, p. 120 — 123.
15. A. Silber, A. Benkő și C. Csá-vássy, Chem. Ber., **97**, 1684 [1964].

К ИССЛЕДОВАНИЮ ТИАЗОЛОВ (XI)

О синтезе и поведении новых галогенированных формилтиазолпроизводных

(Резюме)

Продолжая исследование тиазолаальдегидов, авторы синтезировали окислительным методом новый тип такого рода производного, у которого альдегидная группа в положении 4 тиазола находится в соседстве с галогидным атомом. Наличие этого галогидного атома вызывает некоторые пертурбации в реактивности альдегидной группы. Этот же галогидный атом вызывает также в ИК области смещение полос, характерных для альдегидной группы.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES THIAZOLS (XI)

Sur les synthèses et les comportements de nouveaux dérivés formylthiazoliques halogénés

(Résumé)

Poursuivant leurs recherches sur les aldéhydes thiazoliques, les auteurs ont synthétisé par la méthode oxydative un nouveau type d'un dérivé de cette espèce, dans lequel le groupe formyle de la position 4 du thiazol avoisine un atome d'halogène. La présence de cet atome d'halogène apporte certaines perturbations dans la réactivité du groupement aldéhydrique. Le même atome d'halogène dans le spectre IR provoque aussi un déplacement des bandes caractéristiques du groupe formyle.

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XV)*

Noi neelectroliți cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$

de

Acad. RALUCA RIPAN, CS. VĂRIHELYI și ECATERINA LIBĂL

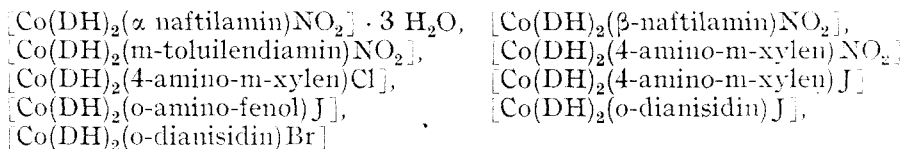
Comunicare prezentată la sesiunea științifică a cadrelor didactice de la Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj, 13-14. VI. 1964

Într-o serie de lucrări anterioare am descris sinteza, proprietățile chimice, spectrele electronice precum și studiul spectroscopic în IR al unor noi neelectroliți bis-dimetilglioximato cobaltici de tipul:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$, unde „DH” este radicalul dimetilglioximiei: $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{N} - \text{OH}) - \text{C} = (\text{N} - \text{O} \dots) - \text{CH}_3$, iar „X” = Cl, Br, J, NO_2 , NCS. [1-3].

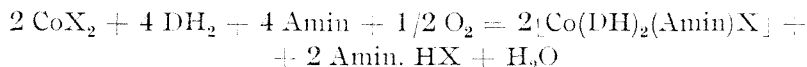
Că completare la studiile noastre în acest domeniu am preparat 9 combinații noi cu α - și β -naftilamină, 1,2,4-toluilendiamină, 4-amino-metaxilenă, orto-amino-fenolă și orto-dianisidină.

Combinațiile descrise în lucrarea de față sînt următoarele:



Pentru sinteza lor am folosit 2 metode cunoscute în literatură [4-5], și anume:

a) Oxidarea sărurilor cobaltoase în prezență de dimetil-glioximă și amina respectivă într-un raport molar 1 : 2 : 2.



b) Reacția de substituție la acizii complecși bis-dimetilglioximato-cobaltici cu amine corespunzătoare conform ecuației:



* Nota XIV în acest număr.

Această metodă din urmă am folosit-o mai ales la sinteza nitro-neelectroliților.

Neelectroliții de mai sus stau în relație de polimerie de coordinare cu electroliții binari $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, majoritatea cărora au fost tratate în lucrările noastre anterioare.

Structura lor probabilă este reprezentată în fig. 1.

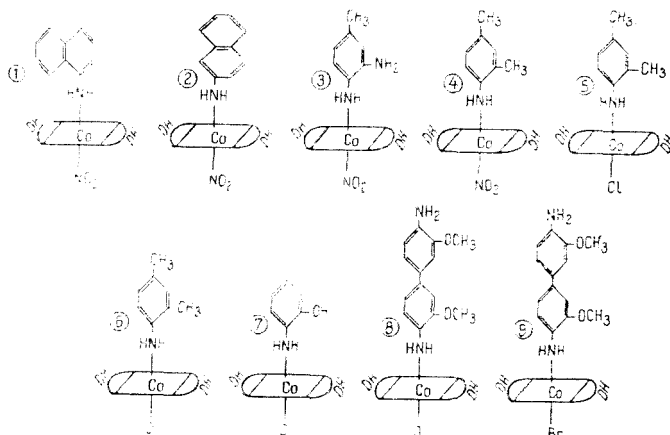


Fig. 1. Structura probabilă a neelectroliților acido-bis-dimetilgloximate-amin-cobalt-(III) :

- | | |
|--|---|
| 1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$ | 6. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{J}]$ |
| 2. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$ | 7. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-amino-fenol}) \text{J}]$ |
| 3. $[\text{Co}(\text{DH})_2(1,2,4\text{-toluendiamin}) \text{NO}_2]$ | 8. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-dianisidin}) \text{J}]$ |
| 4. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{NO}_2]$ | 9. $[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-dianisidin}) \text{Br}]$ |
| 5. $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{Cl}]$ | |

(Configurația planară a grupării $\text{Co}(\text{DH})_2$ s-a dovedit prin măsurători roentgenografice și spectroscopice în IR la combinațiile analoge.)

Culoarea acestor combinații variază de la portocaliu până la brun închis, în funcție de natura aminelor coordonate, însă mai ales de natura restului acid legat direct de cobalt. Spectrele lor electronice sînt caracteristice dimetilgloximatei cobaltici cu o absorbție foarte intensă în UV.

Spectrele IR arată că aceste substanțe sînt combinații interorbitale cu legături metal-liganzi net covalente, și au o configurație geometrică „trans”.

Studiile termogravimetrice arată că neelectroliții se descompun brusc între $200\text{--}250^\circ\text{C}$ în funcție de natura aminelor și de cea a anionilor coordonate. Pînă la această temperatură de descompunere nu au pierdere în greutate în condițiile analizei termogravimetrice.

Partea experimentală.

1. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin}) \text{NO}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (514,3).

Se dizolvă 3,9 g $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 millimoli) în 60 ml etanol, se adaugă 2 g $\text{CH}_3\text{--COONH}_4$ și 0,5 ml acid acetic glacial în 15 ml apă. În continuare se mai adaugă 1,2 g (10 millimoli) α -naftilamină.

Amestecul se menține pe baie de apă, pînă cînd soluția se evaporă pînă la 30–35 ml. După 2–3 ore se filtrează o substanță microcristalină de culoare brună închisă. Se spală de 3–4 ori cu cîte 10 ml de etanol și se usucă la aer. Randament : 2,8 g (54,4%).

Analiză: Găsit Co 12,37, N 16,56, H_2O 10,50

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)NO_2] \cdot 3 H_2O$

Co 12,32, N 16,34, H_2O 10,50

Substanța se deshidratează pînă la $160^\circ C$, este stabilă pînă la 270° și se descompune prin explozie la această temperatură.

2. $[Co(DH)_2(\beta\text{-naftilamin})NO_2]$ (478,4).

Se prepară în mod analog cu combinația nr. 1, întrebuintîndu-se β -naftilamină în locul α -naftilaminei. Randament 3,7 g (79,4%).

Substanță microcristalină de culoare portocalie-brună, care este stabilă pînă la 210° în condițiile analizei termogravimetrice și se descompune prin explozie peste această temperatură.

Analiză: Găsit: Co 12,30, N 17,66

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{10}H_7-NH_2)NO_2]$
Co 12,42, N, 17,57

3. $[Co(DH)_2(\text{meta-toluilendiamin}(1,2,4)NO_2)]$ (457,4).

Sinteză analogă cu cea a substanței nr. 1, folosindu-se 1,2 g (10 millimoli) meta-toluilendiamină (1,2,4) în locul naftilaminei. Randament: 1,8 g (39,4%).

Substanța se prezintă sub formă de agregate de prisme de culoare brun-roșcată. Se descompune prin explozie la $200^\circ C$ în condițiile analizei termogravimetrice.

Analiză: Găsit: Co 12,90, N 22,80

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(CH_3-C_6H_3(NH_2)_2)NO_2]$
Co 12,88, N 22,44

4. $[Co(DH)_2(4\text{-amino-meta-xilen})NO_2]$ (456,3).

Se obține în mod analog cu substanța nr. 1, întrebuintîndu-se 1,2 g 4-amino-meta-xilen (10 millimoli) la sinteză, în locul naftilaminei.

Se filtrează după 48 de ore, se spală cu puțină apă și cu etanol și se usucă la aer. Randament: 1,6 g (35%).

Substanță microcristalină de culoare portocaliu.

Analiză: Găsit: Co 13,09, N 18,09

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2((CH_3)_2C_6H_3-NH_2)NO_2]$
Co 12,92, N 18,39

5. $[Co(DH)_2(4\text{-amino-meta-xilen})Cl]$ (445,8).

Se dizolvă 2,3 g dimetilgloximă (20 millimoli) în 80 ml etanol fierbinte și se adaugă 2,36 g $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$ (10 millimoli) în 20 ml de apă.

După răcire se mai adaugă 1,6 g 4-amino-meta-xilenă (12–13 millimoli).

Amestecul format se oxidează prin barbotarea unui curent de aer prin soluție, timp de 5–6 ore. Se formează o masă cristalină sub formă de plăci romboedrice de culoare brun-roșcată. Randament: 2,9 g (63,3%).

La analiza termogravimetrică substanța se descompune brusc la $220-230^\circ C$.

Analiză: Găsit Co 12,94, N 15,54

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2((CH_3)_2C_6H_3-NH_2)Cl]$
Co 13,20, N 15,70

6. $[Co(DH)_2(4\text{-amino-meta-xilen})J]$ (538,26).

Se dizolvă 2,3 g dimetilgloximă în 80 ml etanol fierbinte, se adaugă 2,91 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (10 millimoli) și 3,2 g KJ în 20–25 ml apă. După răcire se mai adaugă 1,6 g 4-amino-meta-xilenă în 10 ml etanol și se oxidează cu aer timp de 5–6 ore. După 48 ore se filtrează o masă cristalină formată din cristale brune dreptunghiulare. Randament: 3,0 g (56%).

Analiză: Găsit Co 10,69, N 13,45

Calculat pentru: $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2((CH_3)_2C_6H_3-NH_2)J]$
Co 10,95, N 13,30

Substanța este stabilă pînă la 240 °C, peste această temperatură se descompune brusc.

7. $[Co(DH)_2(orto-amino-fenol) J]$ (525,2).

Se obține prin oxidarea unui amestec format din 2,3 g dimetilgloximă, 2,91 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, 3,2 g KJ și 1,1 g orto-amino-fenolă (10 milimoli) în 120 ml etanol 70%. După 48 ore se filtrează o substanță microcristalină de culoare brună și se spală cu etanol și apă. Randament : 2,5 g (47,5%).

Analiză : Găsit Co 10,87, N 13,80

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(HO-C_6H_4-NH_2) J]$
Co 11,20, N 13,33

8. $[Co(DH)_2(orto-dianisidină) J]$ (660,3).

Se dizolvă 2,3 g dimetilgloximă în 80 ml etanol fierbinte, se adaugă 2,91 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ și 3,2 g KJ în 20 ml apă. După răcire se mai adaugă 2,44 g (10 milimoli) orto-dianisidină în 30–40 ml etanol. Se barbotează aer prin soluție timp de 5–6 ore. După 2 zile se filtrează o masă cristalină. Substanța se prezintă sub formă de cristale romboedrice de culoare brună. Randament : 3,0 g (45%).

Analiză : Găsit Co 8,94, N 12,65

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2) J]$
Co 8,92, N 12,75

9. $[Co(DH)_2(orto-dianisidină) Br]$ (613,3).

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. În locul KJ se întrebuițează 2,0 g NH_4Br la sinteză. Randament : 3,2 g (52,0%). Prisme scurte dreptunghiulare de culoare brună închisă.

Substanța este stabilă pînă la 230–240 °C și se descompune brusc peste această temperatură. Produsul final al pirolizei este Co_3O_4 (920 °C).

Analiză : Găsit Co 9,70, N 13,70

Calculat pentru $[Co(C_4H_7N_2O_2)_2(C_{12}H_6(OCH_3)_2(NH_2)_2) Br]$
Co 9,61, N 13,80

Cercetări asupra caracterului neelectrolitic al combinațiilor 1–9 cu schimbători de ioni.

Se dizolvă cite 0,10 g din neelectrolitul respectiv în 100 ml de etanol 70%. Se agită timp de 60–80 minute 50–50 ml din această soluție cu cite 2 grame de Amberlit-IR 120 în ciclul de hidrogen, iar în continuare cu cite 2 grame de Amberlit-IRA 400 în ciclul de clorură.

Culoarea soluțiilor brune nu slăbește după această operație, fapt care dovedește caracterul neelectrolitic al substanței studiate. (Deosebire de electroliții binari: $[Co(DH)_2(Amin)_2][Co(DH)_2X_2]$).

Măsurători spectrofotometrice.

Măsurătorile spectrofotometrice s-au efectuat cu un spectrofotometru Carl Zeiss-Jena, la temperatura camerei, la o concentrație de $1-5 \cdot 10^{-5}$, la 15–30 minute după dizolvarea probelor. (Solvent etanol 90%.) În aceste condiții soluțiile studiate urmează legea lui Lambert-Beer. Pe curbele de absorbție reprezentate în figurile 2–6 s-au găsit benzi la lungimi de undă : 250, 280–310, 340–390 și 420–480 m μ . Dintre aceste benzi numai banda de la 250 m μ rămîne invariabilă la toate substanțele examinate, deci aceasta se poate atribui fără îndoială grupării $Co(DH)_2$.

Banda de la 280–310 m μ este foarte slab conturată și din această cauză poziția ei se poate preciza numai aproximativ. Poziția celorlalte benzi variază de la caz la caz, probabil în funcție de natura aminelor și anionilor coordinați în jurul cobaltului.

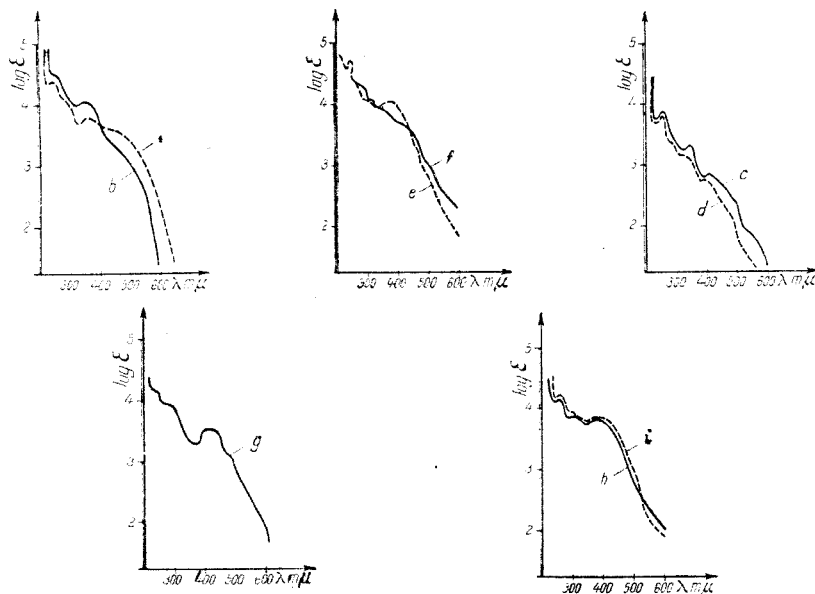


Fig. 2 -- 6. Curbele de absorbție ale combinațiilor:

- Fig. 2. „a” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$
 „b” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$
 Fig. 3. „c” $[\text{Co}(\text{DH})_2(1,2,4\text{-toluilediamin}) \text{NO}_2]$
 „d” $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{NO}_2]$
 Fig. 4. „e” $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{Cl}]$
 „f” $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{J}]$
 Fig. 5. „g” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-amino-fenol}) \text{J}]$
 Fig. 6. „h” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-dianisidin}) \text{J}]$
 „i” $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{orto-dianisidin}) \text{Br}]$

Tabel 1

 Poziția și intensitatea benzilor de absorbție ale neelectrolizilor de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$

Formula substanței	λ_1 m μ	$\log \varepsilon_1$	λ_2 m μ	$\log \varepsilon_2$	λ_3 m μ	$\log \varepsilon_3$	λ_4 m μ	$\log \varepsilon_4$
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$	500	3,40	375	3,75	300	4,00	250	4,70
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$	420 _i	3,45	360	4,05	320 _i	4,00	250 _i	4,50
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluilediamin}) \text{NO}_2]$	490	2,60	350	3,55	310 _i	3,50	250	4,15
$[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{NO}_2]$	480 _i	2,40	340	3,36	290	3,60	250	4,10
$[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{Cl}]$	380	3,80	300	3,85	280 _i	4,02	250	4,34
$[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-meta-xilen}) \text{J}]$	450 _i	3,55	385 _i	3,56	320	3,80	250	4,40
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-amino-fenol}) \text{J}]$	450 _i	3,33	337 _i	3,42	300 _i	4,00	250 _i	4,03
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{J}]$	420	3,48			285 _i	3,89	250 _i	4,03
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{J}]$	520 _i	2,58	380	3,65	300	3,93	250	4,17
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{Br}]$	420 _i	3,50			280 _i	3,95		
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{Br}]$	525 _i	2,51	380	3,58	300	3,85	250	4,20
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{Br}]$	420 _i	3,50			280 _i	3,88		

i = punct de inflexiune

Benzile de absorbție în IR ale combinațiilor

Formula substanței	Frec				
	$\nu\text{O}-\text{H}$	$\nu\text{N}-\text{H}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{N}$
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftilamin}) \text{NO}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3450i	3260s 3065m	1780fs 1720fs	1610m	1575m
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftilamin}) \text{NO}_2]$		3221m 3145i 3425s	1730fs 1750fs? 1752s	1636m	1575i
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-toluilendiamin}) \text{NO}_2]$		3313i 3221i 3198fs	1733fs	?	1565i
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xylidin}) \text{NO}_2]$		3255m 3145m 3190m	1771s 1715fs	1639m ?	1579fi
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xylidin}) \text{Cl}]$		3127m 3318m	1700? 1780s	1605fs	1579fi
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xylidin}) \text{J}]$		3273m 3221m	1710fs ?	1600fs	1573fi
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-amino-fenol}) \text{J}]$	3350— 3280m	3160m 3090m 3430m 3281i	1760-80s 1725fs 1780s	1603m	1572fi
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{J}]$		3134m 3030m 3420m	1710fs ?	1611s	1581fi
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-dianisidin}) \text{Br}]$		3290i 3273i 3186s	1770s 1705fs ?	1616m	1582fi

Spectrele de absorbție în IR în intervalul de 400–2000, respectiv 2800–3500 cm^{-1} au fost obținute cu un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss-Jena. A fost folosită tehnica discului de bromură de potasiu. Curbele de absorbție sînt reprezentate în figurile 7–15, iar poziția și intensitatea relativă a benzilor, identificate pe baza datelor din literatură [6–8], sînt trecute în tabelul 2.

Comparînd spectrele IR ale acestor substanțe cu cele ale dimetilgloximei, precum și cu cele ale dimetilgloximațiilor unor metale tranzitionale, se poate constata că frecvențele vibrațiilor $\nu_{\text{N}-\text{H}}$, $\nu_{\text{N}-\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ sînt deplasate spre valori mai mici. Fenomenul acesta arată că neelectrolitii de mai sus sînt combinații interorbitale cu legături Co-liganzi net covalente [6–7].

Deplasarea frecvențelor vibrațiilor $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ atinge valori de 100–150 cm^{-1} în funcție de natura aminelor coordonate. În cazul derivațiilor diaminelor: meta-toluilendiamină, orto-dianisidină, apar 4 benzi în regiunea 3500–3100 cm^{-1} , care arată diferența dintre proprietățile grupării $-\text{NH}_2$ coordonate și celei neangajate la formarea complexului respectiv. Valorile frecvențelor $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ (ale oximei coordonate) și $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ au aceeași valoare la toate substanțele examinate și sînt deplasate spre valori, mai mici cu aprox. 100 cm^{-1} .

Tabel 2

de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$ vența (cm^{-1})

λ NH_2	$\nu\text{N}-\text{O}$ (din NO_2)	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\delta_s \text{NH}_2$	$\nu\text{N}-\text{O}$ (oximă)	$\nu\text{N}-\text{O}$ (oximă)	$\gamma\text{O}-\text{H}$	$\gamma\text{N}-\text{H}$	$\delta\text{O}-\text{N}-\text{O}$
1526m	1425i 1326fi	1381m	1340s ?	1247fi	1099fi	985i	875m	82fi
1522m	1420fi 1322fi	1380m	1340fs ?	1249fi	1099fi	960i	868s	825fi
1530fs	1420i 1322fi	1390fs	?	1243fi	1094fi	982m	870fs	829fi
1520s	1420fi 1328i	1378i	?	1244fi	1095fi	982i	877m	823fi
1513i	—	1379fi	1340s	1246fi	1096fi	983m	836i	—
1513i	—	1379fi	1335s	1247fi	1097fi	982i	841m	—
1519fi	—	1381fi	1340i	1240fi	1098fi	981fi	856m	—
1512fi	—	1385i	1350m	1246fi	1099i	982m	845s	—
1512fi	—	1392i	1339i	1249fi	1098m	987m	830i	—

Valorile frecvențelor $\nu\text{N}-\text{O}$ și celor de deformare $\delta\text{O}-\text{N}-\text{O}$ au aceeași valoare la toate combinațiile de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{AminNO}_2]$ și nu sînt deplasate în comparație cu nitro-cobalt(III)-aminele simple, ca de exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, studiate de alți autori.

Spectrele IR arată că natura legăturii $\text{Co}-\text{NO}_2$ are un caracter net covalent.

În majoritatea cazurilor am găsit benzi foarte slabe în jurul 1700 cm^{-1} care după Nakahara [6-7] se datorește prezenței unor legături de hidrogen intramoleculare foarte scurte ($\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$).

Concluzii.

1. S-au obținut 9 neelectroliti noi de tipul bis-dimetilgloximato-acido-amin-cobalt(III) : $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Amin X}]$.

2. S-au tras concluzii asupra naturii legăturilor chimice în aceste combinații prin măsurători spectrofotometrice în IR.

3. Prin măsurători spectrofotometrice în UV, prin analize termogravimetrice și cu ajutorul schimbătorilor de ioni s-au tras câteva concluzii asupra unor proprietăți fizico-chimice ale neelectrolitilor de mai sus.

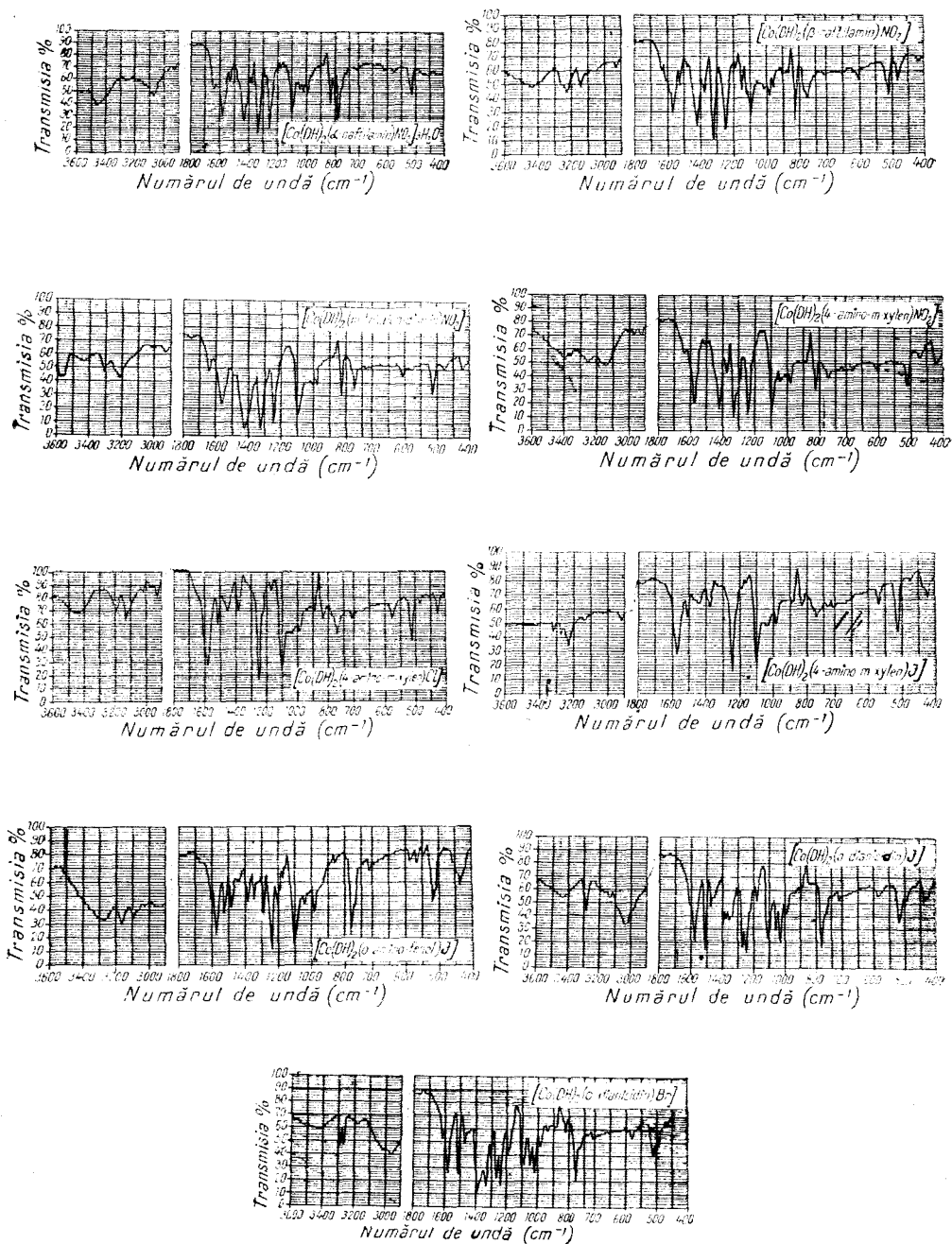


Fig. 7-15. Spectrele de absorbție în IR ale neelectrolizilor de tipul bis-dimetilglioximato-acido-amin-cobalt-(III): $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ripan, Cs. Várhelyi și B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. nr. 1, 113 (1963).
2. Cs. Várhelyi și B. Böhm, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. nr. 1, 55 (1964).
3. R. Ripan, Cs. Várhelyi și E. Hamburg, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. nr. 2, 33 (1964).
4. A. Ciugaev, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2692 (1906).
5. A. V. Ablov și G. P. Sirzova, Zhur. obshchei Khim. **25**, 1304, (1955).
6. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 473 (1955).
7. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 207 (1955).
8. R. Blinc și D. Hadji, J. Chem. Soc. **1958**, 4536.

O α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XV)*Новые кобальтовые неэлектролиты типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Амин})\text{X}]$*

(Резюме)

Описаны синтез и физико-химические свойства 9 новых неэлектролитов из класса бис-диметилглиоксимат-амидо-амин кобальта (III), а именно $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-нафтиламин})\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-нафтиламин})\text{NO}_2]$ (2.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(1,2,4\text{-толуиленадиамин})\text{NO}_2]$ (3.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-амино-мета-ксилол})\text{NO}_2]$ (4.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-амино-мета-ксилол})\text{Cl}]$ (5.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-амино-мета-ксилол})\text{J}]$ (6.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{орто-аминофенол})\text{J}]$ (7.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{орто-дианисидин})\text{J}]$ (8.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{орто-дианисидин})\text{Br}]$ (9.). Синтез этих соединений был произведен двумя путями: а) из кислот типа $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ с соответствующим амином в присутствии ацетата аммония и уксусной кислоты, при температуре 80—90°. б) Путём окисления с воздухом при 20—22°C смеси, составленной из CoX_2 , диметилглиоксима и соответствующего амина в молярном отношении 1:2:2, в 70—80%-ном этаноловом растворе.

Неэлектролитический характер этих веществ был доказан при помощи ионообменников Амберлит IR-120 (катионит) и Амберлит IRA-400 (анионит).

В абсорбционных спектрах этих веществ в видимой и в УФ областях находятся 4—5 абсорбционных полос при 250, 280—300, 360—390, 420—460 м μ из которых полоса 250 м μ неизменно находится в спектрах всех исследуемых соединений.

Спектры в ИК области вышеупомянутых соединений указывают на их межорбитальный характер с четко ковалентными связями Co лиганды, вытекающий из смещения полос $\nu\text{N—H}$, $\nu\text{N—O}$, $\nu\text{C}=\text{N}$, по отношению к полосам оксима, соответственно некоординированного, свободного амина.

Термогравиметрическими измерениями была установлена область термической устойчивости этих веществ.

SUR LES α -DIOXIMATES DES MÉTAUX TRANSITIONNELS (XV)*Nouveaux non-électrolytes cobaltiques du type $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amine})\text{X}]$*

(Résumé)

Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés physico-chimiques des 9 non-électrolytes nouveaux de la classe bis-diméthylglyoximate-acido-amine cobalt-(III), à savoir : $[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naphthylamine})\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naphthylamine})\text{NO}_2]$ (2.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(1,2,4\text{-toluylènediamine})\text{NO}_2]$ (3.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-méta-xylène})\text{NO}_2]$ (4.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-méta-xylène})\text{Cl}]$ (5.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(4\text{-amino-méta-xylène})\text{J}]$ (6.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortho-amino-phénol})\text{J}]$ (7.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortho-dianisidine})\text{J}]$ (8.), $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ortho-dianisidine})\text{Br}]$ (9.). La synthèse de ces combinaisons a été réalisée par 2

voies: a) avec des acides complexes du type $H[Co(DH)_2X_2]$ et l'amine respective en présence d'acétate d'ammonium et d'acide acétique à la température de $80-90^\circ$; b) par oxydation à l'air libre, à $20-22^\circ C$, d'un mélange formé de CoX_2 , de diméthylglyoxime et de l'amine respective, selon un rapport molaire 1:2:2 et en solution d'éthanol à 70-80%.

Le caractère non-électrolytique de ces substances a été démontré à l'aide des échangeurs d'ions Amberlit IR-120 (cationit) et Amberlit IRA-400 (anionit).

Les spectres d'absorption dans le visible et l'UV de ces substances comprennent 4-5 bandes d'absorption à 250, 280-300, 360-390, 420-460 $m\mu$, dont celle de 250 $m\mu$ se trouve invariablement dans les spectres de toutes les combinaisons examinées.

Les spectres IR des combinaisons rappelées plus haut montrent leur caractère inter-orbital avec des liaisons Co-liants nettement covalentes, ce qui ressort du déplacement des bandes $\nu N-H$, $\nu N-O$, $\nu C=N$, par rapport aux bandes respectives de l'oxime et de l'amine libre, non coordonnées.

Des mesures thermogravimétriques ont établi le domaine de stabilité thermique de ces substances.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A CONSTANTELOR DE ECHILIBRU ALE REACȚIILOR DINTRE POLIFOSFATUL, HEXAMMINOCOBALTIC ȘI CLORURILE METALELOR ALCALINE ȘI ALCALINO-TEROASE

de

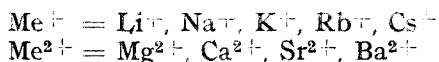
Acad. RALUCA RIPAN și C. STANISAV

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică jubiliară a Universității din București,
15-17 octombrie 1954*

Polifosfatul hexamminocobaltic $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ este greu solubil în apă. Prin tratarea acestuia cu soluțiile apoase ale clorurilor metalelor alcaline și alcalino-terose are loc un schimb între $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ și Me^+ sau Me^{2+} , după următoarele ecuații generale :

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{MePO}_3$
2. $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Me}(\text{PO}_3)_2$

unde :



Reacțiile 1 și 2 sînt reversibile, se stabilește un echilibru eterogen după circa 7 zile. Pentru determinarea constantelor de echilibru se măsoară spectrofotometric concentrația a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ care rezultă din reacție.

Modul de lucru.

În cazul reacțiilor dintre polifosfatul hexamminocobaltic și clorurile metalelor alcaline, am urmărit trei probleme :

1. Dacă constantele de echilibru sînt influențate de temperatura la care are loc reacția. Pentru aceasta s-a lucrat la temperaturi diferite : 20°C, 30°C și 40°C.

2. Dacă constantele de echilibru sînt influențate de concentrația $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ luată în lucru. Pentru aceasta s-a lucrat cu cantități diferite de polifosfat hexamminocobaltic și anume cu 0,3425 g, 0,4565 g și 0,5706 g. Cele trei cantități de polifosfat hexamminocobaltic

corespund la 0,015 moli/litru, 0,020 moli/litru și 0,025 moli/litru. Practic s-a lucrat cu baloane cotate de 50 ml.

3. Ne-a mai interesat dacă echilibrul reacțiilor și constantele de echilibru depind de concentrația molară a clorurilor metalelor alcaline, adică de forța ionică a acestora. De aceea s-a lucrat cu două concentrații diferite ale clorurilor metalelor alcaline și anume 0,5 moli/litru și 1 mol/litru.

Din cei patru membri ai ecuației generale 1, polifosfatul hexamminocobaltic este practic insolubil în apă. Clorura hexamminocobaltică și clorurile metalelor alcaline sînt solubile în apă. Polifosfații metalelor alcaline sînt solubili în apă. Însă, dacă aceștia se găsesc în prezența clorurilor metalelor alcaline, atunci solubilitatea lor este parțială, deoarece clorurile metalelor alcaline le coagulează parțial.

În cazul reacției generale 2, clorura hexamminocobaltică și clorurile metalelor alcalino-terose sînt solubile în apă. Polifosfatul hexamminocobaltic și polifosfații de magneziu, calciu, stronțiu și bariu, în prezența excesului clorurilor metalelor enumerate mai sus, sînt greu solubili în apă. Solubilitatea acestor polifosfați crește probabil în următoarea serie :



Din cele două ecuații generale se vede că în ambele cazuri rezultă $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, combinație colorată în galben, solubilă în apă, fapt care ne-a permis să determinăm spectrofotometric concentrația clorurii hexamminocobaltice rezultate din reacție. Deoarece avem un echilibru eterogen, alături de soluție se găsește și precipitat, se filtrează o cantitate de soluție și se determină concentrația clorurii hexamminocobaltice cu un spectrofotometru VSU I Zeiss cu prismă de cuarț și celulă fotoelectrică MQVS. Lungimea de undă 470 nm. Concentrația s-a determinat față de soluții etalon de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. S-au folosit cuve de 2 cm lățime, cînd s-a determinat concentrația clorurii hexamminocobaltice care rezultă din ecuația generală 1, și de 1 cm lățime, cînd s-a determinat concentrația clorurii hexamminocobaltice care rezultă din ecuația generală 2.

Curba de extincție a clorurii hexamminocobaltice a fost determinată cu spectrofotometru Beckmann model DB și pe baza spectrului obținut s-a ales lungimea de undă pentru determinările analitice. Din spectrul obținut se vede că absorbția maximă este la 470–480 nm.

Constantele de echilibru, în cazul clorurilor metalelor alcaline, se calculează în felul următor :



$$K = \frac{[\text{Me}_3\text{P}_3][\text{A}^{3+}]}{[\text{AP}_3][\text{Me}^+]^3}$$

$$[\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = [\text{Me}_3\text{P}_3]$$

$$[\text{A}^{3+}]_{\text{inițial}} - [\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = [\text{AP}_3]_{\text{existent la echilibru}}$$

$$[\text{MeCl}]_{\text{inițial}} - 3[\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = [\text{MeCl}]_{\text{existent la echilibru}}$$

$$\text{AP}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{A}^{3+} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$

$$\text{P}_3 = \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$$

$$\text{MeCl} = \text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{RbCl}, \text{CsCl}.$$

$[\text{A}^{3+}]_{\text{inițial}}$ se calculează din cantitatea de polifosfat hexamminocobaltic luată în lucru.

Constantele de echilibru, în cazul clorurilor alcalinoteroase, se calculează după următoarele ecuații:



$$K = \frac{[\text{Me}_3(\text{P}_3)_2] [\text{A}^{3+}]^2}{[\text{AP}_3]^2 [\text{Me}^{2+}]^3}$$

$$[\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = 2[\text{Me}_3(\text{P}_3)_2]$$

$$[\text{A}^{3+}]_{\text{inițial}} - [\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = [\text{AP}_3]_{\text{existent la echilibru}}$$

$$[\text{MeCl}_2]_{\text{inițial}} - \frac{3}{2} [\text{A}^{3+}]_{\text{la echilibru}} = [\text{MeCl}_2]_{\text{existent la echilibru}}$$

$$\text{AP}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Me}_3(\text{P}_3)_2 = \text{polifosfații de Mg, Ca, Sr, Ba}$$

$$\text{P}_3 = \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$$

$$\text{A}^{3+} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$

$$\text{MeCl}_2 = \text{MgCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2$$

$[\text{A}^{3+}]_{\text{inițial}}$ se calculează din cantitatea de polifosfat hexamminocobaltic luată în lucru.

Rezultatele practice obținute sînt trecute în tabelele 1—12.

Din datele cu rezultatele practice obținute se constată următoarele:

1. Temperatura nu influențează constantele de echilibru ale reacțiilor dintre polifosfatul hexamminocobaltic și clorurile metalelor alcaline (LiCl, NaCl, KCl). Acest lucru se vede prin studierea tabelelor 1, 2, 3. Din punct de vedere termic reacțiile de mai sus sînt *nulotermice*. Micile schimbări ale constantelor de echilibru în cazul clorurii de litiu și sodiu, care se observă cu creșterea temperaturii, nu sînt esențiale. În cazul clorurii de potasiu nu se observă nici o creștere a constantei de echilibru cu creșterea temperaturii.

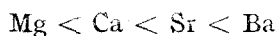
2. Tot prin studierea tabelelor 1, 2, 3 se constată că nici cantitatea de polifosfat hexamminocobaltic luată în lucru nu are influență esențială asupra constantelor de echilibru. Se stabilește un echilibru care este prins corect în ecuație. De fapt se observă o creștere neînsemnată a constantei de echilibru în cazul reacțiilor cu LiCl și NaCl cu creșterea concentrației polifosfatului hexamminocobaltic. În cazul reacției cu KCl nu rezultă nici un fel de creștere a constantei de echilibru cu creșterea cantității de polifosfat hexamminocobaltic.

3. Prin studierea tabelelor 1, 2, 3 pe de o parte și 4, 5, 6, rezultă că constantele de echilibru ale reacțiilor studiate se schimbă esențial cu creșterea concentrației molare a clorurilor de litiu, sodiu și potasiu, adică cu creșterea forței ionice a acestora. Astfel, dacă se lucrează cu 0,5 moli/litru, atunci $K = 2,819 \cdot 10^{-3}$ în cazul LiCl; $1,766 \cdot 10^{-3}$ în cazul NaCl și $1,639 \cdot 10^{-3}$ în cazul KCl. Dacă se lucrează cu 1 mol/litru, atunci $K = 1,0833 \cdot 10^{-3}$ în cazul LiCl; $8,077 \cdot 10^{-4}$ în cazul NaCl și $6,532 \cdot 10^{-4}$ în cazul KCl.

Se observă o comportare curioasă a variației constantei de echilibru cu calitatea elementului monovalent. În cazul metalelor alcaline, valoarea constantei de echilibru crește în următoarea serie :



pe când în cazul metalelor alcalino-teroase K crește în următoarea serie :



Valorile constantelor de echilibru sînt mult mai mari în cazul metalelor alcalino-teroase, față de cele obținute în cazul metalelor alcaline.

Dacă reprezentăm grafic $\log 1/K$ în funcție de raza ionului metalic hidratat, atunci toate valorile se repartizează pe o dreaptă în cazul metalelor alcalino-teroase așa cum se vede în fig. 1. Valorile razelor ionice hidratate au fost luate din [1].

În concluzie, reacțiile de mai sus sînt un fel de reacții de schimb ionic, în special cele dintre polifosfatul hexaminocobaltic și clorurile metalelor alcalino-teroase. Reacțiile dintre polifosfatul hexaminocobaltic și clorurile metalelor alcaline sînt ceva intermediar între reacțiile de schimb ionic și cele de dublu schimb.

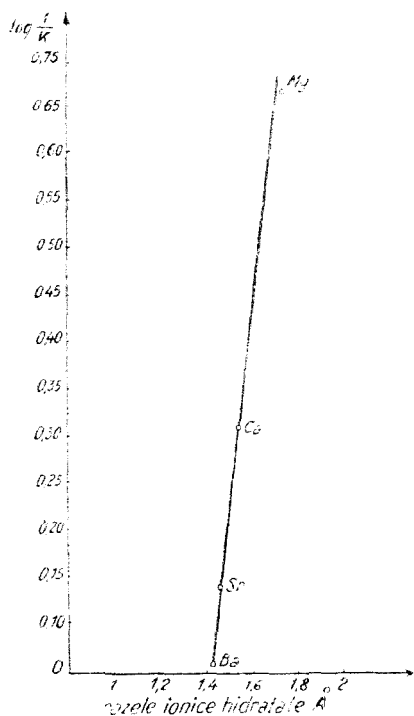


Fig. 1

Tabel 1

Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{LiCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{LiPO}_3$

Nr. crt.	LiCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Temperatura °C	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	1,00	0,3423	0,015	20	0,390	0,00330	$0,958 \cdot 10^{-3}$
2	1,00	0,4565	0,020	20	0,480	0,00405	$1,067 \cdot 10^{-3}$
3	1,00	0,5706	0,025	20	0,572	0,00425	$1,221 \cdot 10^{-3}$
4	1,00	0,3423	0,015	30	0,410	0,00347	$1,083 \cdot 10^{-3}$
5	1,00	0,4565	0,020	30	0,510	0,00432	$1,358 \cdot 10^{-3}$
6	1,00	0,5706	0,025	30	0,595	0,00504	$1,331 \cdot 10^{-3}$
7	1,00	0,3423	0,015	40	0,410	0,00347	$1,083 \cdot 10^{-3}$
8	1,00	0,4565	0,020	40	0,505	0,00438	$1,270 \cdot 10^{-3}$
9	1,00	0,5706	0,025	40	0,596	0,00505	$1,335 \cdot 10^{-3}$

K_{medie} la 20°C $1,083 \cdot 10^{-3}$

K_{medie} la 30°C $1,257 \cdot 10^{-3}$

K_{medie} la 40°C $1,231 \cdot 10^{-3}$

Tabel 2

 Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{NaPO}_3$

Nr. crt.	NaCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25$ H_2O g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Tempe- ratura °C	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	1,00	0,3423	0,015	20	0,356	0,00301	$7,763 \cdot 10^{-4}$
2	1,00	0,4565	0,020	20	0,430	0,00364	$8,414 \cdot 10^{-4}$
3	1,00	0,5706	0,025	20	0,502	0,00425	$9,005 \cdot 10^{-4}$
4	1,00	0,3423	0,015	30	0,366	0,00310	$8,322 \cdot 10^{-4}$
5	1,00	0,4565	0,020	30	0,445	0,00377	$9,074 \cdot 10^{-4}$
6	1,00	0,5706	0,025	30	0,515	0,00436	$9,596 \cdot 10^{-4}$
7	1,00	0,3423	0,015	40	0,345	0,00292	$7,250 \cdot 10^{-4}$
8	1,00	0,4565	0,020	40	0,430	0,00364	$8,414 \cdot 10^{-4}$
9	1,00	0,5706	0,025	40	0,505	0,00428	$9,197 \cdot 10^{-4}$

 K_{medie} la 20°C $8,077 \cdot 10^{-4}$
 K_{medie} la 30°C $8,997 \cdot 10^{-4}$
 K_{medie} la 40°C $8,287 \cdot 10^{-4}$

Tabel 3

 Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{KCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{KPO}_3$

Nr. crt.	KCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25$ H_2O g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Tempe- ratura °C	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	1,00	0,3423	0,015	20	0,330	0,00279	$6,700 \cdot 10^{-4}$
2	1,00	0,4565	0,020	20	0,383	0,00325	$6,486 \cdot 10^{-4}$
3	1,00	0,5706	0,025	20	0,430	0,00364	$6,412 \cdot 10^{-4}$
4	1,00	0,3423	0,015	30	0,336	0,00285	$6,843 \cdot 10^{-4}$
5	1,00	0,4565	0,020	30	0,385	0,00326	$6,521 \cdot 10^{-4}$
6	1,00	0,5706	0,025	30	0,441	0,00374	$6,799 \cdot 10^{-4}$
7	1,00	0,3423	0,015	40	0,321	0,00272	$6,180 \cdot 10^{-4}$
8	1,00	0,4565	0,020	40	0,375	0,00318	$6,166 \cdot 10^{-4}$
9	1,00	0,5706	0,025	40	0,430	0,00364	$6,412 \cdot 10^{-4}$

 K_{medie} la 20°C $6,532 \cdot 10^{-4}$
 K_{medie} la 30°C $6,721 \cdot 10^{-4}$
 K_{medie} la 40°C $6,219 \cdot 10^{-4}$

Tabel 4

 Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{LiCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{LiPO}_3$

Nr. crt.	LiCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25$ H_2O g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,50	0,1711	0,015	0,238	0,00209	$2,819 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	0,1711	0,015	0,240	0,00211	$2,850 \cdot 10^{-3}$

Tabel 5

Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaCl} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{NaPO}_3$

Nr. crt.	NaCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,50	0,1711	0,015	0,192	0,00168	$1,766 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	0,1711	0,015	0,192	0,00168	$1,766 \cdot 10^{-3}$

Tabel 6

Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{KCl} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{KPO}_3$

Nr. crt.	KCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,50	0,1711	0,015	0,186	0,00163	$1,639 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	0,1711	0,015	0,186	0,00163	$1,639 \cdot 10^{-3}$

Tabel 7

Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{RbCl} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{RbPO}_3$

Nr. crt.	RbCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,50	0,1711	0,015	0,165	0,00145	$1,228 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	0,1711	0,015	0,165	0,00145	$1,228 \cdot 10^{-3}$

Tabel 8

Reacția dintre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{CsCl} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{CsPO}_3$

Nr. crt.	CsCl moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,50	0,1711	0,015	0,460	0,00404	$128,63 \cdot 10^{-3}$
2	0,50	0,1711	0,015	0,460	0,00404	$128,63 \cdot 10^{-3}$

Tabel 9

Reacția dintre $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{MgCl}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$

Nr. crt.	MgCl ₂ moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \cdot \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli litru găsit	K
1	0,25	0,3423	0,015	0,420	0,007216	$2,216 \cdot 10^{-2}$
2	0,25	0,3423	0,015	0,420	0,007216	$2,216 \cdot 10^{-2}$

Tabel 10

Reacția dintre $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Nr. crt.	CaCl ₂ moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,25	0,3423	0,015	0,486	0,00836	$4,9518 \cdot 10^{-1}$
2	0,25	0,3423	0,015	0,490	0,00841	$4,9806 \cdot 10^{-1}$

Tabel 11

Reacția dintre $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{SrCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$

Nr. crt.	SrCl ₂ moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,25	0,3423	0,015	0,700	0,01202	$78,304 \cdot 10^{-1}$
2	0,25	0,3423	0,015	0,700	0,01202	$78,304 \cdot 10^{-1}$

Tabel 12

Reacția dintre $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{BaCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$

Nr. crt.	BaCl ₂ moli/litru luat	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $(\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25$ H_2O g	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru luat	Extincția	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ moli/litru găsit	K
1	0,25	0,3423	0,015	0,745	0,0128	$176,44 \cdot 10^{-1}$
2	0,25	0,3423	0,015	0,745	0,0128	$176,44 \cdot 10^{-1}$

BIBLIOGRAFIE

1. E. A. Moelwyn — Hughes, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, London — New York — Paris 1957, pag. 832.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ГЕКСАМИНКОБАЛЬТОВОГО ПОЛИФОСФАТА ЩЕЛОЧНЫХ И ЗЕМЕЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Резюме)

При обработке гексаминкобальтового полифосфата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (трудно растворимого в воде) водными растворами хлоридов щелочных и земельнощелочных металлов происходит обмен между $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и Me^+ или Me^{2+} , по следующему общему уравнению:

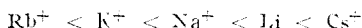
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{MePO}_4$
- $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Me}(\text{PO}_3)_2$
 $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$
 $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

Уравнения 1 и 2 обратимы и устанавливается неоднородное равновесие.

Для определения констант равновесия измеряется спектрофотометрически концентрация $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}\text{Cl}_3$, полученного из реакции.

Ионная сила хлоридов щелочных металлов влияет на величины констант равновесия, в то время как температура и количество гексаминкобальтового полифосфата, при которых ведётся работа, не влияют на константы равновесия. Величины констант равновесия земельнощелочных металлов на много больше чем у щелочных.

Величина константы равновесия повышается, в случае щелочных металлов, как показано ниже:



а, в случае земельнощелочных металлов, так:



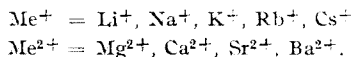
DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES RÉACTIONS ENTRE LE POLYPHOSPHATE HEXAMMINOCOBALTIQUE ET LES CHLORURES DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

(Résumé)

Le traitement du polyphosphate hexamminocobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (peu soluble dans l'eau) par les solutions aqueuses des chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux produit un échange entre $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et Me^+ ou Me^{2+} , conformément aux équations générales suivantes :

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{MePO}_3$
2. $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{PO}_3)_3 \cdot 3,25 \text{H}_2\text{O} + 3\text{MeCl}_2 \rightleftharpoons 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 3\text{Me}(\text{PO}_3)_2$

où :



Les réactions 1 et 2 sont réversibles et il s'établit un équilibre hétérogène.

Pour déterminer les constantes d'équilibre, on mesure par voie spectrophotométrique la concentration $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ qui résulte de la réaction.

Les valeurs des constantes d'équilibre sont influencées par la force ionique des chlorures de métaux alcalins, tandis que la température et la quantité de polyphosphate hexamminocobaltique engagée dans l'expérience n'influence pas les constantes d'équilibre. Les valeurs de celles-ci sont beaucoup plus élevées dans le cas des métaux alcalino-terreux que dans celui des métaux alcalins.

La valeur de la constante d'équilibre croît suivant la série ci-dessous, dans le cas des métaux alcalins :



alors que dans le cas des métaux alcalino-terreux K, elle croît suivant la série :



STUDIUL COMPORTĂRII COMPLEXILOR BINUCLEARI DE COBALT ȘI WOLFRAM PRIN RADIOCROMATOGRAFIE

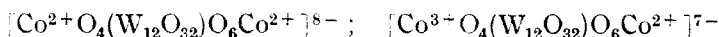
de

Acad. RALUCA RIPAN și GH. MARCU

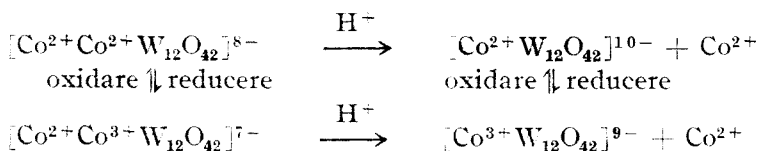
Lucrare prezentată la cel de al XIX-lea Congres internațional de chimie pură și aplicată (IUPAC), Stockholm, 1963

Primele studii asupra complexilor binucleari de cobalt și wolfram, au fost efectuate de către Louis C. W. Beker și Thomas P. Cutcheon [1]. Aceștia conțin doi atomi de cobalt bi- sau trivalent și 12 resturi ale acidului wolframic și sînt după părerea cercetătorilor amintiți de forma :

$(\text{NH}_4)_8[\text{Co}^{2+}\text{Co}^{2+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$
J. Shimura și R. Touchide [2] studiind spectrele de absorbție în vizibil ale acestor complecși, afirmă că în ei, cei doi atomi de cobalt sînt neechivalenți din punct de vedere structural, unul fiind înconjurat octaedric de 6 atomi de oxigen, iar altul fiind înconjurat tetraedric de 4 atomi de oxigen :



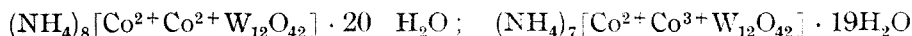
Atomii de Co^{2+} din aceste combinații pot fi oxidați cu ușurință la Co^{3+} , iar acesta poate fi redus la Co^{2+} . Prin acidulare, combinațiile binucleare trec cu ușurință în cele mononucleare corespunzătoare, pe cînd reacția în sens invers nu are loc :



De asemenea este stabilit că la sinteza directă nu se obțin decît combinații binucleare. În schimb, dacă se procedează la acidularea combinațiilor binucleare sau dacă acestea se trec peste schimbători de ioni [1, 2], întotdeauna ele se transformă în derivații mononucleari respectivi cu eliminarea unui atom de cobalt.

R. Ripan și I. Todoruț [3] verifică neechivalența atomilor de cobalt în combinațiile binucleare lucrând pe schimbători de ioni Amberlit IR-120 când 50% din cobalt rămâne pe coloană. Totodată autorii verifică bazicitatea șase a acidului $H_6[Co^{2+}O_4W_{12}O_{36}]$ și cinci la acidul $H_5[Co^{3+}O_4W_{12}O_{36}]$.

Lucrarea de față studiază comportarea complexilor de forma:



în soluție, avînd marcați pe rînd fie cobaltul cu ^{60}Co , fie wolframul cu ^{185}W , prin radiocromatografie pe hîrtie. În acest scop a fost necesar mai întîi să se pună la punct sinteza acestora cu atomi marcați.

Sinteza $(NH_4)_8[^{60}Co^{2+} + ^{60}Co^{2+} + W_{12}O_{42}] \cdot 20H_2O$.

Se dizolvă într-un pahar 19,8 g $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$ și se aduce pH-ul soluției la 6,5–7,5 cu CH_3COOH glaciacal, după care se încălzește la fierbere. Peste acesta se adaugă treptat, sub agitare, o soluție de 2,5 g $Co(CH_3(COO)_2 \cdot 4 H_2O$ marcată cu ^{60}Co . Se formează o soluție verde închis. Se fierbe 10 minute și se filtrează produșii solizi rezultați. Soluția se aduce la fierbere și se adaugă 13,5 g $CH_3COOH \cdot N_4$ dizolvat în cit mai puțină apă. Prin răcire se separă cristale cubice verzi-smarald. Produsul se recrystalizează de mai multe ori din apa acidulată cu acid acetic.

Sinteza $(NH_4)_8[Co^{2+}Co^{2+} + ^{185}W_{12}O_{42}] \cdot 20H_2O$.

Se lucrează în aceleași condiții și cu aceleași cantități, numai că de astă dată se marchează wolframatul de sodiu cu ^{185}W . Acetatul de cobalt folosit este stabil.

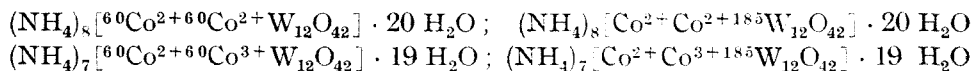
Sinteza $(NH_4)_7[^{60}Co^{2+} + ^{60}Co^{3+} + W_{12}O_{42}] \cdot 19H_2O$

și a $(NH_4)_7[Co^{2+}Co^{3+} + ^{185}W_{12}O_{42}] \cdot 19H_2O$.

Derivații cu atom de cobalt trivalent, se obțin plecînd de la compușii corespunzători dicobalto-wolframați care se oxidează cu persulfat de amoniu. În toate cazurile marcarea se face astfel ca activitatea specifică să fie cuprinsă în jur de 50 000 plus/min.

1. Comportarea soluțiilor apoase de complecși binucleari de cobalt și wolfram.

Prin dizolvarea cristalelor în apă s-au preparat soluții 0,01 M (calculat în wolfram) din următoarele combinații:



Din aceste soluții s-au luat cu o pipetă cite 0,1 ml și s-au depus pe benzi de hîrtie cromatografică Whatman nr. 1 de dimensiuni 2×20 cm și s-au irigat cu soluții saturate de NaCl. În paralel o parte din aceste soluții s-au fierț și s-au cromatografiat în aceleași condiții. După uscarea benzile au fost analizate chimic și radiochimic, determinîndu-se migrarea ionilor participanți la sistem de-a lungul acestora. Rezultatele obținute sînt ilustrate de fig. 1–4 precum și de tabelul 1 din care rezultă următoarele:

În toate cazurile întregă activitate se găsește deplasată în imediata apropiere a frontului pe hîrtia cromatografică. Aceasta este o dovadă că în soluțiile apoase rezultate prin simpla dizolvare a produșilor studiați la pH ~ 6,4–7,5 atît la temperatura camerei ($22^\circ C$) cît și la fierbere ($100^\circ C$), combinațiile binucleare de cobalt și wolfram sînt unitare. Domeniul de pH ~ 6,4–7,5 corespunde tocmai cu domeniul de stabilitate al lor.

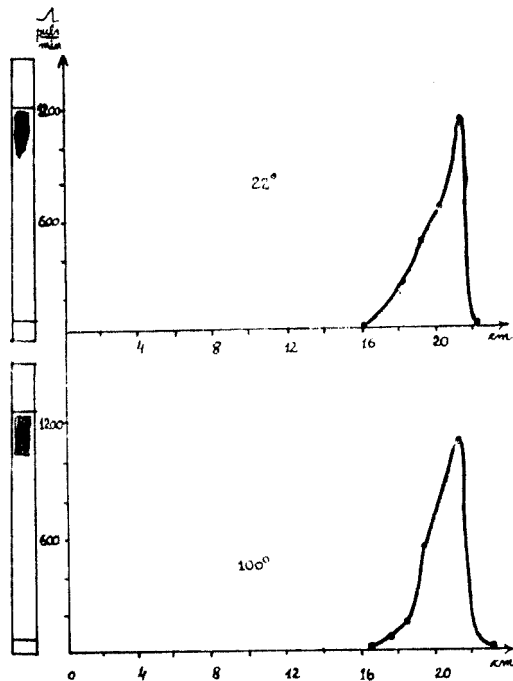


Fig. 1. Comportarea soluțiilor apoase de $[^{60}\text{Co}^{2+} + ^{60}\text{Co}^{2+} + \text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ la radiocromatografie pe hirtie la 22° și 100°C.

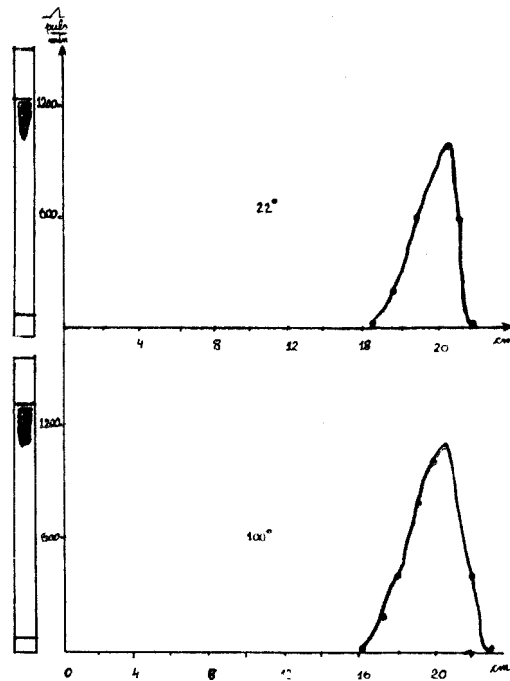


Fig. 2. Comportarea soluțiilor apoase de $[^{60}\text{Co}^{2+} + ^{60}\text{Co}^{3+} + \text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$ la radiocromatografie pe hirtie la 22° și 100°C.

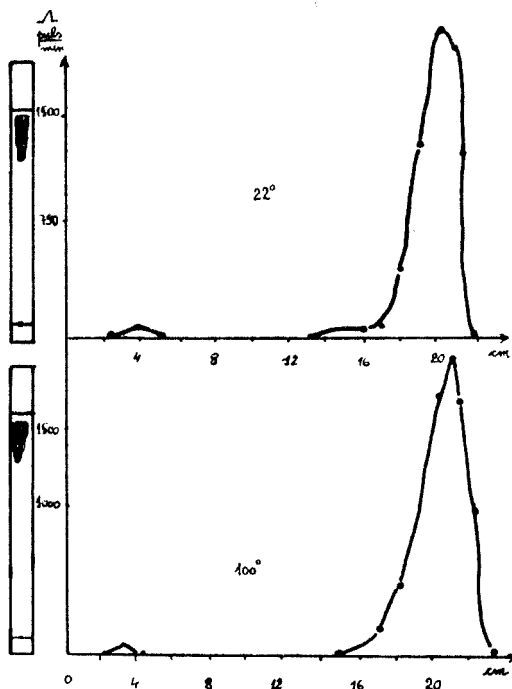


Fig. 3. Comportarea soluțiilor apoase de $[\text{Co}^{2+}+\text{Co}^{2+}+^{185}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ la radiocromatografie pe hîrtie la 22° și 100°C .

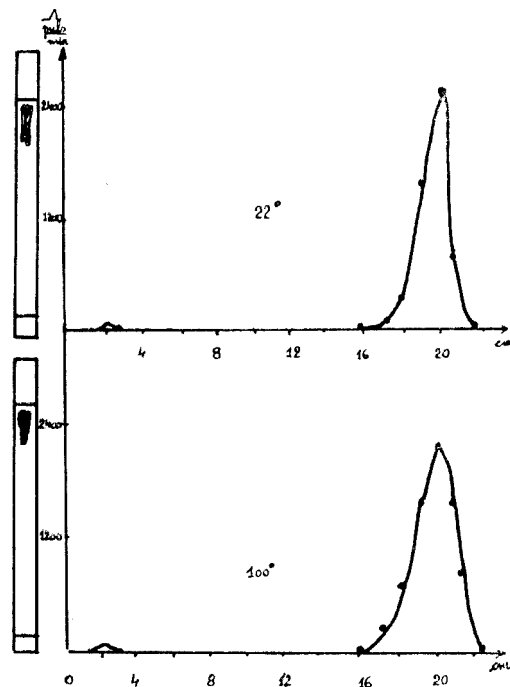


Fig. 4. Comportarea soluțiilor apoase de $[\text{Co}^{2+}+\text{Co}^{3+}+^{185}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$ la radiocromatografie pe hîrtie la 22° și 100°C .

Tabel 1

**Repartizarea radioactivității prin radiocromatografie în cazul soluțiilor apoase
la pH ~ 6,4—7,5**

Combinăția studiată	Tempera- tura, °C	Repartizarea radioacti- vității, plus/min.	
		start	front
[⁶⁰ Co ²⁺ + ⁶⁰ Co ²⁺ + W ₁₂ O ₄₂] 8-	22	0	2577
	100	0	2928
[⁶⁰ Co ²⁺ + ⁶⁰ Co ³⁺ + W ₁₂ O ₄₂] 7-	22	0	2600
	100	0	3900
[Co ²⁺ + Co ²⁺ + ¹⁸⁵ W ₁₂ O ₄₂] 8-	22	16	5558
	100	56	5370
[Co ²⁺ + Co ³⁺ + ¹⁸⁵ W ₁₂ O ₄₂] 7-	22	40	6450
	100	41	6525

2. Comportarea soluțiilor de complecși binucleari de cobalt
și wolfram acidulate la pH ~ 1,5.

În partea a doua a experiențelor s-a lucrat cu soluții ale aceluiași compus, care însă s-au acidulat cu HClO₄ la pH ~ 1,5 și apoi s-au cromatografiat în NaCl saturat tot pe hîrtie Whatman nr. 1, la temperatura camerei. Rezultatele obținute în urma determinărilor radiochimice sînt date în fig. 5—6 și tabelul II din care se constată că prin acidulare, la pH ~ 1,5 în cazul marcării cobaltului, radioactivitatea se împarte în mod egal: 50% rămînînd la punctul de încărcare (start) iar restul de 50% aflîndu-se în apropierea frontului pe hîrtia cromatografică. Numai în cazul marcării

Tabel 2

**Repartizarea radioactivității prin radiocromatografie
în cazul acidulării cu HClO₄ la pH ~ 1,5**

Combinăția studiată	Distribuirea radioactivității				Raportul
	plus/min		%		
	start	front	start	front	
[⁶⁰ Co ²⁺ + ⁶⁰ Co ²⁺ + W ₁₂ O ₄₂] 8-	1085	1170	48,11	51,89	1 : 1
[⁶⁰ Co ²⁺ + ⁶⁰ Co ³⁺ + W ₁₂ O ₄₂] 7-	1153	1244	48,10	51,90	1 : 1
[Co ²⁺ + Co ²⁺ + ¹⁸⁵ W ₁₂ O ₄₂] 8-	6878	0	100	0	1 : 0
[Co ²⁺ + Co ³⁺ + ¹⁸⁵ W ₁₂ O ₄₂] 7-	5318	0	100	0	1 : 0

wolframului, întreaga radioactivitate rămîne la punctul de încărcare. Aceste rezultate confirmă neechivalența atomilor de cobalt în compușii binucleari și a transformării lor prin acidulare în compușii mononucleari corespunzător după schema amintită, cînd se eliberează un atom de cobalt. Menționăm însă că în toate cazurile wolframul nu suferă astfel de distri-
bui.

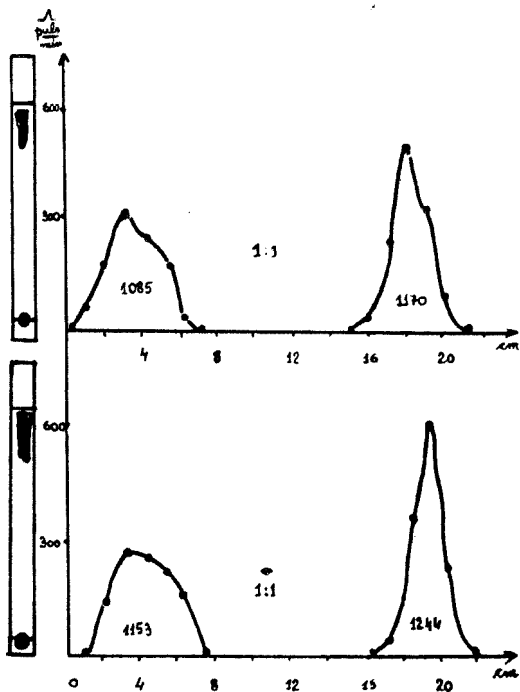


Fig. 5. Comportarea soluțiilor de $[^{60}\text{Co}^{2+} + ^{60}\text{Co}^{2+} + \text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ și $[^{60}\text{Co}^{2+} + ^{60}\text{Co}^{3+} + \text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$ la acidularea cu HClO_4 la $\text{pH} \sim 1,5$.

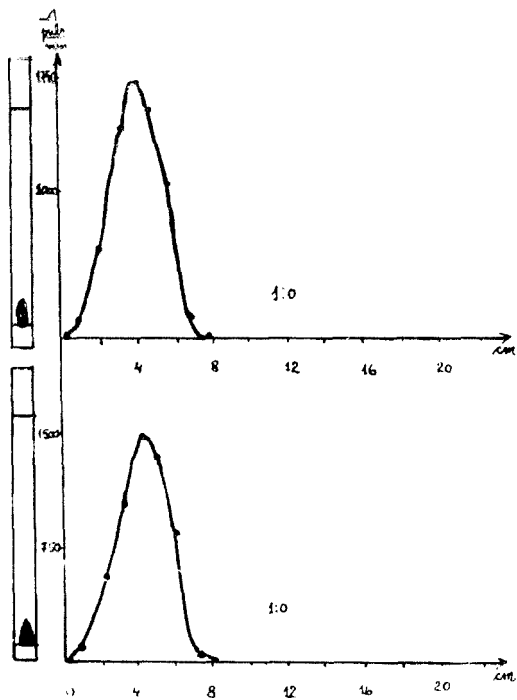


Fig. 6. Comportarea soluțiilor de $[\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{2+} + {}^{185}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ și $[\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+} + {}^{185}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$ la acidularea cu HClO_4 la $\text{pH} \sim 1,5$.

CONCLUZII.

1. S-au stabilit metodele de sinteză ale complexilor binucleari de cobalt și wolfram marcați cu ^{60}Co sau ^{185}W .

2. S-a studiat comportarea soluțiilor de 0,01 M (în wolfram) din acești complecși preparate prin dizolvarea cristalelor la temperatura camerei (22°C) și la fierbere (100°C) prin metoda radiocromatografiei pe hîrtie în NaCl saturat. S-a stabilit că în soluțiile apoase ale acestor complecși la pH $\sim 6,4-7,5$ predomină combinații binucleare unitare, care migrează cu frontul solventului.

3. În cazul acidulării acestor soluții cu HClO_4 la pH $\sim 1,5$ se constată migrarea a 50% din cobalt cu frontul, restul rămînînd la punctul de încărcare. Se confirmă astfel și pe cale radiocromatografică neidentitatea atomilor de cobalt în combinațiile binucleare de cobalt și wolfram și posibilitatea transformării lor în compuși mononucleari prin acidularea soluțiilor respective.

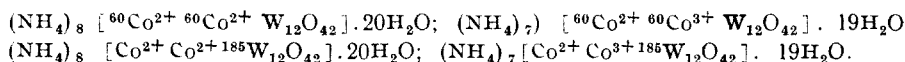
BIBLIOGRAFIE

1. L. C. W. Beker, T. P. Cutcheon, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4503 (1956).
2. J. Shimura, P. Tsuchide, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 502 (1957).
3. R. Ripan, I. Todoruț, Studii și cercetări Chim. Fil. Cluj, nr. 1,9 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОБАЛЬТОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ ДВУХ-ЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПУТЁМ РАДИОХРОМАТОГРАФИИ

(Резюме)

Сначала были выработаны методы синтеза кобальтовых и вольфрамовых двух-ядерных комплексов с меченными атомами:



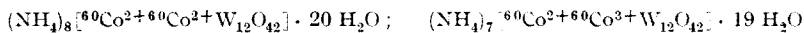
В продолжение изучилось поведение 0,01 М растворов (в вольфраме) этих соединений, приготовленных путём растворения кристаллов в насыщенном хлористом натрии, при комнатной температуре и кипении методом бумажной радиохроматографии. При проведенных опытах установлено, что в водных растворах этих комплексов, при pH $\sim 6,4-7,5$, преобладают унитарные двухядерные соединения, мигрующие с фронтом растворителя.

При подкислении этих растворов хлорной кислотой, при pH $\sim 1,5$ замечена миграция кобальта на 50% с фронтом, причём остальная часть остаётся в исходной точке. Таким образом подтверждается и радиохроматографическим путём неидентичность кобальтовых атомов в кобальтовых и вольфрамовых двухядерных соединениях, а также возможность их превращения в одноядерные соединения, путём подкисления соответствующих растворов.

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES COMPLEXES BINUCLÉAIRES DE COBALT ET DE WOLFRAM PAR LA RADIOCHROMATOGRAPHIE

(Résumé)

Les auteurs ont d'abord mis au point les méthodes de synthèse des complexes binucléaires de cobalt et de wolfram avec des atomes marqués :



On a étudié ensuite le comportement des solutions 0,01 M (en wolfram) de ces combinaisons, préparées par la dissolution des cristaux à la température de la chambre et à l'ébullition, par la méthode de la radiochromatographie sur papier dans du chlorure de sodium saturé. Les expériences ont établi que, dans les solutions aqueuses de ces complexes au pH 6,4–7,5, prédominent des combinaisons binucléaires unitaires, qui émigrent avec le front du solvant.

Si l'on acidule ces solutions avec HClO_4 au pH $\sim 1,5$, on constate la migration de 50% du cobalt avec le front, le reste demeurant au point de charge. On confirme donc ainsi par la voie radiochromatographique la non-identité des atomes de cobalt dans les combinaisons binucléaires de cobalt et de wolfram et la possibilité de leur transformation en composés mononucléaires par acidulation des solutions respectives.

STUDIUL STABILITĂȚII ACIDULUI FOSFOMOLIBDOVANADIC ÎN FUNCȚIE DE pH

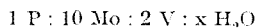
de

Acad. RALUCA RIPAN și A. ȘTEU

Acidul fosfomolibdovanadic a fost sintetizat în 1956 de H. A. K o - k o r i n și N. A. P o l o t b l e n o v a [1]. Prin titrare potențiomtrică autorii mai sus citați au arătat că bazicitatea acestui acid este egală cu 5 [2].

În lucrarea de față prezentăm primele rezultate asupra stabilității acidului fosfomolibdovanadic în funcție de pH.

Acidul cercetat a fost sintetizat după metoda K o k o r i n [1]. Determinându-se cantitativ compoziția s-a constatat din datele analitice, următoarele rapoarte ale componenților :



Molibdenul s-a dozat gravimetric ca oxinat după ce în prealabil vanadiul s-a redus la vanadiu tetravalent cu NaHSO_3 și s-a complexat cu complexon III pentru a nu precipita și el ca oxinat. [3]. Vanadiul s-a determinat apoi prin diferență din suma oxinaților de molibden și vanadiu. Fosforul s-a determinat fotocolorimetric sub formă de complex fosfomolibdovanadic [4].

Studiul acidului fosfomolibdovanadic în funcție de pH s-a urmărit potențiomtric și polarografic în mediu apos.

Măsurătorile potențiomtrice s-au efectuat cu ajutorul unui pH-metru MV 11 folosind o electrodă de sticlă ca electrodă indicatoare și electroda saturată de calomel ca electrodă de referință.

Studiul s-a executat pe soluții M/100 în acid fosfomolibdovanadic (respectiv M/10 în MoO_3) folosindu-se ca soluție bazică NaOH N/10. În figura 1 se prezintă variația pH-ului acidului fosfomolibdovanadic în funcție de echivalenți de bază adăugați.

În fig. 1 se observă un salt de pH mai pregnant în jurul a 5 echivalenți de NaOH adăugați. Deci se poate ad-

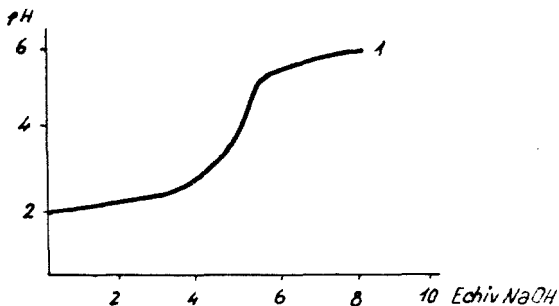


Fig. 1. Variația pH-ului acidului fosfomolibdovanadic în funcție de echivalenți de NaOH adăugați.

mite o bazicitate în jurul a 5 H^+ . Dar cum în timpul titrării în jurul a 5 NaOH are loc și o pronunțată schimbare de culoare a soluției, urmată de apariția unui precipitat de culoare roșie, iar imediat după 5 echivalenți de bază adăugați, pH-ul se stabilește lent, trebuie să admitem că au loc procese de descompunere a acidului complex o dată cu creșterea pH-ului.

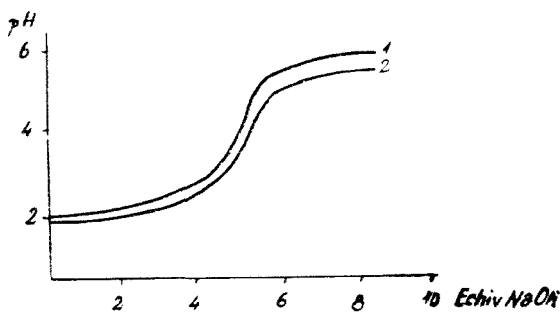


Fig. 2. Variația pH-ului acidului fosfomolibdovanadic în funcție de echivalenți NaOH adăugați
1 în absența $NaNO_3 \approx N$
2 în prezența $NaNO_3 \approx N$

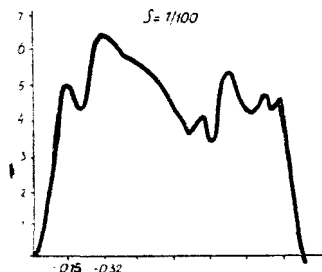


Fig. 3. Polarograma acidului fosfomolibdovanadic în concentrație 10^{-1} M în MoO_3 la pH 1,60.

Deci prin studiul potențimetric se indică un început de descompunere a acidului complex în funcție de valoarea pH-ului și o aciditate în jurul a 5 ioni de H^+ .

Problema stabilității acidului fosfomolibdovanadic în funcție de pH a fost urmărită și prin metoda polarografică derivată [5, 6, 7, 8].

Întrucât determinările s-au efectuat în soluții de bază $NaNO_3$ aproximativ normal, s-a crezut necesar a se studia influența $NaNO_3$ asupra comportării acidului fosfomolibdovanadic în soluții când variază pH-ul. Pentru aceasta s-a efectuat un prim studiu al comportării acidului fosfomolibdovanadic prin metoda potențimetrică în prezența și în absența $NaNO_3 \approx N$.

În figura 2 se dau curbele variației pH-ului în funcție de concentrația NaOH adăugat. Curba 1 pentru acidul fosfomolibdovanadic fără adaos de $NaNO_3$, curba 2 reprezintă variația pH-ului în funcție de adaosul de NaOH în prezența $NaNO_3 \approx N$.

În fig. 2 se vede că acidul fosfomolibdovanadic se comportă similar în prezența de $NaNO_3 \approx N$ ca și în absența $NaNO_3$. Prin urmare folosirea de $NaNO_3 \approx N$ nu modifică comportarea acidului fosfomolibdovanadic. În continuare s-au întreprins măsurători polarografice. Acestea s-au efectuat cu metoda polarografică derivată folosindu-se o capilară cu caracteristicile $m = 4,29 \text{ mg sec}^{-1}$ și $t = 2,48 \text{ sec}$, iar potențialele s-au determinat în raport cu electrodul saturat de calomel.

În fig. 3 se dă polarograma acidului fosfomolibdovanadic în concentrații 10^{-1} M în MoO_3 obținută prin metoda polarografică derivată la pH = 1,60.

În tabelul 1 se dau caracteristicile E 1/2 (potențial de semipalier) și h înălțimea trepte pentru câteva din treptele pe care le prezintă polarograma acidului fosfo molibdovanadic în concentrația 10^{-1} M în MoO_3 la pH 1,60.

Examinînd în funcție de concentrația acidului, înălțimea fiecărei trepte, s-a găsit că treapta cu E 1/2 = -0,15 V prezintă o variație lineară a înălțimii h cu concentrația în acid după cum reiese din fig. 4.

De aceea în studiile ce urmează, variația înălțimii treptei E 1/2 = -0,15 V, în funcție de pH va reprezenta variația concentrației în acid fosfomolibdovanadic. În continuare s-au efectuat polarogramele acidului fosfomolibdovanadic în concentrații 10^{-1} M în MoO_3 la câteva valori de pH (fig. 5 și 6).

Din compararea aspectului polarogramelor în ansamblu se constată că pînă la pH = 3 polarogramele prezintă doar ușoare modificări, după acest pH însă aspectul lor se modifică substanțial. Aceasta ne îndreptățește se admitem că pînă la pH = 3 anionul nu suferă transformări. O imagine mai clară se obține din compararea înălțimii h a treptei polarografice E 1/2 = -0,15V în funcție de pH.

În fig. 7 se dă variația înălțimii h a trepte cu E 1/2 = -0,15 V cu variația pH-ului soluției de acid fosfomolibdovanadic.

Din fig. 7 se vede că înălțimea h a trepte cu E 1/2 = -0,15 V rămîne constantă pînă la un pH = 3. La valori mari ale pH-ului are loc o micșorare rapidă a lui h odată cu creșterea pH-ului. Întrucît conform datelor din figura 4 înălțimea h este proporțională cu concentrația în acid fosfomolibdovanadic rezultă că pînă la pH = 3 acidul este stabil, la valori mai mari ale pH-ului are loc o modificare a anionului.

Revenind la măsurătorile potențimetrice menționate la începutul lucrării se constată că saltul de pH corespunzător celor 5 echivalenți de bază are loc la un pH = 4 pH la care a început deja descompunerea heteropoliacidului după cum ne arată măsurătorile polarografice.

Concluzii.

1. Acidul fosfomolibdovanadic prezintă la potențialul de -0,15 V o treaptă polarografică proporțională cu concentrația.

Tabel 1

E 1/2	h mm
-0,15	44
-0,32	20
-0,78	5
-0,91	19
-1,08	5
-1,14	3

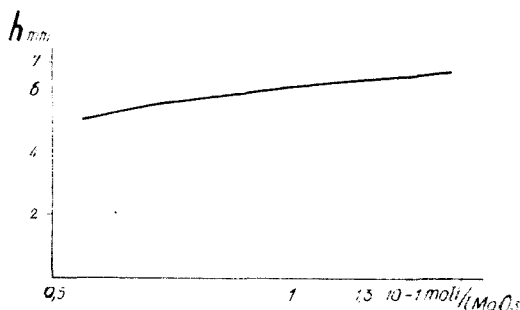


Fig. 4. Variația înălțimii h a trepte polarografice cu E 1/2 = -0,15 V a acidului fosfomolibdovanadic în funcție de concentrație.

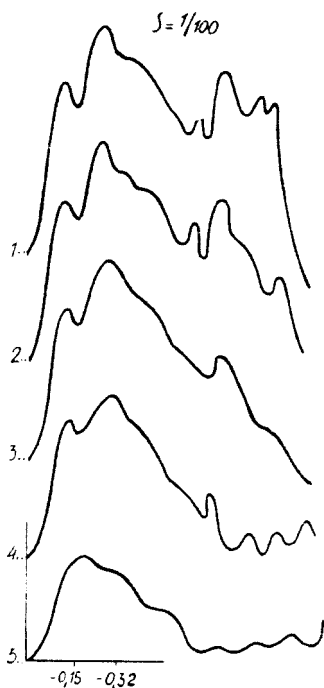


Fig. 5. Polarogramele acidului fosfomolibdovanadic în concentrație 10^{-1} M în MoO_3 la următoarele valori ale pH-ului :

1. pH 1,60
2. pH 1,80
3. pH 1,90
4. pH 3
5. pH 3,5

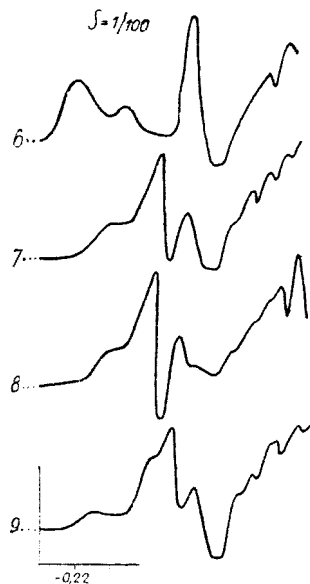


Fig. 6. Polarogramele acidului fosfomolibdovanadic în concentrația 10^{-1} M în MoO_3 la următoarele valori ale pH-ului :

6. pH 4
7. pH 5,3
8. pH 5,5
9. pH 5,9

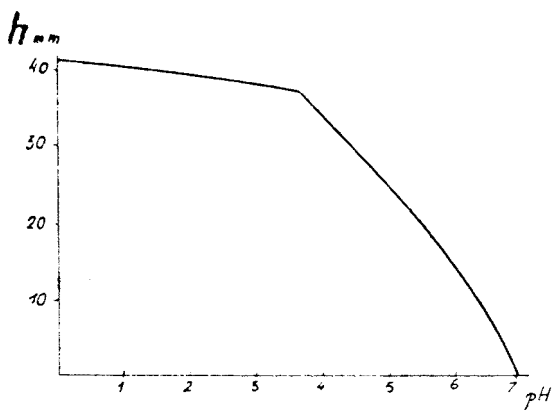


Fig. 7. Variația înălțimii h a treptei polarografice cu $E_{1/2} = -0,15$ V a acidului fosfomolibdovanadic în funcție de pH-ul soluției.

2. Prin metoda polarografică derivată s-a stabilit că acidul fosfomolibdovanadic este stabil pînă la $\text{pH} = 3$ după care la pH-uri mai mari se descompune rapid.

3. Se constată prin compararea datelor obținute prin metoda polarografică derivată cu cele potențimetrice că la pH-ul corespunzător saltului de pH din titrarea potențimetrică a început o dată cu neutralizarea și un proces de modificare a anionului.

BIBLIOGRAFIE

1. H. A. Kokorin și N. A. Polotblenova, Zhur. Obsheei Khim. **21**, 966 (1954).
2. H. A. Kokorin și N. A. Polotblenova, Zhur. Obsheei Khim. **27**, 304–310, (1957).
3. I. Erdely, *A kémiai analízis súlyszervéti módszerei*, Akad. Kiadó, Budapest, 1960, vol. II, p. 527.
4. G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*. Ediția IV-a, Masson, Paris, 1961, p. 850.
5. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **11**, 7 (1960).
6. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **11**, 21 (1960).
7. R. Ripan, A. Duca și N. Calu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **11**, 207 (1960).
8. R. Ripan și N. Calu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. fasc. 2, 45 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОСФОМОЛИБДОВАНАДИЕВОЙ КИСЛОТЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH

(Резюме)

Дифференциальным полярографическим методом изучалась устойчивость фосфомolibdovanadiевой кислоты (1 P:10 Mo 2VxH₂O в M/10 концентрациях MoO₃) в зависимости от pH.

Измерения показали, что фосфомolibdovanadiевая кислота устойчива до $\text{pH} = 3$; при больших значениях pH она быстро изменяется, будучи полностью превращена при $\text{pH} = 7$.

При сравнении результатов, полученных дифференциальным полярографическим методом, с результатами потенциометрическими следует, что при pH, соответствующем скачку pH потенциометрического титрования, одновременно с нейтрализацией начался и процесс превращения аниона.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE L'ACIDE PHOSPHOMOLYBDOVANADIQUE EN FONCTION DU pH

(Résumé)

On étudie par la méthode polarographique dérivée la stabilité de l'acide phosphomolibdovanadique (1 P:10 Mo:2 V x H₂O en concentrations M/10 MoO₃) en fonction du pH.

Les mesures ont montré que cet acide est stable jusqu'au $\text{pH} = 3$; aux valeurs du pH plus élevées il se modifie plus rapidement, étant totalement transformé au $\text{pH} = 7$.

La comparaison des résultats obtenus par la méthode polarographique dérivée avec les résultats potentiométriques montre qu'au pH correspondant au bond du pH du titrage potentiométrique, un processus de modification de l'anion a lui aussi commencé en même temps que la neutralisation.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XXI)

Asupra reacției ionului Al^{3+} cu acidul creozotic

de

T. GOINA și I. RISTEA

Pornind de la faptul că acidul β -creozotic (2-hidroxi-meta-toluenic) are o structură asemănătoare acidului salicilic, diferind de acesta prin prezența unei grupări $-CH_3$ în poziția meta- față de gruparea acidă, ne-am propus să studiem dacă și acest acid formează cu aluminiul compuși chelați asemănători cu acidul salicilic [1, 2, 3].

În primul rînd s-a urmărit efectul caloric de reacție la amestecarea, după metoda Job, a soluțiilor de $AlCl_3$ și sarea de sodiu a acidului β -creozotic de concentrații 0,25 M, folosindu-ne de un calorimetru cuasi adiabatic prevăzut cu un termometru Beckmann, după tehnica de lucru folosită anterior [4]. Lucrînd în soluții apoase se obține curba din figura 1 a, din care nu se pot obține rezultate concludente, datorită apariției de precipitate cristaline, căldura de cristalizare deranjînd efectul caloric al reacției de chelatizare. Pentru a evita acest lucru ne-am servit de soluții de apă și alcool (80% în etanol). De data aceasta efectele calorice sînt endoterme cu o denivelare maximă de temperatură ($-\Delta T$ °C) în jurul raportului molar de aproximativ 3 Creozotic : 1 Al (fig. 1 b).

Încercările de a extrage cu eter din soluția apoasă acidul

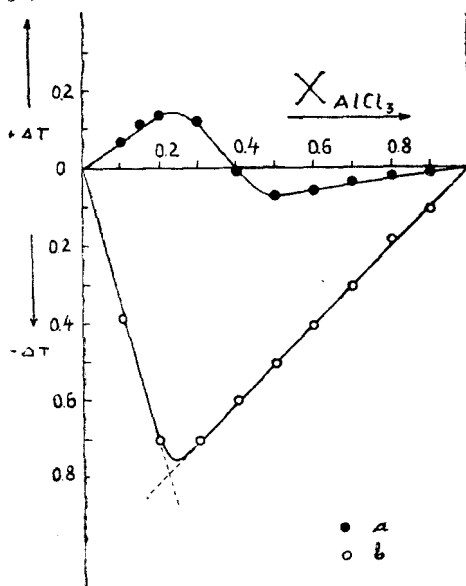


Fig. 1.

creozotic presupus a rezulta din reacție nu conduc la rezultate concludente, în toate probele fiind prezent și aluminiul.

Prezența grupării $-\text{CH}_3$ liofilă față de eter face ca să se extragă și o parte a complexului alumino-creozotic. De asemeni analiza elementară a precipitatelor separate atât din soluții apoase cât și alcoolice arată că

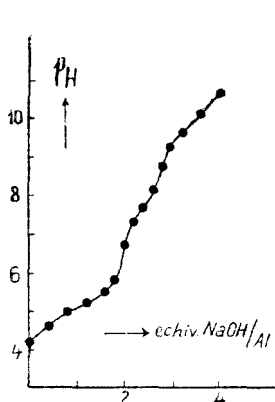


Fig. 2.

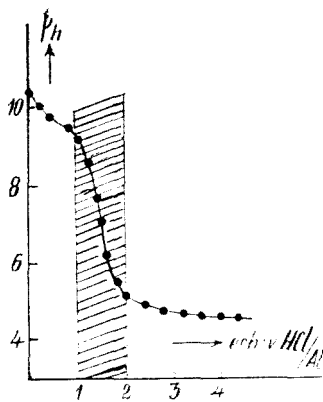


Fig. 3.

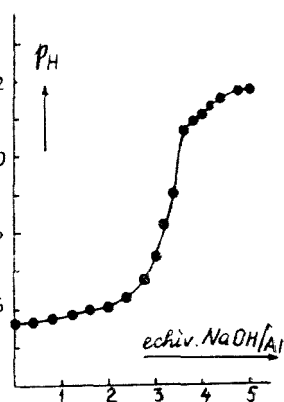


Fig. 4.

nu este vorba despre indivizi chimici bine precizați. Precipitatele păstrate la aer, sau dacă se încălzesc, separă prin sublimare cristale aciculare lungi de acid creozotic.

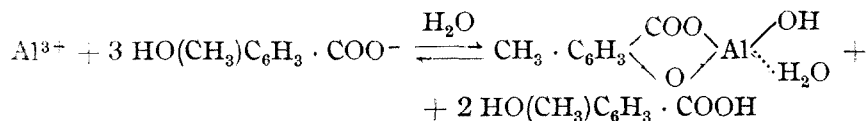
Încercările de a determina aciditatea rezultată din reacție prin titrare potențiometrică în amestecurile de AlCl_3 și creozotat de sodiu conduc la următoarele rezultate:

a) Titrarea soluției apoase de $\text{AlCl}_3 + 10$ moli creozotat de sodiu cu NaOH arată un salt de potențial în jurul a 2 echivalenți $\text{NaOH}/1 \text{ Al}$ la $\text{pH} \sim 6,30$ (fig. 2) și un al doilea în jur de $\text{pH} \sim 9$, după aproximativ 3 echivalenți.

b) La revenire, reluând aceeași probă cu HCl se surprinde un salt mai net de potențial în jur de $\text{pH} = 7,60$, după adausul de aproximativ 1,40 echivalenți $\text{HCl}/\text{Al}^{3+}$ (fig. 3).

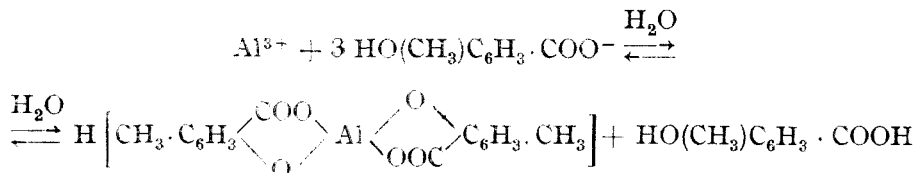
c) Titrarea potențiometrică în soluții alcoolice arată un salt mai net de potențial în jur de 3,3 echivalenți $\text{NaOH}/1 \text{ Al}$, și un altul abia schițat în jur de 4 echivalenți NaOH/Al (fig. 4).

Discuție. Din denivelarea maximă de temperatură înregistrată la amestecarea soluțiilor echimolare (0,25 M), s-ar părea că reacția dintre ionul Al^{3+} și cel de creozotat se desfășoară după schema:



cu separarea în soluție apoasă de precipitat neunitar (amestec de complex și acid creozotic).

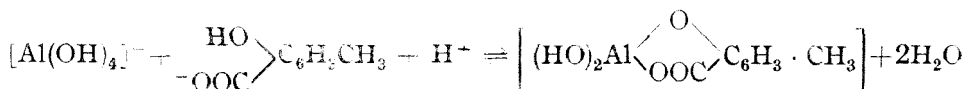
Tot atit de verosimilă este și schema de reacție :



Cele două scheme sînt echivalente din punctul de vedere al acidității rezultate, putînd fi motivate și pe baza titrării potențimetrice (fig. 2) unde se schițează un salt de pH în jur de 2 echivalenți OH/Al^{3+} .

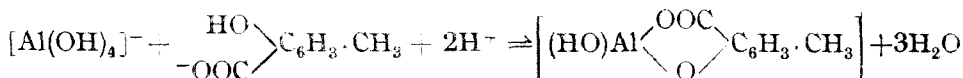
În mediu mai alcalin este posibil să se hidrălizaze și cea de a treia valență a aluminiului (legată la carboxil) sau chiar să se formeze ionul de aluminat (eventual substituit). Refacerea complexului la revenire din mediu alcalin prin titrare cu HCl apare destul de evidentă (fig. 3), după reacțiile :

(I)



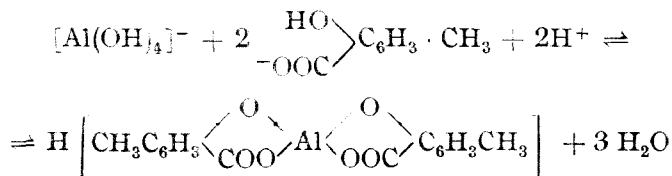
sau :

(II)



Formarea chelatului biciclic după schema :

(III)



este echivalentă din punct de vedere al consumului de acid cu schema (II) astfel că și ea pare la fel de îndreptățită.

Echilibrele ce se stabilesc între aceste reacții fac să nu se sesizeze exact unul sau doi echivalenți de acid. În domeniul saltului de potențial, panta curbei nu este prea abruptă. Saltul de pH se produce după 1 echivalent HCl/Al^{3+} și se termină după adausul de 2 echivalenți HCl/Al^{3+} .

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădăriu și L. Oniciu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10**, 114 [1959].
2. I. Cădăriu și L. Oniciu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj **12**, 69 [1961].
3. I. Cădăriu și T. Goina, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., fasc. 2, 15 [1962].
4. I. Cădăriu și T. Goina, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. Ser. I, fasc. 2, 25 [1961].

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XXI)

О реакции иона Al^{3+} с крезотовой кислотой

(Резюме)

Авторы исследуют в водном и в спиртовом растворах реакцию иона Al^{3+} с крезотовым анионом измерением теплоты реакции. Из максимального значения теплового эффекта следует, что возможная стехиометрия реакции соответствует отношению 3 крезотовая кислота: 1 алюминий. Выделяющийся осадок является смесью крезотовой кислоты и комплексного крезотата алюминия. В спиртовом растворе появляются твердые продукты лишь во времени.

Потенциометрическое титрование — прямое или обратное — отмечает скачки потенциалов в интервале $pH=5-9,5$, подтверждающие образование растворимых соединений, хотя и не выявляются четкие отношения титрования.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC DES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXI)

Sur la réaction de l'ion Al^{3+} à l'acide créosotique

(Résumé)

On étudie en solution respectivement aqueuse et alcoolique la réaction de l'ion Al^{3+} avec l'anion créosotique, en mesurant la chaleur de réaction. La valeur maximum de l'effet calorifique fait apparaître comme probable la stoechiométrie de réaction 3 créosotique: 1 aluminium. Le précipité qui se sépare, est un mélange d'acide créosotique et de créosotate complexe d'aluminium. En solution alcoolique ce n'est qu'avec le temps qu'il apparaît des produits solides.

Le titrage potentiométrique, direct ou inverse, surprend des sauts de potentiel entre $pH = 5-9,5$, qui attestent la formation de composés chélatiques solubles, quoique des rapports nets de titrage ne ressortent pas avec évidence.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XXII)

Cercetări fizico-chimice asupra compușilor solubili alumino-mandelici

de

T. GOINA și I. RISTEA

Introducere. În seria cercetărilor fizico-chimice în soluții asupra compușilor chelatici ai ionului Al^{3+} cu hidroxiacizi organici, se studiază în lucrarea de față reacția cu acidul mandelic, respectiv sarea sa de sodiu.

Abordând aceeași problemă, prin titrare conductometrică și potențiometrică, Srivastava și Manohar [1] admit formarea de compuși chelatici solubili, în raporturile Mandelic : Al = 1, 2, 3. Schemele de reacție propuse se bazează pe interpretarea curbelor titrării conductometrice și potențiometrică cu NaOH, a unor amestecuri de soluții de $AlCl_3$ și acid mandelic în raporturile variabile : 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Ca rezultat al reacției de chelatizare ar rezulta un surplus de 1, 2 respectiv 3 echivalenți acid titrabili cu bază.

Un alt studiu recent [2] cercetează reacția ionului Al^{3+} cu α -hidroxiacizi în mediu perfect anhidru. Se pleacă de la izopropoxid de aluminiu sau $AlCl_3$ și hidroxiacizi, soluții eterice sau benzenice. Reactanții în proporții variabile se refulează la coloană și se analizează produșii : în distilat alcoolul zopropilic sau HCl, iar în reziduu alumino-chelatul corespunzător.

Pentru reacția acidului mandelic cu izopropoxid de aluminiu autorii stabilesc formarea de complecși chelatici în raporturile Mandelic : Al = 1, 2, 3, cu eliminarea a 2 respectiv 3 molecule de alcool izopropilic. Dacă se folosește $AlCl_3$ se elimină 1, 2, respectiv 3 echivalenți HCl/Al, cu formarea de săruri la carboxil. Similar se comportă și acidul lactic. În cazul acidului salicilic se obțin aceiași compuși chelatici indiferent că se lucrează cu izopropoxid de Al sau $AlCl_3$.

În cercetări anterioare [3, 4] s-a arătat că în soluții apoase, din reacția ionului Al^{3+} cu anionii α -hidroxiacizilor carboxilici rezultă compuși chelatici cu deplasarea hidrogenului alcoolic, care angajează o cantitate corespunzătoare de hidroxianion formînd hidroxiacidul respectiv. Sîntem astfel avertizați că la reacția de formare a chelatului nu participă întreaga can-

titate de hidroxianion ce figurează în stoechiometria de reacție evidențiată printr-un maxim al curbei proprietate-compoziție.

Partea experimentală. O primă informație despre interacțiunea ionului Al^{3+} cu mandelatul de sodiu ne-o oferă existența unui efect caloric endo-

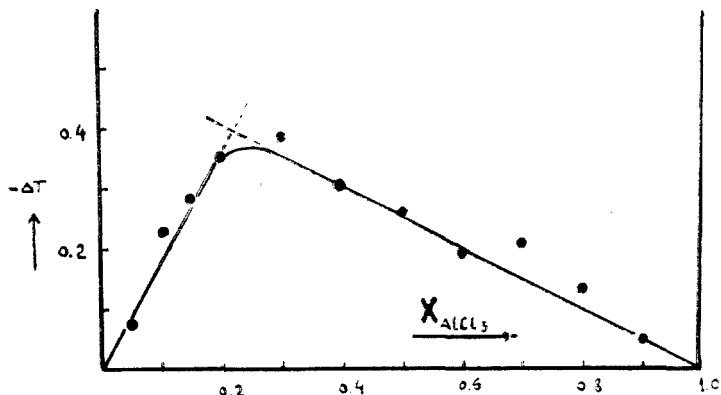


Fig. 1.

term observat la amestecarea soluțiilor echimoleculare după metoda variațiilor continue (fig. 1). Se măsoară variația de temperatură ΔT pentru soluții echimoleculare 0,25 molare de AlCl_3 și mandelat de sodiu, după tehnica folosită de noi anterior [4]. Curba prezintă abateri de la linii drepte constituind un indiciu că reacția s-ar petrece în mod neunitar. Maximul de temperatură se situează între 3 și 4 moli mandelat/1 aluminiu.

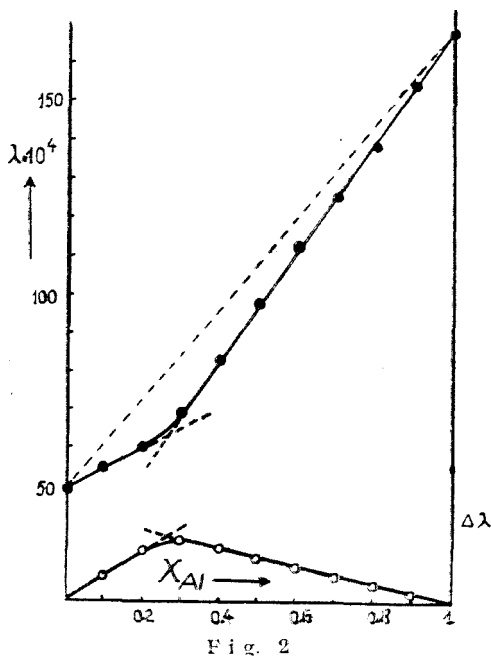


Fig. 2

Un rezultat mai net se poate obține din curba conductibilității specifice la soluții de concentrație totală 0,01 M (fig. 2). În curba diferențelor $\Delta \lambda$, se înregistrează o abatere maximă de la aditivitate pentru raportul molar 3 mandelat : 1 Al^{3+} . Dacă se lucrează cu soluții de AlCl_3 și mandelat de sodiu care au inițial conductibilități identice (izoconductibile) sau foarte apropiate, se obține o scădere de conductibilitate pînă în jurul raportului molar 3 mandelat : 1 Al^{3+} (fig. 3). S-a lucrat cu soluții de AlCl_3 0,1 M și mandelat de sodiu 0,5 M.

Metoda de lucru cu soluții izoconductibile a fost preconizată și folosită anterior [5].

Menționăm că dacă s-a lucrat cu soluții mai diluate se obține chiar o creștere de conductibilitate în prezența unui exces de sare de aluminiu. Deoarece însă în aceste condiții apar precipitate la amestecarea soluțiilor

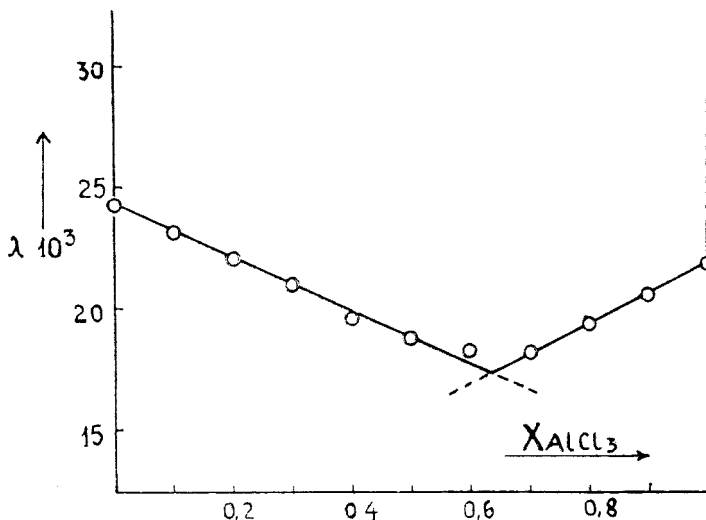


Fig. 3.

(probabil datorită hidrolizei sării de aluminiu) am lucrat cu soluții mai concentrate de sare de aluminiu și mandelat de sodiu în care nu apăreau precipitate la amestecare. Probabil, în soluții diluate se desface complexul și hidrolizează aluminiul cu formare de $Al(OH)_3$, deci în soluții diluate efectul de chelatizare ar fi slab.

Față de aceste rezultate ne-am fi așteptat să se producă și o scădere netă de pH la amestecarea sării de aluminiu cu mandelat de sodiu. Se observă totuși doar o slabă coborîre sub pH-ul inițial al soluției de $AlCl_3$ (0,25 M) care se menține însă aproape constant la adaos de mandelat (fig. 4).

Dacă mandelatul de sodiu se înlocuiește cu acid mandelic se constată o scădere a pH-ului chiar sub cel al acidului mandelic însuși (fig. 5). Este vorba de amestecuri izomolare 0,125 M.

Măsurîndu-se și conductibilitatea pentru soluții izoconductibile de $AlCl_3$ 0,0115 M și acid mandelic 0,125 M se înregistrează într-adevăr o creștere de conductibilitate (fig. 6).

Executînd măsurătoarea cu soluții echimolare $AlCl_3$ 0,025 M — acid mandelic 0,025 M obținem un cot pentru raportul 1 Mandelic : 1 Al (fig. 7).

S-a încercat în continuare titrarea cu hidroxid de sodiu a soluției de $AlCl_3$ care conținea un exces de mandelat de sodiu (9 moli, minimum) ce împiedică la rece și la cald formarea de precipitat cînd se adaugă NaOH.

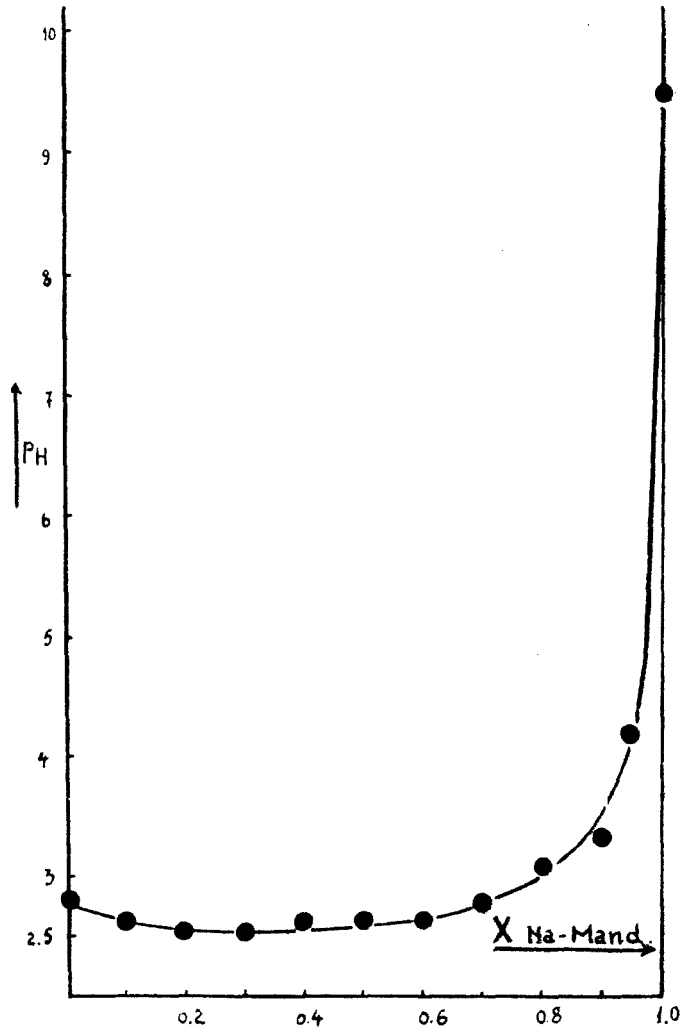


Fig. 4.

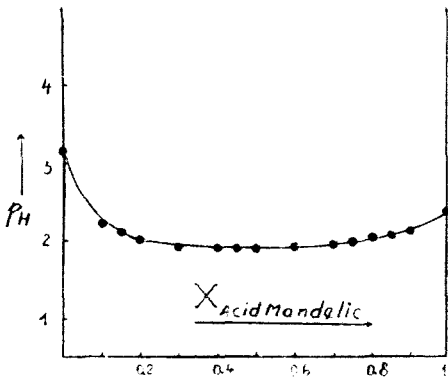


Fig. 5.

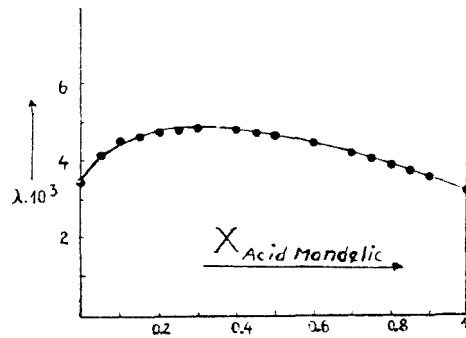


Fig. 6.

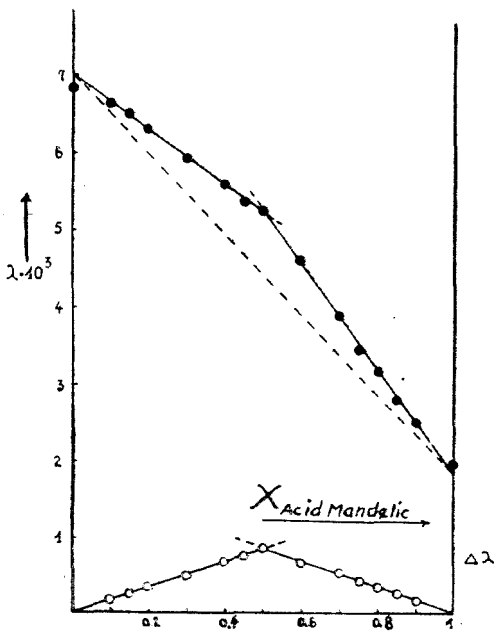


Fig. 7.

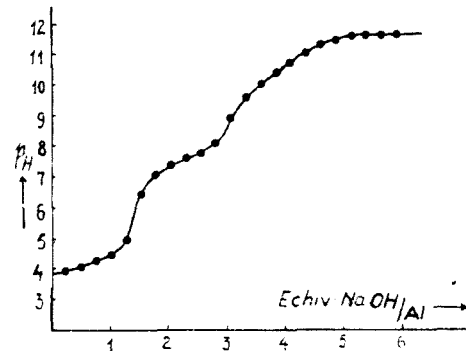


Fig. 8.

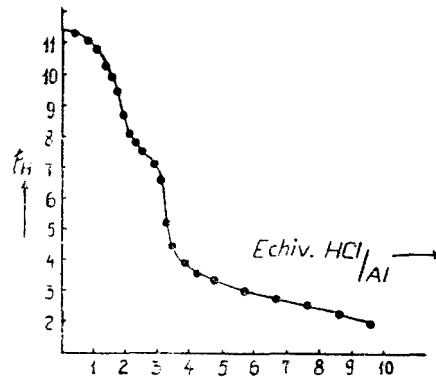
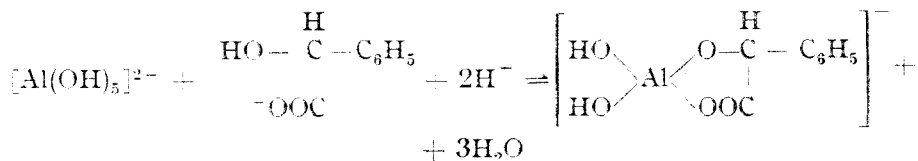


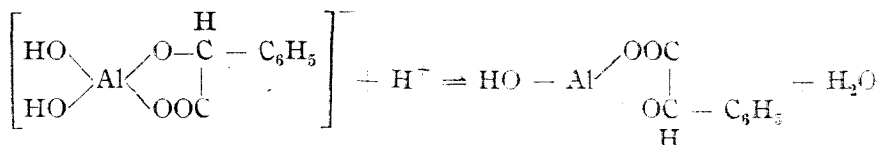
Fig. 9.

În titrarea potențiomtrică a unei soluții de AlCl_3 0,0125 M + mandelat de sodiu 0,123 M cu soluție de NaOH 0,50 M se înregistrează un salt de potențial la pH-ul 5,7 după un consum de aproximativ 1,40 echivalenți $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$. Un al doilea salt mai puțin net este situat la pH ~ 8,5 în jurul a 3 echivalenți $\text{NaOH}/\text{Al}^{3+}$ (fig. 8).

S-a urmărit aspectul aceluiași fenomen cind se pleacă din mediul alcalin și se titrează cu HCl . Rezultatul se poate observa în fig. 9. Se pleacă de la o soluție de aluminat alcalin corespunzătoare la $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_5]$ de concentrație aprox. 0,03 M în aluminiu adăugată de aprox. 6 moli mandelat de sodiu care a fost titrată cu HCl 1 N. Un prim salt de potențial se înregistrează la pH ~ 9 după consumul a 2 echivalenți de acid, care ar putea pleda pentru reacția:



Titruind la fenolftaleină virajul se produce foarte net astfel încît conținutul de sodiu al soluției poate fi reperat precis. La pH-ul 5,8 se înregistrează un salt de potențial mai net după aproximativ încă 1 echivalent de acid (ceva mai mult ca 1 echivalent) ceea ce ar putea să ne indice formarea compusului chelatic neutru, corespunzător reacției:



Regăsim astfel rezultate similare cu cele anterioare [5, 6].

Am executat și titrarea conductometrică cu NaOH a amestecurilor de AlCl_3 + mandelat de sodiu, după varianta amestecurilor continue de soluții izoconductibile. Rezultatele sînt cuprinse în fig. 10.

În ordonată s-a reprezentat conductibilitatea specifică ($\lambda \cdot 10^4$) iar în abscisă fracțiunea de volum X_{NaOH} . Curba *a* reprezintă amestecul continuu al soluțiilor (AlCl_3 0,004 M + Mandelat de sodiu 0,004 M / — NaOH 0,00627 M). Se obține o curbă cu un minim situat la aproximativ 3,67 moli NaOH/Al . Extrapolînd porțiunile extreme liniare se obține valoarea de intersecție $X_{\text{NaOH}} = 0,73$, care transformată în raport de număr de moli ne dă aproximativ 4,25 NaOH/Al .

În probele următoare proporția de mandelat de sodiu crește (2 : 1, 3 : 1, 10 : 1). Astfel curba *b* se referă la amestecul de soluții izoconductibile (AlCl_3 0,004 M + Mandelat de sodiu 0,008 M) — NaOH 0,0068 M. Și aici valoarea extrapolată dă raportul 4,25 NaOH/Al . Curba *c* se referă la amestecul (AlCl_3 0,004 M + Mandelat de sodiu 0,012 M) — NaOH 0,0073 M. Se obține o valoare extrapolată de 4,24 NaOH/Al . Curba prezintă o schimbare vădită a pantei înainte de adaosul unui echivalent de NaOH/Al .

Curba *d* se referă la amestecul (AlCl_3 0,004 M + Mandelat de sodiu 0,04 M) – NaOH 0,0139 M. Valoarea extrapolată dă și aici 4,25 NaOH/Al.

Trebuie să observăm că în toate probele se produce o ușoară tulburare, deci nu se împiedică formarea precipitatului de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Titrarea conductometrică inversă cu acid clorhidric a soluțiilor de aluminat cu

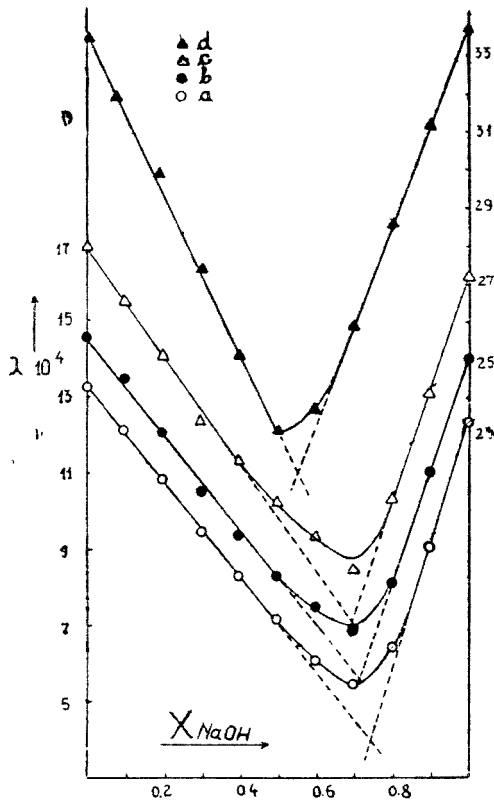


Fig. 10.

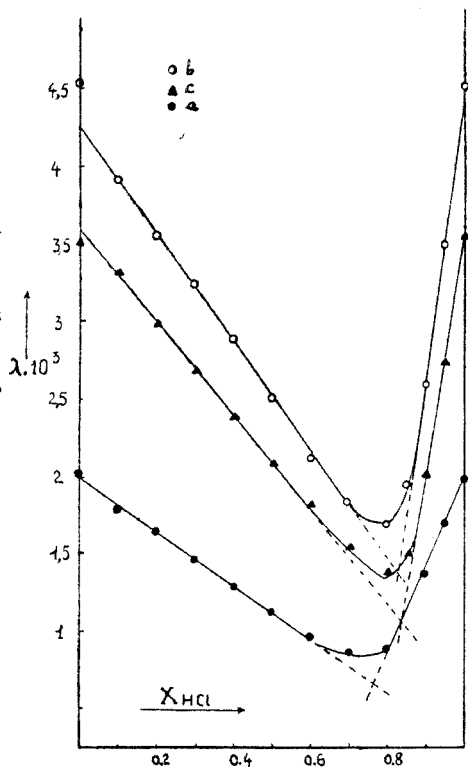


Fig. 11.

conținut variabil de mandelat de sodiu, după varianta cu soluții izoconductibile, arată că se consumă cantități crescătoare de acid pe măsură ce proporția de mandelat crește. Consumul sporit de acid clorhidric se datorește eliberării de acid mandelic din mandelatul de sodiu în exces.

Așa spre exemplu dacă se urmărește conductibilitatea specifică a amestecului continuu de $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 0,004 M + Mandelat de sodiu 0,004 M – HCl 0,00444 M se obține un minim foarte pronunțat al conductibilității specifice după un adaos de oca. 3,5 moli HCl (fig. 11 a). Dacă se adaugă un exces de 10 moli mandelat de sodiu, minimul de conductibilitate apare după adaosul de 13,31 moli HCl/Al (fig. 11 b). Apare astfel în mod evident că se eliberează acidul mandelic din mandelatul de sodiu în exces, fapt ce se observă din fig. 11 c, unde s-a titrat după același pro-

cedeu al soluțiilor izoconductibile, mandelatul de sodiu 0,05 M cu HCl 0,008558 M. Se eliberează aprox. 1 mol acid mandelic din mandelatul de sodiu pentru fiecare mol HCl.

Pentru a scoate în evidență și cu această ocazie avantajele aduse de varianta de lucru cu soluții izoconductibile se dă în fig. 12 titrarea conductometrică a acidului mandelic 0,04 M cu NaOH 0,0064 M, amestecuri continue, comparativ cu titrarea clasică a acidului mandelic (fig. 13) (acid mandelic 0,04 M — NaOH 0,04 M).

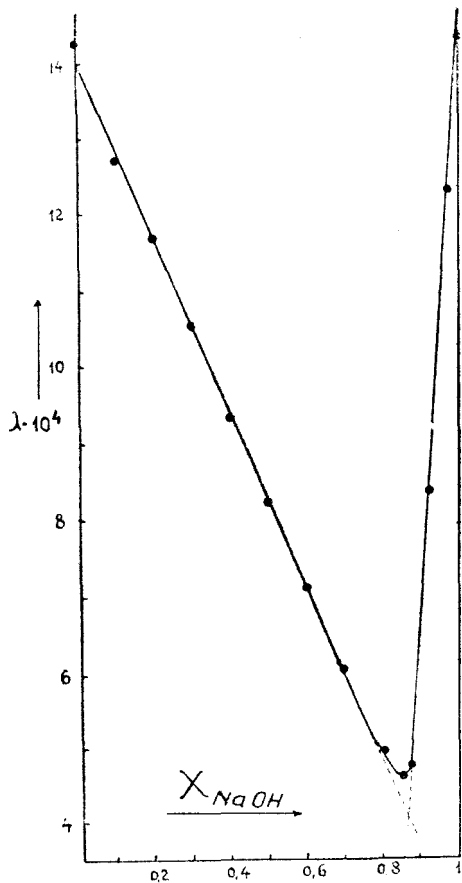


Fig. 12.

Măsurătorile de pH s-au făcut cu un pH-metru „Orion” tip 2518/S cu electrodă de sticlă, iar pentru conductibilitate ne-am servit de un aparat universal „Jouan”, prevăzut cu o celulă de conductibilitate de imersie cu capacitatea de 0,41 cm⁻¹.

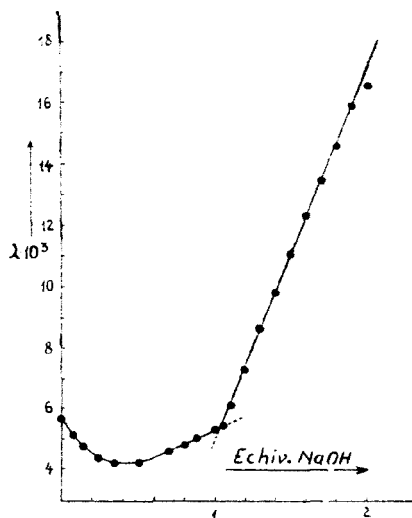
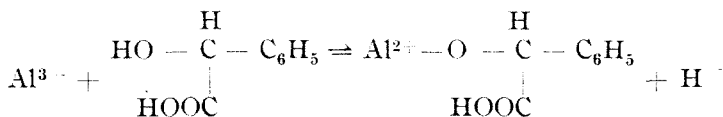


Fig. 13.

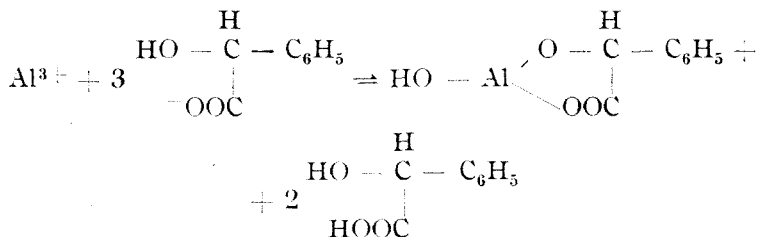
Discuție. În studiul de față se pune în evidență interacțiunea dintre acidul mandelic și ionul Al³⁺, pe de o parte și mandelatul de sodiu, pe de altă parte.

Cu acid mandelic se surprinde formarea unui complex solubil în raportul 1 Mandelic : 1 Aluminiu, probabil după reacția :



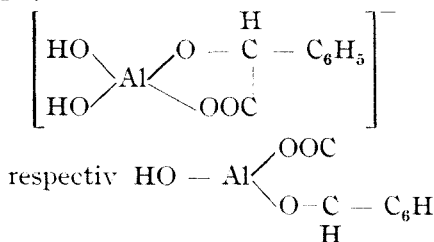
care ar explica creșterea de conductibilitate și a concentrației ionilor de hidrogen.

Cu mandelat de sodiu credem că se formează compusul chelatic 1 : 1 după stoechiometria de reacție :



fără ca să putem titra net, direct cei doi echivalenți de acid eliberați.

În titrarea potențiomtrică inversă cu HCl pornind din mediu alcalin se surprind mai net cele două salturi de potențial, putînd fi atribuite formării compușilor solubili :



Reproducînd măsurătorile conductimetrice în aceleași condiții cu autorii indieni, obținem rezultatul din fig. 14 care diferă de cel raportat de autorii citați [1].

(Curba *a* = AlCl₃ 0,04 M + acid mandelic 0,04 M titrat cu NaOH 0,04 M ;
 curba *b* = AlCl₃ 0,04 M + acid mandelic 0,08 M titrat cu NaOH 0,04 M ;
 curba *c* = AlCl₃ 0,04 M + acid mandelic 0,12 M titrat cu NaOH 0,04 M).

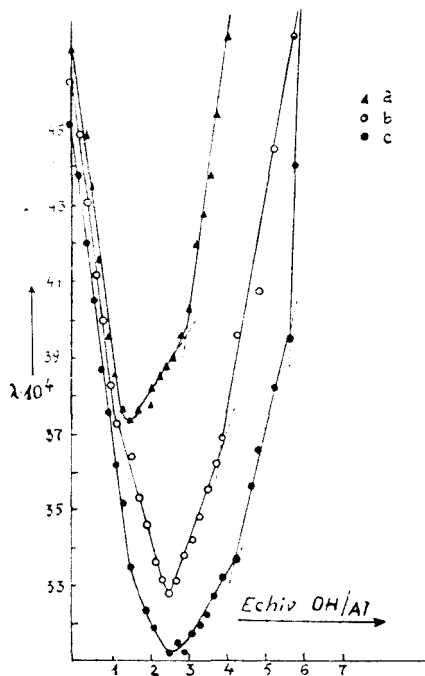


Fig. 14.

BIBLIOGRAFIE

1. S. N. Srivastava și Manohar, J. Indian Chem. Soc., **37**, 299 [1960].
2. A. K. Rai, R. K. Mehrotra și R. C. Mehrotra, J. prakt. Chem. [4], **20**, 105 [1963].
3. I. Cădăriu și L. Oniciu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **1**, 113 [1959].
4. I. Cădăriu și T. Goina, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. Ser. I. fasc. 2, **25**, [1961].
5. I. Cădăriu și T. Goina, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem. fasc. 2, **15**, [1962].
6. I. Cădăriu, T. Goina și L. Oniciu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., fasc. 2, **81**, [1962].

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (X XII)

Физико-химические исследования растворимых алюмино-миндальных соединений

(Резюме)

В работе изучается реакция ионов Al^{3+} с анионом миндальной кислоты в растворе как в кислотной, так и в щелочной среде с использованием измерений проводимости, pH, а также термических измерений.

В кислотной среде алюминий связывается со спиртовой группировкой миндальной кислоты с освобождением своего протона. С миндалатом натрия, при pH = 5,7—5,8 замечается образование нейтрального хелатного соединения в отношении 1:1, а при pH = 9 алюминий присоединяет ещё одну гидроксильную группировку с образованием „замещённого алюмината”.

Подчёркивается и на этот раз, в случае измерений проводимости, преимущество способа работы с изопробудящими растворами. Для иллюстрирования приводится титрование миндальной кислоты с NaOH по этому способу, а также обратное титрование миндалата натрия с изопробудящим раствором HCl.

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC DES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXII)

Recherches physico-chimiques sur les composés solubles alumino-mandéliques

(Résumé)

Les auteurs étudient la réaction des ions Al^{3+} et mandélate en solution, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin, en utilisant des mesureurs de conductibilité, de pH et thermiques.

En milieu acide l'aluminium est engagé par le groupe alcoolique de l'acide mandélique avec libération de son proton. Avec du mandélate de sodium, au pH = 5,7—5,8, on surprend la formation du composé chélatique neutre en proportion de 1 : 1, et au pH = 9 celui-ci active encore un groupe oxhydryle en formant un „aluminat substitué”.

Les auteurs soulignent cette fois encore, dans le cas des mesureurs de conductibilité, l'avantage qu'il y a à travailler avec des solutions isoconductibles. Comme illustration, on titre suivant ce procédé l'acide mandélique lui-même avec NaOH, ainsi que sa formation à partir du mandélate de sodium lors du titrage avec une solution isoconductible de HCl.

STUDIUL RADIOCROMATOGRAFIC ASUPRA COMPLEXILOR BAZICI DE CROM

de

ATTILA SOÓ, LIVIU ONICIU și MARILENA GIURGIU

Într-o lucrare anterioară [1] am efectuat un studiu cromatografic asupra soluțiilor bazice de clorură și sulfat cromic.

Este știut faptul că prin hidroliza acvo-complexilor cromului trivalent se obțin complecși bazici, echilibru favorizat de prezența ionilor OH^- care neutralizează acidul liber. Grupa hidrox- poate suferi mai departe un proces de olație, în esență un proces de condensare și polimerizare, cu formarea de complecși bi- sau polinucleari. Olația prezintă importanță pentru însușirile tanante ale sărurilor bazice de crom.

Cercetările efectuate de noi [1] asupra soluțiilor bazice de crom au pus în evidență existența a două fracțiuni, corespunzătoare complexilor mono-, respectiv polinucleari. Olația crește cu mărirea temperaturii, concentrației și bazicității [1, 2]. La încălzirea soluțiilor bazice (bazicitate 39%, conc. 1n), procentul complexilor polinucleari crește de la 30% la 50%.

O influență considerabilă asupra cantității de sulfat bazic de crom fixat de pudra de piele o are pH-ul, gradul de bazicitate al soluțiilor, concentrația acestora [2, 3, 4], temperatura și sarcina complexului [5, 6]. C. Otin și G. Alexa [7] au arătat că viteza procesului de fixare a cromului în piele crește simțitor cu ridicarea temperaturii. La temperatura de 40°C, fixarea tananților de crom în piele se produce într-un timp foarte scurt, fiind echivalentă uneia de lungă durată la temperatura camerei. O piele tăbăcită la 50°C reține o cantitate de oxid de crom de 3—4 ori mai mare decât la 0°C [8, 9, 10, 11].

Necesitatea stabilirii unor condiții optime desfășurării procesului de tanare, justifică pe deplin interesul pentru studiul teoretic al acestei probleme.

Partea experimentală.

În lucrarea de față am efectuat un studiu fizico-chimic asupra soluțiilor bazice de clorură și sulfat cromic, cu ajutorul unui izotop radioactiv al cromului, ^{51}Cr [6]. Ideea de bază a lucrării era de a exprima olația

prin procentul de complecși polinucleari formați, după separarea acestora prin radiocromatografie pe hîrtie.

Față de cromatografia obișnuită, procedeul de determinare a olației prin radiocromatografie pe hîrtie, prezintă, pe lîngă avantajul simplificării și o mare sensibilitate. Pe această cale e posibilă și aprecierea vitezei procesului de olație, urmărindu-se cum variază în timp activitatea fracțiunii inferioare de separare, în funcție de temperatură, bazicitate, concentrație.

Ca metodă de lucru am folosit varianta ascendentă a cromatografiei pe hîrtie, utilizînd pentru dezvoltare amestecuri alcool n butilic — alcool metilic — apă, aduse în prealabil la pH-ul soluției de analizat cu HCl 0,1n, respectiv H₂SO₄ 0,1n. Analiza calitativă și cantitativă a componenților separați s-a făcut măsurîndu-se activitatea⁵¹Cr-ului de-a lungul benzii cromatografice.

Bazicitatea soluțiilor a fost determinată după metoda lui S c h o r l e m m e r [2, 4, 12], prin titrarea cu NaOH 0,1n a soluției fierbinți; s-a calculat procentual numărul de grupe OH care revin unui atom de crom.

S-a trecut în continuare la analiza radiocromatografică a soluțiilor de bazicitate 0% și 39% (clorură și sulfat). Inițial au fost analizate soluțiile de crom marcate cu izotop⁵¹Cr, de bazicitate 0%, fără adaus de hidroxid. Developantul folosit la determinările în mediu de HCl, are compoziția: alcool n butilic — alcool metilic — apă; 60 : 30 : 10 (developantul I). Metodica de lucru a fost cea descrisă în lucrarea anterioară [1]. După uscarea cromatogramelor, s-a măsurat activitatea în Imp/min. din 0,5 în 0,5 cm, de-a lungul benzii de hîrtie, folosind un dispozitiv adecvat care să permită deplasarea benzii prin fața fantei conturului. Activitatea a fost citită direct la un numărător mecanic (integrator). Zona cu activitate maximă corespunde unei valori R_f cuprinsă între limitele: 0,51 — 0,65, în cazul ⁵¹CrCl₃.

Developantul II, folosit la determinările în mediu de H₂SO₄, are compoziția: alcool n butilic — alcool metilic — apă, 8 : 60 : 32. Analiza cromatografică a⁵¹CrSO₄ (fără adaus de hidroxid) în developantul II, arată o valoare a R_f-ului pentru ionul Cr³⁺, cuprinsă între 0,71—0,84.

S-a trecut în continuare la analiza calitativă și cantitativă a soluțiilor bazice obținute prin adaus de hidroxid de sodiu la soluția sării de crom marcate cu ⁵¹Cr.

La analiza radiocromatografică a complecșilor bazici de crom în amestecurile de solvenți menționate, se observă separarea pe hîrtie a două zone active distincte. Se constată că R_f-ul fracțiunii superioare este foarte apropiat de cel al ionului ⁵¹Cr³⁺, în mediu de HCl, respectiv H₂SO₄. În tabelul nr. 1 sînt redate datele analizei radiocromatografice calitative a complecșilor bazici ai cromului. Pentru comparație, în coloana întîia se dau și valorile R_f ale ionului simplu. Exemplul prezentat aici constituie poziția optimă de separare.

Tabel 1

Valorile R_f ale ionului simplu ⁵¹Cr³⁺ și ionilor complecși (mono- și polinucleari), în mediu de HCl și H₂SO₄

Metoda ascendentă, hîrtie Whatman nr. 1, temperatura 20—22°C,
timp de dezvoltare 10—12 ore

	Mediu de HCl Developantul I soluție pipetată: 0,03 ml pH: 2,05, b: 39% conc. 0,961 n.			Mediu de H ₂ SO ₄ Developantul II soluție pipetată: 0,020 ml pH: 3,0, b: 39% conc. 0,576 n.		
	⁵¹ Cr ³⁺	M	P	⁵¹ Cr ³⁺	M	P
R _f min	0,51	0,50	0,23	0,71	0,70	0,51
R _f max	0,65	0,62	0,34	0,84	0,86	0,67

Rezultatele sînt reproductibile dacă se mențin strict condițiile de lucru. S-a făcut un număr mare de determinări, tabelul 1 conținnd doar media valorilor celor mai des ıntilnite.

Determinarea R_f -urilor a fost efectuată ın prezența sărurilor neutre, NaCl ın cazul clorurilor bazice și Na_2SO_4 ın cazul sulfaților bazici, care ıns nu ımpeiedic migrarea cationilor complecși și ın consecința nu modifică vitezele de migrare [13, 14].

Asupra separării influențează și viteza de migrare a eluantului; cu cît acesta se deplasează mai ıncet, separarea componenților este mai bună.

Separarea celor două fracțiuni ne-a permis determinarea cantitativă, ın procente, a complecșilor mono-, respectiv polinucleari, ın funcție de activitatea zonelor separate și să exprimăm ın modul acesta olația. S-a urmărit variația activității ın Imp./minut, de-a lungul benzii și s-a reprezentat grafic ın funcție de lungime. Prin integrarea celor două suprafețe, corespunzătoare zonelor separate, s-a evaluat procentual fracțiunea complecșilor mono- și polinucleari.

În sfırșit, utilizarea izotopului radioactiv al cromului a făcut posibilă evaluarea vitezei procesului de olație, urmărind cum variază ın timp activitatea fracțiunii inferioare de separare, ın funcție de temperatură, concentrația și bazicitatea soluției (fig. 1, fig. 2, fig. 3).

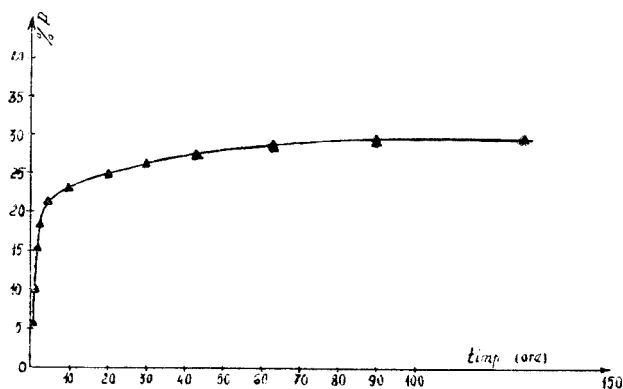
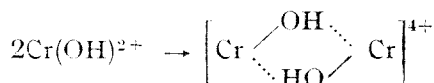


Fig. 1. Creșterea procentului de complecși polinucleari ın timp (clorură cromică, conc. 0,961 n, b = 39%, pH = 2,04, temperatură : 20°C, dezvoltantul I).

Din măsurătorile făcute la temperaturile de 20°C și 40°C am calculat și constantele de viteză respective, considerınd că se formează numai complecși binucleari, după reacția :



de forma :



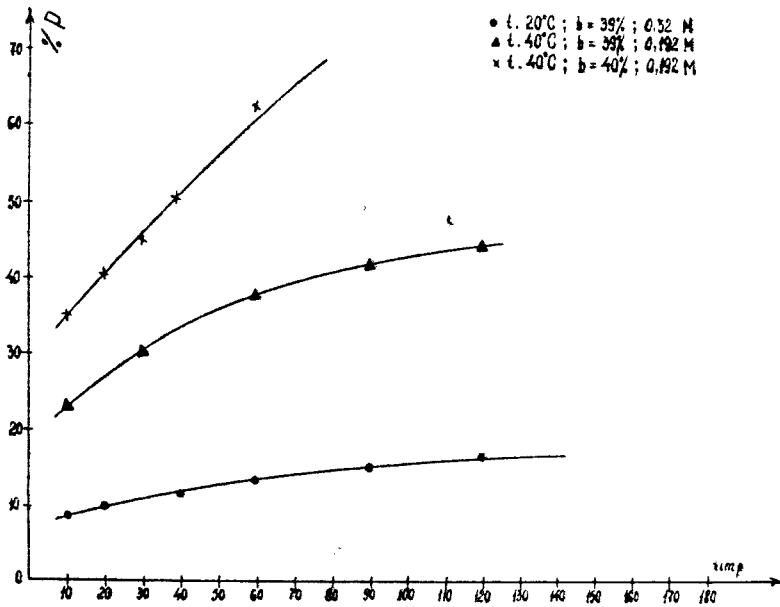


Fig. 2. Variația procentului de complecși polinucleari în funcție de timp, la diferite temperaturi, bazicități și concentrații (developantul I și II).

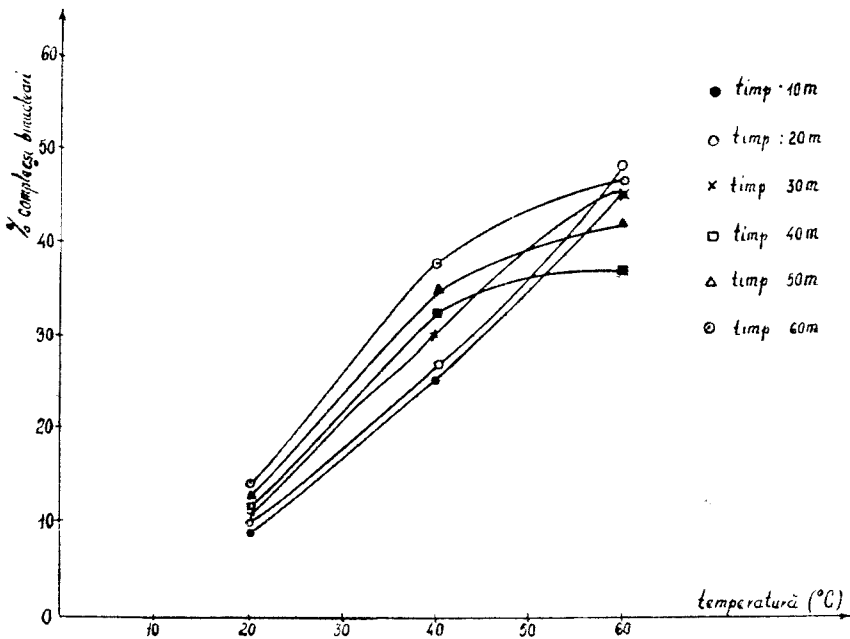


Fig. 3. Creșterea procentului de complecși polinucleari în funcție de temperatură, la bazicitatea de 39% și concentrația 0,192 M (developant I și II), pentru diferite timpuri de încălzire.

Constanta de viteză e dată de relația :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

unde : $x = \frac{1}{2} \cdot y \cdot C_i \cdot C_b$ reprezintă concentrația de complex binuclear, y este proporția complexelor binucleari exprimată fracționar, iar a C_i (concentrația inițială a soluției). În cele două serii de determinări, concentrațiile inițiale sînt : $C_i = 0,32M$ ($20^\circ C$) și $C_i = 0,192M$ ($40^\circ C$). Bazicitatea soluțiilor analizate : 39%.

Din ecuația constantei de viteză a procesului, se obține :

$$t = \frac{1}{k \cdot a} \cdot \frac{x}{a(a-x)}, \text{ sau sub formă logaritmică :}$$

$$\log \cdot t = \log \cdot \frac{1}{k \cdot a} + \log \cdot \frac{x}{a-x}$$

S-a reprezentat grafic $\log \cdot t$ în funcție de $\log \cdot \frac{x}{a-x}$ (fig. 4). Extrapolînd pentru $\log \cdot t = 0$, s-a obținut valoarea

$$-\log \frac{1}{k \cdot a} = \left(\log \frac{x}{a-x} \right) \log \cdot t = 0$$

de unde am calculat constantele de viteză la cele două temperaturi. Valorile astfel obținute sînt :

$$k_{20^\circ C} = 2,10 \cdot 10^{-1}$$

$$k_{40^\circ C} = 3,29 \cdot 10^{-1}$$

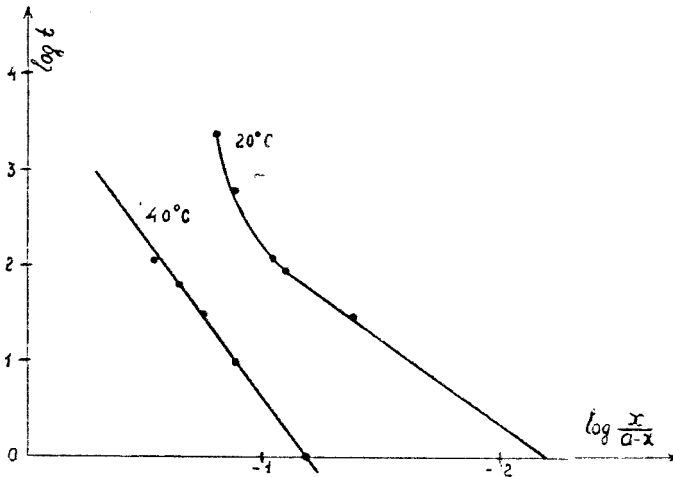


Fig. 4. Représentarea grafică a $\log \cdot t$ în funcție de $\log \cdot \frac{x}{a-x}$.

Concluzii.

— La analiza radiocromatografică a soluțiilor bazice de sulfat și clorură cromică marcate cu izotop radioactiv ^{51}Cr , se pun în evidență două zone active distincte, corespunzând celor două fracțiuni ce pot fi separate din soluție. Acestea corespund complexilor mono-, respectiv polinucleari de crom.

— S-a studiat cantitativ procesul de formare a complexilor polinucleari în soluțiile bazice ale sărurilor de crom, cu ajutorul unui izotop radioactiv al cromului, ^{51}Cr .

— Pe aceeași cale s-a verificat faptul stabilit de noi înainte, că echilibrul poate fi deplasat spre formarea complexilor polinucleari, prin ridicarea temperaturii, modificarea bazicității și a concentrației.

— La temperatura camerei ($20-22^\circ\text{C}$), fracțiunea de complecși polinucleari depășește cu puțin valoarea de 20%, chiar după un timp de 100—150 ore, la o concentrație de 0,32 M și bazicitate de 39% (fig. 1). La temperatura de 40°C însă, după 2 ore, fracțiunea de complecși polinucleari depășește 40%, la aceeași bazicitate (39%) și cu o concentrație mult mai mică (0,192 M).

Dacă timpul de ședere a soluției la 40°C depășește 2 ore, s-a observat o scădere în timp a fracțiunii de complecși polinucleari, ca apoi să tindă spre o valoare constantă. Probabil că are loc un proces de rupere a lanțului, cu formarea unor molecule mai mici.

— La temperatură de 40°C , concentrație 0,192 M, după o oră de încălzire, creșterea bazicității de la 39 la 49% face ca procentul de complecși polinucleari să depășească 60%, atingând un maxim, ca apoi să scadă tinzând spre o valoare-limită constantă.

— La temperatura de 40°C , $b = 39\%$, conc. 0,4 M, și la 60°C , $b = 39\%$, conc. 0,2 M, cca 10—20 minute sînt suficiente pentru ca procentul de complecși polinucleari să atingă valoarea maximă, în jur de 50%, ca apoi să scadă devenind constantă.

— Temperatura optimă pentru formarea complexilor polinucleari este $t > 25^\circ\text{C}$.

— La o temperatură superioară celei de 40°C , fracțiunea de complecși polinucleari nu crește sensibil pentru un timp de încălzire ce depășește 30 minute. Așa se explică faptul că C. O t i n și G. A l e x a [7], ajung la concluzia că la 40°C fixarea sărurilor bazice de crom în piele se produce într-un timp foarte scurt.

— S-a indicat o metodă precisă și rapidă de determinare a olației, după separarea complexilor din soluțiile bazice prin radiocromatografie pe hîrtie.

— Din măsurătorile făcute la 20°C și 40°C s-au calculat constantele de viteză ale formării complexilor binucleari de crom în soluții bazice ($b = 39\%$), obținîndu-se valorile: $k_{20}^\circ\text{C} = 2 \cdot 10^{-1}$; $k_{40}^\circ\text{C} = 3,29 \cdot 10^{-1}$

BIBLIOGRAFIE

1. A. Soó, M. Giurgiu și I. Cădăriu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **nr. 2**, 61 [1963].
2. A. N. Mihailov, *Chimia substanțelor tanante și a proceselor de tăbăcire*, București, 1955.
3. N. T. Britton, *Hydrogen Ions*, London, 1955.
4. K. H. Gustavson, *The Chemistry of Tanning Processes*, New York, Academic Press, 1956.
5. K. H. Gustavson, J. Amer. Leather. Chemists' Assoc., **45**, 536 [1950].
6. A. Kawamura și K. Wada, J. Amer. Leather. Chemists' Assoc., **52**, 476 [1957].
7. C. Otin și G. Alexa, Cuir technique, **23**, 53 [1930].
8. I. B. Kanagy, J. Amer. Leather. Chemists' Assoc., **52**, 152 [1957].
9. E. Heideman și H. Bresler, Das Leder, **12**, 69 [1961].
10. K. H. Gustavson, Das Leder, **12**, 202 [1961].
11. E. Heideman, Das Leder, **12**, 298 [1961].
12. N. V. Cernov și col., *Tehnologia pielii*, Editura Tehnică, București, 1956, p. 278.
13. M. T. Beek, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3**, 187 [1953].
14. A. K. Vasudeva și N. A. Narayan, Naturwiss., **42**, 439 [1955].

РАДИОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

(Резюме)

Проведлось радиохроматографическое исследование основных растворов сульфата хрома и хлористого хрома, при помощи радиоактивного изотопа хрома, ^{51}Cr . Был указан точный и быстрый метод определения оляции, после выделения комплексов из основных растворов методом бумажной радиохроматографии.

Изучилось количественно образование полиядерных комплексов, причём проследилось изменение во времени действия нижней выделительной фракции, в зависимости от температуры, концентрации и основности раствора.

В заключение вычислились постоянные скорости образования двухядерных комплексов в основных растворах ($b=39\%$), при температурах 20°C и 40°C .

ÉTUDE RADIOCHROMATOGRAPHIQUE DES COMPLEXES BASIQUES DE CHROME

(Résumé)

Les auteurs étudient par la voie radiochromatographique les solutions basiques de sulfate et de chlorure chromique, à l'aide de l'isotope radioactif de chrome ^{51}Cr .

On a indiqué une méthode précise et rapide de détermination de l'olation, après la séparation des complexes des solutions basiques à l'aide de la méthode de radiochromatographie sur papier.

On a étudié quantitativement la formation des complexes polynucléaires, en observant comment l'activité de la fraction inférieure de séparation varie dans le temps, en fonction de la température, de la concentration et de la basicité de la solution.

En conclusion, on a calculé les constantes de vitesse de la formation des complexes binucléaires, en solutions basiques ($b = 39\%$) et aux températures de 20°C et de 40°C .

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XVI)*

Noi α - benzilglioiximați cobaltici cu amine aromatice

de

Acad. RALUCA RIPAN, CS. VÁRHELYI și B. BÖHM

Comunicare prezentată la Sesiunea științifică republicană de chimie, Iași, 28–31 mai 1964

Cîteva derivați ai α -benzildioximei cu nichel, platină și paladiu au fost sintetizați încă de A. Ciugăev [1], iar mai tîrziu de F. P. Dwyer și D. P. Mellor [2]. În ultima vreme acest reactiv a găsit o întrebuințare largă pentru determinarea gravimetrică a paladiului și a nichelului, mai ales în semimicro-analiză, deoarece solubilitatea chelatului respectiv format cu α -benzilglioiximă este mai redusă, iar factorul gravimetric are o valoare mai corespunzătoare decît în cazul derivaților analogi ai dimetilglioiximei [3–8].

Datele din literatură asupra complecșilor cobaltului trivalent cu benzildioximă sînt foarte puține la număr.

Astfel F. G. Germuth [9–10] a observat că la dozarea nichelului sub formă de benzildioximat în prezență de cobalt se formează o soluție galbenă brună, care conține cantitatea totală a cobaltului, probabil sub forma unui electrolit binar.

Primele combinațiuni ale cobaltului trivalent cu α -benzildioximă au fost obținute în stare cristalină de către I. Cambi și L. Malatesta [11]. Ei au sintetizat un acid complex monobazic: hidrogen-dibromobis-benzilglioiximato-cobaltiat: $H[Co(Dif)_2Br_2]$, unde Dif = gruparea α -benzilglioiximică (α -difenilglioiximică): $C_6H_5 - C - C - C_6H_5$



Aceste cercetări au fost reluate ulterior de către A. V. Ablor [12], P. Spacu și colaboratorii săi [13].

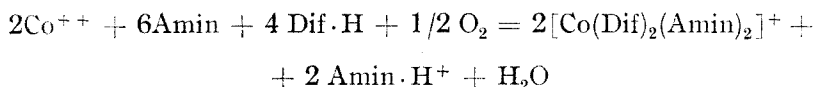
S-au descris o serie de noi acizi complecși monobazici de tipul din această clasă. S-a observat de asemenea că acizii de tipul $H[Co(Dif)_2X_2]$ se hidratează în prezența amoniacului formînd aquo-neelectroliți: bis- α -

* Nota XV în acest număr.

benzilglioimato-acido-aquo-cobalt-(III) : $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$. În ceea ce privește benzilglioimatații cobaltici cu amine, în literatură se amintește numai un derivat al piridinei [12].

În lucrarea de față noi ne-am propus studierea posibilităților de a introduce diferite amine organice alifatice și aromatice în sfera interioară de coordinare a α -benzilglioimataților cobaltici.

Noi am constatat că prin oxidarea unui amestec format din CoX_2 , diferite amine aromatice și din α -benzildioximă într-un raport molar 1 : 3 : 2, se formează cationi complecși monovalenți de tipul bis- α -benzilglioimato-diamin-cobaltic : $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]^+$ după ecuația următoare :



Folosind orto-meta-, para-toluidină, precum și toluien-diamină (1:2:4) iar pe de altă parte CoCl_2 , CoBr_2 , CoJ_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ la sinteze, s-au obținut 17 săruri noi complexe.

Sărurile de tipul $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ sînt practic insolubile în apă și din această cauză nu se pot întrebuița în general reacții de dublu schimb pentru prepararea derivaților lor.

Aceste combinații nu se dizolvă în etanol, ele au o solubilitate mai însemnată în acetonă și în metanol.

Benzilglioimatații cobaltici sînt combinații intens colorate în brun-roșcat. Spectrele lor de absorbție sînt foarte asemănătoare cu ale derivaților analogi ai dimetilglioimei, cu 4—5 benzi de absorbție în partea vizibilă și ultravioletă a spectrului. În partea vizibilă a spectrului nu găsim maxime bine definite, numai puncte de inflexiune slab exprimate ($\log \varepsilon \approx 2-3$).

Spectrele în IR ale α -benzilglioimataților cobaltici arată că aceste substanțe sînt complecși interorbitali cu legături metal-liganzi net covalente, ce reiese din deplasarea frecvențelor de vibrații $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$, $\nu\text{N}-\text{OH}$, $\nu\text{N}-\text{H}$ față de vibrațiile oximei, respectiv aminei libere neangajate în formarea chelaților.

În spectrele IR ale combinațiilor mai sus amintite se găsește o bandă foarte slabă în jurul frecvențelor de $1700-1740 \text{ cm}^{-1}$, care se poate atribui foarte probabil vibrației legăturii de hidrogen intramolecular $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Apariția acestei benzi în spectrele combinațiilor analoge ale dimetilglioimei a fost constatată de A. N a k a h a r a [16, 17].

Existența acestei legături de hidrogen în molecula benzilglioimataților cobaltici este un argument în favoarea structurii planare a grupării $\text{Co}(\text{Dif})_2$ (fig. 8), precum și a configurației geometrice „trans” a ionilor complecși $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amin})_2]^+$ (fig. 7).

În ceea ce privește structura ionului $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluilendiamin})_2]^+$ (fig. 7/4) este probabil că în formarea lui participă gruparea NH_2 din poziția „4” datorită constantei de bazicitate mărite a grupării amino- din poziția para- față de gruparea metilică cu un efect inductiv pozitiv.

PARTEA EXPERIMENTALĂ.

Prepararea α -benzildioximei.

Se dizolvă 80 g NaOH în 500 ml apă. După răcire se adaugă o soluție de 40 g clorhidrat de hidroxilamină în 100 ml apă. După aceasta se mai adaugă 50 g benzil fin morjarat și udat cu 25 ml etanol. Benzilul se dizolvă încet și se formează o soluție brună. După 3 zile se filtrează substanța netransformată și se barbotează un curent puternic de CO_2 prin soluție. α -benzilgloxima precipitată se filtrează și se purifică prin extracție de 3–4 ori cu etanol fierbinte. (P.t. 230° .)

1. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]\text{Cl}$ (787,2).

Se pune într-un balon cu fund rotund de 100–150 ml, prevăzut cu un refrigerent ascendent 40 ml metanol și 2,4 g (10 milimoli) α -benzildioximă, 1,6 g (15 milimoli) orto-toluidină și se încălzește.

Prin fierberea soluției dioxima se dizolvă încet. După 10–15 minute se adaugă 1,18 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 milimoli). Amestecul se oxidează cu 5 ml H_2O_2 30% luat în exces. Oxidantul se adaugă în picături prin partea liberă a refrigerentului, ținând soluția în fierbere continuu timp de 35–40 de minute. Soluția roșiatică devine de culoare brună închisă și se separă o masă cristalină.

După răcirea soluției se filtrează, se spală de trei ori cu câte 5–6 ml de metanol rece și se usucă la aer. Randament: 2,0 g (50,7%)

Analiză: Găsit Co 7,35, N 10,35

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{Cl}$
Co 7,48, N 10,67

Agregate de cristale mici de culoare brună deschisă.

2. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{Cl}$ (787,2).

Se obține în mod analog cu combinația precedentă, folosind meta-toluidină în locul orto-toluidinei la sinteză.

Agregate de ace subțiri de culoare brună deschisă.

Analiză: Găsit Co 7,42, N 10,66

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{Cl}$
Co 7,48, N 10,67

3. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{Cl}$ (787,2).

Acest izomer de poziție se obține la fel ca și substanța nr. 1, folosind para-toluidină la sinteză.

Randament: 2,25 g (57,1%)

Analiză: Găsit Co 7,42, N 10,54

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{Cl}$
Co 7,48, N 10,67

Agregate de ace subțiri, mici de culoare galbenă-brună.

4. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]\text{Br}$ (831,7).

Se obține prin oxidarea unui amestec format din 1,1 g CoBr_2 (5 milimoli), 2,4 g α -benzildioximă (10 milimoli) și 1,60 g orto-toluidină (15 milimoli) cu 5 ml H_2O_2 30%, în 40–45 ml metanol la $65-70^\circ$.

Randament: 3,2 g (76%)

Analiză: Găsit Co 7,28, N 9,60

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{Br}$
Co 7,08, N 10,16

Agregate de cristale mici neuniforme de culoare brună închisă.

5. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{Br}$ (831,7).

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente folosindu-se meta-toluidină în locul orto-toluidinei. Randament: 3,5 g (84%).

Analiză: Găsit Co 6,86, N 10,24

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{Br}$
 Co 7,08, N 10,16

Prisme regulate de culoare galbenă-brună.

6. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2] \text{Br}$ (831,7).

Acest izomer de poziție se obține în mod analog cu combinația nr. 4

Randament: 3,0 g (72%)

Analiză: Găsit Co 6,99, N 10,29

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{Br}$
 Co 7,08, N 10,16

Prisme scurte de culoare galbenă.

7. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2] \text{J}$ (878,7).

Se oxidează un amestec format din 1,56 g CoJ_2 (5 milimoli), 2,4 g α -benzil-dioximă (10 milimoli) și 1,6 g meta-toluidină (15 milimoli) în 50 ml de metanol cu 5 ml H_2O_2 conform sintezei combinației nr. 1.

Randament: 2,0 g (45,5%)

Analiză: Găsit Co 6,85

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{J}$: Co 6,70

Agregate de cristale mici netransparente de culoare brună-neagră.

8. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2] \text{J}$ (878,7).

Sinteză analogă cu cea a combinației precedente.

Randament: 2,4 g (54,6%)

Analiză: Găsit Co 6,60, N 9,36

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{J}$
 Co 6,70, N 9,56

Agregate de cristale mici, neregulate de culoare brună închisă.

9. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2] \text{NO}_3$ (813,8).

Se dizolvă 1,45 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 milimoli), 2,4 g α -benzil-dioximă (10 milimoli) și 1,60 g orto-toluidină (15 milimoli) în 50 ml metanol fierbinte și se oxidează cu 5 ml H_2O_2 în picături, ca și la substanța nr. 1. Prisme scurte hexagonale de culoare brună.

Analiză: Găsit Co 7,10, N 12,22

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{NO}_3$
 Co 7,24, N 12,04

10. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2] \text{NO}_3$ (813,8).

Se obține la fel ca și substanța nr. 9, folosindu-se meta-toluidină la sinteză. Randament: 1,6 g (33,0%)

Analiză: Găsit Co 7,19, N 12,13

Calculat pentru: $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{NO}_3$
 Co 7,24, N 12,04

Ace subțiri de culoare galbenă.

11. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2] \text{NO}_3$ (813,8).

În cazul acesta se folosește para-toluidină la sinteză.

Randament: 2,3 g (48%)

Analiză: Găsit Co 7,59, N 12,26

Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{NO}_3$
 Co 7,24, N 12,04

Prisme romboedrice de culoare brun-roșcată.

12. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2] \text{ClO}_4$ (851,2).

Se oxidează un amestec format din 1,72 g $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 milimoli), 2,4 g α -benzil-dioximă (10 milimoli) și 1,6 g orto-toluidină (15 milimoli) în 45 ml metanol cu 5 ml H_2O_2 30% la 70–80° conform sintezei combinației nr. 1. Randament: 1,0 g (23,5%)

Analiză : Găsit Co 6,70, N 10,13
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{ClO}_4$
 Co 6,92, N 9,87

Cristale de formă cubică de culoare brună închisă.

13. $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{meta-toluidin})_2] \text{ClO}_4$ (851,2).

Sinteză analogă cu cea a substanței precedente. Randament : 0,8 g (19%)

Analiză : Găsit Co 6,89, N 9,53
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{ClO}_4$
 Co 6,92, N 9,87

Plăci neregulate de culoare galbenă.

14. $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{para-toluidin})_2] \text{ClO}_4$ (851,2).

Se obține după procedeul general de sinteză, folosindu-se para-toluidină pentru acest scop. Randament : 1,9 g (45%)

Analiză : Găsit Co 6,74, N 9,94
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2] \text{ClO}_4$
 Co 6,92, N 9,87

Prisme scurte romboedrice de culoare brun-roșcată.

15. $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{meta-toluilendiamin})_2] \text{Cl}$ (817,3).

Sinteză acestei substanțe se desfășoară după metoda generală descrisă la combinația nr. 1. Se oxidează cu H_2O_2 30% un amestec format din 1,18 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,4 g α -benzilgloximă și 1,83 g 1, 2, 4-toluilendiamină, în 45 ml metanol. Randament : 1,3 g (32%)

Analiză : Găsit Co 7,10, N 13,70
 Calculat pentru : $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2] \text{Cl}$
 Co 7,13, N 13,78

Cristale mici neregulate de culoare brună închisă.

16. $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{meta-toluilendiamin})_2] \text{Br}$ (861,7).

Se obține prin oxidarea unui amestec format din 1,1 g CoBr_2 , 2,4 g α -benzilgloximă și 1,83 g 1, 2, 4-toluilendiamină în 45 ml metanol. Randament : 3,1 g (72%)

Analiză : Găsit Co 6,76, N 13,21
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2] \text{Br}$
 Co 6,83, N 13,02

Plăci romboedrice de culoare brună.

17. $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{meta-toluilendiamin})_2] \text{NO}_3$ (843,8).

Sinteză analogă cu cea a combinației precedente folosindu-se 1,45 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în loc de CoBr_2 . Randament : 1,8 g (41%)

Analiză : Găsit Co 6,80, N 14,75
 Calculat pentru $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2 (\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2)_2] \text{NO}_3$
 Co 6,99, N 14,93

Substanță microcristalină de culoare brună neagră.

Măsurători spectrofotometrice.

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Beckmann, la temperatura camerei la o concentrație de $2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ m în metanol 96%, la 30–40 minute după dizolvarea probelor. În aceste condiții soluțiile studiate urmează legea lui Lambert-Beer. Dintre combinațiile descrise în lucrare s-au studiat spectrofotometric substanțele nr. 9, 10, 11.

Pe curbele de absorbție reprezentate în figurile 1 și 2 s-au găsit benzi la lungimi de undă în jurul 450, 400, 330–350 și 265 m μ .

Prin compararea acestor spectre cu curbele de absorbție ale dimetilgloximaților cobaltici, studiate de către A. V. A b l o v și M. P. F i l i p p o v [14, 15], se poate presupune, că banda de la 265 $m\mu$ este în legătură cu gruparea $\text{Co}(\text{Dif})_2$.. (fig. 8). Poziția ei nu se modifică prin schimbarea



Fig. 1. Spectrele de absorbție în vizibil și UV ale combinațiilor:
 „a” $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]\text{NO}_3$
 „b” $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{NO}_3$
 ($\log \epsilon$ în funcție de lungimea de undă $\lambda, m\mu$)



Fig. 2. Spectrul de absorbție în vizibil și UV al combinației:
 „c” $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{NO}_3$
 ($\log \epsilon$ în funcție de lungimea de undă $\lambda, m\mu$)

naturii aminelor coordonate. O bandă similară se observă și la dimetilgloximații cobaltici, dar la o lungime de undă mai scurtă (250 $m\mu$). Benzile de la lungimile de undă mai mari (330, 390 $m\mu$) se modifică în ceea ce privește poziția lor, depinzând probabil de natura aminelor coordonate.

Tabel 1

Poziția și intensitatea benzilor de absorbție ale sărurilor bis- α -benzilgloximato-diamin cobaltice

Formula substanței	$\lambda, m\mu$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2, m\mu$	$\log \epsilon_2$	$\lambda_3, m\mu$	$\log \epsilon_3$	$\lambda_4, m\mu$	$\log \epsilon_4$
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{o-toluidin})_2]\text{NO}_3$	450i	3,25	420i	3,75	340	4,45	2,70	4,80
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{m-toluidin})_2]\text{NO}_3$	450i	2,95	415i	3,55	335	4,10	2,65	4,30
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{p-toluidin})_2]\text{NO}_3$	440—							
	450i	3,30	390i	4,25	350	4,40	2,65	4,65

i = punct de inflexiune

Spectrele de absorbție în IR în intervalul de 400–1900, respectiv 2800–3600 cm^{-1} au fost obținute cu un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss-Jena utilizându-se prisme de bromură de potasiu, de clorură de sodiu și de fluorură de litiu. A fost folosită tehnica discului de bromură de potasiu.

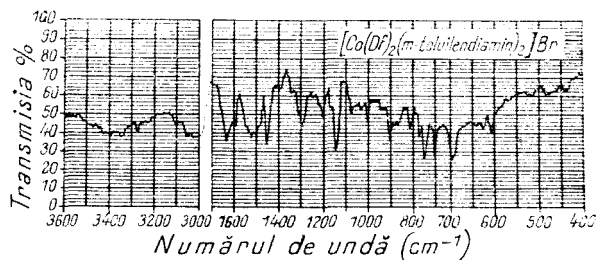
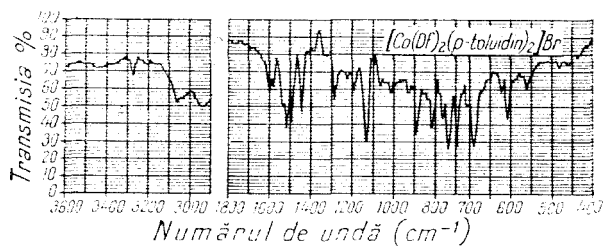
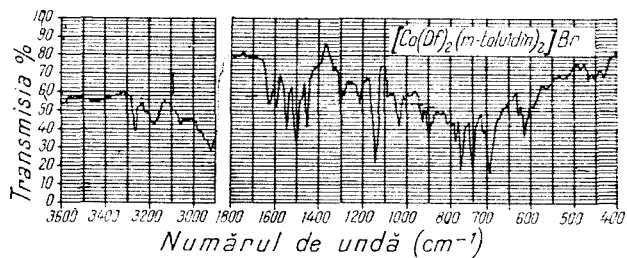
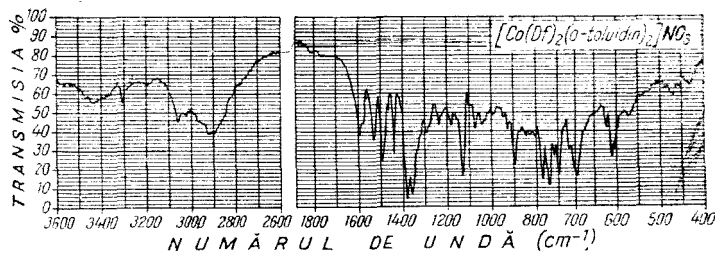


Fig. 3-6. Spectrele de absorbție în IR ale combinațiilor :

3. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]\text{NO}_3$
4. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]\text{Br}$
5. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2]\text{Br}$
6. $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluilendiamin})_2]\text{Br}$

Benzile de absorbție în IR ale combinațiilor de tipul

Formula substanței	$\nu_{\text{N-H}}$	Frecvența		
		O—H...O	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2] \text{NO}_3$	3305i	?	1605i	1583s
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2] \text{Br}$	3266i 3180m	1730—15s	1620i	1590i
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2] \text{Br}$	3270i 3210s	1715s	1602i	1585m
$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluilendiamin})_2] \text{Br}$	3340m 3272m 3470m 3400m	?	1602m	1560— 1520m

După cum se vede din tabelul 2, frecvențele caracteristice grupărilor oximice legate au aceeași valoare la toate sărurile examinate ($\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{N-O}}$)

În comparație cu spectrele IR ale dimetilgloximaților cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})\text{X}]$, la care vibrațiile $\nu_{\text{N-O}}$ apar la 1240 cm^{-1} și la 1090 cm^{-1} , la derivații analogi ai α -benzilgloximei se observă anumite deplasări.

Este interesant faptul, că la $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluilendiamin})_2]\text{Br}$ apar patru benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{\text{N-H}}$ ale grupelor NH_2 — coordonate și necoordonate.

Banda slabă de la $1700\text{—}1740 \text{ cm}^{-1}$ indică prezența unor legături de hidrogen intramoleculare foarte puternice, ca și la dimetilgloximații cobaltici.

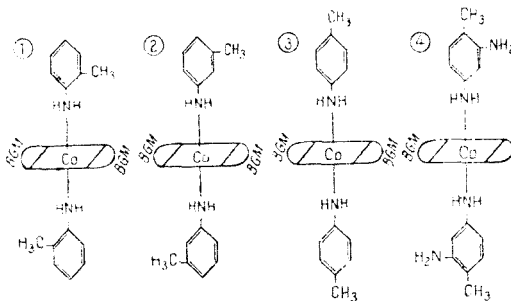
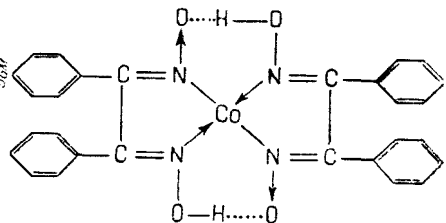
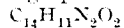


Fig. 7. Structura probabilă a cationilor complecși:

- 1) $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]^+$
- 2) $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]^+$
- 3) $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2]^+$
- 4) $[\text{Co}(\text{Dif})_2(1, 2-4\text{-toluilendiamin})_2]^+$

„BGM” sau „Dif” = gruparea α -benzilgloximato:

Fig. 8. Structura planară a grupării bis- α -benzilgloximato-cobaltice cu două legături de hidrogen intramoleculare (O—H...O)

Tabel 2

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$ $\delta_{\text{a}} \text{NH}_2$	C-N	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_2$ și $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ (din NO_2)	$\nu_{\text{N}-\text{O}}$ (oxim)	$\nu_{\text{N}-\text{O}}$ (oxim)	O-H	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$
1540i	1384ii	1351fi	1245m	1140fi	930i	895i
1540i	1385s	1330m	1220m	1140fi	928i	895i
1522i	1385m	1330m	1235m	1140fi	932m	895fi
1560— 1520m	1390s	1330m	1240s	1139fi	930—20 m	895fi

CONCLUZII.

1. S-a dovedit prin metoda preparativă existența cationilor complecși noi: $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{orto-toluidin})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluidin})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{para-toluidin})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{meta-toluilendiamin})_2]^+$ obținându-se 17 noi combinațiuni complexe. Derivații orto-, meta- și para-toluidinei sînt izomeri de poziție, cu proprietăți fizice și chimice foarte apropiate.

2. Prin măsurători spectrofotometrice s-au tras concluzii asupra structurii geometrice a acestor substanțe, precum și asupra naturii legăturilor chimice în moleculele lor.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1678 (1908).
2. F. P. Dwyer și D. P. Mellor, J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales. **68**, 107 (1935); C. A. **29**, 4690 (1935).
3. H. Grossmann și J. Mannheim, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 708 (1917).
4. K. Strebinger, J. Chem. Soc. **114**, 243 (1918).
5. F. W. Atack, J. Chem. Soc. **103**, 1317 (1913).
6. F. W. Atack, Analyst, **38**, 316 (1913).
7. N. K. Pșenițin și S. M. Ivonina, Zavodskaya Lab. **24**, 1185 (1958).
8. V. M. Peșkova și V. M. Bogcova, Naucinaia dokl. viscei șkoli. Khimia, I. **62** (1958).
9. F. G. Germuth, Chemist-Analyst, **19**, 4 (1930).
10. F. G. Germuth, Chemist-Analyst, **17**, 3 (1930).
11. L. Cambi și L. Malatesta, Gazz. chim. Ital. **69**, 547 (1939).
12. A. V. Ablov și G. P. Sirzova, Zhur. neorg. Khim. **7**, 2066 (1962).
13. P. Spacu, M. Brezeanu și A. Kriza, Studii și Cercetări Chim. Acad. RPR, **9**, 149 (1961).

14. A. V. Abl'ov și M. Filippov, Zhur. neorg. Khim. 3, 1565 (1958).
15. A. V. Abl'ov și M. Filippov, Zhur. neorg. Khim. 4, 2204 (1959).
16. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan. 28, 473 (1955).
17. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan. 28, 207 (1955).

О α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XVI)

Новые кобальтовые α -бензилглиоксиматы с ароматическими аминами

(Резюме)

В литературе известно несколько комплексных солей трёхвалентного кобальта с α -бензилглиоксимом (α -дифенилглиоксимом) и с пиридином: $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Py})_2]\text{X}$, а также определенные производные $\text{H}[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{X}_2]$ кислот, где „X” = Cl, Br, NO_2 , NCS, а „Dif” — α -бензилглиоксимовая группировка: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$. [1, 2, 11, 12].

Авторы выработали общий метод синтеза для получения бис- α -бензилглиоксимато-диаминкобальтовых бинарных солей: $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Амин})_2]\text{X}$, при окислении с пергидролом, в горячем состоянии, смеси, составленной из CoX_2 , α -бензилглиоксима и соответствующего амина в молярном отношении 1:2:3.

Внутренние комплексы второго порядка образуются по уравнению:
 $2\text{Co}^{++} + 4\text{Dif.H} + 6\text{Амин} + 1/2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Амин})_2]^+ + 2\text{Амин.H}^- + \text{H}_2\text{O}$.

В работе при синтезе были использованы CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoClO_4 , а также орто-, мета-, пара-толуидин или 1, 2, 4-толуилендиамин и было получено 17 новых соединений.

Таким образом препаративным методом было доказано существование комплексных катионов:

$[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{орто-толуидин})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{мета-толуидин})_2]^+$, $[(\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{пара-толуидин})_2)]^+$ и $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{мета-толуилендиамин})_2]^+$.

Соли типа $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Амин})_2]\text{X}$ практически нерастворимы в воде, по сравнению с кобальтовыми диметилглиоксиматами, которые растворяются довольно хорошо в воде или в разбавленном этаноле. Бензилглиоксиматы растворяются в метаноле и ацетоне.

Абсорбционные спектры в видимой и в УФ областях вышеупомянутых соединений имеют вид, подобный виду кобальтовых диметилглиоксиматов, но абсорбционные полосы смещены в меньшей степени.

Спектры в ИК области кобальтовых α -бензилглиоксиматов указывают на то, что эти вещества являются межорбитальными комплексами с четко ковалентными связями металл — лиганды, что вытекает из смещения частот колебаний $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}=\text{O}$, $\nu\text{N}-\text{OH}$, $\nu\text{N}-\text{H}$ по отношению к колебаниям оксима, соответственно свободного амина, не участвующего в образовании хелатов.

SUR LES α -DIOXIMATES DES MÉTAUX TRANSITIONNELS (XVI)

Nouveaux α -benzylglyoximates cobaltiques à amines aromatiques

(Résumé)

On connaît dans la littérature quelques sels complexes du cobalt trivalent avec de l' α -benzylglyoxime (α -diphénylgyoxime) et de la pyridine $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Py})_2]\text{X}$, ainsi que certains dérivés des acides $\text{H}[\text{Co}(\text{Dif})_2\text{X}_2]$, où „X” = Cl, Br, NO_2 , NCS, et „Dif” = le groupement α -benzylglyoximique: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$. [1, 2, 11, 12].

Les auteurs ont élaboré une méthode générale de synthèse pour l'obtention des sels binaires bis- α -benzylglyoximato-diamine-cobaltiques: $[\text{Co}(\text{Dif})_2(\text{Amine})_2]\text{X}$, en oxydant au perhydrol à chaud un mélange formé de CoX_2 , α -benzylglyoxime et de l'amine respective, selon un rapport molaire 1:2:3.

Les complexes internes d'ordre deux se forment suivant l'équation : $2 \text{Co}^{+2} + 4 \text{Dif} \cdot \text{H} + 6 \text{Amine} + 1/2 \text{O}_2 = 2 [\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{Amine})_2]^+ + 2 \text{Amine} \cdot \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Dans le présent travail on a employé pour la synthèse CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoClO_4 , ainsi que de l'ortho-, méta-, para-toluidine ou 1, 2, 4-toluylènediamine et on a obtenu 17 combinaisons nouvelles.

On a démontré ainsi par la méthode préparative l'existence des cations complexes : $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{ortho-toluidine})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{méta-toluidine})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{para-toluidine})_2]^+$ et $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{m-toluylènediamine})_2]^+$.

Les sels de type $[\text{Co}(\text{Dif})_2 (\text{Amine})_2] \text{X}$ sont pratiquement insolubles dans l'eau en comparaison des diméthylglyoximates cobaltiques, qui se dissolvent assez bien dans l'eau ou dans l'éthanol dilué. Les benzylglyoximates se dissolvent dans le méthanol et l'acétone.

Les spectres d'absorption dans le visible et l'UV des combinaisons ci-dessus ont un aspect analogue à celui des diméthylglyoximates cobaltiques, mais les bandes d'absorption sont déplacées dans une plus faible mesure.

Les spectres dans l'IR des benzylglyoximates cobaltiques montrent que ces substances sont des complexes interorbitaux aux liaisons métal-liants nettement covalentes, ce qui ressort au déplacement des fréquences de vibrations $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{N}-\text{O}}$, $\nu_{\text{N}-\text{OH}}$, $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ par rapport aux vibrations respectives de l'oxime et de l'amine libre non engagée dans la formation des chélates.

DOZAREA PERMANGANOMETRICĂ A CATIONILOR (III)

O nouă metodă pentru dozarea indirectă permanganometrică a cadmiului și zincului după precipitarea ca reineckăți

de

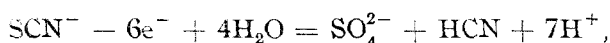
C. LITEANU și V. RUSU

Determinarea directă cu permanganat a cationilor care nu se mai pot oxida, în mod evident este exclusă. Există însă și posibilitatea determinării indirecte a cationilor, dacă se precipită cu un anion simplu sau complex, care fiind reducător se poate oxida cu permanganat după o stoechiometrie cunoscută și ușor reproductibilă în condiții de lucru nu prea pretențioase.

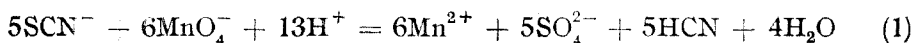
Din clasa mare a reducătorilor față de permanganat ionul SCN^- sau ionii complecși care conțin grupări SCN^- prezintă o serie de avantaje și anume :

a) formează compuși greu solubili,

b) stoechiometria reacției de titrare este foarte avantajoasă, întrucât pentru un mol SCN^- se consumă 6 echivalenți gram de MnO_4^- , conform reacției :

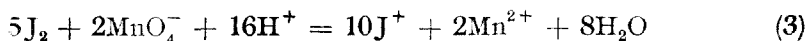
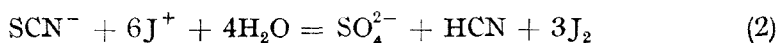


respectiv :

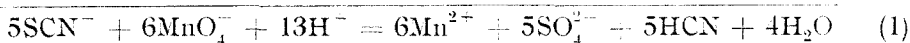


Determinarea permanganometrică a SCN^- se realizează în mediu de HCl 1,5–2 n și în prezență de JCl [1]. Pentru indicarea punctului de echivalență se folosește CCl_4 . La echivalență are loc decolorarea soluției violete de iod în tetraclorură de carbon și colorarea concomitentă a soluției apoase în violet datorită permanganatului în exces.

În acest caz indicarea sfârșitului titrării are loc cu punct final extras și fără consum de reactiv, deoarece au loc următoarele reacții :



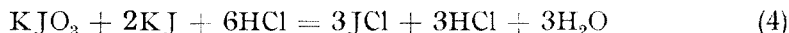
respectiv :



În urma reacției (2) apare iod elementar, care colorează în violet tetraclorura de carbon, chiar de la început; în urma reacției (3) are loc decolorarea solventului organic, deci virajul indicatorului, adică al iodului, dar fără ca prin aceasta să se folosească un consum suplimentar de permanganat. Sfirșitul titrării se sesizează cu ajutorul unui dublu viraj dintre care unul este cu punct final extras.

Stabilirea titrului soluției de permanganat de potasiu se face cu ajutorul oxalatului de sodiu prin metoda deja cunoscută.

Determinarea ionului SCN^- se realizează, așa cum s-a arătat, în prezență de JCl . Soluția de JCl se prepară astfel: se iau 1,75 g KJO_3 și 2,77 g KJ , care se dizolvă în 25 ml de apă într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 20 ml acid clorhidric concentrat și 1 ml CCl_4 . Se adaugă apoi o soluție 0,025 n de KJO_3 pînă la decolorarea tetraclorurii de carbon și se completează cu apă la semn. Reacția de formare a JCl este următoarea:



Rezultate concrete în cazul determinării ionului SCN^- cu MnO_4^- se obțin numai dacă concentrația în acid la sfirșitul titrării este cuprinsă între 1,5–2 n.

În decursul determinărilor efectuate s-a căutat ca la sfirșitul titrării concentrația în HCl să rămînă de aproximativ 1,7 n. În acest caz volumul (în ml) de acid clorhidric cu $d = 1,19$ (care este aproximativ 12,1 n) necesar pentru a fi adăugat unei probe se calculează cu ajutorul formulei:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{1,7(V_{\text{inițial}} - V_{\text{KMnO}_4})}{10,4}$$

În lucrarea de față a fost studiată posibilitatea determinării permanganometrică indirecte a cadmiului și zincului după prealabila precipitare sub formă de: $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ și $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$. Formarea combinației $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ a fost folosită pentru dozarea gravimetrică a cadmiului [2] și pentru dozarea volumetrică indirectă printitrarea SCN^- rezultat după descompunerea precipitatului, iodometric [3, pag. 57] și argentometric [3, pag. 64].

Formarea combinației $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ a fost folosită pentru determinarea iodometrică indirectă a zincului [4].

Modul de lucru pentru preluarea precipitatelor de $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$.

Soluția de analizat al cărei volum nu va depăși 10 ml și care conține 1–20 mg de cadmiu, se introduce într-un pahar de 50 ml. Soluția se acidulează cu HCl în așa fel încît concentrația în acid după formarea precipitatului să fie cuprinsă între 0,2–2 n. În soluția astfel pregătită se adaugă 10 ml dintr-o soluție proaspăt preparată și filtrată, de sare Reinecke 2,5%. Se va avea

grijă ca volumul soluției după precipitare să nu depășească 25 ml. Paharul se introduce într-o baie de apă și se răcește la aproximativ 5–8°C, adăugându-se în apă bucăți de gheață. Se ține paharul la această temperatură timp de 30 minute, agitând din cînd în cînd.

Precipitatul se filtrează pe pilnie filtrantă la trompă, printr-o hîrtie de filtru cu bandă albastră cu diametrul de 2–3 cm și se spală de 3 ori cu cîte 5 ml apă răcită la 5–8°C. Se aspiră bine la trompă. Precipitatul astfel obținut este trecut într-un flacon de titrare. Pentru spălarea cantitativă a pilniei se folosesc 10 ml soluție 5% de NaOH și maxim 10 ml de apă (se prinde în flaconul de titrare).

Se fierbe precipitatul pe sită pînă la dispariția culorii roz a precipitatului și apariția culorii verzi a hidroxidului cromic. Soluția astfel obținută se răcește cu apă de la robinet și se adaugă cantitatea necesară de HCl ($d = 1,19$), în așa fel încît concentrația în acid la sfîrșitul titrării să fie cuprinsă între 1,5–2 n. Se adaugă apoi 5 ml CCl_4 și 10 picături soluție de JCl.

Se titrează cu o soluție 0,1 n de $KMnO_4$ sub continuă agitare; către sfîrșitul titrării se așteaptă 2–4 secunde după fiecare picătură de permanganat.

1 ml de $KMnO_4$ 0,1 n corespunde la 0,2341 mg Cd. Durata unei determinări este de aproximativ 40 minute. Rezultatele experimentale se dau în tabelul 1.

Tabel 1

Cd luat în mg	Cd găsit în mg	Diferența în mg	Eroarea ‰
1,04	1,03	- 0,01	- 0,96
2,08	2,09	+ 0,01	+ 0,49
3,12	3,13	+ 0,01	+ 0,32
4,16	4,16	0,00	0,00
5,20	5,21	+ 0,01	+ 0,19
10,40	10,41	+ 0,01	+ 0,09
15,60	15,60	0,00	0,00
20,80	20,78	- 0,02	- 0,09

Fiecare rezultat este media a cinci determinări.

Modul de lucru pentru preluarea precipitatelor de $[Zn(NH_3)_4][Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$.

Soluției de analizat care conține 0,6–13 mg zinc într-un volum de cel mult 10 ml i se adaugă în picături o soluție de amoniac 1:1 pînă la apariția unui precipitat alb, care prin adăugarea a încă 1–2 picături de amoniac se dizolvă. Se va evita un exces prea mare de amoniac. În soluția astfel pregătită se adaugă în picături 10 ml soluție proaspăt preparată de sare Reinecke 2,5%. Se lasă precipitatul să stea 15 minute la temperatura camerei agitîndu-se din cînd în cînd pentru a favoriza formarea cristalelor mari care filtrează ușor. Precipitatul se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu bandă albastră folosind o pilnie filtrantă, diametrul hîrtiei va fi de 2–3 cm. Pentru aducerea precipitatului pe filtru se folosește o soluție formată din 10 ml soluție 1% de sare Reinecke și 2 ml soluție de amoniac 10%.

Precipitatul astfel obținut se spală de 2–3 ori cu un amestec de alcool și benzen 1:1, apoi se aspiră bine la trompă timp de 3 minute.

Hîrtia de filtru cu precipitatul se introduce într-un flacon de titrare, iar pilnia filtrantă se spală cantitativ cu 10 ml NaOH 5% și cu maximum 10 ml apă. Se încălzește apoi pe baia de apă pînă la dispariția culorii roz a precipitatului și apariția culorii verzi a hidroxidului de crom. Se răcește soluția astfel obținută cu apă de la robinet, se acidulează cu acid clorhidric de densitate 1,19 în așa fel încît concentrația în acid la sfîrșitul titrării să fie de aproximativ 1,5–2 n. Se adaugă 5 ml CCl_4 și 10 picături JCl. Se titrează apoi cu o soluție de $KMnO_4$ 0,1 n sub puternică agitare pînă la dispariția culorii violete a tetraclorurii de carbon și apariția colorației roze, caracteristice unui punct final în titrarea permanganometrică.

Către sfârșitul titrării se așteaptă 2–4 secunde după fiecare picături de permanganat. Durata unei determinări este de aproximativ 25 de minute.

1 ml soluție 0,1 n de KMnO_4 corespunde la 0,1362 mg Zn

Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelul 2.

Tabel 2

Zn luat în mg	Zn găsit în mg	Diferența în mg	Eroarea %
0,65	0,64	-0,01	-1,54
1,29	1,28	-0,01	-0,79
1,94	1,95	+0,01	+0,51
2,58	2,57	-0,01	-0,38
3,23	3,23	0,00	0,00
4,85	4,86	+0,01	+0,20
6,46	6,47	+0,01	+0,15
8,07	8,08	+0,01	+0,11
9,69	9,68	-0,01	-0,10
11,30	11,31	+0,01	+0,08
12,92	12,90	-0,02	-0,15

Fiecare rezultat este media a cinci determinări.

Concluzii.

Se descrie determinarea permanganometrică a Cd și Zn după prealabila precipitare sub formă de $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ respectiv $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$, urmată de determinarea permanganometrică a ionilor SCN^- după ecuația (1).

Titrarea prezintă avantajul unui dublu viraj: decolorarea tetraclorurii de carbon (oxidarea integrală a J_2 la JCl) concomitent cu colorarea în roz a soluției apoase (exces de permanganat).

— Stoechiometria reacției este foarte avantajoasă, deoarece pentru un Cd^{2+} , respectiv Zn^{2+} se folosesc 48 echivalenți de MnO_4^- .

— Metodele sînt de o execuție ușoară, iar în cazul în care determinările se fac în serie, timpul de execuție scade mult.

— Erorile de determinare sînt destul de mici, ceea ce dă posibilitatea unei dozări destul de precise.

— În viitor se vor studia metode asemănătoare de dozare pentru Ag, Cu, Tl, Au, Ni, Hg etc.

BIBLIOGRAFIE

1. G.S. Deshmukh, M. K. Yoshi, Z. analyt. Chem. **142**, 275 (1959).
2. I. L. Bagbanli, Trudi Inst. Khim. A. N. Azerb. S.S.R. **6** (1946).
3. I. L. Bagbanli, *Primenenie tetvarodanodiamonokromata amoniia v. analiticheskoi himii redkih i tvetnih metalloiv*, Izd. AN Azerb. SSR, Baku, 1961.

PERMANGANOMETRICESQUE DÉTERMINATION DES CATIONS (III)

Nouvel méthode indirecte permanganométrique de détermination du cadmium et du zinc après leur précipitation comme reinescates

(Résumé)

On décrit la méthode indirecte permanganométrique de détermination du cadmium et du zinc après précipitation préalable en forme de $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]_2$ et $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$. Le précipité est filtré et lavé, puis décomposé par l'hydroxyde de sodium. La solution est acidifiée à l'HCl jusqu'à la concentration de 1,5–2,0 n et on titre le thiocyanate avec du permanganate en présence de JCl et de tétrachlorure de carbone. À la fin du titrage se produisent la décoloration du solvant organique (oxydation de l'iode élémentaire au JCl) et la coloration en rose de la solution aqueuse (excès de permanganate). Donc double virage, dont l'un est à point final extrait.

La stoechiométrie de la réaction de titrage est très avantageuse, car pour un ion, soit de Cd^{2+} ou de Zn^{2+} , on emploie 48 équivalents de MnO_4^- .

LE DOSAGE PERMANGANOMÉTRIQUE DES CATIONS (III)

Nouvelle méthode pour le dosage permanganométrique indirect du cadmium et du zinc après leur précipitation comme reinescates

(Résumé)

Cette précipitation préalable a lieu respectivement sous forme de $\text{Cd}[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2]_2$ et de $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$. Une fois obtenu, le précipité est filtré et lavé, puis décomposé par l'hydroxyde de sodium. La solution est acidifiée à l'HCl jusqu'à la concentration de 1,5–2,0 n et l'on titre le thiocyanate avec du permanganate en présence de JCl et de tétrachlorure de carbone. À la fin du titrage se produisent la décoloration du solvant organique (oxydation de l'iode élémentaire au JCl) et la coloration en rose de la solution aqueuse (excès de permanganate). Donc double virage, dont l'un est à point final extrait.

La stoechiométrie de la réaction de titrage est très avantageuse, car pour un ion, soit de Cd^{2+} , soit de Zn^{2+} , on emploie 48 équivalents de MnO_4^- .

FORMAREA ȘI DESCOMPUNEREA COMPLEXONAȚILOR PRIN REAȚII DE SUBSTITUȚIE

de

CANDIN LITEANU și ION CRUȘAN

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică jubiliară a Universității din București,
14--17 octombrie 1964*

Cercetările efectuate în ultimele două decenii s-au soldat, printre multe alte rezultate remarcabile și cu introducerea în practica analitică curentă a unui nou grup de reactivi organici, cunoscut în prezent sub denumirea generală de „complexoni” [1]. Acești reactivi sînt capabili de a forma cu mulți cationi compuși foarte stabili și solubili în apă, fapt pentru care au găsit o largă aplicare în chimia analitică, dar mai ales în volumetrie.

Pînă în prezent s-au instituit foarte multe metode noi și rapide de analiză [2], bazate pe folosirea proprietăților deosebite ale complexonaților metalici și paralel s-au dezvoltat și unele teorii care au încercat să arunce o privire unitară asupra posibilităților oferite de chimia analitică a complexonilor, dar mai există încă probleme insuficient fundamentate teoretic, ca de ex. calcularea condițiilor de titrare în funcție de toți parametrii care caracterizează compușii chimici reactanți și rezultați din reacția folosită la o titrare oarecare, echilibrele care au loc, concentrația reactanților, stoechiometria reacției, influența mediului etc. În mod deosebit trebuie cunoscute condițiile exacte de aciditate în care se pot efectua diferitele titrări, adică să se cunoască în ce măsură acționează ionii H^+ și HO^- asupra unor complexonați metalici, atît atunci cînd ionii H^+ și HO^- provin de la acizi tari și baze tari, cît și în cazul în care provin de la acizi slabi și baze slabe. De asemenea este necesar să se poată calcula și alege complexanții auxiliari și soluțiile tampon, astfel încît aceștia să nu influențeze negativ rezultatele finale. În afară de acestea, se simte nevoia unei tratări generale a diverselor echilibre care pot avea loc între ionii metalici și indicatorii folosiți, complexonați și indicatori, complexon și sarea metalică a indicatorului etc., precum și a comportării hidrolitice a complexonaților.

În general, sistemele chimice care apar în timpul unei titrări complexometrică sînt mult mai complexe decît cele care iau parte la titrările clasice (acidimetrice, alcalimetrice, titrări prin formare de precipitate etc.),

cu toate că la prima vedere apar foarte simple. Din această cauză și teoria titrărilor cu complexoni este mult mai complexă.

În lucrarea prezentă se dă o sinteză asupra unor rezultate publicate în câteva note anterioare [3, 4, 5, 6], în care s-au discutat câteva dintre problemele teoretice și practice insuficient abordate ale folosirii complexonilor în analiza chimică și se aduc unele contribuții la generalizarea acestor rezultate.

Deoarece majoritatea reacțiilor la care participă complexonii și complexonații sînt reacții de substituție (electrofilă sau nucleofilă), în cele de mai jos se vor discuta câteva cazuri generale de substituție mai simplă, pentru a avea o privire de ansamblu unitară asupra unor cazuri concrete, care uneori ar părea disparate și fără nici o legătură între ele. Aceste tipuri generale sînt: reacțiile de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, reacțiile de substituție cu reactant participant la un preechilibru și reacțiile de dublă substituție.

Dacă se consideră o substanță oarecare P_pQ_q care reacționează în timpul unei titrări cu un reactant R pentru a da un produs de substituție, tipul reacției care are loc va depinde de tipul reactantului folosit. Astfel:

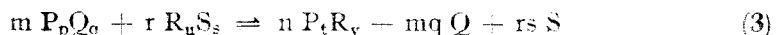
a) Dacă R este un reactant neparticipant la alte echilibre, reacția care are loc este:



Pentru reacția (1) se poate demonstra [3] că este valabilă următoarea expresie a constantei globale de echilibru:

$$K_1 = \frac{[P_tR_v]^n [Q]^{m_q}}{[P_pQ_q]^m [R]^r} = \frac{K_{P_tR_v}^n}{K_{P_pQ_q}^m} \quad (2)$$

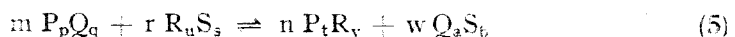
b) Cînd R este un reactant participant la un preechilibru, extern reacției de titrare, are loc reacția:



(O asemenea reacție este neutralizarea unui acid slab cu o bază slabă.) Pentru reacția (3) se poate arăta [4] că expresia constantei globale de echilibru este:

$$K_2 = \frac{[P_tR_v]^n [Q]^{m_q} [S]^{r_s}}{[P_pQ_q]^m [R_uS_s]^r} = \frac{K_{P_tR_v}^n}{K_{P_pQ_q}^m K_{R_uS_s}^r} \quad (4)$$

c) La folosirea unui reactant participant la un preechilibru intern reacției de titrare, se regăsește reacția cunoscută de substituție dublă [5]:



pentru care:

$$K_3 = \frac{[P_tR_v]^n [Q_aS_b]^w}{[P_pQ_q]^m [R_uS_s]^r} = \frac{K_{P_tR_v}^n K_{Q_aS_b}^w}{K_{P_pQ_q}^m K_{R_uS_s}^r} \quad (6)$$

În toate aceste formule s-a notat cu K constanta de formare a substanței respective din componenții individuali.

Cu ajutorul gradului de transformare β , definit în modul următor :

$$\beta = \frac{\text{număr de moli de substanță } P_p Q_q \text{ transformată}}{\text{număr total de moli de substanță } P_p Q_q \text{ inițial}} \quad (7)$$

și ținînd cont de stoechiometria reacțiilor, precum și de concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$, se pot obține următoarele expresii ale constantelor globale de echilibru a celor trei reacții fundamentale de substituție :

$$K_1 = \frac{K_{P_t R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m} = \frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{n+mq}}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot [R]^r} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{K_{P_t R_v}^n}{K_{P_p Q_q}^m K_{R_u S_s}^r} = \frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot r^{rs} \cdot s^{rs} \cdot c_0^{n+mq+rs-m} \cdot \beta^{n+mq+rs}}{m^{n+rs} \cdot (1-\beta)^m \cdot [R_u S_s]^r} \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{K_{P_t R_v}^n \cdot K_{Q_a S_b}^w}{K_{P_p Q_q}^m K_{R_u S_s}^r} = \frac{n^n \cdot w^w \cdot c_0^{n+w-m} \cdot \beta^{n+w}}{m^{n+w} \cdot (1-\beta)^m \cdot [R_u S_s]^r} \quad (10)$$

Din egalitățile (8) — (10) se poate exprima concentrația de reactant R sau de substanță $R_u S_s$ din care provine reactantul R , în funcție de constantele globale de stabilitate ale partenerilor parțial disociați ai reacțiilor, concentrația inițială c_0 a substanței $P_p Q_q$, de gradul de transformare dorit și de stoechiometria reacțiilor respective :

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{K_{P_p Q_q}^m \cdot n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{n+mq}}{K_{P_t R_v}^n \cdot n^n \cdot (1-\beta)^m}} \quad (11)$$

$$[R_u S_s] = \sqrt[r]{\frac{K_{P_p Q_q}^m \cdot K_{R_u S_s}^r \cdot n^n \cdot q^{mq} \cdot r^{rs} \cdot s^{rs} \cdot c_0^{n+mq+rs-m} \cdot \beta^{n+mq+rs}}{K_{P_t R_v}^n \cdot m^{n+rs} \cdot (1-\beta)^m}} \quad (12)$$

$$[R_u S_s] = \sqrt[r]{\frac{K_{P_p Q_q}^m \cdot K_{R_u S_s}^r \cdot n^n \cdot w^w \cdot c_0^{n+w-m} \cdot \beta^{n+w}}{K_{P_t R_v}^n \cdot K_{Q_a S_b}^w \cdot m^{n+w} \cdot (1-\beta)^m}} \quad (13)$$

Cu ajutorul acestor formule s-au putut calcula unele cazuri concrete care apar la titrarea complexometrică a Fe^{3+} , Al^{3+} și Cr^{3+} [3—7].

Egalitățile (8) — (10) permit însă și exprimarea formulei generale a gradului de transformare β pentru fiecare tip de reacție în parte. Dacă toate mărimile care nu variază într-un caz concret dat se înglobează în doi parametri (unul notat cu A , care depinde de concentrația reactanților și de

stoechiometria reacțiilor și celălalt notat cu K , care în fond este constanta globală de echilibru a reacției care are loc), expresia (8) se mai poate scrie :

$$A_1 \cdot \beta^{n+mq} = K_1(1 - \beta)^m \quad (14)$$

expresia (9) :

$$A_2 \cdot \beta^{n+mq+rs} = K_2(1 - \beta)^m \quad (15)$$

iar formula (10) devine :

$$A_3 \cdot \beta^{n+r+w} = K_3(1 - \beta)^m \quad (16)$$

După ridicarea termenului $(1 - \beta)$ la puterea m și ordonarea ecuațiilor, se obțin formulele generale ale gradului de transformare :

— pentru reacțiile de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre :

$$\begin{aligned} A_1 \cdot \beta^{n+mq} - (-1)^m \cdot K_1 \cdot C_m^m \cdot \beta^m + \dots + K_1 \cdot C_m^3 \cdot \beta^3 - \\ - K_1 \cdot C_m^2 \cdot \beta^2 + K_1 \cdot C_m^1 \cdot \beta - K_1 = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

— pentru reacțiile de substituție cu reactant participant la alte echilibre :

$$\begin{aligned} A_2 \cdot \beta^{n+mq+rs} - (-1)^m \cdot K_2 \cdot C_m^m \cdot \beta^m + \dots + K_2 \cdot C_m^3 \cdot \beta^3 - \\ - K_2 \cdot C_m^2 \cdot \beta^2 + K_2 \cdot C_m^1 \cdot \beta - K_2 = 0, \end{aligned} \quad (18)$$

— iar pentru reacțiile de dublă substituție :

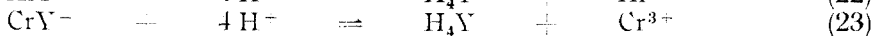
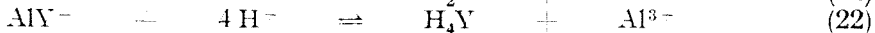
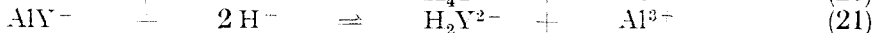
$$\begin{aligned} A_3 \cdot \beta^{n+r+w} - (-1)^m \cdot K_3 \cdot C_m^m \cdot \beta^m + \dots + K_3 \cdot C_m^3 \cdot \beta^3 - \\ - K_3 \cdot C_m^2 \cdot \beta^2 + K_3 \cdot C_m^1 \cdot \beta - K_3 = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Aici C_m^x ($x = 1, 2, \dots, m$) reprezintă combinații de m elemente luate câte x , așa cum se cunoaște din analiza combinatorie.

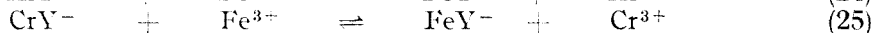
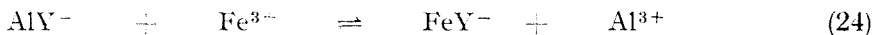
Comparînd ecuațiile (17)–(19) între ele, se vede că în fond este vorba de un singur tip de ecuație generală, ele diferind doar prin specificul fiecărui tip de reacție de substituție, specific care este concretizat în parametrii K_1 , K_2 , și K_3 , precum și în primul termen al ecuațiilor (cu excepția reacțiilor de dublă substituție, unde primul termen este caracteristic numai pentru cazul $n + w > m$).

Pe baza formulelor generale arătate mai sus, se pot efectua calculele necesare pentru aflarea condițiilor concrete de lucru în cazul unui mare număr de reacții folosite în chimia analitică. În ce privește reacțiile care apar în timpul titrărilor complexonometrice, aceste formule au servit [7] la aflarea condițiilor în care se poate efectua titrarea Fe^{3+} , Al^{3+} și Cr^{3+} , titrare în decursul căreia trebuiesc avute în vedere următoarele reacții :

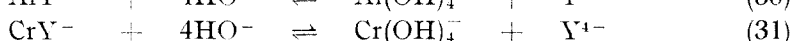
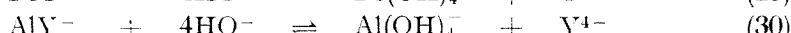
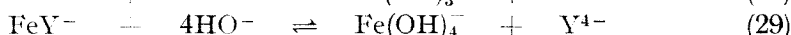
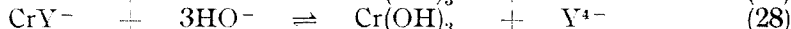
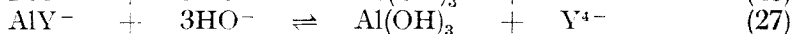
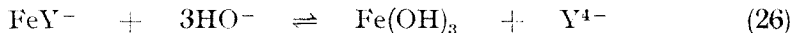
1. Descompunerea complexonaților sub acțiunea acizilor tari :



2. Descompunerea complexonaților sub acțiunea unor cationi :



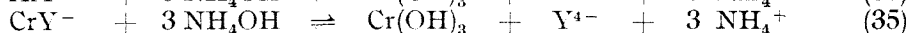
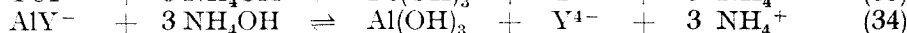
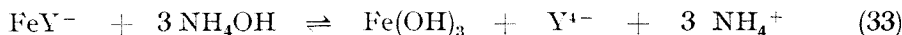
3. Descompunerea complexonaților sub acțiunea bazelor tari :



4. Formarea unor complexonați din complecși mai puțin stabili :



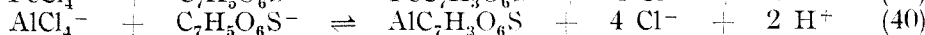
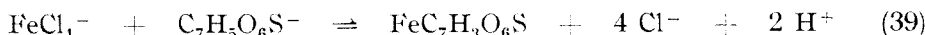
5. Descompunerea complexonaților sub acțiunea unor baze slabe :



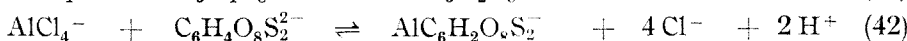
6. Formarea complexonaților din complexon și acido-complecși :



7. Formarea unor complecși din acizi slabi și acido-complecși :

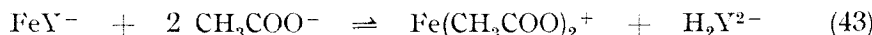


(aici s-a notat anionul acidului sulfosalicilic prin formula sa brută)

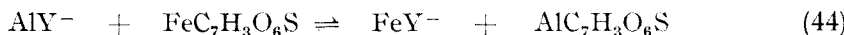


(aici s-a notat anionul acidului pirocatechin - 3,5 - disulfonic prin formula sa brută).

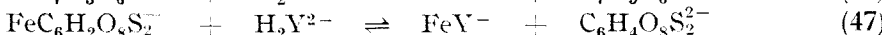
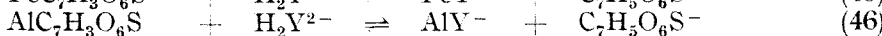
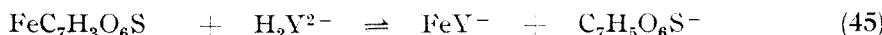
8. Descompunerea complexonaților sub acțiunea acizilor slabi :



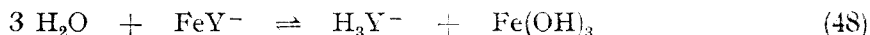
9. Formarea unor complexonați mai stabili din complexonați mai puțin stabili :



10. Formarea unor complexonați din complexon și alți complecși :

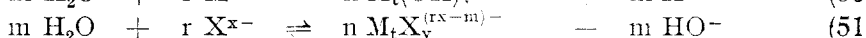
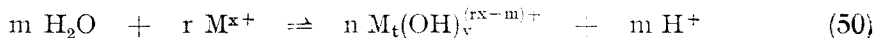


11. Hidroliza complexonaților metalici [6]:



(în toate reacțiile de mai sus s-a notat cu Y^{4-} anionul acidului etilendia-mintetraacetic).

Formulele generale deduse pentru constantele globale de echilibru ale reacțiilor de substituție se pot aplica tuturor reacțiilor de acest fel și se poate demonstra [3] de exemplu, că reacțiile generale de hidroliză ale cationilor și anionilor:



sînt reacții de substituție cu reactant neparticipant, iar formulele folosite pentru calculul constantei de hidroliză, a gradului de hidroliză etc., sînt doar cazuri particulare ale formulelor cu reactant neparticipant la alte echilibre. În același timp se poate arăta [4] că reacția de neutralizare a unui acid slab cu o bază slabă este o reacție de substituție cu reactant participant la un preechilibru:



și care în fond este și o reacție de hidroliză a unei sări provenite de la un acid slab și o bază slabă (de ex. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), dacă se consideră sensul de la dreapta spre stînga și se mai admite că sarea este total disociată.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II. Aufl., Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1956.
2. R. Pribil, *Complexonii în chimia analitică*, Ed. tehnică, București, 1961 (trad. I. cehă).
3. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, Fasc. 2., 1963, pag. 113–133. Chem. Abstr., **61**, 11600 e (1964).
4. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, Fasc. 1., 1964, pag. 39–45. Chem. Abstr. **61**, 14173 d (1964).
5. C. Liteanu, I. Crișan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, Fasc. 1., 1964, pag. 29–38. Chem. Abstr. **61**, 14172 g (1964).
6. I. Crișan, C. Liteanu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Series Chemia, Fasc. 1., 1964, pag. 69–75. Chem. Abstr. **61**, 14173 c (1964).
7. I. Crișan, *Contribuții la determinarea complexometrică a fierului, aluminiului și cromului*, teză de disertație, Cluj, 1964, pag. 119–173.

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ РЕАКЦИЯМИ
ЗАМЕЩЕНИЯ

(Р е з ю м е)

Рассматривается образование и разложение комплексонатов реакциями замещения с реагентом не участвующим в других равновесиях, с реагентом, участвующим в предравновесии, и реакциями двойного замещения. Даны общие формулы реакций этого типа, способ и формула для вычисления реагента или вещества из которого про-

исходит реагент, а также общие уравнения степени превращения. В выражении этих общих формул встречаются три основных типа параметров реакций замещения (за исключением скорости реакции и температуры): устойчивость химических соединений, реагированных и полученных из реакции, концентрация реагентов и стехиометрия реакции.

Так как формулы имеют большую степень всеобщности, они могут применяться и в других областях аналитической химии и химии, вообще.

FORMATION ET DÉCOMPOSITION DES COMPLEXONATES PAR RÉACTIONS DE SUBSTITUTION

(Résumé)

Les auteurs discutent la formation et la décomposition des complexonates par des réactions de substitution avec réactif ne participant pas à d'autres équilibres, avec réactif participant à un prééquilibre, et par réactions de double substitution. Ils établissent les formules générales de réactions de ce type, le mode de calcul et la formule pour calculer le réactif ou la substance dont il provient, ainsi que les équations générales du degré de transformation. Dans l'expression de ces formules générales interviennent les trois types fondamentaux de paramètres des réactions de substitution (sont exceptées la vitesse de réaction et la température): stabilité des composés chimiques en réaction et résultant de la réaction, concentration des réactifs et stoechiométrie de la réaction.

Les formules étant d'un haut degré de généralité, elles peuvent aussi s'appliquer à d'autres domaines de la chimie analytique et de la chimie en général.

FORMAREA RAPIDĂ A COMPLEXONATULUI DE CROM(III) PRINTR-O NOUĂ REACȚIE ȘI CONSECINȚELE SALE ANALITICE

de

ION CRIȘAN și CANDIN LITEANU

*Lucrare prezentată la sesiunea științifică jubiliară a Universității din București,
14-17 octombrie 1964*

Într-o lucrare anterioară [1] referitoare la titrarea complexometrică a Fe^{3+} , Al^{3+} și Cr^{3+} cu soluție de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic) s-a amintit prima dată despre o nouă reacție de formare a etilendiamintetraacetatului de crom(III). În decursul titrărilor de orientare pentru aflarea unei metode noi de titrare a Fe^{3+} , Al^{3+} și Cr^{3+} din aceeași probă, s-a observat că la temperatura camerei se poate forma CrY^- relativ rapid (cîteva minute), dacă se adaugă o soluție tampon de acid acetic și acetat de sodiu (3%) la un amestec în care se află clorură de crom(III) și $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ în exces (pH-ul final = 5-6).

În literatura de specialitate nu există alte indicații pentru formarea rapidă a CrY^- la temperatura camerei, în afară de observația făcută de P r i b i l, S i m o n și D o l e z a l [2] referitoare la formarea rapidă a CrY^- în momentul reducerii cromatului la crom(III) în prezența unui exces de complexon III, reacție care a fost studiată de B e c k și B á r d i [3] și de lucrarea lui H a m m [4] în care se arată că la valori ridicate de pH viteza reacției dintre Cr^{3+} și complexonul III crește. Întrucît formarea mai rapidă a CrY^- poate provoca deranjamente în titrarea unor cationi (ca de ex. Al^{3+}) în prezența Cr^{3+} , este necesară cunoașterea condițiilor în care are loc această reacție.

În nota de față se dau rezultatele unui prim studiu efectuat pentru a afla condițiile în care are loc formarea rapidă a CrY^- după reacția de mai sus și a obține unele informații în legătură cu mecanismul de reacție.

Dacă se observă cu atenție reacția care se petrece la adăugarea unei soluții tampon (acetat de sodiu 3%, adusă la pH = 5-6 cu acid acetic glacial) la un amestec de sare de crom(III) (10^{-3} - 10^{-2}M) și exces de complexon III (10^{-3} - 10^{-2}M), se constată următoarele [5]:

— înainte de adăugarea soluției tampon nu are loc reacția dintre crom (III) și complexon III, nici după un timp mai îndelungat, la temperatura camerei ($\text{pH} = 2 - 3$):

— în momentul adăugării soluției tampon la amestecul de sare de crom (III) și complexon III, culoarea soluției se schimbă brusc de la verde violaceu la verde deschis:

— după câteva (2—5) minute de la adăugarea soluției tampon la amestecul de sare de crom (III) și complexon III, apare încet culoarea violetă a CrY^- , care se intensifică în timp, fapt ce dovedește existența unei reacții noi, nemenționată de alți cercetători pînă în prezent;

— la sfîrșitul reacției se observă în vas un precipitat de sare bazică de crom(III), care la fierberea soluției se dizolvă.

Deoarece această reacție de formare a CrY^- este mult mai rapidă decît reacția menționată de H a m m [4] la valori ridicate de pH, ea nu se poate explica numai prin scăderea concentrației ionilor de hidrogen (datorită tamponării soluției la $\text{pH} = 5 - 6$). S-a presupus deci că în soluție a luat naștere un compus chimic al cromului(III), care este capabil de a reacționa rapid cu complexonul. Pentru a obține informații asupra acestui compus, s-a observat comportarea soluțiilor de crom(III) (de $\text{pH} = 1 - 2$) la adaos de soluție de acetat de sodiu (adusă la $\text{pH} = 5 - 6$ cu acid acetic glacial), cînd s-au stabilit următoarele fapte:

— în momentul adăugării soluției tampon de acid acetic și acetat de sodiu la soluția învechită de clorură de crom(III) culoarea soluției trece brusc de la verde violaceu la verde deschis;

— după câteva minute (2—5), culoarea verde deschis trece la o nuanță de verde și anume la verde albăstriu, care se stabilizează cu trecerea timpului;

— în timpul acestei reacții nu apare nici un precipitat;

— reacția are loc atît la temperatura camerei, cît și la fierbere și este reproductibilă;

— aceeași reacție se observă și în cazul în care se lucrează cu soluție de azotat de crom(III);

— soluțiile de sulfat și perclorat de crom(III) dau această reacție, dar nu se observă atît de clar ca în cazul soluțiilor de clorură sau azotat;

— soluția de acetat de crom nu dă această reacție.

Din aceste observații s-a tras concluzia că la adaosul soluției tampon la soluția sării de crom(III) apare într-adevăr un compus intermediar, de culoare verde deschis (probabil un produs de polimerizare sau un complex acetato-acvo-cromic), cu viață destul de scurtă (de ordinul minutelor) și care se transformă apoi într-un alt compus, mai stabil, de culoare verde albăstriu. Este cunoscut de mult faptul că soluțiile de crom (III) evoluează în timp și că echilibrele care au loc pot fi deplasate sub acțiunea sărurilor, a ionilor H^+ , a temperaturii etc. [6—11], dar în literatură [6] se menționează faptul că sub acțiunea sărurilor neutre sau la fierbere se stabilizează formele verzi, ca de ex. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, din care în timp (la temperatura camerei) se stabilizează formele violete ca, de ex. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$.

Pentru a verifica dacă are loc într-adevăr o stabilizare a formei verzi, de ex. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, la adaosul soluției tampon sau se formează un alt

compus, s-au determinat spectrele de absorbție ale soluției de crom(III) înainte de reacție, imediat după adăugarea soluției de acetat de sodiu și acid acetic și după stabilizarea compusului de culoare verde albastru. Pentru comparație se dau și curbele de extincție ale acetatului de crom(III).

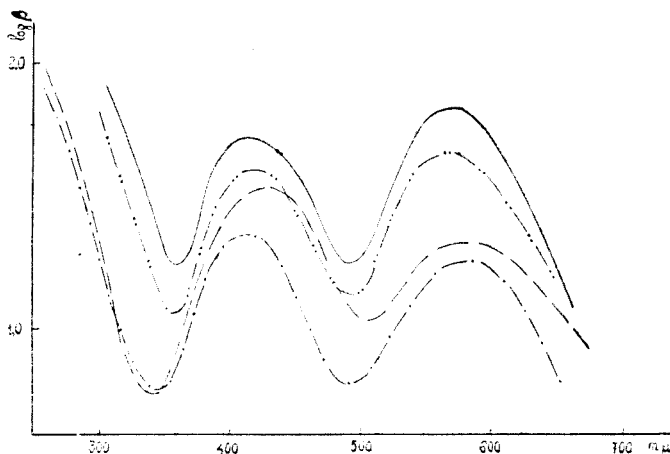


Fig. 1. ————— Acetat de crom(III) (20,8 – 21,8°C, $\mu = 0,118$);
 - - - - - Compusul verde deschis (21,0 – 22,6°C, $\mu = 0,133$).
 Compusul verde albastru (20,4 – 21,0°C, $\mu = 0,133$); această curbă de extincție s-a obținut pe soluții învechite (2 săptămâni de la adăugarea acetatului de sodiu), timp în care s-a stabilizat compusul verde albastru
 Clorură de crom(III), soluție învechită, în care predomină forma $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$ (21,0°C, $\mu = 0,175$).

Extincția soluțiilor a fost măsurată cu un spectrofotometru Universal Zeiss, model VSU-1. Aici β este coeficientul molar de extincție.

Din fig. nr. 1 se vede că compusul format inițial, de culoare verde deschis, are primul maxim de absorbție la 430 mμ, deci ușor deplasat spre lungimi de undă mai mari față de maximum de absorbție al soluției învechite de clorură de crom (III) în care predomină $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$ ($\lambda_{\text{maxim}} = 410 \text{ m}\mu$). În același timp cel de al doilea maxim de absorbție rămâne tot la 580 mμ, spre deosebire de soluțiile verzi de sare de crom(III), la care cel de al doilea maxim de absorbție este mult deplasat spre lungimi de undă mai mari [6].

Comparând curba de extincție a compusului de culoare verde albastru cu cele ale $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$, a acetatului de crom(III) și cu cea a compusului de culoare verde deschis, se vede că cele două maxime de absorbție sînt ușor deplasate spre lungimi de undă mai mici, în comparație cu maximele celorlalte curbe (în special față de curba de extincție a compusului de culoare verde deschis).

Din aceste câteva date calitative se poate trage concluzia că nu are loc stabilizarea formelor verzi, cum este $[\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]_2\text{Cl}$ sub acțiunea soluției

tampon de acid acetic și acetat, ci este mai probabil că se formează un compus acetato-acvo-cromic (care ar putea fi tot un acido-complex, fapt care ar explica culoarea verde deschis!), așa cum s-a presupus într-o lucrare mai veche [1], în concordanță cu unele indicații din literatură, mai ales dacă se ține cont și de asemănarea dintre curba de extincție a acetatului de crom (III) și cea a compusului de culoare verde albastrii (care se stabilizează sub acțiunea soluției tampon).

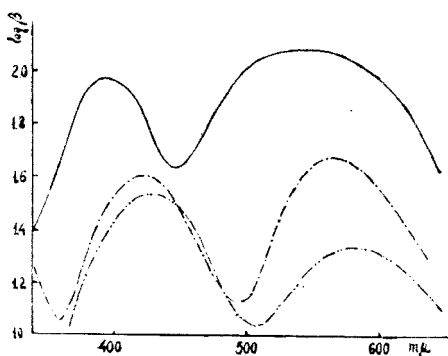


Fig. 2. ————— Etilediamintetraacetatul de crom(III);
 - - - - - Compusul verde albastrii;
 - · - · - · Compusul verde deschis.

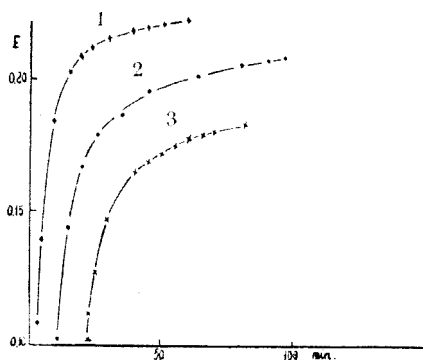


Fig. 3.

Deoarece momentul apariției culorii violete a CrY^- la adaosul soluției tampon la amestecul de sare de crom(III) și complexon coincide cu momentul trecerii vizibile a compusului verde deschis la verde albastrii, când se adaugă soluție tampon la soluția sării de crom(III), a fost necesar să se stabilească care dintre cei doi compuși intermediari ai cromului(III) (cel verde deschis sau cel verde albastrii) reacționează cu complexonul. Pentru aceasta s-au făcut următoarele încercări: s-au luat trei probe identice de sare de crom(III) (clorură) în care s-a adăugat soluție tampon, notînd timpul în momentul amestecului. Apoi, după un anumit timp, s-a adăugat soluție de complexon III în exces (vezi fig. 3, curba 1 : după 1 minut, curba 2 : după 10 minute și curba 3 : după 20 minute) și s-a urmărit spectrofotometric reacția de formare a CrY^- în funcție de timp. Pentru urmărirea spectrofotometrică a reacției de formare a CrY^- s-a ales lungimea de undă de 485 μ , unde curbele de extincție ale compusului verde deschis și verde albastrii prezintă un punct izobestic (vezi fig. 2), cu scopul de a elimina deranjamentele provenite din modificarea culorii soluției în timpul transformării compusului verde deschis în compusul verde albastrii. În fig. 3 se dau curbele obținute. Aceste curbe arată că reacția cu complexonul III o dată cu compusul intermediar de culoare verde deschis, deoarece o dată cu transformarea sa în compusul verde albastrii scade proporțional și cantitatea de CrY^- format. Se vede că dacă se lasă să treacă un timp de mi-

nimum 20–30 minute, după adăugarea soluției tampon la soluția sării de crom(III), compusul intermediar verde deschis a fost trecut în proporție suficientă în compusul verde albăstrui, pentru a nu mai deranja determinarea Al^{3+} de ex. alături de Cr^{3+} . Această concluzie a fost verificată pe probe cu conținut cunoscut de Al^{3+} și Cr^{3+} și s-a constatat că dacă la soluția de Al^{3+} și Cr^{3+} se adaugă soluție tampon, după aproximativ 15–20 minute nu se mai observă de loc compusul verde deschis, iar dacă se adaugă soluția de complexon III după trecerea acestui timp, la temperatura camerei nu mai are loc formarea CrY^- . Este posibil ca acest fapt să se datoreze unei reacții similare, mai rapide, a Al^{3+} cu complexonul III, în urma căreia să se formeze mai întâi AlY^- și numai apoi CrY^- , fapt ușor de înțeles dacă se are în vedere reacția obișnuită de formare a AlY^- , care este mult mai rapidă decât cea a CrY^- . În cadrul unor încercări orientative s-a mai constatat că dacă se adaugă complexon III la soluția de Al^{3+} și Cr^{3+} (de $\text{pH} = 1-3$), iar după câteva minute se adaugă soluția tampon de acid acetic și acetat, aducând proba la $\text{pH} = 5-6$, se poate titra imediat excesul de complexon III cu o soluție de FeCl_3 , obținându-se numai Al^{3+} , întrucât în aceste condiții nu s-a format simultan și CrY^- , fapt care permite să se presupună că și în cazul Al^{3+} s-ar forma un compus intermediar la adaos de soluție tampon de acid acetic și acetat și că acest compus intermediar al Al^{3+} ar reacționa mai rapid cu complexonul III decât compusul intermediar de culoare verde deschis al cromului(III).

Datorită faptului că paralel cu formarea CrY^- are loc și o foarte slabă reacție de precipitare parțială a unei sări bazice de crom(III) (hidroxid, acetat bazic etc.), curbele din fig. 3 nu pot servi pentru calcule cinetice.

Această nouă reacție de formare a CrY^- din complexonul III și compusul intermediar de culoare verde deschis al cromului(III) permite să se întrevadă posibilitatea găsirii unor metode noi, de determinare directă a cromului(III), după ce se va identifica precis acest compus al cromului(III), care este capabil de a da o reacție destul de rapidă cu complexonul III. În tot cazul, observațiile de mai sus permit să se mai tragă o concluzie și anume: printre combinațiile cromului(III) trebuie să existe și unele care pot da reacții de formare rapidă a CrY^- , fapt foarte important pentru instituirea în viitor a unor metode de determinare complexometrică directă a cromului(III).

Deocamdată însă, reacția nouă de formare a CrY^- , care a constituit obiectul observațiilor menționate, impune să se execute determinarea altor ioni în prezența Cr^{3+} , astfel încât să nu se formeze simultan și CrY^- , respectiv să se găsească astfel de condiții de titrare complexometrică, în care reacția de formare a CrY^- să nu provoace erori apreciabile. Așa s-au putut institui câteva metode noi de determinare a Al^{3+} și Cr^{3+} pe aceeași probă [5, 12, 13] sau a Fe^{3+} , Al^{3+} și Cr^{3+} pe aceeași probă [1, 5].

Din punct de vedere teoretic, această reacție nouă de formare a CrY^- permite să se interpreteze într-un mod nou reacția de formare rapidă a CrY^- prin reducerea cromatului în prezență de complexon III, observată de Pribil, Simon și Dolezal [2] și viteza de reacție mărită la formarea CrY^- în soluții de pH mai ridicat, studiată de Ham m [4]. Este greu de presupus că s-ar putea forma la reducerea cromatului în mediu apos ioni Cr^{3+} anhidri [2], iar faptul că reacția de formare a CrY^- este

mult accelerată sub acțiunea acetatului de sodiu dovedește că nu este neapărat nevoie să se presupună existența unor reacții redox intermediare, așa cum au presupus *T a u b e* [3], *B e c k* și *B á r d i* [3]. Pare mai simplă explicația menționată mai sus, după care are loc formarea în soluție a unui compus mai labil (chiar și în cazul reducerii cromatului), fie că este vorba de un compus acetato-acvo-cromic monomer sau polimer, fie că are loc formarea hidroxi-ionilor cromului(III) monomeri sau polimeri, așa cum lasă să se înțeleagă studiul lui *H a m m* [4], deoarece la valori de pH mai ridicate este favorizată formarea hidroxi-ionilor de crom(III). Această explicație este în concordanță și cu lucrările lui *W e h b e r* [14], care a dovedit că CrY^- se formează foarte încet atît din soluțiile verzi, cît și din cele violet de crom(III), fapt explicat prin stabilitatea mare a acestor săruri.

Este interesant de observat că și numai sub acțiunea complexonului III are loc formarea instantanee a unui compus de crom(III) de culoare verde deschis, fapt arătat prima dată de *H a m m* [4] și observat și în cadrul acestor experiențe, dar în acest caz formarea CrY^- are loc mult mai încet decît în prezența acetatului și nu împiedică determinarea altor ioni în prezența Cr^{3+} .

După cum se vede din toate aceste observații și considerațiuni, reacțiile care au loc între complexonul III și ionii metalici, sînt mult mai complexe decît apar la prima vedere și ele necesită un studiu special amănunțit, în care să se poată urmări influența fiecărui factor în parte (concentrația ionilor H^+ , concentrația reactanților, temperatura, efectul salin etc.).

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, I. Crișan, Studii și cercetări Chim. Fil. Cluj, **12**, 261 (1961).
2. R. Pribil, V. Simon, D. Dolezal, Coll. Czech. Chem. Commun., **16**, 573(1951); Chem. Listy, **46**, 88 (1952).
3. M. Beck, J. Bárdi, Magyar Kém. Folyóirat, **69**, 60 (1963).
4. R. E. Ham m, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5670 (1953).
5. I. Crișan, Contribuții la determinarea complexometrică a fierului, aluminului și cromului teză de disertație, Cluj, 1964, pag. 222—249.
6. A. N. Mihailov, *Chimia substanțelor tanante și a proceselor de tăbăciră*, vol. I. (trad. l. rusă), IDT, București, 1955, pag. 143—202.
7. L. E. Orgel, Nature (London), **187**, 504 (1960).
8. D. D. Perrin, Analyt. Chem., **31**, 1181 (1959).
9. D. D. Perrin, J. Chem. Soc., **1959**, 1710.
10. M. A. Recoura, Compt. rend., **129**, 158, 208, 288 (1899).
11. W. D. Treadwell, W. Fisch, Helv. Chim. Acta, **13**, 1209 (1930).
12. C. Liteanu, I. Crișan, C. Calu, Rev. Chim. (București) **10**, 351 (1959); Z. analyt. Chem., **175**, 369 (1960); Chem. Abstr., **58**, 3621 c. (1963).
13. C. Liteanu, I. Crișan, C. Calu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Cluj, Ser. I, Fasc. 2., *Chimia*, 1959, pag. 105; Chem. Zentr. **1963**, 633.
14. P. Wehber, Z. analyt. Chem., **150**, 186 (1956).

СКОРОСТНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТА ХРОМА(III) НОВОЙ РЕАКЦИЕЙ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ

(Резюме)

Приводится качественное исследование новой реакции образования этилендиаминтетраацетата хрома(III) (в сокращении CrY^-), описанной в прежней работе (1).

Установилось, что скорость образования CrY^- значительно повышается, если к раствору соли хрома(III) (хлорида, азотнокислой соли, хлорнокислой соли, сульфата) и комплексона III прибавляется буферный раствор уксусной кислоты и ацетата натрия (с $\text{pH}=5-6$), так, что при комнатной температуре, в зависимости от pH и концентрации, реакция практически имеет место полностью в 5—15 минут. Показывается, что скорость образования CrY^- в значительной степени повышается промежуточным соединением хрома(III) (светлозеленого цвета), которое было выявлено. Это промежуточное соединение имеет короткую жизнь (минутного порядка) и превращается в другое соединение хрома(III) (зелено-синеватого цвета). Дается кривая экстинкции промежуточного соединения хрома(III) (светлозеленого цвета) по сравнению с кривой экстинкции исходной соли (хлорида), CrY^- и соединения зелено-синеватого цвета. Рассматриваются затем аналитические последствия этой реакции.

LA FORMATION RAPIDE DU COMPLEXONATE DE CHROME(III) PAR UNE RÉACTION NOUVELLE ET SES CONSÉQUENCES ANALYTIQUES

(Résumé)

Les auteurs étudient qualitativement une nouvelle réaction de formation de l'éthylène-diaminetétraacétate de chrome(III) (noté en abrégé CrY^-), réaction signalée dans un travail plus ancien (1).

On a constaté que la vitesse de formation de CrY^- est considérablement accrue si à une solution de sel de chrome(III) (chlorure, azotate, perchlorate, sulfate) et de complexon III on ajoute une solution-tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium (de $\text{pH} = 5 - 6$), de sorte qu'à la température de la chambre, en fonction du pH et des concentrations, la réaction a lieu pratiquement tout entière en 5 — 15 minutes. On montre que la vitesse de formation de CrY^- est fortement accrue par un composé intermédiaire de chrome(III) (de couleur vert clair) qui a pu être mis en évidence. Ce composé intermédiaire a une courte existence (de l'ordre des minutes) et il se transforme en un autre composé de chrome(III) (de couleur vert bleuâtre). On donne la courbe d'extinction du composé intermédiaire de chrome (III) (de couleur vert clair) en comparaison de celle du sel initial (chlorure), du CrY^- et du composé de couleur vert bleuâtre. On discute ensuite les conséquences analytiques de cette réaction.



COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIDROXIACIZI ORGANICI (XXIII)

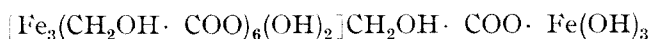
Cercetări potențiometrice asupra feriglicolaților

de

I. CĂDARIU și Z. ANDREI

Într-o lucrare anterioară [1] au fost expuse rezultatele unui studiu potențiomtric al feritartraților. Pentru a verifica concluziile trase atunci, precum și pentru a obține altele noi, am considerat necesară o investigație și asupra comportării ionului glicolic față de Fe(III). Aceasta deoarece, avînd o structură chimică asemănătoare (1 moleculă de acid glicolic echivalează cu 1/2 moleculă de acid tartric), interacțiunile lor cu ionul Fe(III) pot fi mai bine comparate pentru a trage concluzii corecte asupra reacțiilor ce au loc. În această notă mai sînt prezentate și unele date noi asupra feritartraților obținute prin măsurători de potențial redox, de electroforeză pe hîrtie și amperometrice.

Printre primele studii asupra feriglicolaților sînt cele ale lui C a l c a g n i [3] care în 1913 izolează o combinație galben portocalie, avînd după autor formula



Aceasta însă ulterior nu a mai fost confirmată de alți cercetători.

Ceva mai tîrziu P a i r a [4] izolează trei compuși feriglicolici greu solubili în apă, și anume acidul feridglicolic $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{COO})_2]\text{H}$ și sărurile sale de sodiu și potasiu.

Cercetările privitoare la reacția ionului Fe(III) cu cel glicolic sînt sporadice și puțin concludente [5], [6], [7], [8], [9]. De asemenea lipsesc determinări cantitative, mai ales potențiometrice, asupra echilibrului de reacție.

Partea experimentală.

Măsurători de pH. S-a utilizat în acest scop un pH-metru electronic Tip MV 11 (Clamann und Grahnert — Dresda). S-au folosit electrozi indicatori de sticlă fabricați de Forschungsinstitut Meinsberg/SA. Metodica

de lucru a fost identică cu cea de la studiul potențiomtric al feritartraților [1].

Spre a evidenția interacțiunea Fe(III) cu ionul glicolic s-a urmărit variația pH-ului la tratarea soluțiilor de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ cu glicolat de sodiu. Variația pH-ului este redată în fig. 1. Pentru comparație s-a reprezentat în aceeași diagramă și pH-ul amestecurilor de sare ferică și acetat de sodiu.

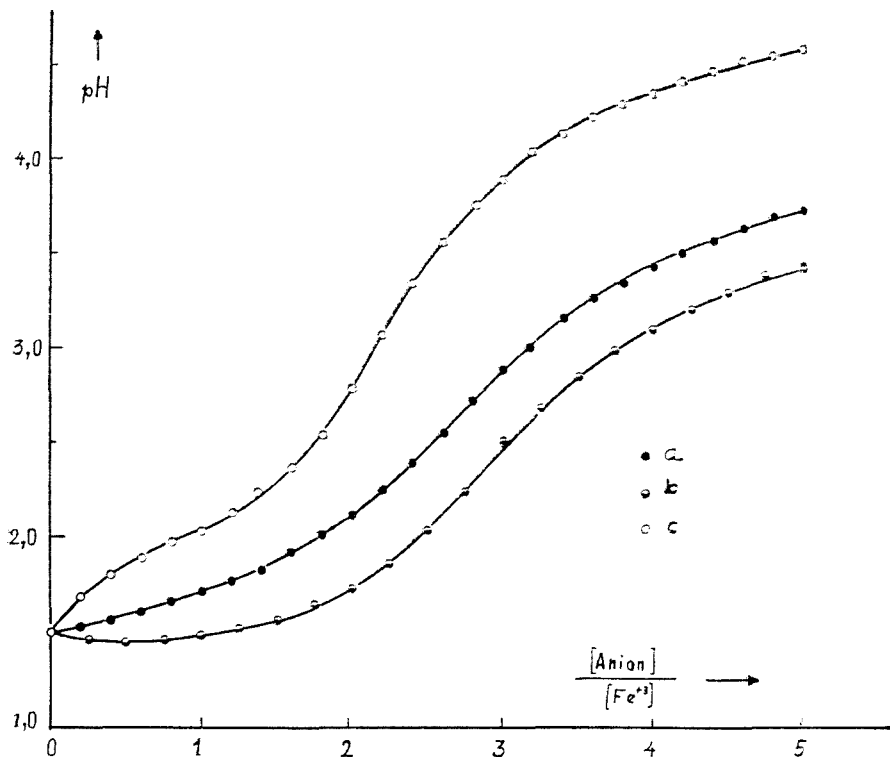


Fig. 1. a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,1 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ 0,1 M
 b) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,1 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ 0,5 M
 c) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,1 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ 0,1 M

La concentrația 0,1 M a reactivilor pH-ul crește încă de la primele adaosuri de glicolat. Totuși creșterea pH-ului este mult diminuată de formarea feriglicolatului până aproape de raportul 2G : 1Fe, după care efectul tampon glicolat-acid glicolic și glicolat-acid feriglicolic devine preponderent. La concentrații mai mari se observă o ușoară, însă evidentă scădere de pH după primele adaosuri de glicolat. Și aici pH-ul crește mai puternic după raportul 1G : 1Fe, ajungând ca de la 3G : 1Fe cele două curbe să fie aproape paralele.

În ce privește acțiunea acetatului — care se știe că dă complecși cu Fe(III) ce nu conțin însă cicluri chelatice — se observă că pH-ul soluției

ferice crește cu mult mai repede decât în cazul glicolatului care prin reacție eliberează ioni H^+ .

Comparând curbele de pH obținute la tratarea $Fe(ClO_4)_3$ cu tartrat [1], respectiv glicolat (fig. 2) se remarcă în primul rând că tartratul determină inițial o scădere însemnată de pH, pe când glicolatul produce doar o creștere ușoară și continuă a pH-ului. Apoi, creșterea pH-ului se accen-

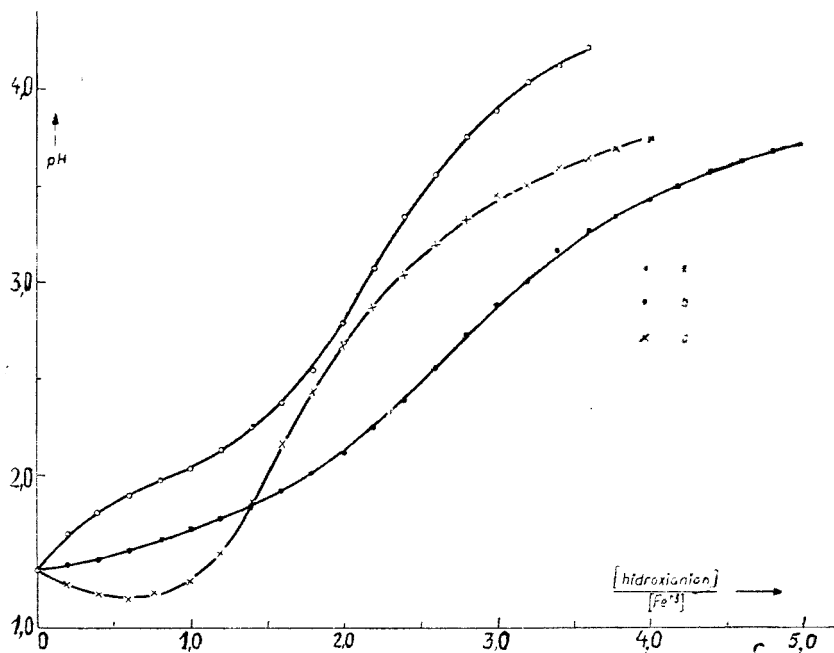


Fig. 2. a) $Fe(ClO_4)_3$ 0,1 M + $C_2H_3O_2Na$ 0,1 M
 b) $Fe(ClO_4)_3$ 0,1 M + $C_2H_3O_2Na$ 0,1 M
 c) $Fe(ClO_4)_3$ 0,1 M + $C_4H_4O_6Na_2$ 0,1 M

tuează la tartrat mai repede (de pe la 1T : 1Fe) decât la glicolat (2G : 1Fe). Curbele se intersectează la un moment dat, după care cea a glicolatului rămâne tot timpul sub a tartratului, în ciuda faptului că acidul glicolic este mai slab decât cel tartric. Reiese că deplasarea ionilor H^+ din glicolat de către $Fe(III)$ este mai puțin pronunțată, avînd însă loc într-un domeniu mai larg de raporturi molare, anume pînă la 2G : 1Fe, și că probabil complexul feriglicolic este un acid mai puternic decât acidul glicolic.

Nici curbele pH — compoziție (fig. 3) ale amestecurilor izomolare de $Fe(ClO_4)_3$ și glicolat de sodiu, de concentrații cuprinse între 0,05 și 0,50M, nu evidențiază o scădere de pH.

Din amestecurile concentrate (0,25 și 0,50 M), cu raportul molar G : Fe mai mare decât 3 : 1, se depune după cîteva zile — cu atît mai repede cu cît raportul este mai mare — un precipitat verde deschis de compoziție

2G:1Fe:1Na [2]. Soluțiile mume sînt colorate în galben-verzui, iar restul amestecurilor sînt galben-roșcate.

Amestecurile continue izomolare de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ și acid glicolic 0,1 M (fig. 4) dau un minim de pH, mai puțin pronunțat decît în cazul tartratului

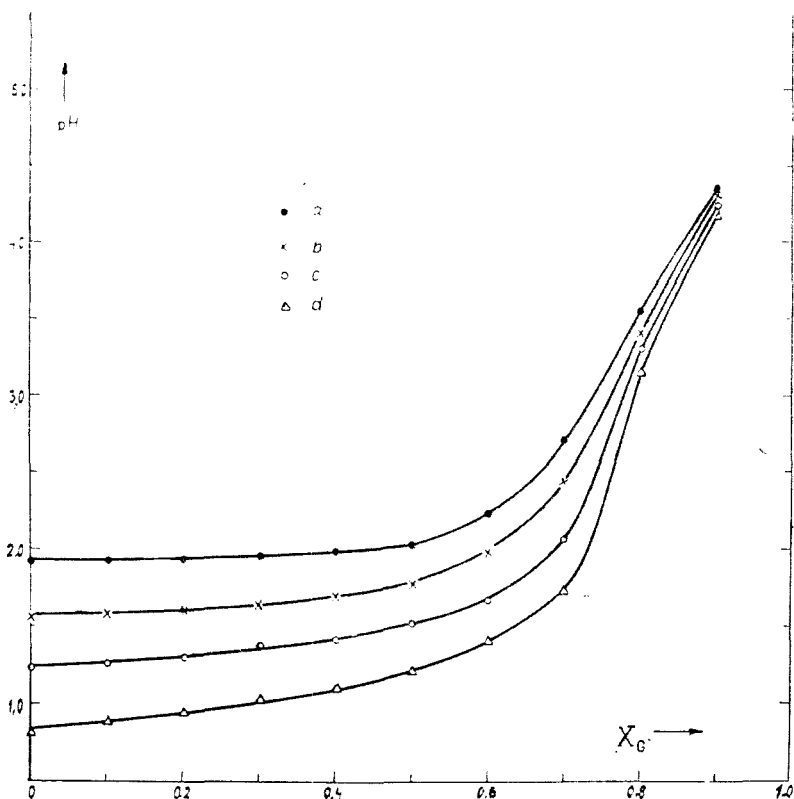


Fig. 3. a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,05 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,05 M
 b) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,10 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,10 M
 c) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,25 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,25 M
 d) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,50 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,50 M

dar la același raport molar 1:1. Se poate deci conchide că în timp ce la pH-uri slab acide interacțiunea Fe(III) cu tartratul diferă de cea față de glicolat, la pH net acid comportarea celor doi hidroxiacizi este asemănătoare. Menționăm că soluția de acid glicolic a fost adusă în prealabil la un pH identic cu al soluției de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ prin adaos de HClO_4 , cum s-a procedat de altfel și cu soluția de acid tartric.

Măsurători de potențial redox. Efectul interacțiunii dintre Fe(III) și glicolat, comparat cu cel al reacției dintre Fe(III) și tartric, s-a mai urmărit și prin măsurători de potențial redox la amestecurile deja utilizate

în determinările pH-metrice. Pentru a stabili potenŢialul, în soluŢiile de sare ferică s-au adăugat mici cantităŢi de sare feroasă (în raportul de 1 : 1000).

Tratarea percloratului sau a alauului de Fe(III) cu o soluŢie de glicolat de sodiu duce la o scădere apreciabilă a potenŢialului redox. Curba

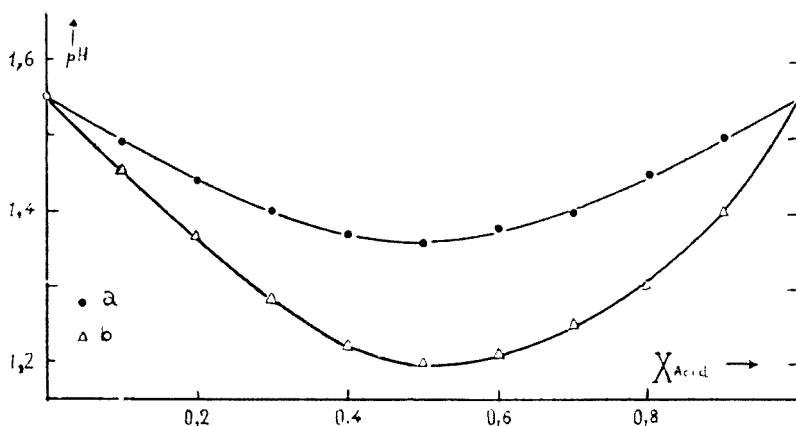


Fig. 4. a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,10 M + $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{H}$ 0,10 M
b) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,10 M + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2$ 0,10 M

corespunzătoare (fig. 5) prezintă însă un salt destul de șters mai ales în cazul alauului de Fe(III). Punctul de inflexiune, determinat grafic prin derivata a II-a, se găsește la raportul 3,13G:1Fe pentru alau și la 2,75G:1Fe pentru perclorat. ReacŢia dintre Fe(III) și glicolat nefiind suficient de rapidă pentru ca potenŢialul să se fixeze instantaneu la o valoare finală, rezultatele date de aceste curbe nu pot fi interpretate cantitativ.

PoziŢia punctelor de inflexiune concordă cu cea dată de Treadwell și Wettstein (3,1G:1Fe) [8] doar pentru alauul feric. Acești autori folosesc clorura de Fe(III). Faptul că clorura și alauul dau puncte de inflexiune la un raport G:Fe mai mare decât percloratul, se explică prin tendinŢa ionilor Cl^- și SO_4^{2-} de a forma ei înșiși complecși.

În aceeași figură sînt redată și variaŢiile de potenŢial redox cu adăosul de tartrat la soluŢii de perclorat și respectiv de alau de Fe(III). Este evident că cei doi complecși ai Fe(III) au raportul de combinare diferit — fapt ce a rezultat și din măsurătorile pH-metrice — pentru feritartrat fiind în jurul valorii 2T:1Fe, iar pentru feriglicolat la aproximativ 3G:1Fe. Se mai poate afirma, dat fiind saltul mai pronunŢat în amestecurile feritartrice, că Fe(III) este mai puternic legat în feritartrat decât în feriglicolat. De asemenea se observă că potenŢialul scade mai puternic cînd anionul anorganic este percloratul.

Amestecurile continue izomolare lăsate să reacŢioneze 24 de ore au potenŢiale redox bine definite și saltul produs indică mai corect raportul de combinare în complex. Fig. 6 redă curbele potenŢial-compoziŢie pentru

amestecurile feriglicolice și feritartrice de molaritate 0,25. Se observă că punctele de inflexiune corespund la raporturile 2T:1Fe și 3G:1Fe.

Varianta titrării potențiometrice diferențiale a soluției de tartrat cu sare ferică de aceeași concentrație (0,1 M) prezintă un maxim bine con-

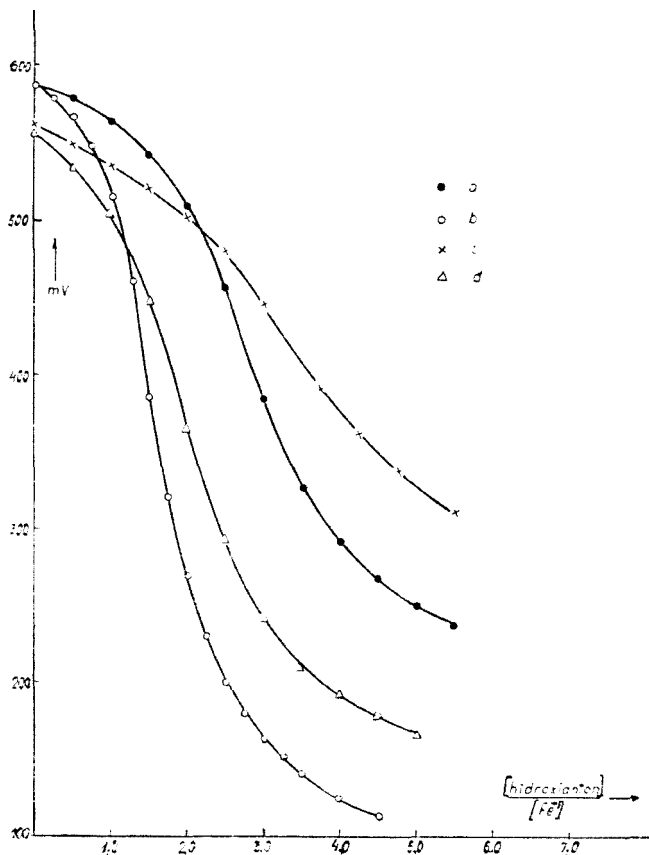


Fig. 5. a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,10 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,50 M
 b) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,10 M + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ 0,50 M
 c) $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 0,10 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,50 M
 d) $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ 0,10 M + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ 0,50 M

turat la același raport 2T:1Fe. În schimb titrarea inversă, a sării ferice cu soluția de tartrat, dă un maxim la raportul 3T:2Fe.

Pentru amestecurile feriglicolice titrarea diferențială, indiferent de felul cum este executată, dă un singur raport de reacție 3G:1Fe.

Măsurători amperometrice. Titrarea amperometrică, fără tensiune exterioară, folosind un electrod de platină rotitor și un electrod saturat de calomel, dă raportul de combinare 1T:1Fe, când amestecul de reacție avea concentrația $1 \cdot 10^{-3}$ M în tartrat și Fe(III) și raportul 2T:1Fe când

concentrațiile erau $1 \cdot 10^{-2}$ M. În cazul feriglicolaților, datorită stabilității mai reduse a acestora, titrarea amperometrică nu mai este aplicabilă, curba curent-compoziție prezentînd doar o ușoară curbură pe tot parcursul ei.

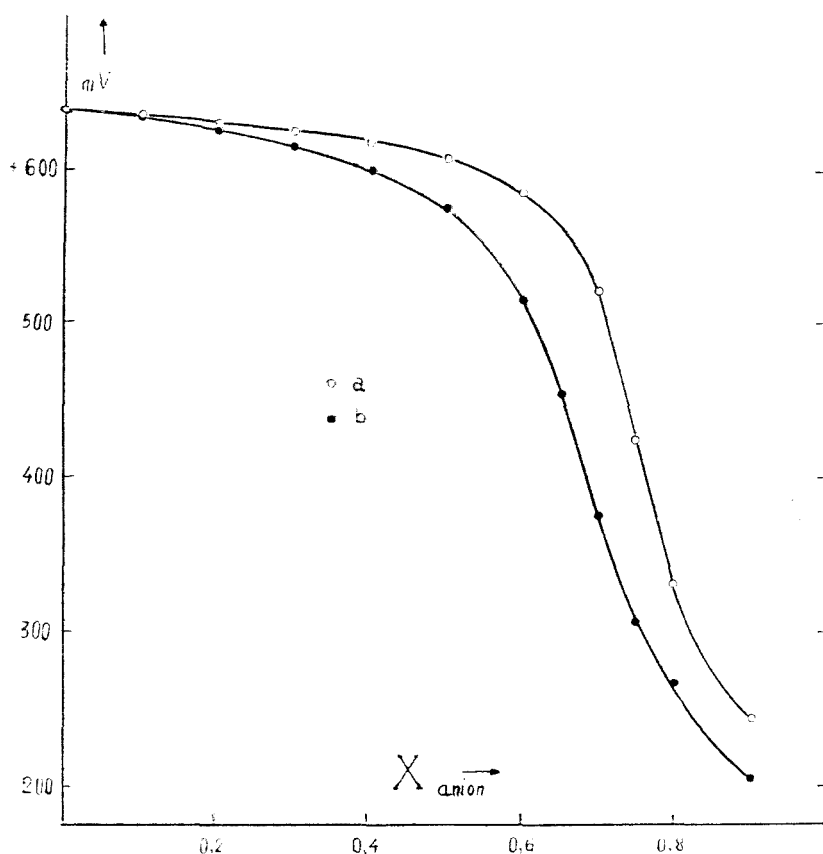


Fig. 6. a) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,25 M + $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ 0,25 M
b) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,25 M + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$ 0,25 M

Acțiunea NaOH asupra compușilor feriglicolici. Probele efectuate au arătat că ionul glicolic nu poate disimula pe cel feric nici chiar la raportul 20G:1Fe, la care apariția precipitatului se observă după 5 minute de la adăugarea a 3 echivalenți NaOH. Din amestecurile cu raportul molar G:Fe mai mic, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipită încă în cursul adăugării NaOH.

Titrarea potențiomtrică a amestecurilor feriglicolice, avînd raportul molar 20G:1Fe, cu NaOH 0,1 M, evidențiază un salt mai puțin net, cu inflexiune la 1,94 echivalenți NaOH și pH 7, și un al doilea, mult mai net, la 2,95 echivalenți și pH 9,7 (fig. 7). Amestecurile cu raportul pînă la

10G : 1Fe nu prezintă decît saltul net corespunzător la 3 echivalenți NaOH, ca și curba de titrare a percloratului feric.

Probe electroforetice. S-a recurs la electroforeza pe hîrtie a unor amestecuri feritartrice și feriglicolice avînd pH-ul cuprins între 1 și 6. Amestecurile conțineau un mare exces din hidroxiacidul respectiv (100 hidroxiacid : 1Fe), iar pH-ul a fost fixat la valoarea dorită cu NaOH. Probe din aceste amestecuri aplicate în spoturi sub formă de bandă pe fișii de hîrtie cromatografică Schleicher-Schull 2043 A, au fost supuse electroforezei timp de 5 ore pentru feritartrați și 2 ore pentru ferigicolați, sub

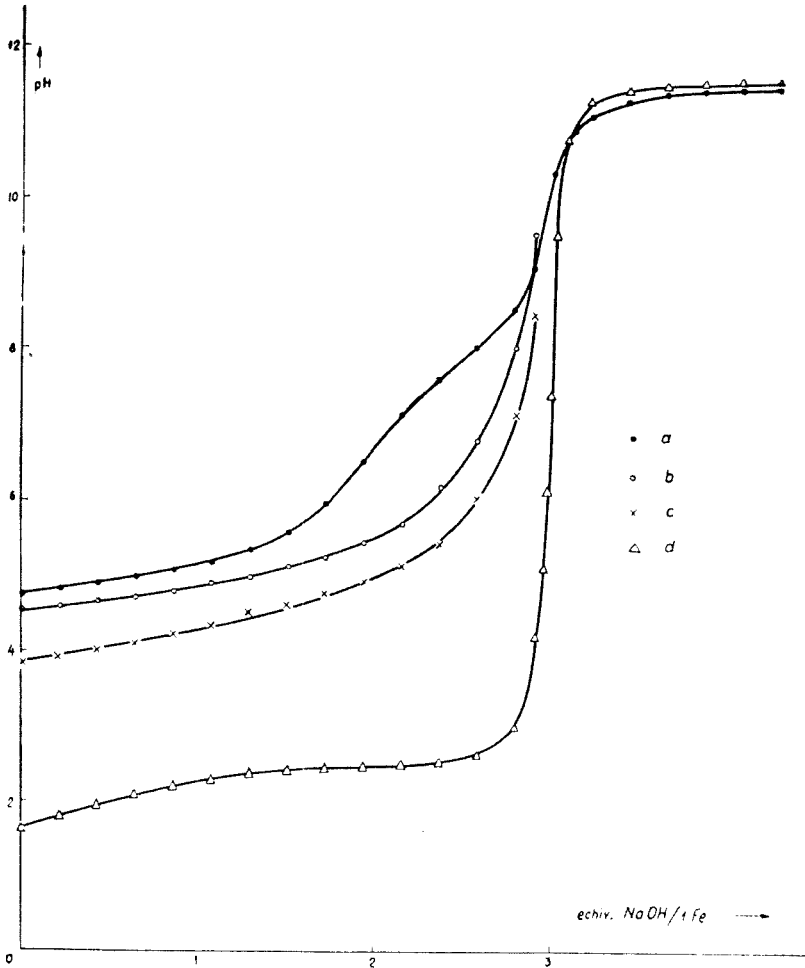


Fig. 7. a) Amestec cu raport molar 20G : 1Fe
 b) " " " " " " 10G : 1Fe
 c) " " " " " " 5G : 1Fe
 c) " " " " " " 0G : 1Fe

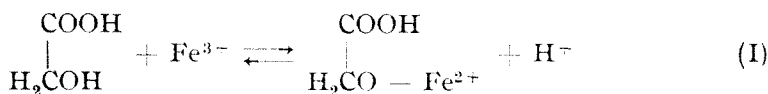
o tensiune de 10 V/cm. Ca electrolit de bază s-a folosit o soluție de tartrat, respectiv glicolat, adusă la pH-ul probei în lucru. Corecția necesară asupra efectului electroosmotic s-a făcut prin probe martore de glucoză. Deoarece ionii complecși urmăriți sînt colorați suficient de intens dezvoltarea probelor cu feritartrat și feriglicolat nu e necesară; dezvoltarea probelor cu glucoză s-a făcut cu AgNO_3 .

Aceste probe au arătat că la pH 1 ionii complecși migrează în spațiul catodic, iar peste pH-ul 2 ei se găsesc în cel anodic. E de remarcat că mobilitatea ionilor feriglicolici este mai mare decît a celor feritartrici. În cazul feriglicolațiilor, la pH-urile 4 și 6 probele au rămas pe locul de aplicație, deoarece în aceste condiții precipită sarea de sodiu.

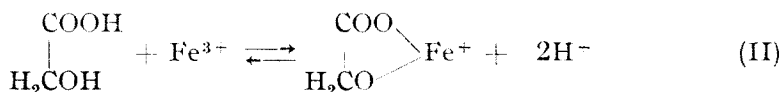
Discuția rezultatelor experimentale.

Complecșii feriglicolici. Determinările potențiometrice au arătat că reacția ionului glicolic cu Fe(III) duce la eliberare de H^+ , însă mecanismul de reacție se schimbă cu pH-ul soluțiilor.

Amestecurile izomolare acid glicolic-sare ferică (fig. 4) prezintă un minim evident de pH la raportul 1G:1Fe. Deci în mediu puternic acid (pH: 1,3—1,4) reacția dintre acidul glicolic și Fe(III) poate fi scrisă



sau

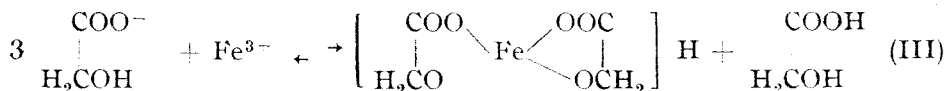


fiind posibil ca ambele reacții să decurgă concomitent. Rezultatele unor determinări spectrofotometrice [10] pledează însă în sprijinul schemei (II).

În sistemul glicolat de sodiu—sare ferică măsurătorile potențiometrice — de pH și redox — (fig. 3 și 6) dau raportul stoechiometric 3G : 1 Fe, amestecul respectiv avînd pH-ul apropiat de 3.

Analiza elementară [2] a compusului feriglicolic, ce precipită din amestecul avînd $\text{pH} > 3$, arată raportul de combinare 2G:1Fe.

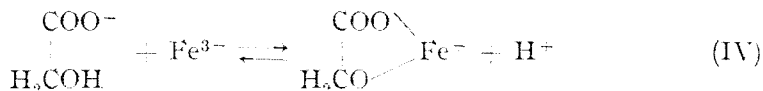
Aceste date relevă că stoechiometria reacției este 3G:1Fe, compusul rezultat — acidul feriglicolic HFeG_2 — fixînd 2 molecule de glicolat pentru 1Fe(III) după schema



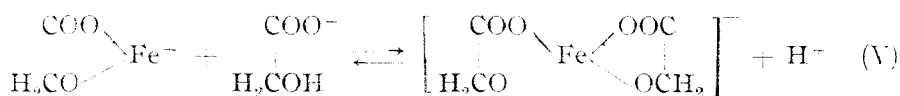
iar a treia moleculă de glicolat intră în reacție pentru a consuma ionul H^+ pus în libertate.

În domeniu puternic acid ($\text{pH} < 2$), unde curba pH-compoziție a amestecurilor izomolare (fig. 3) prezintă o ușoară creștere, compoziția — eventual și structura — complexului format trebuie să fie similară (1G:1Fe)

celui din sistemul acid glicolic-sare ferică (fig. 4), situat în același interval de pH (1 -- 2). Reacția poate fi reprezentată prin schema



În amestecurile cu raportul G : Fe > 1, avînd pH-ul mai ridicat (2 -- 3), trebuie să se stabilească un echilibru între produșii reacțiilor (III) și (IV)

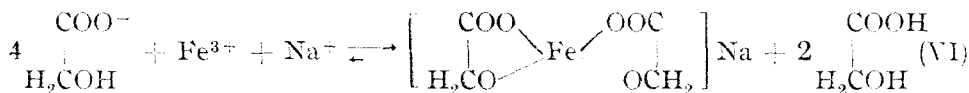


totodată consumîndu-se un al 3-lea ion glicolic, pentru fixarea H^+ eliberat în (IV).

Reacția (V) presupune deplasarea de către Fe(III) a protonului din OH-ul glicolatului și închiderea unui nou ciclu chelatic de 5 atomi. Astfel ia naștere un anion complex cu tendință mai mică de a fixa ionul H^+ de cît ionul glicolat, astfel că acidul feriglicolic este mai puternic decît acidul glicolic.

Adaosul ulterior de glicolat de sodiu (G : Fe > 3) transformă parțial acidul feriglicolic în sarea sa de sodiu, greu solubilă în apă, care precipită doar la concentrații suficient de mari de glicolat, arătînd deci că totuși tăria celor doi acizi nu este mult diferită.

Reacția globală la pH > 4 ar fi deci



Faptul că doi moli de glicolat, din cei patru adăugați la un mol de sare ferică, sînt trecuți sub formă de acid a fost constatat încă de P a i r a [l.c.]. Separînd feriglicolatul de potasiu — cu aceeași compoziție ca și sarea de sodiu — precipitat cu alcool din amestecul cu raportul 4G : 1Fe, în filtrat el titrează cu NaOH jumătate din glicolatul inițial introdus, sub formă de acid glicolic.

Pentru separarea sării de sodiu a acidului feriglicolic, deci pentru a deplasa total reacția (VI) spre dreapta, este necesar un exces de glicolat, astfel că raportul G : Fe va fi mai mare decît 4 : 1. Adaosul de NaOH, în amestecul cu raportul molar mai mare decît 2G : 1Fe, determină doar distrugerea complexului și precipitarea hidroxidului feric.

Schemele de reacție date mai sus sînt confirmate și de rezultatele electroforetice care relevă că la pH 1 ionul feriglicolic posedă o sarcină globală pozitivă (schemele I și II), iar la pH 3 complexul este încărcat negativ (schema V).

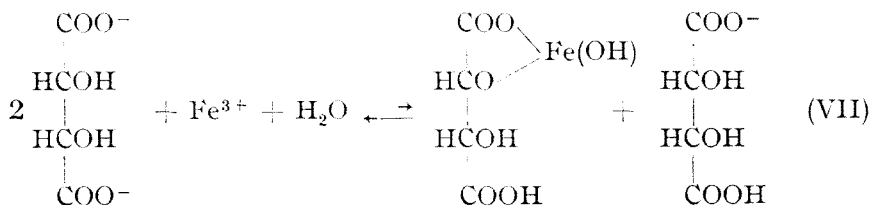
Apoi titrarea potențiomtrică a feriglicolaților cu hidroxid de sodiu (fig. 7) de asemenea dovedește că reacția glicolatului neutru, aflat în exces, cu Fe(III), duce la deplasarea a 2H^+ (schema VI).

Rezistența mai mare la acțiunea ionilor OH^- — deci stabilitatea mai pronunțată — a compușilor feritartrici față de cei feriglicolici este datorată desigur prezenței unui număr dublu de sarcini negative în molecula tartratului, ca și factorului statistic mai favorabil acestui ion (tartratul posedă două configurații carboxil + hidroxil învecinate, necesare pentru un ciclu chelatic, pe cînd glicolatul numai una).

Complecși feritartrici. Datele noi obținute pe cale potențimetrică, amperometrică și electroforetică sînt în deplină concordanță cu cele stabilite anterior asupra feritartraților [1].

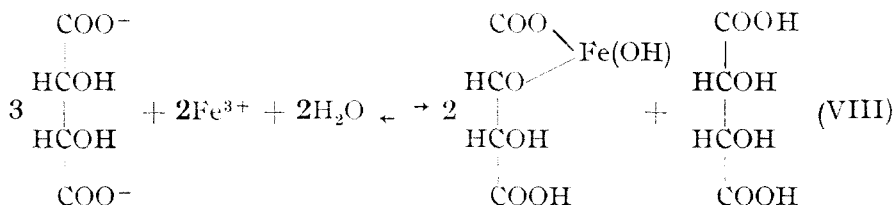
Faptul că titrarea diferențială a dat două raporturi de combinare se datorește pH-ului diferit la care are loc formarea complexului în cele două condiții de lucru diferite.

Plecînd de la soluția de tartrat neutru (cu $\text{pH} \approx 8$) adaosul de sare ferică micșorează pH-ul, care însă nu scade sub valoarea 3. Deci, cores-punzător celor stabilite în lucrarea precedentă [1], reacția decurge după schema



avînd raportul stoechiometric $2\text{T} : 1\text{Fe}$, și în care al doilea ion tartric este necesar pentru a consuma H^+ dislocat din primul sub acțiunea Fe(III) .

Invers, adăugînd tartrat la soluția ferică (cu $\text{pH} \approx 1,5$), în amestecurile de $\text{pH} < 2$, ionii tartrici se află aproape integral sub formă de acid liber și schema de reacție devine



de unde raportul $3\text{T} : 2\text{Fe}$ dat de titrarea diferențială.

Titrarea amperometrică prezintă de asemenea două raporturi stoechiometrice și anume $2\text{T} : 1\text{Fe}$ și $1\text{T} : 1\text{Fe}$. Primul se explică prin schema (VII), iar al doilea prin diluția înaintată a soluțiilor în care ionul H^+ , eliberat prin formarea complexului, practic nu mai reclamă încă un ion tartric.

Probele electroforetice asupra feritartraților pledează pentru formarea unui complex cationic la $\text{pH} < 2$, și a unui complex anionic la $\text{pH} > 2$, confirmînd astfel rezultatele anterioare [1].

Concluzii.

Măsurătorile de pH și de potențial redox, completate cu probe electroforetice arată că în amestecurile feriglicolice se formează la $\text{pH} < 2$ un complex cationic avînd raportul molar $1\text{G}:1\text{Fe}$, iar la $\text{pH} > 2$ un complex anionic $2\text{G}:1\text{Fe}$. Formarea acestor complecși are loc prin dislocarea protonului din gruparea $-\text{OH}$ și angajarea simultană a Fe(III) la carboxilul și hidroxilul ionului glicolic. Se constată că disimularea ionului Fe(III) de către glicolat este insuficientă pentru a opri precipitarea hidroxidului feric.

Din amestecurile cu raportul $\text{G}:\text{Fe} > 4$ se separă o sare de sodiu a complexului feriglicolic, insolubilă în apă, identică cu cea izolată de Paira [1.c.].

Această lucrare a fost prezentată în ședința de comunicări a Facultății de chimie din 22 ianuarie 1965.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cădariu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. Fasc. 2, 59, (1962).
2. I. Cădariu și Z. Andrei, *Studiul fizico-chimic al feriglicolatului de sodiu* (în curs de apariție).
3. G. Calcagni, Atti acad. Lincei, 22, II, 157(1913); Chem. Abstr. 8, 338(1914).
4. Ad. Paira, Ber. dtsh. chem. Ges., 47, 1773 (1914).
5. C. V. Smythe, J. Biol. Chem., 92, 233 (1931).
6. W. Franke, Liebigs Ann. Chem., 475, 37 (1929).
7. W. D. Treadwell și W. Fisch, Helv. Chim. Acta, 13, 1219 (1930).
8. W. D. Treadwell și E. Wettstein, Helv. Chim. Acta, 18, 200 (1935).
9. C. Bertin — Batsch, Ann. Chim. (France), 7, 481 (1952).
10. I. Cădariu și Z. Andrei, *Studiul spectrofotometric al feriglicolaților* (în curs de apariție).

**КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ
ГИДРОКСИКИСЛОТАМИ (XIII)**

Потенциометрические исследования ферриглицколятов

(Резюме)

Измерения pH и окислительно-восстановительного потенциала, дополненные электрофоретическими измерениями, показывают, что в ферриглицколевых смесях, при $\text{pH} < 2$, образуется катионный комплекс с молярным отношением $1\text{G}:1\text{Fe}$, а при $\text{pH} > 2$, — анионный комплекс $2\text{G}:1\text{Fe}$. Образование этих комплексов имеет место путём замещения протона из группировки $-\text{OH}$ и одновременным связыванием Fe(III) с карбоксильной и гидроксильной группами гликолевого иона. Установлено, что маскирование иона Fe(III) гликолятом недостаточно прочно для предотвращения осаждения гидроксида железа.

Из смесей с отношением $\text{G}:\text{Fe} > 4$ выделяется соль натрия ферриглицолевого комплекса, нерастворимая в воде, идентичная соли, изолированной Паира [4].

COMPLEXES DES MÉTAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXIII)

Recherches potentiométriques sur les ferriglycolates

(R é s u m é)

Les mesures de pH et de potentiel redox, complétées par des essais électrophorétiques, montrent que, dans les mélanges ferriglycoliques, il se forme au $\text{pH} < 2$ un complexe cationique ayant le rapport molaire $1\text{G} : 1\text{Fe}$, et au $\text{pH} > 2$ un complexe anionique $2\text{G} : 1\text{Fe}$. La formation de ces complexes a lieu par la dislocation du proton du radical $-\text{OH}$ et par l'engagement simultané de Fe(III) dans le carboxyle et l'hydroxyle de l'ion glycolique. On constate que la séquestration de l'ion de Fe(III) par le glycolate est insuffisante pour arrêter la précipitation de l'hydroxide ferrique.

Des mélanges ayant pour rapport $\text{G} : \text{Fe} > 4$ il se sépare le sel de sodium du complexe ferriglycolique, insoluble dans l'eau, identique au sel isolé par Paira [4].

STUDIUL ASUPRA FORMĂRII ȘI STABILITĂȚII IONULUI TELURO-6 WOLFRAMIC

de

Acad. RALUCA RIPAN și N. CALU

În general izo- și heteropolianionii cu aproximativ același grad de condensare, se formează — în soluții apoase — în domenii apropiate de pH. Corelația între cele două clase de compuși reiese și din unele interpretări în care izopolianionii fac parte din structura heteropolianionilor [1].

În legătură cu observațiile de mai sus, în prezenta lucrare se urmărește formarea ionului teluro-6 wolframic, în raport cu cea a ionului parawolframic, cât și determinarea domeniului de pH în care este stabil acest compus cu telur, corespunzător heteropoliacizilor din seria șase. Studiul a fost efectuat pe soluții de acid ortoteluric și wolframat de sodiu, acidulate cu acid azotic, pe cale potențiomtrică, polarografică (metoda derivată) și prin cromatografie pe hirtie.

Menționăm că în literatura de specialitate se găsesc câteva lucrări, ce se ocupă cu sinteza unor săruri corespunzătoare acidului teluro-6 wolframic și cu interpretarea structurii compușilor de acest tip [2-8].

A. Determinări potențiomtrice.

În fig. 1 se prezintă câteva curbe potențiomtrice în-

registrate la acidularea unor soluții de wolframat de sodiu și acid ortoteluric.

Concentrația: $2 \cdot 10^{-2}$ M în WO_3

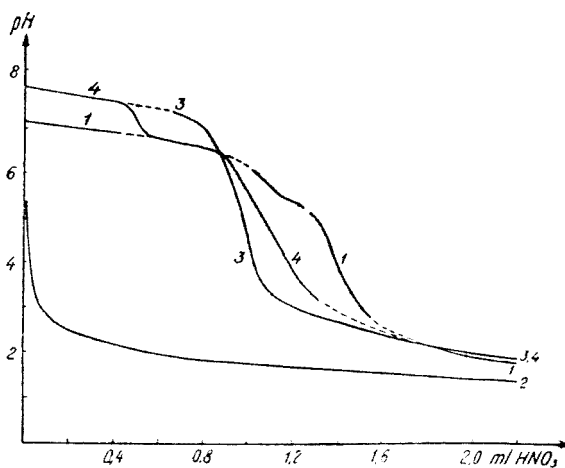
1. $6Na_2WO_4$: (1 - 15) HNO_3
(o curbă cunoscută (9), ce se dă pentru comparație)

2. H_6TeO_6 : (1 - 15) HNO_3

3. H_6TeO_6 : $6Na_2WO_4$: (1 - 15) HNO_3

4. H_6TeO_6 : $12Na_2WO_4$: (2 - 30) HNO_3

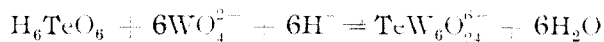
(în determinările nr. 1, 2 și 3 un echivalent HNO_3 corespunde la 0,156ml HNO_3 (2M), iar în determinarea nr. 4 la 0,078ml HNO_3 (2M).



registrate la acidularea, cu acid azotic, a unor soluții de wolframat de sodiu și acid ortoteluric.

Pe baza acestor determinări potențimetrice se stabilesc următoarele :

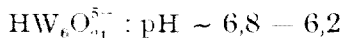
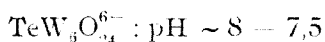
— La acidularea unei soluții ce conține acid ortoteluric și wolframat de sodiu, în raport de 1:6 sau un exces de wolframat de sodiu, se înregistrează un salt de pH la șase echivalenți de acid azotic. Saltul de pH, așa cum se constată și din determinările ulterioare, corespunde formării ionului teluro-6 wolframic.



— Dacă soluția celor doi compuși conține un exces de wolframat de sodiu, față de raportul 1:6, atunci după formarea ionului teluro-6 wolframic, la o nouă acidulare, se formează ionul parawolframic pe baza excesului de wolframat.

— Curbele potențimetrice 1,3 și 4 se suprapun, câte două, în acele domenii de pH în care prin condensare rezultă aceiași compuși chimici — fie ionul teluro-6 wolframic, fie cel parawolframic.

— Cei doi ioni se formează, în aceeași soluție, în domenii diferite de pH, care la concentrația $2 \cdot 10^{-2}$ M în WO_3 au următoarele valori :



(valorile pH-urilor sînt luate de pe curba potențimetrică nr. 4, fig. 1).

În mod asemănător se comportă și soluțiile teluro-molibdenice [10].

B. Determinări polarografice.

În literatura de specialitate se întîlnesc date contradictorii în legătură cu reducerea acidului ortoteluric la electrodul picurător de mercur. Astfel, după I. M. Kolthoff și J. J. Lingane [11], acidul ortoteluric, cît și ionul ortotelurat, nu se reduc la electrodul picurător de mercur. De altă parte I. M. Issa, S. L. Khalafalla și R. M. Issa [12], studiază reducerea polarografică a acidului ortoteluric, în soluții tampon de pH 1—12, stabilind că acesta se reduce la telur elementar. H. Schmidt și M. V. Stackelberg [13] stabilesc că telurul hexavalent din ortotelurat se reduce polarografic la telurură, într-o singură treaptă, la toate valorile de pH. K. Györbíró [14] arată că reducerea polarografică a acidului ortoteluric, în soluții acide, este catalizată de ionul perrenat.

În fig. 2 se prezintă o polarogramă înregistrată pe o soluție de acid ortoteluric, iar în tabelul 1 sînt trecute caracteristicile treptelor respective.

Reducerea polarografică a acidului ortoteluric, în KCl drept soluție de bază, are loc așa dar în două trepte distincte. De fapt I. M. Issa și colaboratorii [12] au stabilit că reducerea polarografică a acestui acid,

Tabel 1

Caracteristicile treptelor de pe polarograma din fig. 2

Concentrația în acid ortoteluric	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$2 \cdot 10^{-3}$ M	-1,22	8,5
	-1,66	61,5

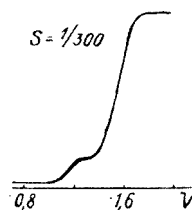


Fig. 2. Polarogramă obținută pe o soluție de acid ortoteluric.

Concentrația :
 $2 \cdot 10^{-3}$ M
Soluție de bază :
KCl $\sim 10^{-1}$ M

în diferite condiții, are loc într-o sigură treaptă, exceptând reducerea în KCl când apare încă o mică treaptă la potențiale mai puțin negative.

În fig. 3 sînt trecute două polarograme, dintre care una este înregistrată pe o soluție de teluro-6 wolframat de sodiu, iar cealaltă pe aceeași soluție căreia i s-a adăugat, însă, acid ortoteluric.

În tabelul 2 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 3.

Tabel 2

Caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 3

Compoziția soluției	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$\text{Na}_6\text{TeW}_6\text{O}_{24}$	-1,66	44,5
$\text{Na}_6\text{TeW}_6\text{O}_{24} + \text{H}_6\text{TeO}_6$	-1,26	3,0
	-1,66	47,5

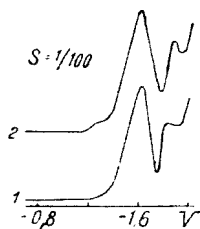


Fig. 3. Polarograme înregistrate pe două soluții teluro-6 wolframice, dintre care una conține un exces de acid ortoteluric.

Concentrația : $2 \cdot 10^{-2}$ M în WO_3

Soluție de bază :
 $\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$

Caracteristicile capilare :

$m = 4,29 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $t = 2,48''$

1. $\text{Na}_6\text{TeW}_6\text{O}_{24}$

2. $\text{Na}_6\text{TeW}_6\text{O}_{24} + 0,1$ ml H_6TeO_6 $4 \cdot 10^{-2}$ M.

Se constată că acidul ortoteluric necombinat din soluția ce conține ionul teluro-6 wolframic, în condițiile noastre de lucru, prezintă treapta polarografică cu $E_{1/2} \sim -1,22$ V ca în cazul KCl drept soluție de bază.

În fig. 4 se arată variația înălțimii treptei polarografice cu $E_{1/2} - 1,66$ V, în funcție de concentrația ionului teluro-6 wolframic, în domeniul $2 - 7 \cdot 10^{-3}$ g WO_3/ml .

Din grafic reiese o dependență lineară a curentului de difuziune față de concentrația ionului teluro-6 wolframic (în cazul treptei polarografice analizate).

În fig. 5 sînt date cîteva polarograme înregistrate pe soluții de acid ortoteluric și wolframat de sodiu, în raport de 1:6, cărora li s-au adăugat diferiți echivalenți de HNO_3 . Totodată se dă și o polarogramă

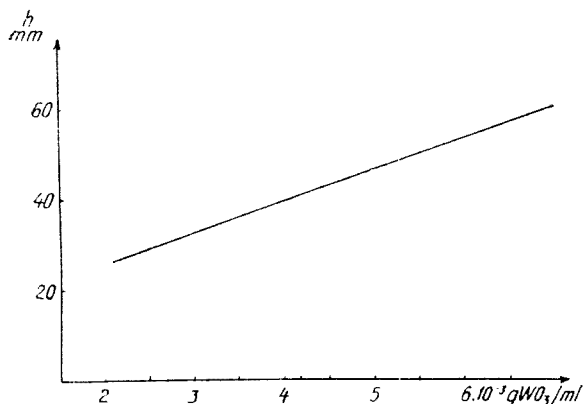


Fig. 4. Variația înălțimii treptei polarografice cu $E_{1/2} = -1,66$ V, în funcție de concentrația ionului teluro-6 wolframic.

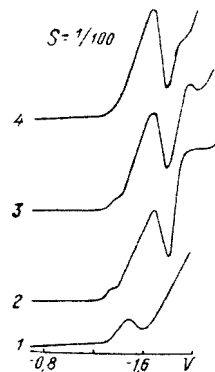


Fig. 5. Polarograme ce redau comportarea amestecului de acid ortoteluric și wolframat de sodiu la o acidulare progresivă.

Concentrația : $2 \cdot 10^{-2}$ M în WO_3

Soluție de bază : $\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$

Caracteristicile capilare : $m = 4,29 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$; $t = 2,48''$

1. $6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 7 \text{HNO}_3$
(pH 5,82)

2. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4$
(pH 8,02)

3. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 :$
 3HNO_3 (pH 7,53)

4. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 :$
 6HNO_3 (pH 5,83)

înregistrată pe o soluție de wolframat de sodiu, acidulată corespunzător în vederea obținerii ionului parawolframic.

În tabelul 3 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 5.

Tabel 3

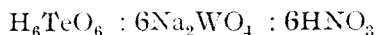
Caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 5

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 7\text{HNO}_3$	-1,46	8,0
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4$	-1,27	4,0
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 3\text{HNO}_3$	-1,66	31,5
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 3\text{HNO}_3$	-1,27	3,0
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 6\text{HNO}_3$	-1,66	36,5
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 6\text{HNO}_3$	-1,65	44,5

Din analiza polarogramelor trecute în fig. 5 se desprind următoarele :

— Polarograma ionului parawolframic este diferită de cea a ionului teluro-6 wolframic.

— Polarograma înregistrată la raportul :



asemănătoare celei din fig. 3 (nr. 1), indică formarea ionului teluro-6 wolframic ; observația fiind în acord cu determinările potențimetrice (curba nr. 3, fig. 1).

— În cazul polarogramelor înregistrate pe soluții teluro-wolframice cu mai puțin decât șase moli de acid azotic (de exemplu polarograma nr. 3), se regăsesc treptele cu $E_{1/2} = 1,66 \text{ V}$ și $-1,26 \text{ V}$ caracteristice ionului teluro-6 wolframic și respectiv acidului ortoteluric necombinat.

Așadar, pe baza celor de mai sus, se admite că la unirea soluțiilor de acid ortoteluric și wolframat de sodiu, în raport de 1:6, se formează parțial ionul teluro-6 wolframic și că la acidularea soluției respective, pînă la șase moli de acid azotic, echilibrele se deplasează tot mai mult în sensul formării aceluiași ion teluro-6 wolframic.

Dacă se acidulează soluția în care s-a format ionul teluro-6 wolframic, acesta se descompune progresiv. În fig. 6 se dau două polarograme în care se urmărește acest proces de descompunere, iar în tabelul 4 sînt trecute caracteristicile unora dintre treptele polarografice respective.

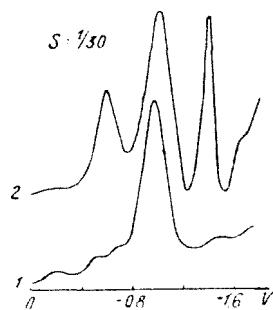


Fig. 6. Polarograme în care se urmărește natura unuia dintre produșii de descompunere a ionului teluro-6 wolframic, în mediu acid.

Tabel 4

Caracteristicile unora dintre treptele de pe polarogramele din fig. 6

Raportul componentilor	$E_{1/2}$ (V)	h (mm)
$6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 12\text{HNO}_3$	- 0,98	63,5
$\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 12\text{HNO}_3$	- 1,02	59,0

Concentrația : $2 \cdot 10^{-2}$
M în WO_3
Soluție de bază :
 $\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$
Caracteristicile capilare :
m = $4,29 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$;
t = $2,48''$
1. $6\text{Na}_2\text{WO}_4 : 12\text{HNO}_3$
(pH 2,08)
2. $\text{H}_6\text{TeO}_6 : 6\text{Na}_2\text{WO}_4 :$
 12HNO_3 (pH 2,15)

Se constată că pe polarograma înregistrată cu soluția teluro-wolframică, acidulată în exces față de cantitatea necesară pentru a se obține ionul teluro-6 wolframic, apare o treaptă cu caracteristici asemănătoare celei produsă de ionul dodecawolframic (cu $E_{1/2} \sim -0,98 \text{ V}$). Acest fapt arată că printre produșii de descompunere ai ionului teluro-6 wolframic, în mediu acid, se află ionul dodecawolframic.

În fig. 7 se prezintă două polarograme prin care se urmărește obținerea ionului teluro-6 wolframic, în exces de wolframat de sodiu.

Întrucît cele două polarograme sînt identice, se trage concluzia că la acidularea unei soluții de acid ortoteluric și wolframat de sodiu se

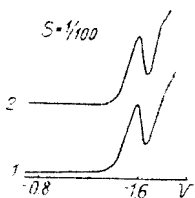


Fig. 7. Polarograme ce arată formarea ionului teluro-6 wolframic lângă un exces de wolframat de sodiu.

Soluție de bază:

$\text{NaNO}_3 \sim \text{M}$

Caracteristicile capilare:

$m = 4,29 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$;

$t = 2,48''$

1. H_6TeO_6 ; $6\text{Na}_2\text{WO}_4$;

6HNO_3 (pH 5,65)
(conc. 10^{-2} M în WO_3)

2. H_6TeO_6 ;

$12\text{Na}_2\text{WO}_4$; 6HNO_3

(pH 7,52)
(conc. $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ în WO_3)

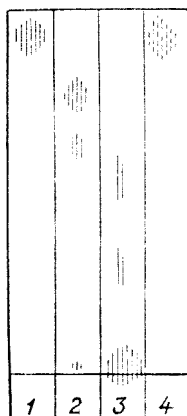


Fig. 8. Cromatogramele unor soluții wolframicе și de acid ortoteluric.

Developant: $\text{KCl} \sim \text{M}$

1. Na_2WO_4

(ionul parawolframic)

2. $6\text{Na}_2\text{WO}_4$; 7HNO_3

(ionul dodecawolframic)

3. $6\text{Na}_2\text{WO}_4$; 12HNO_3

4. H_6TeO_6

formează ionul teluro-6 wolframic, chiar dacă wolframatul se află în exces față de raportul 1:6 — în acord cu determinările potențimetrice.

C. Determinări cromatografice (pe hirtie).

În fig. 8 se prezintă cromatogramele obținute cu soluțiile unor compuși poliwolframici, cât și de wolframat de sodiu și acid ortoteluric, pe baza cărora se stabilesc valorile R_f ale acestor compuși, înfilțiți în studiul formării ionului teluro-6 wolframic.

În tabelul 5 sînt trecute caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 8.

Tabel 5

Caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 8

Compoziția soluției	R_f
Na_2WO_4	0,94
$6\text{Na}_2\text{WO}_4$; 7HNO_3 (ionul parawolframic)	0,64
$6\text{Na}_2\text{WO}_4$; 12HNO_3 (ionul dodecawolframic)	0,78
	0
	0,31 (urme)
	0,56 „
H_6TeO_6	0,93

Compușii necondensați au valori R_f ridicate, în timp ce formele condensate — cu o viteză de migrare mai mică — prezintă valori R_f mai scăzute.

Cele două spoturi de pe cromatograma ionului parawolframic, se pot explica ținînd cont de cele două forme în echilibru din soluțiile parawolframicе [15 — 17].

În fig. 9 se prezintă câteva cromatograme ce arată comportarea amestecului de acid ortoteluric și wolframat de sodiu, în raport de 1:6, la adăugarea a diferiți echivalenți de acid azotic.

În tabelul 6 se dau caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 9.

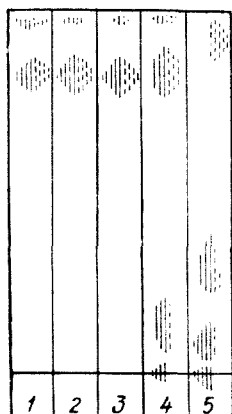


Fig. 9. Cromatograme ce redau comportarea amestecului de acid ortoteluric și wolframat de sodiu la o acidulare progresivă.

Developant: $KCl \sim M$

1. $H_6TeO_6: 6Na_2WO_4$
2. $H_6TeO_6: 6Na_2WO_4: 3HNO_3$
3. $H_6TeO_6: 6Na_2WO_4: 6HNO_3$
4. $H_6TeO_6: 6Na_2WO_4: 8HNO_3$
5. $H_6TeO_6: 6Na_2WO_4: 12HNO_3$

Liniiile trase continuu reprezintă poziția spoturilor cu wolfram, iar cele întrerupte poziția spoturilor cu telur.

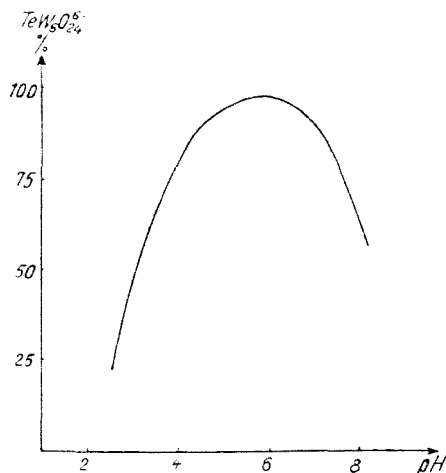


Fig. 10. Stabilitatea ionului teluro-6 wolframic în funcție de pH-ul soluției.

Concentrația: $2 \cdot 10^{-2} M$ în WO_3

Valorile pH-urilor au fost luate de pe curba potențimetrică nr. 3, fig. 1.

Caracteristic ionului teluro-6 wolframic este spotul cu R_f 0,86.

Concluziile obținute la analiza cromatogramelor din fig. 9 sînt asemănătoare celor din cazul polarogramelor de pe fig. 5 și anume, formarea ionului teluro-6 wolframic pînă la șase echivalenți de acid și descompunerea treptată a acestuia în medii mai acide.

În fig. 10 se arată domeniul de stabilitate al ionului teluro-6 wolframic, în funcție de pH-ul soluției (curba fiind trasată pe baza datelor obținute prin polarografie și cromatografie pe hîrtie).

Se constată că în soluțiile teluro-wolframice, la scăderea pH-ului între $\sim 8 - 5,8$, echilibrele se deplasează către formarea ionului teluro-6 wolframic, dar că în medii mai acide acesta se descompune progresiv.

Tabel 6

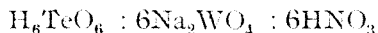
Caracteristicile spoturilor de pe cromatogramele din fig. 9

Raportul componentilor	R _f	
	W	Te
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ WO ₄	0,86	0,86
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ WO ₄ : 3HNO ₃	0,94	0,93
	0,86	0,86
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ WO ₄ : 6HNO ₃	0,94	0,93
	0,86	0,86
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ WO ₄ : 8HNO ₃	0,94 (urme)	0,93 (urme)
	0	0,18 (urme)
	0,16	0,86
H ₆ TeO ₆ : 6Na ₂ WO ₄ : 12HNO ₃	0,86	0,93
	0,94	
	0	0,32 (urme)
	0,10	0,93
	0,29	

Pe baza curbei ce arată domeniul de stabilitate al ionului teluro—6 wolframic, în funcție de pH-ul soluției, se trage concluzia că acidul corespunzător — acidul teluro—6 wolframic — se descompune în mare măsură.

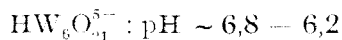
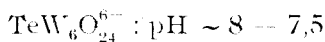
Concluzii.

— Într-o soluție de acid ortoteluric și wolframat de sodiu se formează parțial ionul teluro—6 wolframic, iar la o acidulare conform raportului :



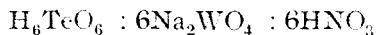
echilibrele se deplasează aproape în întregime către formarea ionului teluro—6 wolframic.

— Dacă soluția de acid ortoteluric și wolframat de sodiu conține exces de wolframat, față de raportul 1:6, atunci la acidulare se formează mai întâi ionul teluro—6 wolframic și apoi ionul parawolframic pe baza excesului de wolframat. Domeniile aproximative de pH în care se formează cei doi ioni, la concentrația $2 \cdot 10^{-2}$ M în WO_3 , sînt următoarele :



(valorile pH-urilor sînt luate de pe curba potențiometrică nr. 4, fig. 1).

— În soluții mai acide față de pH-ul corespunzător raportului :



ionul teluro—6 wolframic se descompune treptat, iar printre produșii de descompunere se află și ionul dodecawolframic.

— Pe baza datelor obținute prin polarografie și cromatografie pe hîrtie, s-a determinat domeniul de stabilitate al ionului teluro-6 wolframic, în funcție de pH-ul soluției (în domeniul de pH: ~ 5,3 — 6,4 echilibrele fiind aproape în întregime deplasate către acest compus cu telur). Din variația curbei de stabilitate cu pH-ul soluției, se poate trage concluzia că acidul corespunzător — acidul teluro-6 wolframic — se descompune în mare măsură.

— În mod asemănător se comportă și soluțiile teluro-molibdenice [10].

BIBLIOGRAFIE

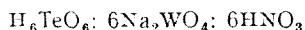
1. G. Jander și H. Witzmann, *Z. anorg. Chem.*, **215**, 310 [1933].
2. D. Klein *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, **42**, 170 [1884].
3. W. Gibbs, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **18**, 1089 [1885].
4. A. Rosenheim, J. Pinsker, R. Haerberle și R. Bilecki, *Z. Elektrochem.*, **17**, 695 [1911].
5. R. Haerberle, *Dissert.*, Berlin 1911, prin *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* 8. Auflage [1955], Wolfram, p. 326.
6. G. Jander și H. Witzmann, *Z. anorg. Chem.*, **214**, 275 [1933]; *Chem. Abstr.* **28**, 2290 [1934].
7. G. Jander și K. F. Jahr, *Z. anorg. Chem.*, **219**, 263 [1934].
8. G. Jander și K. F. Jahr, *Kolloid-Beihfte*, **41**, 297 [1934], prin *Chem. Abstr.*, **29**, 5371 [1935].
9. R. Ripan, A. Duca, și N. Calu, *Stud. și cerc. Chim., Fil. Cluj*, **11**, 7 [1960].
10. N. Calu și R. Ripan, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. Fasc.* **2**, 115 (1964).
11. I. M. Kolthoff și J. J. Lingane, *Polarography*, vol. II, Interscience Publishers New York-London, 1952, p. 267.
12. I. M. Issa, S. E. Khalafalla și R. M. Issa, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 1005 [1956].
13. H. Schmidt și M. V. Stackelberg, *J. Polarog. Soc.*, **8**, 49 [1962], prin *Chem. Abstr.* **59**, 8361 [1963].
14. K. Györfi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 120 [1961], prin *Chem. Abstr.* **55**, 21975 [1961].
15. R. Ripan și G. Marcu, *Studii și cercetări chim. Fil. Cluj*, **1**, 17 [1959]; *Lucrările celei de a doua Conferințe Internaționale de energie atomică de la Geneva, 1958 A (Conf. 15 (P) 1926)*.
16. R. Ripan, G. Marcu și V. Neagu, *Stud. și cerc. Chim., Fil. Cluj*, **1**, 27 [1959].
17. V. I. Spitsyn, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.* **55**, no. 27, 15 [1959], prin *Chem. Abstr.*, **56**, 15109 [1962].

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕЛЛУРО 6
ВОЛЬФРАМОВОГО ИОНА

(Резюме)

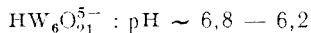
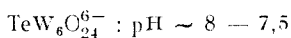
Изучается потенциометрически, полярографически (дифференциальным методом) и методом бумажной хроматографии образование теллуру-6 вольфрамового иона, в сравнении с образованием пара-вольфрамового иона, и определяется область рН, в которой устойчиво это соединение с теллуrom.

Установилось, что в растворе орто-теллуровой кислоты и вольфрамата натрия частично образуется теллуру-6 вольфрамовый ион, а при подкислении, согласно отношению:



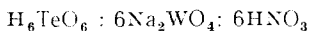
равновесия смещаются почти полностью к образованию теллуру-6 вольфрамового иона. Если раствор содержит избыток вольфрамата натрия (сравнительно с отношением орто-теллуровая кислота—вольфраMAT натрия 1:6), то при подкислении сначала

образуется теллуру-6 вольфрамовый ион, а затем пара-вольфрамовый ион на основании избытка вольфрамата. Приблизительные области рН, в которых образуются эти два иона, при концентрации $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ в WO_3 , следующие:



(Значения рН взяты с потенциметрической кривой № 4, рис. 1).

В более кислых растворах, в сравнении с рН, соответствующим отношению:



теллуру-6 вольфрамовый ион постепенно разлагается, а среди продуктов разложения находится и додекавольфрамовый ион.

На основании экспериментальных данных была определена область устойчивости теллуру-6 вольфрамового иона, в зависимости от рН раствора. В области рН: $\sim 5,3 - 6,4$ равновесия почти полностью смещены к этому соединению с теллуром. Из изменения кривой устойчивости с рН раствора можно сделать заключение, что соответствующая кислота — теллуру-6 вольфрамовая — разлагается в большой степени.

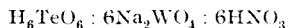
Подобное поведение имеют и теллуру-молибденовые растворы [10].

ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA STABILITÉ DE L'ION TELLURO-6 WOLFRAMIQUE

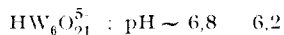
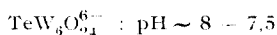
(R é s u m é)

Les auteurs étudient par la voie potentiométrique, polarographique (méthode dérivée) et par chromatographie sur papier, la formation de l'ion telluro-6 wolframique en rapport avec celle de l'ion parawolframique, et ils déterminent le domaine de pH où ce composé de tellure est stable.

On a constaté que, dans une solution d'acide orthotellurique et de wolframate de sodium, l'ion telluro-6 wolframique se forme partiellement et que, pour une acidulation conforme au rapport :

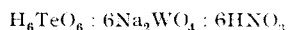


les équilibres se déplacent presque en entier vers la formation de l'ion telluro-6 wolframique. Si la solution contient un excès de wolframate de sodium (par rapport à la proportion acide orthotellurique-wolframate de sodium 1 : 6), alors il y a formation, à l'acidulation, d'abord de l'ion telluro-6 wolframique, puis de l'ion parawolframique sur la base de l'excès de wolframate. Les domaines approximatifs de pH où se forment les deux ions, à la concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans WO_3 , sont les suivants :



(Les valeurs de pH sont prises sur la courbe potentiométrique n° 4, fig. 1.)

Dans les solutions plus acides par rapport au pH correspondant à la proportion :



l'ion telluro-6 wolframique se décompose graduellement et, parmi les produits de décomposition, se trouve aussi l'ion dodecawolframique.

A partir des données expérimentales nous avons déterminé le domaine de stabilité de l'ion telluro-6 wolframique, en fonction du pH de la solution. Dans le domaine de pH: $5,3 - 6,4$ les équilibres sont à peu près entièrement déplacés vers ce composé de tellure. De la variation de la courbe de stabilité avec le pH de la solution, on peut déduire que l'acide correspondant — l'acide telluro-6 wolframique — se décompose dans une large mesure.

Les solutions telluro-molybdéniques ont un comportement analogue [10]

APARAT „GEISLER” MODIFICAT PENTRU DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN CARBONAȚI

(Notă de laborator)

de

E. FELSZEGHY, I. LITERAT, A. COVACI

Aparatul „Geissler” pentru determinarea conținutului de carbonați în combinații anorganice și materiale de origine biologică, în forma originală prezintă un inconvenient mai ales cînd el este folosit în lucrările practice de laborator cu studenții. Avînd în partea superioară piese mult mai grele decît recipientul pe care acestea se sprijină, stabilitatea aparatului este foarte mică, răsturnări în timpul cîntării la balanța analitică periclitînd atît aparatul însuși, cît și chiar balanța. În plus, și prețul de cost al aparatului destul de ridicat îngreunează programarea determinării, în experiențe executate în front comun în laboratorul studenților.

Pentru remediere, a fost propus un model simplificat care elimină ambele inconveniente, menținînd totodată calitățile de exactitate ale metodei. Recipientul de reacție este un flacon Erlenmeyer, E, de 100 ml, modificat prin adăugarea unei pungă în formă de gușe, G, care constituie rezervorul de HCl. Prin intermediul dopului de cauciuc D se încheie etanș vasul, iar gazele nu au posibilitatea să iasă, decît barbotînd prin bula de spălare cu H_2SO_4 concentrat, S, în care sînt reținuți vaporii de apă. Datorită formei speciale a spălătorului prevăzut cu o mică bulă, B, se evită resorbția acidului sulfuric, menținîndu-se, prin intermediul supapei dinamice, despărțită incinta interioară de atmosferă. Umplerea rezervorului cu HCl se face cu ajutorul unei pipete de 10 ml prin înclinarea corespunzătoare a vasului. Aparatul are stabilitatea pe deplin satisfăcătoare; rezultatele comparative cu tipul clasic nu au dat diferențe sensibile, iar prețul de cost este foarte scăzut, cca 30 lei.



Fig. 1.

Înregistrat ca inovație la Institutul politehnic din Cluj (1962) și M. I. (1963).

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРИБОР ГЕЙСЛЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕ-
ЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ В КАРБОНАТАХ

(Лабораторная заметка)

(Резюме)

Прослежено упрощение построения оригинального прибора Гейслера для повышения устойчивости и легкости при использовании. Предлагаемый образец имеет в качестве сосуда реакции стакан Эрленмейера (100 мл) с зобообразной выпуклостью на боковой стене, которая составляет резервуар HCl. Газы выделяются через стеклянный шарик, вставленный в резиновую пробку, таким образом, чтобы избежать резорбции серной кислоты. Прибор зарегистрирован в качестве нововведения в Клужском политехническом институте (1962 г.).

APPAREIL GEISSLER MODIFIÉ POUR LA DÉTERMINATION DU CONTENU EN
CARBONATES

(Note de laboratoire)

(Résumé)

Le but des auteurs a été de simplifier la construction de l'appareil original Geissler en vue d'augmenter la stabilité et la facilité de manoeuvre. Le modèle proposé a pour récipient de réaction un verre Erlenmeyer de 100 ml, soufflé de façon à présenter dans sa paroi latérale un renflement constituant le réservoir de HCl. Les gaz se dégagent par une bulle de vidange fixée dans un bouchon de caoutchouc et construite de façon à éviter la résorption de l'acide sulfurique. Enregistré comme innovation à l'Institut polytechnique de Cluj (1962).

BIUREȚA TERMOSTATATĂ

(Notă de laborator)

de

T. GOINA și G. NIAC

În numeroase măsurători fizico-chimice sau analitice este necesară introducerea în sistemul cercetat a unor volume bine determinate dintr-o soluție de reactiv de o anumită temperatură. Utilizarea unei biurete, care să asigure constanța temperaturii se impune în titrări entalpice, titrări bazate pe variația tensiunii superficiale, în determinări cinetice, și altele. În plus este uneori de dorit să se efectueze titrarea la temperaturi mai înalte, în acest caz fiind indispensabilă încălzirea soluției de titrat și uneori și a reactivului din biuretă.

O primă încercare de a menține constantă temperatura soluției din biuretă în timpul unei titrări — prin înfășurare în asbest — se întâlnește încă în lucrarea lui D u t o i t și G l o b e t [1], inișiatorii titrării termice. Autorii subliniază necesitatea menținerii constante a temperaturii titrantului în decursul titrării, chiar dacă această temperatură diferă de cea a soluției de titrat. Evident că precizia cu care se determină variația de temperatură în cursul titrării va fi afectată indirect și de aceeașă diferență, prin modificarea alurii curbei de titrare și prin erorile de extrapolare.

Lucrările ulterioare, care aplică titrări entalpice, deși utilizează uneori o tehnică de lucru avantajoasă, folosind termocupluri [2], termistori [3,4,5], sau dispozitive automate de titrare [5,6], nu asigură menținerea constantă a temperaturii titrantului, decât cel mult cu ajutorul unui manșon izolator [8,9].

Pentru îmbunătățirea metodei de lucru în titrări entalpice, precum și în alte titrări sensibile la temperatură, în nota de față se propune o biuretă termostată, schițată în fig. 1.

La ciocul unei biurete simple se sudează un mic refrigerent cu bule, de capacitate aproximativ egală cu volumul biuretei, prin care circulă apa de la un termostat. Capătul inferior al refrigerentului este alungit și efilat la vîrf.

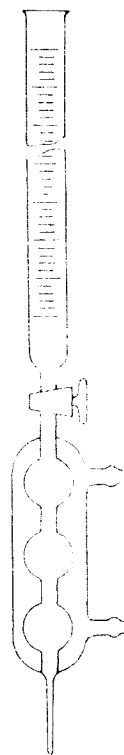


Fig. 1.

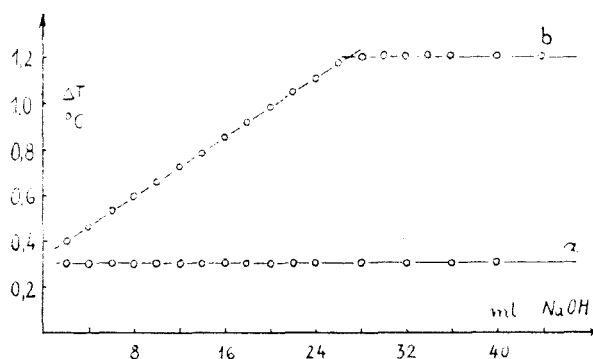


Fig. 2.

Umplerea se face prin introducerea ciocului efilat într-un pahar cu titrant și aspirarea soluției până se umple biureta. Apoi se închide robinetul. Determinările se pot începe după ce soluția din refrigerent a luat temperatura termostatului.

În timpul titrării temperatura titrantului se menține constantă, deoarece porțiunile de soluție care părăsesc biureta prin robinet, zăbovesc destul timp în refrigerent pentru a lua temperatura de lucru, înainte de a fi adăugate în vasul de titrare.

Dacă într-o titrare termică soluția de titrat a fost în prealabil păstrată în același termostat la care se leagă biureta, atunci se realizează și dezideratul egalității termice a reactanților.

Titarea unei probe oarbe, în care nu se petrece nici o reacție cu efect termic, se manifestă printr-o dreaptă perfect orizontală (fig. 2 a), iar o titrare entalpică se prezintă sub forma unor linii drepte, care se întretaie după un unghi bine definit, după punctul de echivalență urmînd o porțiune dreaptă practic orizontală.

Ca exemplu se dă titrarea acidului tartric cu hidroxid de sodiu (fig. 2 b). Concentrația titrantului este de circa 100 ori mai mare decât cea a soluției de titrat.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Dutoit și Ed., Grobet, J. Chim. phys. **19**, 324(1921).
2. R. h. Müller Ind. Eng. Chem. Anal. **13**, 667(1941).
3. J. Jordan și T. G., Alleman *Analyt. Chem.* **29**, 9 (1957).
4. J. Jordan și P. M. Ben-Yair, *Arkiv Kemi* **11**, 239 (1957).
5. H. W. Linde, L. B. Rogers și D. N. Hume, *Analyt. Chem.* **25**, 404(1953).
6. F. J. Miller și P. F. Thomason, *Talanta* **2**, 109 (1959).
7. G. W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Mc. Graw-Hill, N.-Y. 1954, p. 311—313.
8. G. Drăgulescu și S. Policec, *Studii Cercetări Șt. Chim. (Timișoara)* **9**, 33 (1962).
9. G. Drăgulescu, T. Simionescu și S. Policec, *Studii Cercetări Șt. Chim. (Timișoara)* **10**, 101 (1963).

ТЕРМОСТАТИРОВАННАЯ БЮРЕТКА

(Лабораторная заметка)

(Резюме)

Описано простое приспособление для термостатирования титрующего раствора при эндоталпийных и других чувствительных к температуре титрованиях. Приспособление состоит из бюретки, к нижнему концу которой — под краном — был припаян шариковый холодильник через который может проходить вода от термостата, для того, чтобы сохранять постоянной температуру раствора внутри холодильника. Термостатированная бюретка наполняется при всасывании раствора, находящегося в стакане, через холодильник. Наполнение вновь можно произвести нормально, через верхнюю часть. Преимущество этого приспособления состоит в том, что как титруемый раствор, так и титрующее вещество могут иметь одинаковую температуру, таким образом, чтобы после точки эквивалентности не изменялось практически температура при добавлении реагента. Эта часть кривой титрования горизонтальна и позволяет более точное установление точки эквивалентности.

TEMPERIERTE BÜRETTE

— Laboratoriums-Mitteilung —

(Zusammenfassung)

Es wird eine einfache Anordnung zur Temperierung der Titrierlösung bei entalpischen und anderen temperaturempfindlichen Titrationsen beschrieben. Sie besteht aus einer Bürette, an deren unteres Ende — unter dem Hahn — ein kleiner Kugelkühler angeschmolzen ist, durch den das Wasser von einem Thermostaten durchfließen und die Temperatur der Lösung im Innern des Kühlers konstant halten kann. Die temperierte Bürette wird durch Aufsaugen der Lösung aus einem Becher über den Kühler gefüllt. Das Nachfüllen kann in normaler Weise von oben erfolgen. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass sowohl die zu titrierende, wie auch die Titrierlösung dieselbe Temperatur haben kann, wodurch die Zugabe des Reagens nach dem Äquivalenzpunkt praktisch keine Veränderung der Temperatur mit sich bringt. Dieser Teil der Titrationskurve verläuft waagrecht und somit kann die Genauigkeit der Äquivalenzpunktbestimmung erhöht werden.

RECENZII

E. A. Nikitina, **Gheteropolisoedinenia** (Heteropolicominațiile). Goshimizdat, Moscova, 1963, 424 pag., tiraj 2 000. --

Heteropoliacizii și sărurile lor reprezintă o clasă de compuși anorganici deosebit de interesanți. Proprietățile adeseori neobișnuite ale acestor compuși au atras atenția multor cercetători. În afară de interesul teoretic, heteropolicominațiile prezintă și un interes practic remarcabil, mai ales în chimia analitică, separarea elementelor rare, alcaloizilor, etc. Și în prezent heteropolicominațiile stau în centrul preocupărilor mai multor laboratoare din diferite țări. În țara noastră, după cum se știe, heteropolicominațiile au fost cercetate mai ales de școala clujeană de chimie anorganică.

În literatură s-a acumulat un material foarte bogat și adesea controversat, referitor la heteropolicominații. În legătură cu aceasta, publicarea unei monografii despre heteropolicominații corespunde unei necesități acute, mai ales că pînă în prezent s-au făcut puține încercări de a aduna la un loc și de a analiza critic toate datele referitoare la această importantă clasă de combinații.

Monografia *Heteropolicominațiile* de E. A. Nikitina, autoare cu contribuții cunoscute în acest domeniu, umple un gol în literatura chimiei anorganice și oferă cititorului o bogată sursă de informații. În 11 capitole (424 pag.) autoarea a căutat să prezinte starea actuală a cunoștințelor despre heteropoliacizi, începînd cu descoperirea lor și pînă în prezent. Totuși, deși apărută în 1963, lucrarea conține referiri bibliografice numai pînă în 1958, în câteva cazuri doar pînă în 1959.

În „Introducere” (bibliografie: 15 citate) autoarea face o prezentare generală a temei tratate, trecînd în revistă principalele proprietăți caracteristice heteropolicominațiilor.

Capitolul I: „Teoria structurii heteropoliacizilor” prezintă teoriile mai vechi,

dînd o extindere largă teoriei lui Miolatti-Rosenheim, apoi trece în revistă rezultatele cercetărilor roentgenostructurale, discută rolul legăturii de hidrogen în heteropolicominații (teoria lui Spițin), starea heteropolicominațiilor în soluție, proprietățile magnetice și spectrele în infraroșu. Ni se pare că încercarea autoarei de a pune în acord teoria veche a lui Miolatti-Rosenheim cu datele mai recente nu este convingătoare.

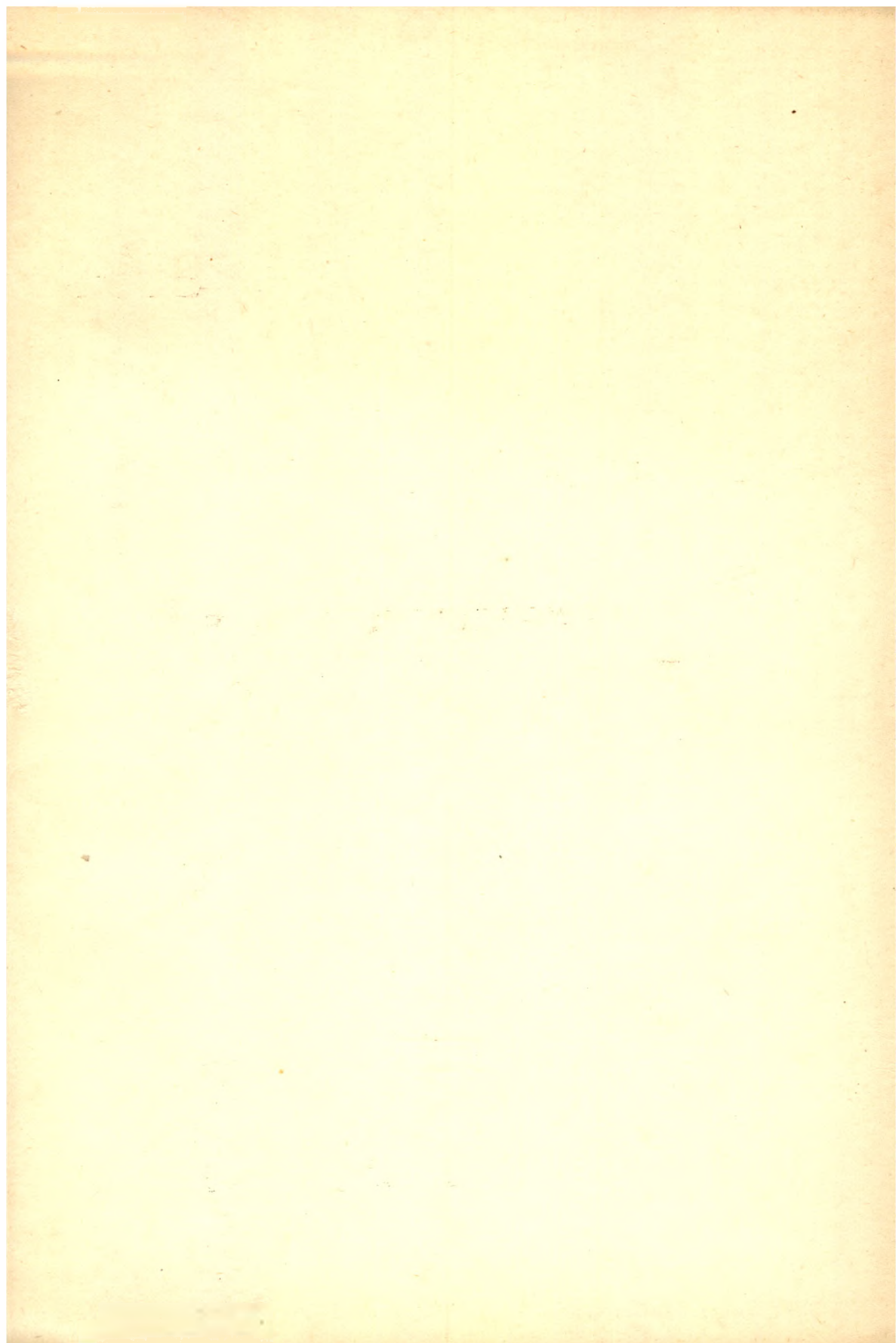
Capitolul II „Heteropolicominațiile hidrogenului”, tratează în fond izopolicominațiile. Capitolul conține un bogat material descriptiv referitor la meta- și parawolframati; meta- și paramolibdati. Literatură: 85 citate.

În capitolele următoare se discută heteropolicominațiile borului și carbonului (capitolul III, bibliografie: 20 citate), siliciului (capitolul IV, bibliografie: 72 citate), fosforului (capitolul V, bibliografie: 185 citate), arsenului, selenului, telurului și iodului (capitolul VII, bibliografie: 27 citate), de asemenea heteropolicominațiile metalelor (capitolul VIII, bibliografie: 40 citate). Un capitol intitulat „Echilibre în sisteme de heteropoliacizi” (capitolul VI, bibliografie: 26 citate) tratează solubilitatea, cercetările tensimetrice și izomorfismul heteropolicominațiilor.

În capitolul IX se tratează reducerea heteropolicominațiilor (bibliografie: 58 citate), apoi heteropolicominațiile mixte (capitolul X, bibliografie: 19 citate) și utilizarea heteropolicominațiilor în chimia analitică (capitolul XI, bibliografie: 58 citate).

Cartea este o monografie valoroasă, conținînd un bogat material, deosebit de util celor care lucrează în acest domeniu. Lucrările proprii ale autoarei sînt pe larg redată în monografie. Unele lipsuri ale cărții sînt scuizabile prin faptul că lucrarea recenzată reprezintă o primă încercare de a alcătui o monografie despre heteropolicominații.

IONEL HAIDUC



43870