

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

1969

C L U J

REDACTOR ȘEF: Prof. ȘT. PASCU, membru corespondent al Academiei

REDACTORI ȘEFI ADJUNCȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. GH. MARCU,
conf. A. NEGUCIOIU

COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. I. CĂDARIU, prof. GH. MARCU,
conf. L. ONICIU (redactor responsabil), prof. C. GH. MACAROVICI, membru corespondent al Academiei, lector E. VARGHIA (secretar de redacție)

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

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

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — SOMMAIRE — INHALT — CONTENTS

- C. J. DELANEY, E. CORDOȘ, Relaxation Techniques for the Study of Fast Reaction in Solution ●
 Tehnici de relaxare pentru studierea reacțiilor rapide în soluții ● Релаксационные
 техники для изучения скоростных реакций в растворах.
- GH. MARCU, M. TOMUȘ, Comportarea soluțiilor de molibdat de sodiu și amoniu sub acțiunea
 acidului nitrilotriacetic (I). Studiu cromatografic și electroradiocromatografic ● Поведение
 растворов молибдата натрия и аммония под действием нитрилотриуксусной кислоты (I).
 Хроматографическое и электрорадиографическое исследование ● The Behaviour
 of Sodium and Ammonium Molybdate Solutions under the Action of Nitrilotriacetic Acid (I).
 Chromatographic and Electroradiochromatographic Study 2
- Acad. R. RIPAN, M. TOMUȘ, Comportarea soluțiilor de wolfram de sodiu sub acțiunea acidului
 nitrilotriacetic (II). Studiu cinetic al compușilor formați în soluție ● Поведение растворов
 вольфрамата натрия под действием нитрилотриуксусной кислоты (II). Кинетическое ис-
 следование соединений, образовавшихся в растворе ● Comportement des solutions
 de wolframate de sodium sous l'action de l'acide nitrilotriacétique (II). Étude cinétique des
 composés formés dans la solution 27

- GH. RĂDULESCU, C. LITEANU, E. MARINESCU, *Untersuchung der Gleichrichtungseigenschaften der Heterogenen Membranen (III)*. Das Verhalten eines Membranpaares Celluloid : Anionit-OH + Celluloid : Aktivkohle + HCl gegenüber Wechselstrom von 50 Hz Frequenz und bei Direktspannungen • *Studiul proprietăților de redresare ale membranelor heterogene (III)*. Comportarea perechii de membrane celuloid : anionit-OH + celuloid : cărbune activ + HCl la frecvența curentului alternativ de 50 Hz și la tensiuni directe • *Исследование выпрямительных свойств гетерогенных мембран (III)*. Поведение пары мембран целлулоид : анионит-OH + целлулоид : активный уголь + HCl при частоте переменного тока 50 гц и при прямых напряжениях 33
- L. ONICIU, A. SOÓ, E. SCHMIDT, I. LIEBERMANN, *Electrooxidarea metanolului (II)*. Oxidarea pe anod de Pd-Cu în mediu alcalin • *Электроокисление метанола (II)*. Окисление на Pd—Cu аноде в щелочной среде • *Electro-Oxidation of Methanol (II)*. Oxidation on Pd-Cu Anode in Alkaline Medium 41
- L. ONICIU, A. BANDI, *Electrooxidarea metanolului (III)*. Oxidarea metanolului pe electrozi de Ni-Raney cu diverse suporturi • *Электроокисление метанола (III)*. Окисление метанола на электродах Ni-Raney с различными суппортами • *Electro-Oxidation of Methanol (III)*. Oxidation of Methanol on Ni-Raney Electrodes with Various Supports 47
- AL. ȘUTEU, I. AL. CRIȘAN, ZS. KISS, *Determinarea cinetică a fierului (III) cu bromat și amidol* • *Кинетическое определение железа (III) броматом и амидолом* • *Détermination cinétique du fer (III) par le bromate et l'amidol* 57
- Z. ANDREI, A. BARTEȘ, *Complecși ai metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici (XXXIII)*. Cercetări spectrofotometrice asupra ferilactaților • *Комплексы трёхвалентных металлов с органическими гидроксикислотами (XXXIII)*. Спектрофотометрическое исследование феррилактатов • *Complexes des métaux trivalents avec les hydroxyacides organiques (XXXIII)*. Recherches spectrophotométriques 61
- A. ȘUTEU, I. LEB, *L'acide $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ un nouvel indicateur redox réversible dans le titrage bromométrique du Sb^{3+}* • *Acidul $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ un nou indicator redox reversibil în titrarea bromometrică Sb^{3+}* • *Кислота $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ — новый обратимый редокс-ный индикатор в бромометрическом титровании Sb^{3+}* 67
- CS. VÁRHELYI, C. STANISAV, E. HAMBURG, *Tetradentat-kobalt (III)-Chelate mit Äthylendiimino-bis-acetylaceton (IV)* • *Chelați tetradentați cobaltici cu etilendiimino-bis-acetilacetonă (IV)* • *Кобальтовые тетрадентатные хелаты с этилендиимино-бис-ацетоном (IV)* 71
- I. BALDEA, *The Reaction between Chromate and Thiosulfate (III)*. The Effect of Physical Factors on the Thiosulfatochromate Formation • *Reacția dintre cromat și tiosulfat (III)*. Influența factorilor fizici asupra formării tiosulfatocromatului • *Реакция между хроматом и тиосульфатом (III)*. Влияние физических факторов на образование тиосульфатохромата 77
- G. NIAC, I. BALDEA, M. LUNGU, *The Reaction between Chromate and Thiocyanate (I)*. The Formation of Thiocyanatochromate • *Reacția dintre tiocianură și cromat (I)*. Formarea tiocianocromatului • *Реакция между тиоцианатом и хроматом (I)*. Образование тиоцианохромата 83
- I. GĂNESCU, CS. VÁRHELYI, A. POPESCU, *Kobalt(III)-amin-Derivate der Reineckesalz-Analoga mit Pyridin und $\beta(\gamma)$ -Picolin* • *Derivați cobalt (III) — aminici ai unor analogi sării lui Reinecke cu piridină și cu $\beta(\gamma)$ -picolină* • *Кобальт(III)-аминные производные некоторых аналогов соли Рейнеке с пиридином и $\beta(\gamma)$ -пиколином* 89

- L. KÉKEDY, F. MAKKAY, Constant Current Bipotentiometric Indication Using Pretreated Platinum Electrodes ● Indicare bipotențometrică în curent constant folosind electrozi de platină pretratați ● Бипотенциометрическое указание в постоянном токе, используя предварительно обработанные платиновые электроды 95
- C. LITEANU, S. GOCAN, Unele considerații privind eliminarea valorilor dubioase de la calculul parametrilor drepte de etalonare și a curbelor liniare de titrare fizico-chimică ● Некоторые соображения об устранении сомнительных значений при вычислении параметров прямой эталонирования и кривых физико-химического титрования ● Considérations sur l'élimination des valeurs douteuses du calcul des paramètres de la droite d'étalonnage et des courbes linéaires de titrage physico-chimique 103
- I. ZSAKÓ, E. KÉKEDY, CS. VÁRHELYI, Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes (XVII). Thermal Decomposition of the Chlorides and Bromides of some bis-Diphenylglyoximato-Diamino-Cobaltous(III)-Complexes ● Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție a complexelor (XVII). Descompunerea termică a unor cloruri și bromuri bis-difenilgloximato-diamino-cobaltici ● Кинетика и механизм реакций замещения комплексов (XVII). Термическое разложение некоторых бис-дифенилглюксимато-диамин-кобальтовых хлоридов и бромидов 117
- I. AL. CRIȘAN, M. NOVEANU, Displacement of the Equilibria of the Addition and Substitution Reactions under the Action of Excess Partners ● Deplasarea echilibrelor reacțiilor de adiție și substituție sub acțiunea partenerilor în exces ● Смещение равновесий реакций присоединения и замещения под действием избыточных партнеров 125
- A. BALOG, E. VARGHA, V. VOINESCU, M. HERMAN, E. RAMONȚIAN, I. MORARU, Peptid-derivate (VII). Synthese einiger Abkömmlinge des C-Phenylglycins ● Derivați peptidici (VII). Sinteza unor derivați ai C-fenilglicinei ● Пептидные производные (VII). Синтез некоторых производных C-фенилглицина 137
- I. ZSAKÓ, Z. FINTA, CS. VÁRHELYI, Über α -dioximin-Komplexe der Übergangsmetalle (XXVII). Struktur und Säure-Base Eigenschaften einiger Wasserstoffdiacido-bis-dimethylglyoximato-kobaltiate ● Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XXVII). Structura și proprietățile acido-bazice ale unor diacido-bis-dimetilgloximato-cobaltiate de hidrogen ● О α -диоксиматах переходных металлов (XXVII). Структура и кислотно-основные свойства некоторых диацидо-бис-диметилглюксимато-кобальтиатов водорода 145

RELAXATION TECHNIQUES FOR THE STUDY OF FAST REACTION IN SOLUTION

by

C. J. DELANEY (Urbana, Illinois, U.S.A.) and E. CORDOŞ

The study of fast reaction in solution is an area of increasing importance to the analytical chemist, specially for those concerned with the kinetic methods of analysis. The primary purpose of reaction kinetics is the elucidation of reaction mechanism. By gaining such insight on the chemical system he utilizes, the analytical chemist is better prepared to explain and, ideally, to define optimum conditions to cope with, non-stoichiometry and the role of interferences. Frequently differences in reaction rate provides the analytical chemist with a "kinetic handle" for separations of interferent from constituent. Direct quantitative information is often obtained from reaction rate studies and the application of fast techniques perhaps will allow the investigation and analysis of additional substituents in a chemical reaction. The techniques of fast reactions should be of interest, for many of the reactions the analyst now uses are "fast reactions".

By the term "fast reaction", one commonly refers to a reaction which is fast relative to the time required for mixing and observation by conventional methods [1, 2, 3]. More quantitatively, conventional methods are limited to reactions with halftimes on the order of 10 seconds, while fast reaction techniques may be applied to measure half-times as low as 10^{-9} seconds [4].

In the figure 1 the first-order and second-order rate constants accessible by conventional and fast reaction techniques are summarized. Thus, the range of first order rate constants accessible by ordinary methods is about 10^{-7} to 1 sec^{-1} , and for second-order rate constants it is about 10^{-7} to 1 l/mole-sec . These ranges are shorter by several powers of ten than the ranges covered by fast reaction techniques [5, 6, 7].

The problem of extending the "classical" kinetic method to shorter half-time reactions is two-fold. First, is the more serious problem

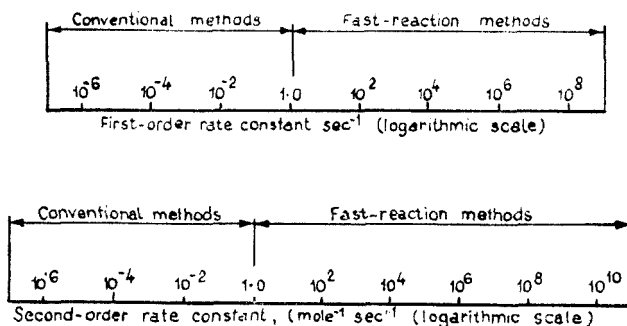


Fig. 1.

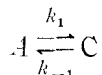
of mixing, the reactants must be brought into intimate contact in a time considerably less than the reaction half-time. Secondly the reaction must be monitored by an analytical technique which requires less time than the reaction half-time.

In the case of relaxation methods, a radically different approach is taken to avoid the mixing problem. Here, the investigator rapidly initiates a small perturbation of an equilibrium mixture of reactants by varying some external parameter upon which the equilibrium constant depends. While the system approaches the new position of equilibrium, there is a finite time-lag which can be related to the rate constants of the forward and back reactions [8—11].

The relaxation methods to be discussed can be divided into two categories: first are the techniques which use a sudden single displacement or a stepped disturbance of the external parameter with subsequent monitoring of the reaction. These include Temperature-jump, Pressure-jump and Electric-impulse methods [12]. Second are the techniques which utilize a periodic disturbance created by ultrasonic waves, or by a high-frequency alternating-field with subsequent measurement of the power absorbed by reason of the timelag [13].

The interpretation of the measured time lag or „relaxation time” in a chemical system requires a rather elaborate mathematical analysis which takes into account the nature of the perturbation [14]. Let us consider the relatively elementary case of a stepfunction perturbation of a single-step reaction, keeping in mind however, that multi-step chemical problems may be treated in an analogous fashion.

Consider the equilibrium:



If one define: a and c as the concentration of A and C at any time t .

$$a = [A]_t, \quad c = [C]_t$$

a_0 and c_0 as the initial equilibrium concentration,

$$a_0 = [A]_{\text{init. equil.}} \quad c_0 = [C]_{\text{init. equil.}}$$

\bar{a} and \bar{c} as the equilibrium concentrations after the perturbation

$$\bar{a} = [A]_{\text{new equil.}} \quad \bar{c} = [C]_{\text{new equil.}}$$

then an expression for the relaxation time may be derived in terms of the two rate constants, k_1 and k_{-1} . At time t from the disturbance, the actual concentrations, a and c , differ from the equilibrium value by an amount x such that:

$$x = a - \bar{a} = \bar{c} - c \quad (1)$$

if the shift is to the right (i.e. production of more C and less A). Imposing the restriction that x , the deviation from equilibrium, is small, we may write a linear differential equation for the net forward rate at time t :

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_{-1} c \quad (2)$$

When the final equilibrium is established we may write:

$$k_1 \bar{a} - k_{-1} \bar{c} = 0 \quad (3)$$

If we rearrange the above equations to obtain expressions for a and c in term of a , c , and x , and substitute into the above equation, the net forward rate can be expressed in terms of x :

$$a = \bar{a} + x; \quad c = \bar{c} - x$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_1(\bar{a} + x) - k_{-1}(\bar{c} - x) \quad (4)$$

and since:

$$k_1\bar{a} = k_{-1}\bar{c}$$

then:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1\bar{a} + k_1x - k_1\bar{a} + k_{-1}x \quad (5)$$

thus:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})x \quad (6)$$

Defining the "relaxation time",

$$\tau = (k_1 + k_{-1})^{-1} \quad (7)$$

we may rewrite the final equation above:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{x}{\tau} \quad (8)$$

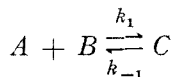
Upon integration of rate expression we have:

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad (9)$$

where x_0 is the initial value of x at the perturbation. The figure 2 illustrates a relaxation after a single displacement. One can see that when $t = \tau$, $x/x_0 = 1/e$. Thus is the time in which x drops to $1/e$ of its initial value, and this is how it is measured experimentally.

An extension of the treatment of relaxation time is required for the determination of the rate constant by means of periodic displacements [15]. Now, we must consider what occurs when the equilibrium concentration values themselves vary with time.

For example, considering the equilibrium:



Again it is convenient to define a , b , c as the concentrations of A , B , C at any time t :

$$a = [A]_t \quad b = [B]_t \quad c = [C]_t$$

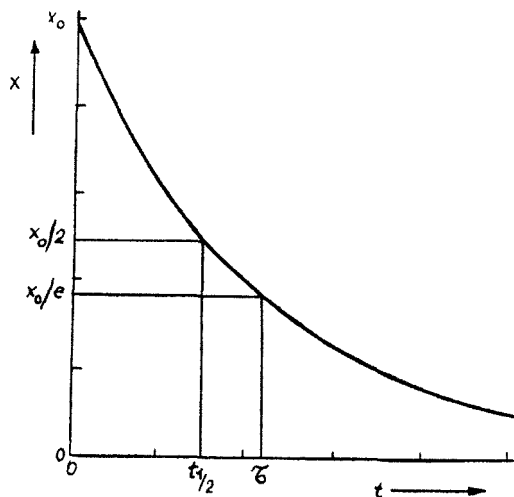


Fig. 2.

to take as reference values the initial equilibrium values a^* , b^* , c^* :

$$a^* = [A]_{\text{init. equil.}}, \quad b^* = [B]_{\text{init. equil.}}$$

$$c^* = [C]_{\text{init. equil.}}$$

and to define \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} as the equilibrium concentration after perturbation:

$$\bar{a} = [A]_{\text{new equil.}}, \quad \bar{b} = [B]_{\text{new equil.}}$$

$$\bar{c} = [C]_{\text{new equil.}}$$

The difference at time t of the actual concentrations from the reference values is given by y :

$$y = a - a^* = b - b^* = c^* - c$$

The difference at time t of the equilibrium concentrations from the reference values is given by y :

$$y = \bar{a} - a^* = \bar{b} - b^* = c^* - \bar{c}$$

Then again imposing the restriction that the displacements are small we may write an expression for the net forward rate at time t :

$$-\frac{dy}{dt} = k_1 ab - k_{-1} c \quad (10)$$

Again, when the final equilibrium is established we may write:

$$k_1 \bar{a} \bar{b} - k_{-1} \bar{c} = 0 \quad (11)$$

Rearranging the above equations and substituting we have:

$$k_1(y + a^*)(y + b^*) - k_{-1}(c^* - y) = 0 \quad (12)$$

and

$$-\frac{dy}{dt} = (y - \bar{y})[k_1(a^* + b^*) + k_{-1}] \quad (13)$$

The final expression, (13) for the net forward rate was obtained making the approximation that all y^2 terms are negligible. This is valid as we impose the restriction that the perturbation is small and hence the shift of the equilibrium is small. Defining the relaxation time τ :

$$\tau^{-1} = k_1(a^* + b^*) + k_{-1} \quad (14)$$

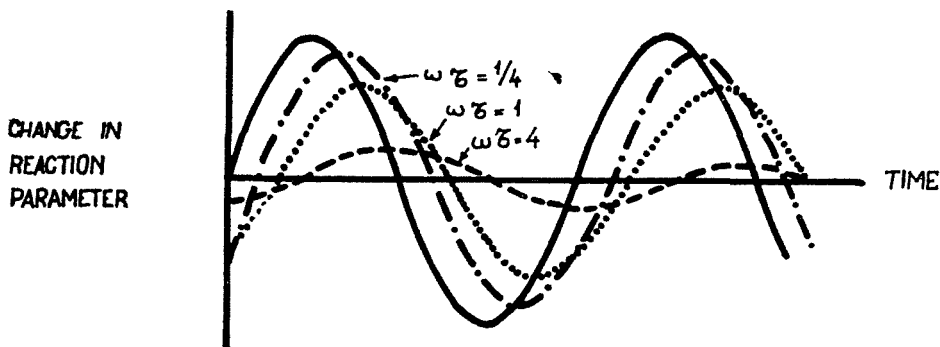


Fig. 3.

We may rewrite the above equation as follows:

$$\ddot{y} = \tau \frac{dy}{dt} + y \quad (15)$$

The expression (15) is the fundamental equation for periodic displacements and determines the response of the concentration variable, y , to variations in the equilibrium value, \bar{y} , due to changes in some external parameter. The solution to this general differential equation depends upon the way in which \bar{y} is made to vary with time. The figure 3 serves to clarify the experimental approach which is taken. If the equilibrium is established rapidly, the change in reaction parameter follows very closely the variations of external parameter (represented by the solid line) and alters in phase with it [16]. If the equilibrium is established relatively slowly ($\tau \gg$ period of oscillation) then the reaction parameter is little affected and remains at practically its initial value and would be a line superimposed on zero axis. However, the case which is of interest is that which occurs when the τ of equilibrium is comparable with the periodic time of the external parameter change. Here the reaction parameter lags behind the external parameter, is out of phase, and has a smaller amplitude. This phase difference leads to dissipation of energy and therefore absorption of power from the external parameter. As the frequency of the changing external parameter is increased, the lag at first increases and hence the net absorption per cycle; then the effect of the decreasing amplitude dominates and the absorption decreases. Thus the absorption of energy is maximum at a certain frequency which can be related to the relaxation time of the system. Mathematically it can be shown [17] that the maximum absorption occurs at:

$$\tau = 1/\omega_c = 1/2\pi f_c \quad (16)$$

Experimentally, then, one plots a function of the energy absorbed vs. a function of the frequency.

The relationships between relaxation time and rate constants for several one-step reactions are summarized in the Table 1. The analytical expression for

Table 1

	System	τ^{-1}
1	$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$	$k_1 + k_{-1}$
2	$2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_2$	$4k_1\bar{a} + k_{-1}$
3	$A + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B + C$ (C = Catalyst: $x_c = 0$)	$(k_1 + k_{-1})\bar{c}$
4	$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ (B = Buffered: $x_b = 0$)	$k_1\bar{b} + k_{-1}$
5	$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$	$k_1(\bar{a} + \bar{b}) + k_{-1}$
6	$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$	$k_1 + k_{-1}(\bar{c} + \bar{d})$
7	$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C + D$	$k_1(\bar{a} + \bar{b}) + k_{-1}(\bar{c} + \bar{d})$
8	$A + B + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$	$k_1(\bar{a}\bar{b} + \bar{a}\bar{c} + \bar{b}\bar{c}) + k_{-1}$

always contains the contributions from the forward and backward reactions additively, that is, close to equilibrium, both processes compete and τ is independent of the sign of perturbation. The concentration of a catalyst or a buffered compound (provided the buffer equilibrium is established rapidly enough) appears as a constant factor only in combination with the rate constant. This is in contrast to the behavior of an ordinary reaction partner. In the case of high-order reactions, for example reaction 5 in the Table 1, the experimental approach is to determine τ at a series of concentrations and plot vs. $(\bar{a} + \bar{b})$. The slope gives k_1 and the intercept yields k_{-1} .

The study of multi-step equilibria requires the treatment of a system of rate equations resulting in a spectrum of relaxation times. The mathematical treatment, which in general involves linear combinations of all of the various rate constants, is considerably more complex [18-22].

A. Temperature jump. The principle of the temperature jump method is to suddenly change the temperature of a chemical system at equilibrium. The shift depends upon the enthalpy change for the reaction according to the Van't Hoff equation:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (17)$$

If ΔH is too small, the reaction of interest may be combined with some fast equilibrium of greater ΔH [23,24]. In the Figure 4 is a block diagram of the apparatus of Czerlinski and Eigen [25]. The high voltage generator, H , charges the capacitor ($0,1 \mu F$) to the voltage at which the spark gap, G , breaks down ($30 kV$). The capacitor then discharges across G and through the sample cell which contains an aqueous $0,1 M$ ionic strength solution to

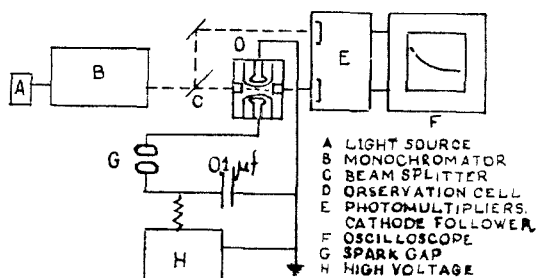


Fig. 4.

ground. It is not necessary that the reaction involves ions, but only that some ions be present to carry current. The sample cell is usually a 50-ml plexiglass cell surrounded by a thermostatted jacket containing two platinum electrodes spaced 1 cm apart and immersed in the solution. The sudden surge in current through the cell raises the temperature of the small volume of solution between the electrodes by about $10^\circ C$ in a few microseconds. The higher temperature persists in the small volume of solution for a long time relative to the chemical relaxation times being measured. When fast photometric techniques are used to measure the relaxations, a continuous light source is used at A , a monochromator at B , a half surfaced mirror at C , to split to the monochromatic beam, and the photomultipliers at E . It is common practice measure the transmittance of the sample cell relative to air [26, 27]. Initially the two light beams are balanced by a bridge network and the spark discharge triggers the oscilloscope sweep (at F).

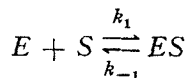
Ertl and Gerischer [28, 29] have developed a technique for increasing the temperature solution in a capillary tube by applying 15 kW to a magnetron for a few microseconds thus producing a pulse of microwaves. Their method has the advantage that is applicable to non-conducting solutions and one need not have the relatively high concentration of ions present in the cell.

The time range most accessible to measurement by temperature jump method is 1 to 10^{-6} sec [30, 31]. This technique has a wide range of application and has been used for investigating electron-transfer [32, 33], hydrolysis [34, 35], metal complex [36–44] and proton transfer reactions [45–48]. It has become one of the most promising techniques to biochemists for elucidating enzyme mechanisms, since, to investigate enzyme reaction intermediates, high enzyme concentrations generally must be used [49]. Under these conditions, enzyme processes occur so rapidly that conventional techniques can not be used.

One subject of conventional investigations has been the action of the enzyme, bovine pancreatic ribonuclease, on ribonucleic acid (RNA). Prior to a temperature jump investigation by Cathou and Hammes [50], no direct information concerning the number and nature of intermediates involved in the conversion of RNA to a 2',3'-cyclic phosphate with subsequent conversion to the 3-phosphate was given. Assuming that a lock-and-key mechanism was in effect, the interaction of ribonuclease and cytidine-3'-phosphate was studied as a first step in elucidating the overall mechanism.

Two different relaxation processes with characteristic relaxation times ranging from about 1 msec to less than 20 μ sec were observed. One process was concen-

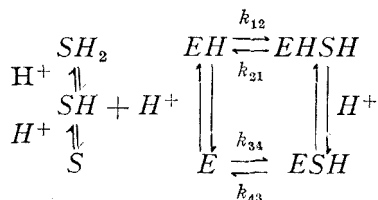
tration dependent and observed at all pH's in the range 5.0 to 7.5. This effect was attributed to the formation of the enzyme-substance complex, after the simple mechanism :



The relationship of the reciprocal relaxation time, τ^{-1} , to the rate constants k_1 and k_{-1} is :

$$1/\tau_2 = k_1(\bar{E} + \bar{S}) + k_{-1} \quad (18)$$

Thus, a plot of τ_2^{-1} vs $(\bar{E} + \bar{S})$ will have slope of k_1 and intercept of k_{-1} . The rather dramatic change in relaxation time with pH indicates that the rather simple mechanism first proposed is not sufficient. The approach which one usually takes is to propose a more involved mechanism which appears to better fit the experimental observations, derive the appropriate expressions for the rate constants and perform the calculations to see how well the data fit the new mechanism [51–54]. Below is shown the mechanism proposed to explain the pH dependence of k_1 and k_{-1} for the enzyme-substrate binding process. Here it is proposed that only the singly protonated form of



the substrate, SH, interacts with the enzyme. This implies two assumptions. First, all protolytic reactions are assumed to have relaxation times much shorter than that characteristic of complex formation. In this investigation indicators were used to follow the reactions spectrophotometrically and enzyme-indicator and substrate-indicator relaxation data show this assumption to be valid. Secondly, it is assumed that the protein acid-base groups sufficiently buffer the hydrogen ion so that the deviation of the $[H^+]$ from its equilibrium value is approximately zero. This is a reasonable assumption for the relaxation effects observed here are relatively small compared to non-protein systems which indicates a large portion of the change in $[H^+]$ is being buffered. The second relaxation process was observed only when the enzyme was essentially in the form of the enzyme-substrate complex [55–61]. The relaxation time was concentration independent, suggesting an intramolecular reaction and not the binding of a second mole of substrate. This effect is much greater than would be expected for participation of a single ionizing group. It was concluded that several groups were involved in a co-operative effect. The rate of this reaction in D_2O at lower pD values was approximately 1/7 that of

the H_2O studies (figure 5). This information indicates that a proton-transfer is involved. The proton transfer could directly involve substrate-protein side chains and/or protein side chain-side chain reaction. The only way found in model systems for such a large increase in proton transfer rate is if a highly organized water bridge mediates the proton transfer as Eigen noted for cysteine amine [62, 63]. Thus it seems possible that the proton transfer rate could be accelerated by the protein folding around the substrate creating a short organized water bridge [64].

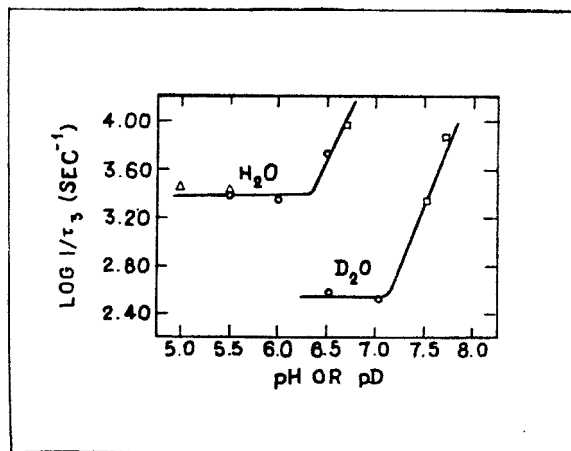


Fig. 5.

B. *Pressure jump.* The second relaxation technique, the pressure jump method, involves the same general principle as the temperature jump method [65, 66]. The sensitivity of an equilibrium to pressure depends upon the change in volume, V , associated with the reaction, according to the relationship:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

The figure 6 illustrates the commonly used apparatus of Strehlow and Wendt [73] who used conductivity measurements to follow the reaction. The thermostatted autoclave consists of two parts: in the reaction chamber one conductivity cell is filled with the reaction solution while the reference cell is filled with a solution of a non-reacting electrolyte such as KCl in the same solvent so that both cells have initially the same resistance. Thus a resistance change due to physical effects only, rather than by reason of reaction, largely cancels. The rest of the chamber is filled with an inert liquid non-miscible with water (e.g. kerosene) and is closed off with a polyethylene membrane. A pressure of about 50 atm is established by means of compressed air in the pressuring chamber above which is closed off by a thin metal rupture disk. The pressures reduced to one atmosphere

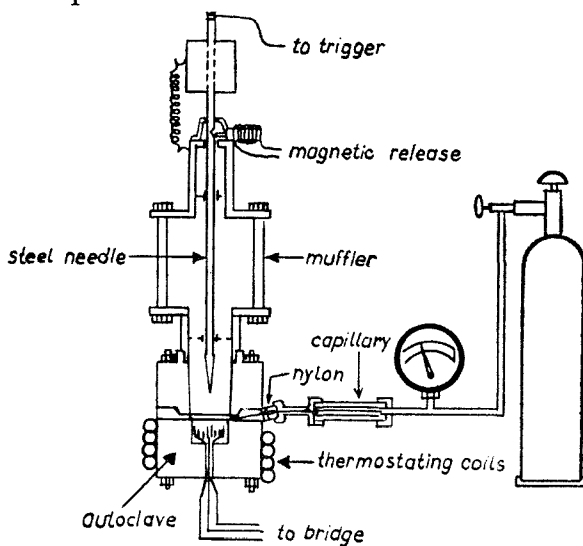


Fig. 6.

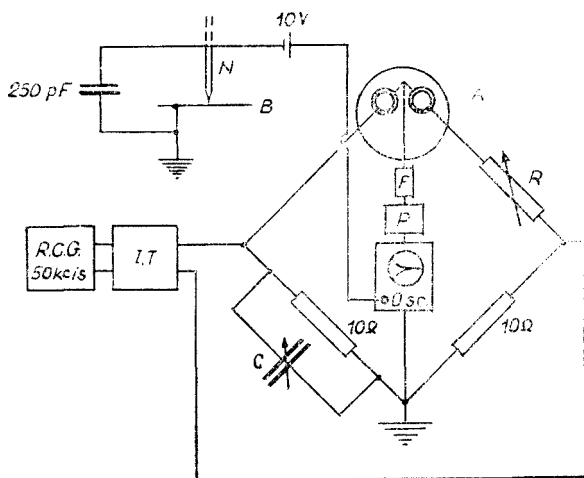


Fig. 7.

needle touches the rupture disk a finite time (≈ 0.5 msec) elapses before the disk breaks. For very fast reactions, the delay sweep of the scope is utilized to delay the triggering of its time-base. Thus the change in bridge balance due to the change in conductivity of the reaction cell is displayed on the oscilloscope vs. time and the response is usually photographed.

The range of time accessible to this method is about 50 sec to 50 μ sec. To expand this time range on the lower end, to about 10^{-6} sec, several workers have investigated the use of shock waves to produce pressure changes on the order of $\approx 10^4$ atm, however, the main disadvantage is that the equilibrium displacement is usually so great that the linearized treatment of the rate equations is no longer allowed and this situation may lead to difficulties in the interpretation of the data obtained. Another approach which is used to expand the application of the instrumentation of *Strehlow* and *Wendt* to reaction between non-ionic species is to couple the reaction of interest with a faster one having conductivity changes. The hydration of pyruvic acid has been studied in this way [70]. The most serious drawback of this approach was a decrease in sensitivity accompanying the addition of the non-reacting electrolytes. The technique has been applied most successfully to studies of hydration of acids [67–69] and formation of metal complexes [71–75].

C. Electric impulse. The electric impulse method is applicable to studies of the kinetics of weak electrolyte solutions and involves the application of a strong electric field [76–78]. This induces the second *Wien* effect [79, 80] or as it is frequently called, the "dissociation field effect", which is a marked non-ohmic increase in the electrical conductance of a solution of a weak electrolyte due to the displacement of the equilibrium:



to the right by pulling apart some of the ion pairs. In the range of 40–100 kV/m,

within about 10^{-4} sec by puncturing the metal disk with a blow from a needle. The two conductivity cells form two arms of a Wheatstone bridge and for the remaining two equal arms, small resistors are chosen to minimize effects of bridge capacitances to ground at the relatively high frequencies which are necessary for following the rapid conductivity changes. An impedance transformer (figure 7) is necessary to match the oscillator output, RCG, to the bridge. Since the balancing also depends upon frequency, a filter, *F*, is inserted between the bridge and untuned preamplifier, *P*, to reject any pickup of high frequency noise. From the instant the

the increase in conductance will be proportional to the field intensity. This effect is quantitatively given by the equation [81—84]:

$$\frac{d\alpha}{dE} = \frac{ab(1-\alpha)}{(2-\alpha)} \quad (19)$$

where α is the degree of dissociation in a field strength, E , and b is a known function of ion mobilities, ion charge, solvent dielectric constant, and temperature.

In practice either a rectangular impulse or a damped harmonic is applied. In the case of the rectangular impulse, conductivity-time curves are obtained which are similar to those obtained in the temperature jump method and the values of relaxation time may be obtained directly. The impulse is produced by charging a condenser to 20 kV and discharging it through the electrodes with a spark-gap in parallel. This method is suitable only for very dilute solutions or pure solvents due to the requirement that the RC product must be kept high to maintain a constant field of strength for a given time interval. The range of relaxation times which can be measured is approximately 10^{-6} to 10^{-4} seconds.

For damped harmonic impulses the range of relaxation times accessible is 10^{-7} to 10^{-5} seconds. The instrumentation of Eigen and Schoen illustrated in the figure 8 was used by Eigen and Eyring for a study of aqueous mercuric chloride solution [86—92]. The high voltage critically damped harmonic oscillation is applied across a balanced symmetrical bridge. The sample and reference cells are identical. A dilute aqueous solution of HCl is placed in the reference cell to cancel the first Wien effect in the sample cell. The remaining two arms of the bridge are cells with much greater electrode distances containing aqueous NaCl, the field intensity of which never exceeds a few kV/cm. The bridge and grounding circuit are damping resistance in an RLC resonant circuit. Half-wave, high voltage pulses of increasing voltage are applied to the bridge which is balanced oscillographically. Here the conductivity which is a measure of the degree of dissociation and is proportional to the energy absorbed is plotted as a function of frequency and the relaxation time is determined as previously described.

This technique has been extensively applied to the study of reactions of hydrogen and hydroxyl ions. The Table 2 summarizes the second-order rate constants obtained by several workers utilizing the electric-impulse technique.

D. Ultrasonic absorption. The ultrasonic absorption technique represents another example of a periodic displacement of an equilibrium. The temperature or pressure of a solution is varied periodically by means of ultrasonic waves and a reaction whose equilibrium is sensitive to either of these parameters will be seen to lag behind the ultrasonic vibrations, and energy will be absorbed [93—107]. In the Table 3 the various ultrasonic methods are presented. The pulse technique, that is the method adapted to the shortest times, provide the most accurate measurement of α , the coefficient of absorption per centimeter, and requires the smallest volume of solutions.

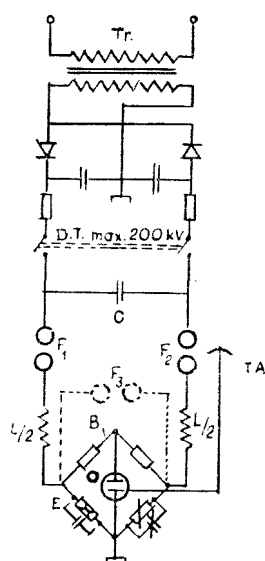


Fig. 8.

Table 2

Reagents	Temp °C	k $M^{-1} \text{ sec}^{-1}$	Ref.
H ⁺ OH ⁻	25	1.3×10^{11}	78
SH ⁻	25	7.5×10^{10}	88
F ⁻	25	1.0×10^{11}	87
HOCO ⁻		4.7×10^{10}	39
CH ₃ CO ⁻	20	5.1×10^{10}	86
C ₂ H COO ⁻		4.3×10^{10}	39
Benzoate	25	3.7×10^{10}	85
o-Aminobenzoate	25	5.8×10^{10}	85
m-Aminobenzoate	25	4.6×10^{10}	85
p-Aminobenzoate	25	3.7×10^{10}	85
N,N-dimethyl-o-aminobenzoate	25	2.5×10^{10}	85
N-methyl-o-aminobenzoate	25	5.0×10^{10}	85
m-Nitrophenolate	25	4.2×10^{10}	88
p-Nitrophenolate	25	3.6×10^{10}	88
OH ⁻ NH ⁺	20	$3. \times 10^{10}$	89
CH ₃ NH ₃ ⁺		3.7×10^{10}	39
(CH ₃) ₂ NH ₃ ⁺		3.1×10^{10}	39
(CH ₃) ₃ NH ⁺		2.1×10^{10}	39
Glycine		1.4×10^{10}	39
Sarcosine		1.1×10^{10}	39
Imidazole	25	2.3×10^{10}	87

Table 3

Ultrasonic-absorbtion techniques

Method	Frequency range (approx.) c/sec	Error in α	Ref
Pulse	2×10 to 1.5×10	2-5%	108-111
Optical	1×10 to 1.5×10	5%	112-113
Streaming	2×10 to 1.5×10^6	5-10%	114-115
Reverberation	1×10 to 5.0×10^3	15%	116
Resonant sphere	1×10 to 5.0×10^4	5%	117-119

The pulse technique apparatus of Andreae and Joyce is shown in the Figure 9. A piezo-electric trasducer is subjected to a train of radiofrequency pulses ($2 \cdot 10^8$ — $1.5 \cdot 10^6$ cps) generated by an oscillator whose frequency can be controled and measured. The resulting ultrasonic pulses pass through the liquid under investigation to the detector, another transducer. A piston attenuator is located between the oscillator and transducer to maintain the transmitted signal constant while the path length is changed at a steady rate by means of silica delay rods. Thus, the electrical disturbance radiated directly by the oscillator to the detector may be separated from the signal received through the transducers. The movement of the piston automatically traces a linear plot corresponding to the logarithm of the amplitude vs path length. The slope of this plot gives the absorbtion coefficient. The relationship of absorbtion coefficient, or more precisely, the absorbtion of energy per cycle to relaxation time is given by the equation:

$$\mu = \frac{\beta \omega T}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

where β is a constant, ω is the angular frequency and τ is the relaxation time. Relaxation time in the range of 10^{-4} to 10^{-9} sec are accessible by this method.

Eigen [120, 121] and his co-workers applied this technique to the study of complexes formed from various divalent metals and anions. When they measured absorption coefficients for several electrolytes over a wide range of frequencies, they observed a rather interesting phenomenon in the case of the 2:2 electrolytes. Two distinct maxima were observed, indicating two relaxation processes were occurring. The frequency range of 10^4 — $3 \cdot 10^8$ Hertz used excluded the possibility of solvent-solvent, ion-solvent and intramolecular relaxation. After evaluation of the absorption coefficients and relaxation times (10^{-8} — 10^{-5}), Eigen and workers excluded long-range coulombic interactions and attributed both maxima to specific interactions which occur after the ions have approached close enough by a diffusion process, the latter having a rate constant on the order of 10^{10} to 10^{11} l/mole-sec and therefore corresponding to a relaxation time too short to observe by this technique.

The ultrasonic absorption has a wide area of application which, beside ion-pair formation and dissolution of ions, includes metal complex [122—126], molecular association [127—131], proton transfer [132—134] and rotational isomerism reaction [135—140].

E. High-frequency alternating-fields methods. In the high-frequency alternating-field methods the general principle is to cause the dissociation field effect to occur periodically by application of a weak high-frequency alternating-field to an electrolyte solution [141—145]. The relaxation time can be obtained by determining absorption as a function of frequency and finding the value for maximum absorption, ω_c , according to the equation:

$$\omega_c = 1/\tau$$

In practice however, the power absorbed is small and neither measurement of conductance nor the dielectric loss has been successfully applied to a practical system.

However, measurements in the microwave region, of dielectric absorption, for non-electrolytes have provided relaxation times on the order of 10^{-10} to 10^{-12} ; for electrolytes have provided relaxation times on the order of 10^{-10} to 10^{-12} sec which are attributed to rotation of a molecule as a whole or to rotation of a group in the molecule. This technique has been applied to studies of H_2O and D_2O [141], OH-compounds, such as alcohols and phenols in benzene [143, 144]

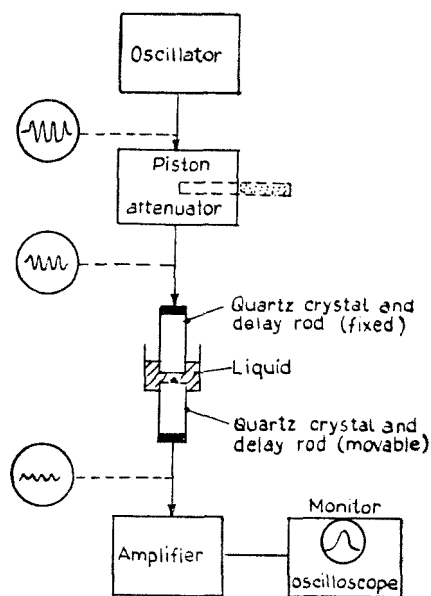


Fig. 9.

and amino acids in aqueous media [145–151] systems. Also it has been proposed to apply the method to dimerization reactions of polar molecules with $\tau = 10^{-7}$ to 10^{-8} , [146].

(Received November 29, 1968)

REFERENCES

1. I. Amdur and G. G. Hammes, *Chemical Kinetics: Principles and Selected Topics*, McGraw Hill, New York, 1966, Chapter 6.
2. G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1961 Chapter 11.
3. A. Bewick and M. Fleishmann, *Ann. Rept. Progr. Chem. (Chem. Soc. London)*, **57**, 9 (1960).
4. E. F. Caldin, *Fast Reaction in Solution*, Wiley, New York, 1964, Chapter 4 and 5.
5. D. O. Davies and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. (London) Ser. B*, **69**, 293(1956).
6. L. DeMaeyer, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 5 (1963).
7. M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.*, **17**, 114 (1954).
8. M. Eigen, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **1**, 176 (1954).
9. M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 25 (1957).
10. M. Eigen, *Z. Elektrochem.*, **64**, 1 (1960).
11. M. Eigen and L. DeMaeyer, *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Friess Lewis and Weissberger eds., Vol. II, Interscience, 1963, Chapter 18.
12. E. M. Eyring, *Surv. Progr. Chem.*, **2**, 57 (1964).
13. D. N. Hague, *Roy. Inst. Chem. (London) Lecture Ser.* **1964**, 1.
14. G. G. Hammes, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 13 (1964).
15. G. G. Hammes and P. R. Schimmel, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2319 (1966).
16. G. G. Hammes and P. R. Schimmel, *Ibid.*, **71**, 917 (1967).
17. P. G. Menon, *J. Sci. Ind. Res., (India)*, **22** 503 (1963).
18. D. M. Mueller, K. S. Henley, L. U. Hendelman and J. J. Gunmicio, *Biochim Biophys. Acta*, **139**, 231 (1967).
19. *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 2, G. Porter, ed., Pergamon Press, London, 1964.
20. D. Sette, *Handbuch der Physik*, S. Flugge, ed., Vol. XI, Part 2, Springer-Verlag, Berlin, 1961 pp. 202–274.
21. K. Tamm, *Ibid.*, pp. 275–360.
22. O. B. Wilson and J. Dickenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1358 (1937).
23. E. Bauer and H. Berg, *Naturwissenschaften*, **51**, 460 (1964).
24. G. Czerlinski, *Rev. Sci. Instr.*, **33**, 1184 (1962).
25. G. Czerlinski and M. Eigen, *Z. Electrochem.*, **63**, 652 (1959).
26. M. Eigen, *Z. Electrochem.*, **64**, 120 (1960).
27. E. Erman and G. G. Hammes, *Rev. Sci. Instr.*, **37**, 746 (1966).
28. G. Ertl and H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, **65**, 629 (1961).
29. G. Ertl and H. Gerischer, *Ibid.*, **66**, 560 (1962).
30. R. E. Harris, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3217 (1967).
31. N. A. Tolstoi, A. P. Abramov and M. V. Epifanov, *Zhur. priklad. Spektrosk.*, **5** 756 (1966).
32. H. Diebler, M. Eigen and P. Matthies, *Z. Elektrochem.*, **65**, 634 (1961).
33. J. Halpern, R. J. Legare and R. Lumry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 680 (1963).
34. M. Eigen and K. Kustin, *J. Amer. Soc.*, **84**, 1355 (1962).
35. M. P. Whittaker, E. M. Eyring and E. Dibble, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2319 (1965).
36. G. Czerlinsky, H. Diebler and M. Eigen, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **19**, 246 (1959).
37. H. Diebler and M. Eigen, *Ibid.*, **20**, 299 (1959).
38. M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, **6**, 97 (1963).
39. M. Eigen, *Soumen Kemistilehti, A*, **34**, 25 (1961).
40. G. G. Hammes and M. L. Morrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1497 (1964).
41. G. G. Hammes and J. I. Steinfeld, *Ibid.*, **84**, 4639 (1962).

42. *Advances in the Chemistry of Co-ordination Compounds*, Kirschner, ed., Macmillan, New York, 1961, pp. 371-394.
43. D. W. Margerum and H. M. Rosen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1088 (1967).
44. H. Strehlow and S. Kalarickal, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **70**, 139 (1966).
45. A. Bewick, M. Fleischmann, J. N. Hiddleston and L. Wynne-Jones, *Discuss. Faraday Soc.*, **39**, 149 (1965).
46. P. Brumm, F. P. Kilian, H. Rueppel, *Z. Naturforsch.* **20B**, 915 (1965).
47. M. Eigen and G. G. Hammes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5951 (1960).
48. M. Eigen, G. G. Hammes and K. Kustin, *Ibid.*, **82**, 3482 (1960).
49. R. A. Alberty and G. G. Hammes, *Z. Electrochem.*, **64**, 124 (1960).
50. R. E. Cathou and G. G. Hammes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3240 (1964).
51. G. Czerlinsky, *Z. Electrochem.*, **64**, 78 (1960).
52. H. Diebler, M. Eigen and G. G. Hammes, *Z. Naturforsch.*, **15 B**, 554 (1960).
53. M. Eigen, *Advances in Enzymology*, Vol. XXV, F. Ford, ed., Interscience, New York, 1963, p. 1-38.
54. A. Froese, A. H. Senon and M. Eigen, *Can. J. Chem.*, **40**, 1786 (1962).
55. G. G. Hammes and R. A. Alberty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1564 (1960).
56. G. G. Hammes and P. Fasselo, *Ibid.*, **84**, 4644 (1962).
57. G. G. Hammes and P. Fasselo, *Ibid.*, **85**, 3929 (1963).
58. G. G. Hammes and S. A. Levison, *Biochemistry*, **3**, 1504 (1964).
59. B. H. Havsteen, *Biochem. Soc. Symp. (Cambridge, Engl.)*, **26**, 53 (1966).
60. J. H. Swinehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 904 (1965).
61. J. H. Swinehart, *Ibid.*, **88**, 1056 (1966).
62. M. Eigen and K. Tamm, *Z. Electrochem.*, **66**, 93 (1962).
63. M. Eigen and K. Tamm, *Ibid.*, **66**, 93 (1962).
64. M. H. Miles and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **69**, 467 (1965).
65. S. D. Hamman and H. G. David, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 72 (1959).
66. H. Lawton and I. Skidmore, *Discussions Faraday Soc.*, **22**, 188 (1956).
67. M. Eigen, K. Kustin and H. Strehlow, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **31**, 140 (1962).
68. S. Ljunggren and O. Lamm, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1834 (1958).
69. H. Strehlow, *Z. Electrochem.*, **66**, 382 (1962).
70. P. A. Hurwitz and G. Atkinson, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4142 (1967).
71. B. Behr and H. Wendt, *Z. Electrochemie*, **66**, 223 (1962).
72. H. Strehlow and M. Beker, *Ibid.*, **63**, 457 (1959).
73. H. Strehlow and H. Wendt, *Inorg. Chem.*, **2**, 6 (1963).
74. H. Wendt, *Z. Elektrochem.*, **66**, 235 (1962).
75. H. Wendt and H. Strehlow, *Ibid.*, **66**, 228 (1962).
76. L. DeMaeyer, *Ibid.*, **64**, 65 (1960).
77. M. Eigen and L. DeMaeyer, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **247**, 505 (1958).
78. M. Eigen and L. DeMaeyer, *Z. Elektrochemie*, **59**, 986 (1955).
79. L. Onsager, *J. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1933).
80. M. Wien and J. Schiele, *Z. Physik.*, **32**, 545 (1935).
81. F. G. Bailey and A. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4756 (1952).
82. F. G. Bailey and A. Patterson, *Ibid.*, **74**, 5759 (1952).
83. F. G. Bailey and A. Patterson, *Ibid.*, **74**, 1845 (1952).
84. P. J. Debye, C. C. Gravatt and M. Ieda, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2352 (1947).
85. M. Eigen and H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3254 (1962).
86. M. Eigen and H. Eyring, *Inorg. Chem.*, **2**, 636 (1963).
87. M. Eigen, G. G. Hammes and K. Kustin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3482 (1960).
88. M. Eigen and K. Kustin, *Ibid.*, **82**, 5952 (1960).
89. M. Eigen and J. Schoen, *Z. Electrochem.*, **59**, 483 (1955).
90. M. Eigen and J. Schoen, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **3**, 126 (1955).
91. M. Eigen and G. Schwartz, *Symposium on Electrolytes, Trieste*, 1959, Pergamon Press, London, 1961.
92. M. Eigen, *The Structure of Electrolyte Solutions*, Hamer, ed., Chapman and Hall, London, 1959, pp. 64-85.
93. J. Andreae and J. Lamb, *J. Proc. Phys. Soc. (London), Ser B*, **69**, 814 (1956).
94. H. Bergmann, *Sound Absorption*, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
95. M. Davies and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. (London), Ser A*, **73**, 767 (1959).
96. E. Freedman, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1784 (1954).
97. E. Heasell and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. (London) Ser. B*, **69**, 869 (1956).
98. E. L. Heasell and J. Lamb, *Ibid.*, Ser A, **237**, 233 (1956).

99. K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press, New York, 1959.
100. T. F. Hueter and H. G. Holt, *Sonics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955, Chapter 8 and Appendix.
101. M. Krishnamurthi and M. Suryanarayana, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **22**, 363 (1963)
102. J. Lamb and J. M. Pinkerton, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **199**, 114 (1949).
103. D. Maoer and J. Rudolph, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **10**, 83 (1957).
104. M. Manes, *J. Chem. Physik.*, **20**, 1658 (1952).
105. S. P. Singal and M. Pancholy, *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **24**, 462 (1965).
106. D. Tabuchi, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.*, **23**, 31 (1966).
107. J. Valteau, *Can. J. Chem.*, **42**, 1174 (1964).
108. J. Andreae, R. Bass, I. Heasell and J. Lamb, *Acustica*, **8**, 133 (1958).
109. J. Andreae and J. Joyce, *Brit. J. Appl. Phys.*, **13**, 462 (1962).
110. C. F. Baes and N. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1**, 780 (1962).
111. R. Edmonds, G. Pearce and J. Andreae, *J. Brit. Appl. Phys.*, **13**, 551 (1962).
112. G. Kurtze and K. Tamm, *Acustica* **3**, 33 (1953).
113. W. Maier, *Z. Naturforsch.*, **10 A**, 997 (1955).
114. G. Hall and J. Lamb, *Proc. Phys. Soc. (London) Ser. A*, **78**, 354 (1959).
115. J. E. Piercy and J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **226**, 43 (1954).
116. G. Kurtze and K. Tamm, *Acustica*, **3**, 53 (1953).
117. J. Karpovitch, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **26**, 918 (1954).
118. J. Lawley and W. Reed, *Acustica*, **5**, 316 (1955).
119. E. J. Moen, *J. Acoust. Soc. Am.*, **23**, 62 (1951).
120. M. Eigen, G. Kurtze and K. Tamm, *Z. Elektrochem.*, **57**, 103 (1953).
121. M. Ejjgen and K. Tamm, *Z. Elektrochem.*, **66**, 107 (1962).
122. K. Tamm, G. Kurtze and R. Kaiser, *Acustica*, **4**, 380 (1954).
123. M. Suryanarayana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 360 (1962).
124. M. Pancholy and T. K. Saksenn, *Acustica*, **18**, 299 (1967).
125. S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1174 (1967).
126. G. Verma, *J. Chem Phys.*, **29**, 1186 (1958).
127. G. Allen and E. Caldin, *Quart. Rev. (London)*, **7**, 255 (1953).
128. V. K. Eppler, *Z. Naturforsch.*, **10 A**, 744 (1955).
129. W. Maier, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **14**, 133 (1960).
130. W. Maier and A. Mez, *Z. Naturforsch.*, **7 A**, 300 (1952).
131. Y. A. Yuzhelevskii, A. B. Ganitskii, E. V. Kogan and A. L. Klebanskii *Zhur. Prikl. Khim.*, **38**, 2862 (1965).
132. J. W. Chen and W. M. Kalback, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **6**, 175 (1962).
133. M. Eigen, *Z. Physik Chem. (Frankfurt)*, **1**, 176 (1954).
134. M. Eigen, K. Kustin and K. Maass, *Z. Physik, Chem. (Frankfurt)*, **30**, 130 (1960).
135. J. Andreae, R. Edmonds and J. Joyce, *Proceedings of the Thrid International Congress of Acoustics*, Cremer, ed., Elsevier, London, 1961, pp. 542-555.
136. R. O. Davies and J. Lamb, *Quart. Rev. (London)*, **11**, 134 (1957).
137. P. Padmanabhan and E. Heasell, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **76**, 321 (1960).
138. O. B. Wilson, *Adv. Chem. Physics*, **2**, 367 (1959).
139. J. Andreae, J. Joyce and R. Oliver, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **75**, 82 (1960).
140. J. C. McCoubrey and C. McGrath, *Quart. Rev. (London)*, **11**, 87 (1957).
141. M. Aaron and E. H. Grant, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 85 (1963).
142. R. P. Bell and R. Robinson, *Ibid.*, **50**, 2358, (1962).
143. C. Brot, M. Magat and L. Reinisch, *Kolloid Z.*, **134**, 101 (1953).
144. D. Collis, T. B. Hasted and R. Retson, *Proc. Phys. Soc. (London)*, Ser. A, **60**, 145 (1948).
145. M. Davies, *Quart. Rev. (London)*, **8**, 250 (1954).
146. M. Eigen, *Suomen Kemistilehti*, **A 34**, 25 (1961).
147. G. H. Haggis, J. B. Hasted and T. S. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1452 (1952).
148. F. F. Hanna and G. Klages, *Z. Electrochem.*, **65**, 620 (1961).
149. J. A. Lane and C. P. Saxton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, ser A **213**, 400 (1952).
150. J. G. Powles, and C. Smith, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Weissberger, ed., (3rd edition), Interscience Part, 3, Chapter 38, 1959.
151. G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4021 (1967).

TEHNICI DE RELAXARE PENTRU STUDIAREA REACȚIILOR RAPIDE ÎN SOLUȚII

(R e z u m a t)

Se face o trecere în revistă a tehnicilor de relaxare folosite în studiul reacțiilor rapide în soluții. Tehnicile de relaxare devin tot mai mult un instrument practic în mina chimiștilor în scopul pătrunderii și cunoașterii amănunțite a reacțiilor cu care lucrează. În marea lor majoritate aceste reacții sînt reacții rapide. Tehnicile de relaxare se utilizează la studierea acelor reacții care prin metodele obișnuite nu pot fi inițiate într-un timp care să fie neglijabil în comparație cu timpul de înjumătățire a reacțiilor respective. Sînt expuse două mari categorii de tehnici de relaxare: unele bazate pe o singură deplasare a echilibrului reacției (salt de temperatură, salt de presiune și impuls electric) și altele care utilizează o perturbare periodică (absorbția de ultrasunete și cimpuri alternative de înaltă frecvență).

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ТЕХНИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СКОРОСТНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

(Р е з ю м е)

Авторы делают обзор релаксационных техник, использованных при исследовании скоростных реакций в растворах. Релаксационные техники всё больше становятся практическим орудием в руках химиков в целях детального познания реакций, с которыми они работают. В подавляющем их большинстве эти реакции являются скоростными. Релаксационные техники используются при изучении тех реакций, которые обычными методами не могут быть инициированы во время, которое являлось бы незначительным по сравнению со временем раздвоения соответствующих реакций. Изложены две большие категории релаксационных техник: техники, основанные на одном смещении равновесия реакции (скачок температуры, скачок давления и электрический импульс) и техники, использующие периодическую пертурбацию (поглощение ультразвуков и высокочастотные переменные поля).

COMPORTAREA SOLUȚIILOR DE MOLIBDAT DE SODIU ȘI AMONIU SUB ACȚIUNEA ACIDULUI NITRILOTRIACETIC (I)

Studiu cromatografic și electroradiocromatografic

de

GHEORGHE MARCU și MINERVA TOMUȘ

Rezultatele obținute prin metoda cromatografiei și electroradiocromatografiei pe hîrtie, cu privire la acțiunea diferiților acizi organici asupra wolframului de sodiu și a unor heteropolianioni [1, 2] indică posibilitatea aplicării cu succes a metodei și la studiul altor sisteme.

Se constată că în majoritatea cazurilor formele simple migrează cu frontul solventului în timp ce formele condensate rămîn la punctul de încărcare sau în apropierea acestuia [3]. Mai mult chiar, unii acizi pot să îndeplinească funcția dublă de agenți complexanți și condensanți.

În literatura de specialitate sînt relativ puține lucrări cu privire la acțiunea complexonilor asupra Mo(VI). Se cunosc lucrările efectuate cu complexon III asupra Mo(VI) [4–6] și acțiunea acidului iminodiacetic [7] și nitrilotriacetic asupra Mo(VI) realizate prin spectre R.È.S.

În lucrarea de față, experiențele întreprinse asupra comportării soluțiilor de wolfram de sodiu sub acțiunea acidului nitrilotriacetic [8] au fost extinse asupra molibdatului de sodiu și a paramolibdatului de amoniu.

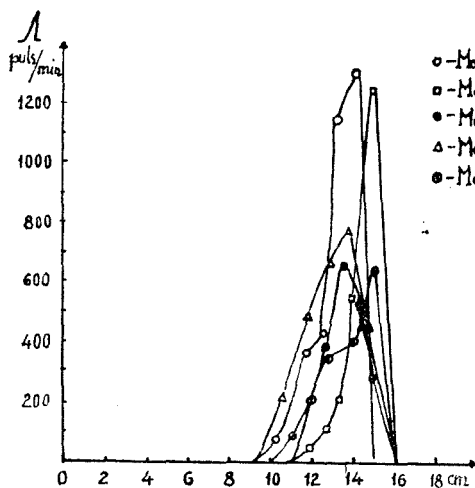
Modul de lucru. Comportarea la cromatografia pe hîrtie a compușilor corespunzători diferitelor rapoarte de combinare Mo(VI):H₃X (unde H₃X = acidul nitrilotriacetic) s-a urmărit prin metoda cromatografiei ascendente, folosind ca agent de irigare o soluție apoasă saturată de NaCl. În acest scop s-au depus pe cromatograme soluții 4·10⁻² M în care raportul Mo(VI):H₃X a fost 1:1, 1:2, 1:3 și 1:4, iar molibdenul a fost marcat cu izotopul radioactiv 99. Repartizarea componentelor pe cromatograme s-a urmărit radiochimic cu ajutorul unui contor Geiger-Müller conectat la o instalație de numărare.

Soluția ce conține compusul în raport de 1:1, s-a acidulat cu HCl pînă la pH ~ 1 și s-a urmărit comportarea compusului la cromatografiere. Experiențele au fost executate în același mod și pentru paramolibdatul de amoniu. În toate cazurile s-a folosit hîrtie Whatman nr. 1.

Paralel s-a urmărit migrarea compușilor corespunzători aceluiași rapoarte, pe hîrtie Whatman nr. 1, în mediu de NaCl, la o diferență de potențial de 650 V și 1,5 mA.

Interpretarea rezultatelor. Pe baza rezultatelor obținute la radiocromatografia pe hîrtie (fig. 1) se constată că în cazul soluțiilor pure de molibdat de sodiu (pH ~7) tot molibdenul migrează în apropierea frontului, comportare asemănătoare cu a wolframului de sodiu.

În cazul în care s-a cromatografiat molibdatul de sodiu în prezență de acid nitrilotriacetic în raport de 1:1, molibdenul migrează de asemenea alături cu frontul



F g. 1.

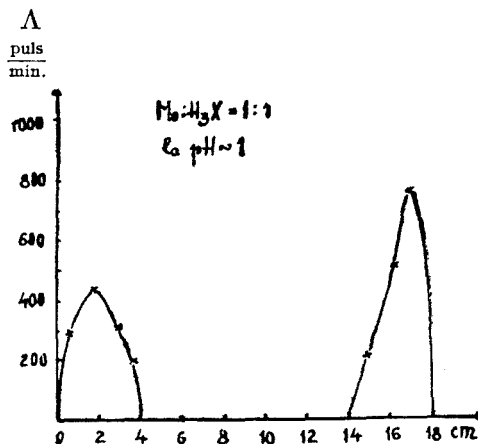


Fig. 2.

în soluții concentrate de electroliți în ciuda faptului că de astă dată pH-ul a scăzut la valoarea ~ 3 . Această comportare persistă chiar la acidularea cu HCl pînă la $\text{pH} \sim 1$, cînd molibdenul nu se găsește decît 40% în forma condensată (fig. 2). Acest fapt reamintește comportarea wolframului de sodiu sub acțiunea agenților complexanți și el atestă existența unui compus de $\text{Mo(VI)} : \text{H}_3\text{X} = 1 : 1$ care migrează în apropierea frontului.

O dovadă în plus o constituie faptul că repetînd experiențele cu soluții de $\text{Mo(VI)} : \text{H}_3\text{X}$ în raport de 1 : 2 ($\text{pH} \sim 2$), 1 : 3 ($\text{pH} \sim 1,5$) și 1 : 4 ($\text{pH} \sim 1,25$) tot molibdenul rămîne în apropierea frontului, nefiind posibilă condensarea lui nici la $\text{pH} \sim 1,25$ corespunzător raportului 1 : 4.

Se poate deci presupune că în aceste condiții molibdenul se găsește angajat sub forma unui compus complex cu acidul nitrilotriacetic care în soluții concentrate de electroliți migrează în apropierea frontului, așa cum se petrece în genere cu toți complecșii simpli, necondensați, de Mo(VI) și W(VI) .

Repetînd experiențele cu paramolibdatul de amoniu, se constată că și de astă dată acidul nitrilotriacetic are o acțiune complexantă. Astfel, dacă la cromatografierea soluțiilor pure de paramolibdat de amoniu ($\text{pH} \sim 5$) în soluții saturate de electroliți majoritatea molibdenului rămîne la punctul de încărcare, în prezență de acid nitrilotriacetic pentru rapoartele 1 : 1 ($\text{pH} \sim 1,5$), 1 : 2 ($\text{pH} \sim 1,5$), 1 : 3 ($\text{pH} \sim 1,25$) și 1 : 4 ($\text{pH} \sim 1$) el se localizează în apropierea frontului cromatografic (fig. 3).

Toate determinările efectuate prin electrocromatografie pe hîrtie în mediu de NaCl soluție saturată, confirmă pe deplin rezultatele obținute prin metoda radio-cromatografică. Așa cum se vede din fig. 4 există diferențe nete între mobilitățile ionului de MoO_4^{2-} și ale ionului de molibdat în prezență de acid nitrilotriacetic pentru rapoartele $\text{Mo(VI)} : \text{H}_3\text{X} = 1 : 1$, 1 : 2, 1 : 3 și 1 : 4.

Faptul că la electroforeza pe hîrtie au fost identificați indivizi cu mobilități diferite și cu valori din ce în ce mai scăzute o dată cu creșterea cantității de acid nitrilotriacetic trădează fie existența în soluție de compuși complecși între Mo(VI) și

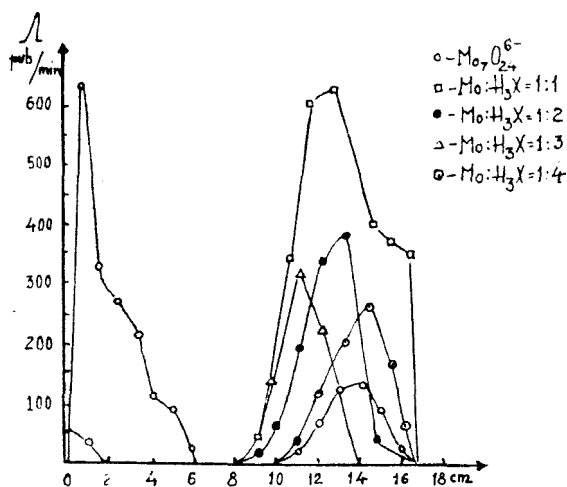


Fig. 3.

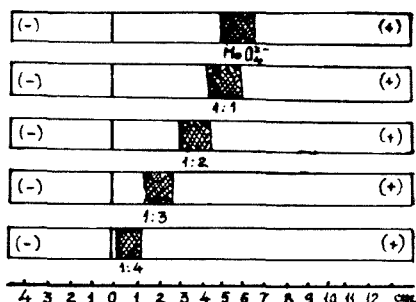


Fig. 4.

H_3X pentru rapoartele 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 și 1 : 4, fie formarea treptată de supracomplexi. Ultimul fenomen de formare de supracomplexi este mai plauzibil și el a mai fost identificat [9] la studiul altor heteropolianioni. Probabil că după formarea complexului $Mo(VI) : H_3X = 1 : 1$ acesta începe să reacționeze cu micile cantități de produși de condensare ce au tendința să se formeze prin adăugarea de exces de acid nitrilotriacetic și astfel să ia naștere supracomplexi de molibden.

O altă observație interesantă ce ne-o furnizează electrocromatografia pe hîrtie este aceea că din sensul de migrare se poate afirma că toți compușii separați au sarcină negativă.

Concluzii. În lucrarea de față s-a urmărit acțiunea acidului nitrilotriacetic asupra molibdatului de sodiu și amoniu prin metoda radiocromatografiei și electrocromatografiei pe hîrtie.

Experiențele indică existența în soluție a unor compuși $Mo(VI) : H_3X$ în raport de 1 : 1 cu sarcină negativă și comportări net diferite de ale produșilor de condensare și ale acidului molibdenic.

Totodată, la electrocromatografia pe hîrtie s-a pus în evidență posibilitatea formării unor supracomplexi de molibden.

(Intrat în redacție la 8 aprilie 1969)

BIBLIOGRAFIE

1. G. h. Marcu, Anal. Univ. București, Seria Șt. Naturii (Chimie), **14**, 9(1965).
2. G. h. Marcu, M. Tomuș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **8** [2], 11 (1963).
3. R. Ripan, G. h. Marcu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **6** [2], 37 (1961).
4. D. V. Rao Ramana, Current Sci. **26**, 246 (1957).
5. R. L. Pecsok, D. T. Sawyer, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5497 (1956).
6. R. J. Kula, Anal. Chem. **38**, [11], 1581 (1966).
7. C. Sunney, R. J. Kula, D. T. Sawyer, J. Amer. Chem. Soc. **86** [3], 377 (1964).
8. G. h. Marcu, M. Tomuș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **13** [2], 11 (1968).
9. R. Ripan, G. h. Marcu, Anal. Ști. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, Sect. I, **6** [4], 869 (1960).

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТА НАТРИЯ И АММОНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (I)*Хроматографическое и электрорадиохроматографическое исследование*

(Резюме)

В работе исследовалось действие нитрилотриуксусной кислоты на молибдат натрия и аммония с помощью метода радиохроматографии и электрорадиохроматографии на бумаге.

На основе полученных результатов выявилось наличие в растворе некоторых соединений Мо(VI): H_3X в отношении 1:1, с отрицательным зарядом и с поведением, чётко различающимся от поведения молибденовой кислоты и продуктов конденсации.

Одновременно, при электрохроматографии на бумаге выявилась возможность образования некоторых сверхкомплексов молибдена.

THE BEHAVIOUR OF SODIUM AND AMONIUM MOLYBDATE SOLUTIONS UNDER THE
ACTION OF NITRILOTRIACETIC ACID. (I)*Chromatographic and Electroradiochromatographic Study*

(Summary)

In the paper it was studied the action of nitrilotriacetic acid on sodium and ammonium molybdate by means of paper radiochromatographic and electroradiochromatographic methods.

On the basis of the results obtained it was concluded that in solution there are some negatively charged Mo(VI): H_3X compounds (1:1 combination ratio). These complexes have a completely different behaviour from that of molybdic acid and of its condensation products.

At the same time, by paper electrochromatography it was evidenced the possibility of forming some molybdenum supercomplexes.

COMPORTAREA SOLUȚIILOR DE WOLFRAMAT DE SODIU SUB ACȚIUNEA ACIDULUI NITRILOTRIACETIC (II)

Studiu cinetic al compușilor formați în soluție

de

Acad. RALUCA RIPAN și MINERVA TOMUȘ

Într-o lucrare anterioară [1] s-a urmărit, prin metoda cromatografiei și electroradiocromatografiei pe hîrtie, comportarea soluțiilor de wolfram de sodiu sub acțiunea acidului nitrilotriacetic, constatîndu-se că acidul poate îndeplini dubla funcție de agent complexant și condensant.

Este cunoscut faptul că diverșii acizi organici pot să formeze cu wolfratul de sodiu compuși complecși în care raportul de combinare W(VI) : acid organic poate fi, 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1 etc. Astfel, cu acidul tartric [2—5] se semnalează existența unui monowolframato-tartrat, diwolframato-tartrat și wolframato-ditartrat. La fel cu acidul malic [4, 6] se cunosc diwolframato-malați, ca și wolframato-dimalați. Acțiunea acidului oxalic asupra wolframului de sodiu a fost studiată în soluție pe cale conductometrică și potențiomtrică [7, 8], evidențiindu-se formarea unui compus în raport de 1 : 1 și 1 : 2. S-a putut de asemenea izola sarea de sodiu și de potasiu a wolframato-oxalatului [9].

Pentru a obține informații asupra compușilor ce se formează în soluție, s-a urmărit variația conductibilității și a pH-ului la tratarea unei soluții de wolfram de sodiu cu acid nitrilotriacetic.

Partea experimentală. Determinările conductometrice au fost efectuate cu ajutorul unui montaj Wheatstone, alimentat de la un generator de frecvență herțiană, avînd ca instrument de nul un amplificator cu ochiul magic.

Măsurătorile de pH s-au făcut cu un pH-metru electronic de tip MV-11, cu ansamblu de electrode de sticlă și calomel. Concentrația soluțiilor a fost cuprinsă între 10^{-3} și $2 \cdot 10^{-3}$ M.

Interpretarea rezultatelor. La titrarea conductometrică a unei soluții 10^{-3} M de wolfram de sodiu cu acid nitrilotriacetic se constată o modificare a conductibilității corespunzător raportului molar W(VI) : $H_3X = 1 : 1$ (unde $H_3X =$ acidul nitrilotriacetic). În aceleași condiții pH-ul scade de la 7,03 pînă la 2,56 punctul de inflexiune corespunzînd aceluiași raport molar. Rezultatele experimentale sînt prezentate în fig. 1 și 2.

Urmărirea în continuare a variației conductibilității și pH-lui pentru o serie de soluții izomolare ne-a permis sesizarea formării în soluție a aceluiași complex, minimul de conductibilitate ca și saltul de pH corespunzînd raportului molar 1 : 1, ceea ce este în concordanță cu experiențele anterioare. Fig. 3 și 4 reprezintă rezultatele obținute pentru soluțiile $2 \cdot 10^{-3}$ M.

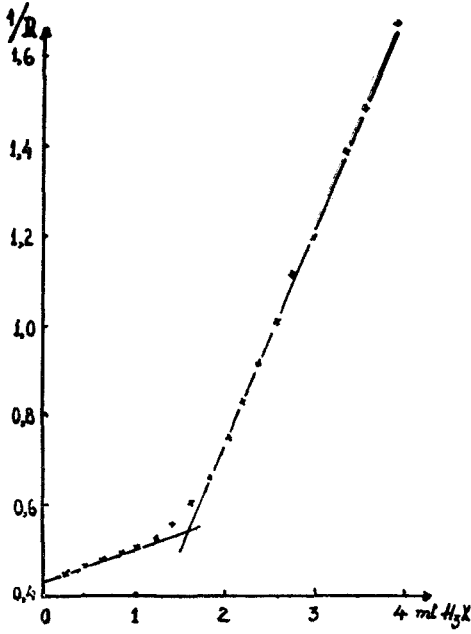


Fig. 1

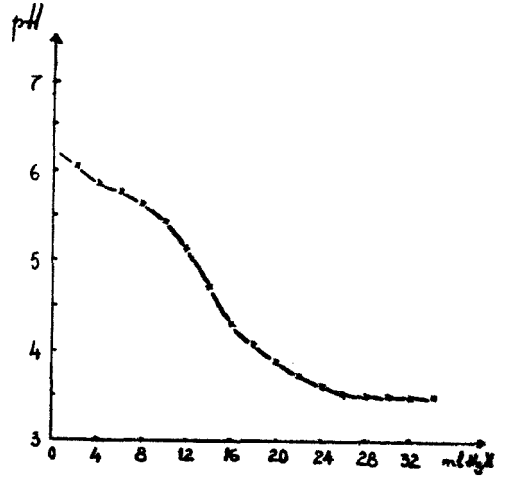


Fig. 2

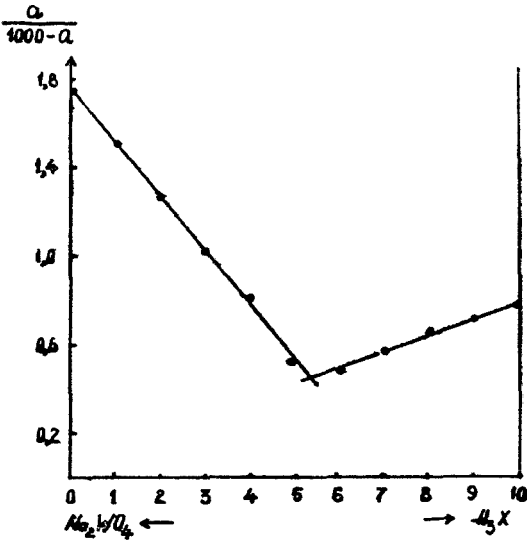


Fig. 3

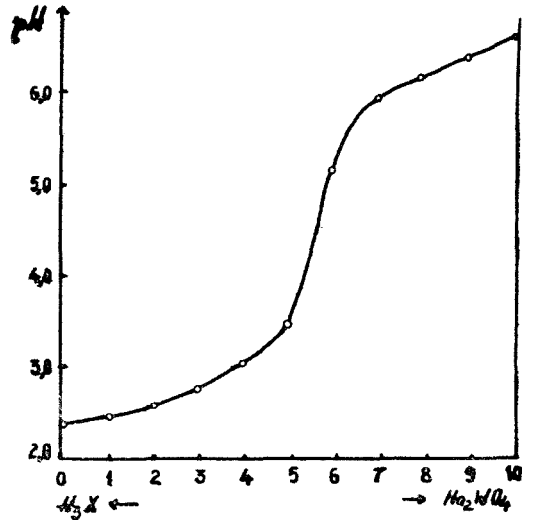


Fig. 4

Pentru a obține informații cu privire la tipul complexului format în soluție, corespunzător raportului molar 1:1, soluțiile au fost titrate conductometric cu NaOH și KOH . În ambele cazuri se sesizează un cot net corespunzător unui echivalent de bază și un al doilea pentru 3 echivalenți de bază la un mol de complex (fig. 5 și 6).

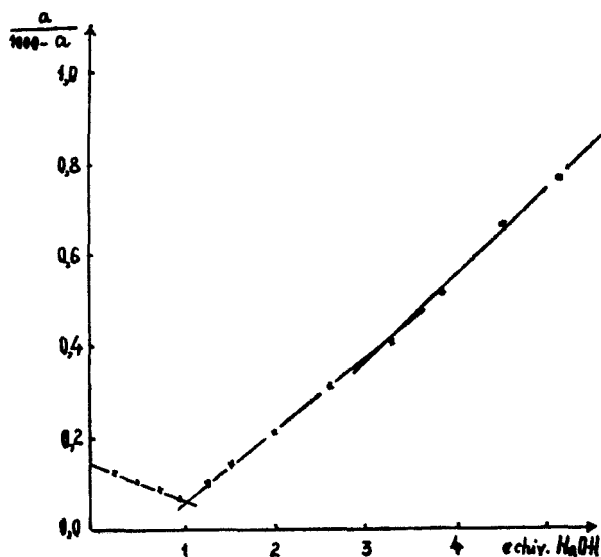


Fig. 5

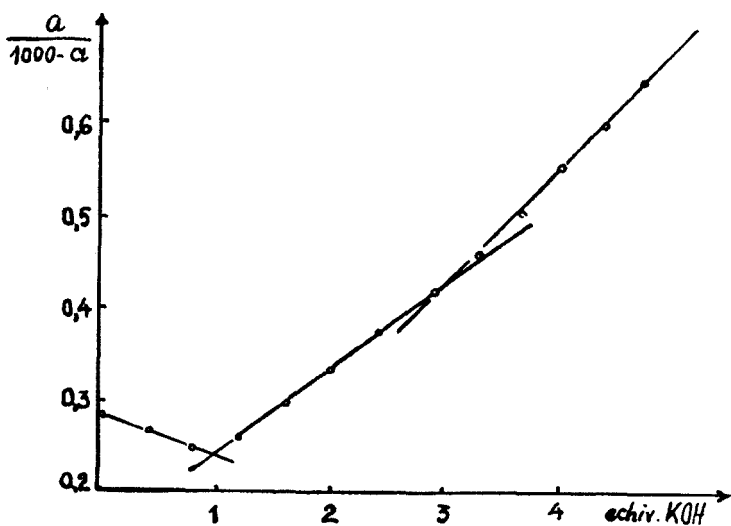


Fig. 6

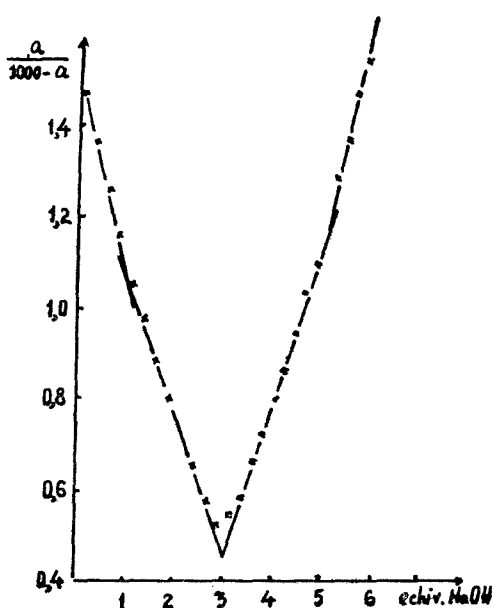


Fig. 7

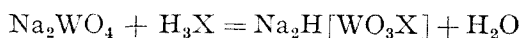
Titrarea conductometrică a soluțiilor de $W(VI): H_3X = 1:1$ cu $NaOH$ și KOH , înainte de trecere peste schimbător de ioni Dowex-50 în forma H și după trecere, indică bazicitatea trei.

Pe baza acestor rezultate este foarte probabil ca în soluție să se formeze un compus de forma: $[WO_3X]^{-3}$.

(Intrat în redacție la 15 mai 1969)

În cazul în care soluțiile au fost în prealabil trecute peste schimbătorul de ioni Dowex-50 în forma H și pe urmă titrate $NaOH$ și KOH , se constată un minim de conductibilitate corespunzător unui consum de trei echivalenți de bază pentru un mol de compus (fig. 7).

Pe baza rezultatelor prezentate în lucrare se presupune formarea în soluție a unui compus $1 W(VI): 1 H_3X$ foarte probabil de tipul $[WO_3X]^{-3}$ conform reacției:



Concluzii. Studiindu-se variația conductibilității și a pH-ului la tratarea unei soluții de wolfram de sodiu cu acid nitrilotriacetic s-a constatat formarea în soluție a unui compus $W(VI): H_3X$ în raport de 1:1.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Marcu și M. Tomuș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **13** [2] 11 (1968).
2. A. Rosenheim și I. Itzig, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 707 (1900).
3. M. Murgier și M. Cordier, Compt. rend. **213**, 729 (1941).
4. Ye-u-ki-heng, J. Chim. Phys., **33**, 356 (1936).
5. M. Teodoresco, Compt. rend. **203**, 668 (1936).
6. G. Henderson, J. Chem. Soc., **69**, 1451 (1896).
7. G. S. Rao și S. N. Banerje, Proc. Natl. Acad. Sci. India, Sect. A, **23** [2] 76 (1954).
8. R. Ripan, A. Duca și I. Ceteanu, Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj, **10** [1] 31 (1959).
9. A. Rosenheim, Z. anorg. Chem., **4**, 352 (1893).

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (II)

Кинетическое исследование соединений, образовавшихся в растворе

(Резюме)

В работе исследовалось кондуктометрическим и потенциометрическим методами поведение вольфрамата натрия в растворе под действием нитрилтриуксусной кислоты.

На основе полученных результатов выявилось образование в растворе комплекса $W(VI): H_3X = 1:1$ (где $H_3X =$ нитрилтриуксусная кислота).

Титрование растворов W(VI) : $\text{H}_3\text{X} = 1:1$ с помощью NaOH и KOH , до прохождения через ионообменники Dowex-50 в форме H и после прохождения, указывает на основность 3. Эти результаты указывают на вероятное образование соединения вида $[\text{WO}_3\text{X}]^{-3}$.

COMPORTEMENT DES SOLUTIONS DE WOLFRAMATE DE SODIUM SOUS L'ACTION DE
L'ACIDE NITRYLOTRIACÉTIQUE (II)

Etude cinétique des composés formés dans la solution

(R é s u m é)

Les auteurs ont étudié, par la voie conductométrique et potentiométrique, le comportement en solution du wolframate de sodium sous l'action de l'acide nitrylotriacétique.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la formation dans la solution d'un complexe $\text{W(VI)}:\text{H}_3\text{X} = 1:1$ (ou $\text{H}_3\text{X} =$ acide nitrylotriacétique).

Le titrage des solutions de $\text{W(VI)}:\text{H}_3\text{X} = 1:1$ par NaOH et KOH , avant le passage par les échangeurs d'ions Dowex-50 à la forme H et après le passage, indique la basicité 3. Ces résultats plaident pour la formation dans la solution, très probablement, d'un composé de la forme: WO_3X^{-3} .

UNTERSUCHUNG DER GLEICHRICHTUNGSEIGENSCHAFTEN DER HETEROGENEN MEMBRANEN (III)

Das Verhalten Membranpaares Celluloid : Anionit—OH + Celluloid : Aktivkohle +
+ HCl gegenüber Wechselstrom von 50 hz Frequenz und bei Direktspannungen

GHEORGHE RĂDULESCU, CANDIN LITEANU und ECATERINA MARINESCU

Auf Grund der von Reiss [1] und Fuller [2] verwendeten Analogie einerseits zwischen dem Überschuss oder dem Mangel der Elektronen in Si und Ge, die für die Halbleiter vom Typ n und p entsprechenden Verunreinigungen enthalten, und andererseits zwischen dem Protonenüberschuss und —mangel der sauren und basischen Lösungen, zeigte erstmals Lovrecek, Despic und Bockris [3] auf experimentellem Wege die Möglichkeit der Gleichrichtung des Wechselstromes mit Hilfe der elektrolytischen $p - n$ Übergänge.

Bei idealen Bedingungen wird ein elektrolytischer $p - n$ Übergang mit Hilfe einer Vorrichtung mit zwei Abteilungen hergestellt. Eine Abteilung enthält ein Elektrolyt mit einem unbeweglichen Anion, und mit leicht beweglichen Protonen (eine Polysäure oder eine kationitische Membran in R—H Form), in der anderen Abteilung des Systems befindet sich ein Elektrolyt mit unbeweglichem Kation und mit leicht beweglichen Hydroxylionen. (Eine Polybase oder eine anionitische Membran in R—OH Form.)

Im Prinzip soll so ein elektrolytischer $p - n$ Übergang in einer Abteilung ein Elektrolyt mit sehr leicht beweglichen positiven und unbeweglichen negativen Ionen und in Kontakt mit dieser eine andere Abteilung die einen anderen Elektrolyt mit schwerbeweglichen positiven und leicht beweglichen negativen Ionen enthält, enthalten.

Die Gleichrichtungswirkung steigt mit dem Unterschied zwischen den Ionenmobilitäten der Elektrolyte in den beiden verbundenen Abteilungen.

Wenn die beiden Abteilungen flüssige Phasen sind, spielt die Art des Kontaktes, der sie dennoch trennt, nach B. Schreiber [4] eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Gleichrichtungseigenschaften.

In letzter Zeit wurden eine Reihe von Arbeiten über die Gleichrichtungseigenschaften der doppelbipolaren Membranen [5—14] das heisst der durch die Anlagerung einer anionitischen und einer kationitischen Membran antstehenden Systeme, veröffentlicht.

Das Interesse für dieses Problem ist dadurch erklärt, dass eine Analogie zwischen den künstlichen und biologischen Membranen, als auch zwischen den bipolaren Membranen und den Halbleiterdioden besteht [15].

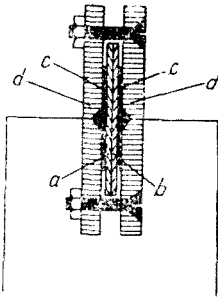


Abb. 1. a — Anionitmembran
b — Kationitmembran, c — Platin-
elektroden, d — Träger aus
Kunststoff (Plexiglas).

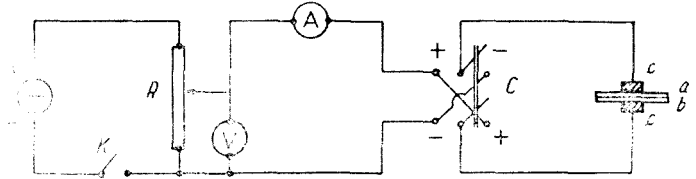


Abb. 2. a — Anionitmembran, b — Kationitmembran, c — Platin-
elektroden, C — Doppelschalter, A — Amperemeter, V — Volt-
meter, K — Schalter, R — Potentiometer.

Auf Grund der Auffassung, dass der Mechanismus der Gleichrichtung im Zusammenhang mit der Diffusion und der Leitfähigkeit steht, wurde in dieser Arbeit ein mit Wasser angefeuchtetes Membransystem bestehend je aus einer Membran die Anionenaustauscher Dowex — 1 in R—OH Form (Dicke 0,15—0,30 mm) bzw. mit Salzsäure behandelte Aktivkohle (Dicke 0,15—0,30 mm) enthalten, als Träger wurde Celluloid benützt.

Die Membranen wurden nach einer in einer früheren Arbeit beschriebener Methode [16] erhalten. Die Aktivkohle wurde fein zerkleinert, dann durch ein Sieb von 0,10 mm gesiebt und in einer 2*n* Salzsäurelösung stehengelassen. Nach 4 Stunden wird sie mit destilliertem Wasser zweimal gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der Gleichrichtungseffekt wurde im Doppelsystem von heterogenen Membranen mit folgender Zusammensetzung untersucht: Dowex—1 in R—OH Form 64% bzw. mit 2*n* Salzsäure behandelte Aktivkohle 71,5%. Der 20%-ige Feuchtigkeitsgehalt wurde durch Paraffinieren des ganzen Membransystems [9] das in Abb. 1 gezeigt wird, konstant gehalten.

Es wurden Platinelektroden mit einer Oberfläche von 1 cm² verwendet. Das elektrische Schema für die Aufnahme der Spannung-Stromstärkekurve wird in Abb. 2 und das Verbindungsschema des Kathodenstrahloszillographen in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Diagramme aus den Abb. 4 und 5 stellen die gleichgerichteten Kurven im Vergleich mit dem verwendeten sinusoidalen Signal von 9 V bzw. 11,6 V bei einer Frequenz von 50 Hz dar.

In Abb. 6 ist die Stromspannungskurve bei Gleichstrom für dasselbe Membranpaar unter Verwendung der Vorrichtung aus Abb. 2 dargestellt. Die Stromwerte wurden nach der Stabilisierung der Intensität (etwa 1 Min.) abgelesen. Mit Hilfe dieser Diagramme wurde der innere direkte Widerstand des Systems bei 8 V Spannung berechnet, wobei man $R_a = 1,4 \cdot 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ und für den Widerstand in umgekehrter Stromrichtung $R_i = 2 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ erhält.

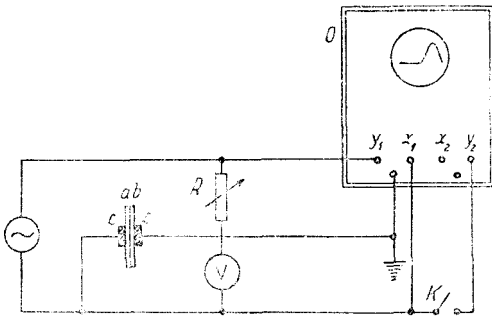


Abb. 3. O — Oszillograph, K — Schalter, R — Widerstand (10 kΩ), V — Voltmeter, a — Anionitmembran, b — Kationitmembran, c — Platinelektroden.

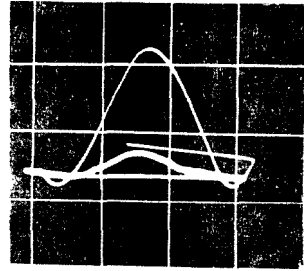


Abb. 4. Die gleichgerichtete Kurve auf dem Oszillographenschirm in Vergleich mit dem sinusoidalen Signal bei 9 V Spannung, für das mit 2 n HCl behandelte Aktivkohle enthaltende Membransystem.

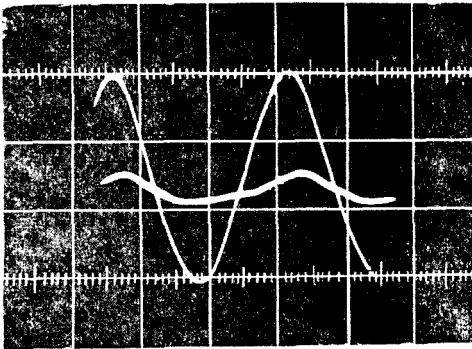


Abb. 5. Die gleichgerichtete Kurve auf dem Oszillographenschirm im Vergleich mit dem sinusoidalen Signal bei 11,6 V für das Membransystem, das mit 2n HCl behandelte Aktivkohle enthält.

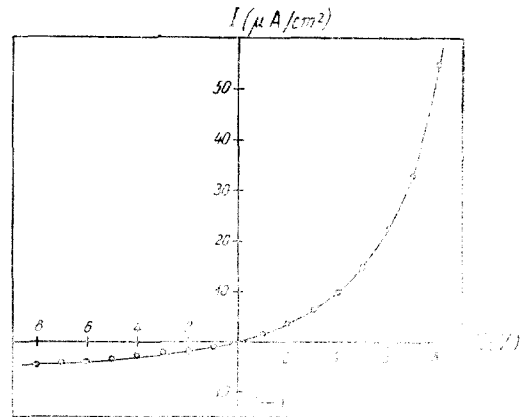


Abb. 6. Die Stromspannungskurve im Gleichstrom für das Doppelmembransystem, das mit 2 n HCl behandelte Aktivkohle enthält.

Das Gleichrichtungsverhältnis für den höchsten verwendeten Spannungswert von 8 V wurde mit Hilfe der charakteristischen Kurven nach der Gleichung

$$\varphi = \frac{I_d}{I_i} = 13,7$$

berechnet. Die nach der Formel [16]

$$R_r = \frac{I_d - I_i}{I_d} \cdot 100 \quad (1)$$

berechneten Gleichrichtungsausbeuten für den verwendeten Spannungsbereich als auch die φ -Werte sind in Abb. 7 dargestellt.

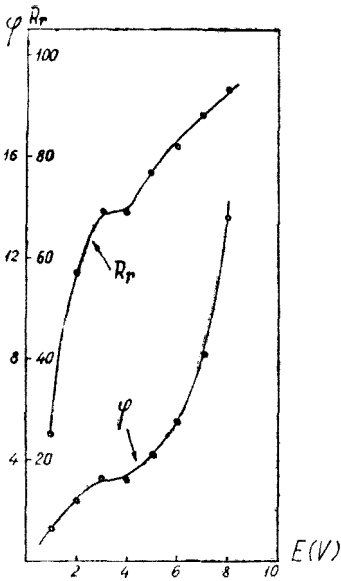


Abb. 7. Die Veränderung des Gleichrichtungsverhältnisses η und der Gleichrichtungsansbeute R in Funktion der Spannung für das Membransystem das mit 2n HCl behandelte Aktivkohle enthält.

trische Ladung ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) und k — die Boltzmannsche Konstante ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Joule. Grd.⁻¹) bedeuten.

Für $\frac{kT}{e} < 0,026$ V (bei Zimmertemperatur), kann man die Einheit in der Klammer der Gleichung (2) vernachlässigen. Auf diese Art erhält man

$$i = i_0 \exp \frac{eV}{kT} \tag{3}$$

Die gleichgerichteten Kurven vom Oszillographenschirm in Vergleich mit dem verwendeten sinusoidalen Signal bei 9 V bzw. 12 V bei einer Frequenz von 50 Hz für das Membransystem, bei dem die Aktivkohle mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt wurde, sind in Abb. 8 und Abb. 9 wiedergegeben. Das untersuchte System hat folgende Zusammensetzung: Aktivkohle 68%, Anionenaustauscher Dowex — 1 75%, 28% Feuchtigkeitsgehalt.

Mit Hilfe der Abb. 10 welche die Stromspannungskurve für dasselbe System darstellt, wurden die Widerstandswerte für die grösste verwendete Spannung von 11 V berechnet, und es wurden die Werte $R_d = 4,4 \cdot 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ und $R_i = 7,1 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ gefunden. In diesem Fall ist $\varphi = \frac{I_i}{I_d} = 16,6$. In Abb. 11 sind die Gleichrichtungsverhältnisse φ und die Gleichrichtungsansbeuten R_r für dasselbe System in Abhängigkeit von der verwendeten Spannung abgebildet.

Wie bekannt, gilt sowohl für das direkte, als auch für das umgekehrte Bereich

$$i = i_0 \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) \tag{2}$$

wo i den Gesamtstrom durch den Übergang, i_0 die Summe der beiden Feldströme, e die elementare elektrische Ladung, k — die Boltzmannsche Konstante

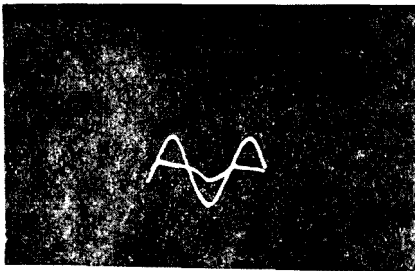


Abb. 8. Die mit dem Oszillographen erhaltene Gleichrichtungskurve im Vergleich mit sinusoidalem Signal von 9 V für das Membransystem, das mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthält.

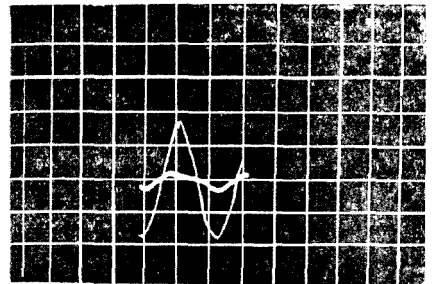
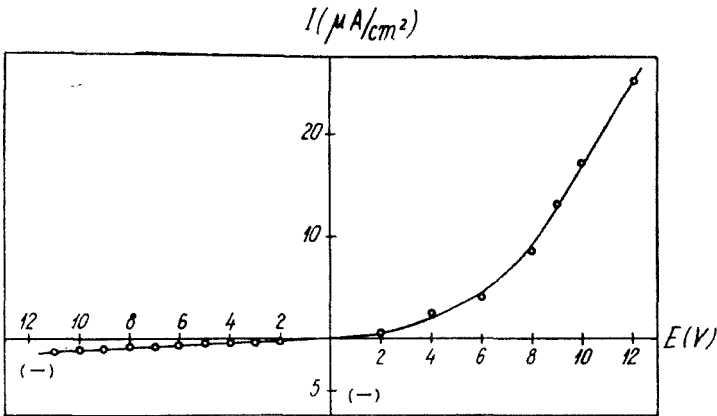


Abb. 9. Die mit dem Oszillographen erhaltene Gleichrichtungskurve im Vergleich mit dem sinusoidalen Signal von 12 V für das Membransystem, das mit gasförmigen Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthält.



A b b. 10. Die Stromspannungskurve im Gleichstrom für das Membransystem, das mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthält.

Die experimentelle Charakteristik wird mit Hilfe der Gleichung

$$i = i_0 \exp \frac{eV}{\eta k T} \quad (4)$$

ausgedrückt. Vergleicht man Gleichung (3) mit (4), kann man die Abweichung von den theoretischen Werten feststellen, weil die Abweichung des Koeffizienten η von der Einheit die Abweichung der experimentellen Charakteristik von der theoretischen Gleichrichtungscharakteristik zeigt.

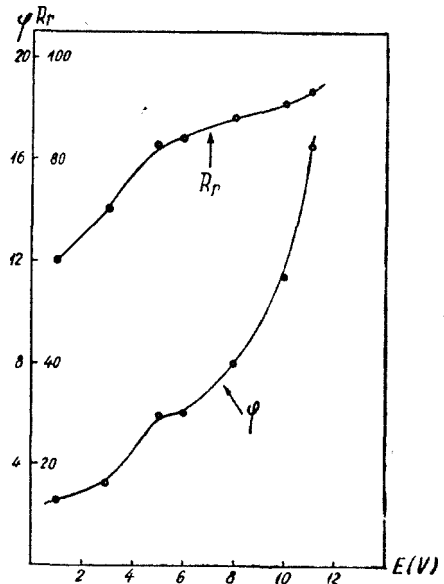
Stellt man $\ln i = f(V)$ bzw.

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{e}{\eta k T} \cdot V \quad (5)$$

für das untersuchte Membransystem graphisch dar, kann man den Wert von η erhalten. Die graphische Darstellung von $\ln i = f(V)$ nach der Gleichung (5) im ersten Falle (mit $2n$ HCl behandelte Aktivkohle) wobei $\eta = 96$, wird in Abb. 12 wiedergegeben.

Man sieht, dass im Gegensatz zu dem einheitlichen Membransystem: Kationit-H + Anionit-OH [16] bzw. dem Doppelmembransystem: Kationit-H + Anionit-OH [7], das System Membran: Aktivkohle-HCl + Membran: Anionit-OH denselben Wert im ganzen Strombereich von 0–8 V besitzt.

Dasselbe stellt man auch im Falle des Systems Membran: Aktivkohle+HCl + Membran: Anionit-OH fest, wobei die Aktivkohle mit gasförmigen Chlorwasserstoff behandelt



A b b. 11. Die Veränderung des Gleichrichtungsverhältnisses φ und der Gleichrichtungsabweitung R für das Membransystem das mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthält.

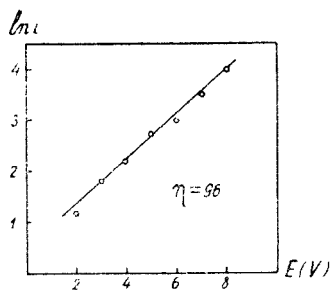


Abb. 12. Die Veränderung von $\ln i = f(V)$ für das Membransystem, das mit 2 n HCl behandelte Aktivkohle enthält.

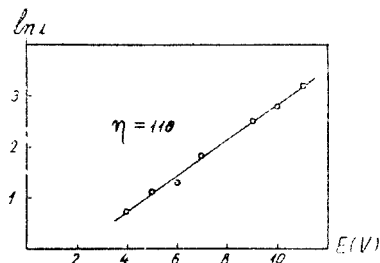


Abb. 13. Die Veränderung von $\ln i = f(V)$ für das Membransystem, das mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthält.

wurde. Dies wird durch Abb. 13 veranschaulicht, wo $\ln i = f(V)$ dargestellt wurde, und zwar erhält man den Wert $\eta = 110$.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass im Falle der Membranen, die mit Chlorwasserstoff behandelte Aktivkohle enthalten, das Wasserstoffion das bewegliche Ion ist und deshalb funktioniert die so vorbereitete Kohle vom Standpunkte der Gleichrichtung aus gesehen, wie ein Kationenaustauscher in R-H Form.

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

L I T E R A T U R

1. H. Reiss, J. Chem. Phys., **21**, 1209 (1953).
2. C. S. Fuller, Rec. Chem. Progr., **17**, 75 (1956).
3. B. Lovrecek, A. Despic und J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., **63**, 750 (1959).
4. B. Schreiber, Compt. rend., **264**, (C), 652 (1967).
5. V. N. Maslov und A. V. Ovadova, Zhur. fiz. Khim., **34**, 431 (1960).
6. B. Lovrecek und B. Kunst, Nature, **189**, 804 (1961).
7. B. Lovrecek und B. Kunst, Croat. Chim. Acta, **34**, 137, 219 (1962); **35**, 7 (1963).
8. J. Oshida und Y. Sugunuma, Bull. Kobavashi Inst. physic. Res., **13**, 96 (1963).
9. M. Seno und T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan., **37**, 668 (1964).
10. H. J. Freidlander, J. Polimer. Sci. Ser. C., **4**, 1447 (1964).
11. P. Länger, Ber. Bunsenges physik. Chem., **68**, 534 (1964).
12. O. Oshki, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1674 (1965).
13. A. I. Tehernova, I. A. Melnik, V. I. Maslov und Iu. A. Zotov, Doklady Akad. Nauk SSSR, **174**, 895 (1967).
14. K. Shimizu, M. Seno und H. Nazaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 803 (1968).
15. A. Mauro, Biophysic. J., **2**, 179 (1962).
16. C. Liteanu und Gh. Rădulescu, Rev. Roumaine Chim., **14**, 1257 (1969).
17. C. Liteanu, Gh. Rădulescu und C. s. Jămbor, Bul. Universității Craiova, (im Druck).

STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE REDRESARE ALE MEMBRANELOR HETEROGENE (III).

Comportarea perechii de membrane celuloid: anionit - OH + celuloid: cărbune activ + HCl la frecvența curentului alternativ 50 Hz și la tensiuni directe

(R e z u m a t)

Considerind analogia dintre semiconductorii cu joncțiune p-n și contactul dintre două membrane ionitice cu ioni mobili de sarcini opuse s-au studiat proprietățile de redresare pentru un nou tip de membrană dublă, formată dintr-o membrană ce conține rășină anionică sub forma R-OH și o altă membrană în care în locul cationitului a fost introdus cărbune activ tratat cu HCl soluție sau gaz.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫПРЯМИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН (III)

*Поведение пары мембран целлулоид: анионит-ОН + целлулоид: активный уголь + HCl
при частоте переменного тока 50 гц и при прямых напряжениях*

(Резюме)

Учитывая аналогию между полупроводниками с переходом типа $p-n$ и контактом между двумя ионитовыми мембранами с подвижными ионами с противоположными зарядами, авторы исследовали выпрямительные свойства для нового типа двойной мембраны, составленной из мембраны, содержащей анионитовую смолу в виде $R-OH$, и из другой мембраны, в которую вместо катионита был введен активный уголь, обработанный HCl в виде раствора или газа.

ELECTROOXIDAREA METANOLULUI (II)

Oxidarea pe anod de Pd—Cu în mediu alcalin

de

L. ONICIU, A. SOÓ, E. SCHMIDT și I. LIEBERMANN

Lucrarea continuă cercetările asupra oxidării anodice a metanolului. Scopul urmărit, așa cum menționam anterior [1] constă în găsirea de electrozi adecvați în pilele de combustie alimentate cu metanol. De astă dată s-au studiat electrozi poroși obținuți prin presarea unor amestecuri de pulberi de Pd și Cu de aceeași granulație.

1. **Condiții de lucru.** Măsurătorile s-au efectuat într-un vas cilindric de sticlă avînd pereții dubli, între care circulă apa de la un ultratermostat. Electrozii pe care s-a urmărit oxidarea anodică a metanolului se introduceau în soluția alcalină de metanol conținută în vasul cilindric. Aceștia s-au confecționat prin presarea la aproximativ 2000 kgf/cm² a unor amestecuri de pulberi de Pd și Cu avînd diametrul mai mic decît 0,063 mm și compoziția de 90, 75, 50 și respectiv 25% paladiu. Modificarea polarizării electrodului s-a realizat într-un circuit de electroliză, folosind o sursă de curent continuu și un fir de platină drept electrod auxiliar, iar măsurarea potențialului electrodului s-a făcut într-un circuit potențiomtric, utilizînd ca referință un electrod de calomel saturat (ECS). Valorile potențialelor (φ) s-au raportat la electrodul de hidrogen normal (EHN). În toate determinările electroliza s-a efectuat izoterm, în regim constant de agitare, spațiul din jurul electrodului de studiat (anod) fiind ferit de contactul direct cu spațiul catodic cu ajutorul unui tub de sticlă concentric cu catodul. Contactul electrolitic dintre electrodul de studiat și ECS s-a realizat prin intermediul unei capilare Lugin.

2. **Rezultate experimentale. Discuții.** Principalele caracteristici ale electrozilor poroși avînd forma de pastilă, luați în studiu, sînt redată în tabelul 1.

Tabel 1

Caracteristicile electrozilor Pd — Cu

Compoziția (% Pd)	90	75	50	25
Suprafața (cm ²)	0,7	0,7	0,7	0,7
Masa pastilei (g)	0,885	1,0233	1,1133	0,8617
Grosimea pastilei (cm)	0,22	0,22	0,28	0,21
Porozitatea (%)	variază între 35 și 45			

Variația potențialului staționar φ_0 (mV) în funcție de compoziția electrozilor și temperatură

t°C	Compoziția electrodului (% Pd)			
	90	75	50	25
25	-418	-428	-428	-385
35	-426	-427	-435	-407
45	-436	-430	-436	-401
55	-441	-438	-446	-413

Porozitatea s-a calculat prin raportarea masei pastilei la masa compactă (calculată pe baza regulii amestecurilor) și scăderea din unitate a fracției astfel obținute.

În tabelul 2 figurează potențialele staționare φ_0 , la $I = 0$, măsurate la cei patru electrozi, la temperaturile de 25, 35, 45 și 55°C. Ținem să precizăm că valorile staționare se obțin relativ lent, fiind necesare 60–90 de minute pentru atingerea lor. Același lucru se menționează și în legătură cu atingerea potențialelor dinamice, corespunzătoare intensităților mici de curent (cîtiva mA). Din datele tabelului 2 se observă o variație mică a potențialului cu temperatura și compoziția; reține însă atenția electrodul care conține 50% paladiu, pentru care φ_0 are valorile minime. Comparînd însă φ_0 al electrozilor de Pd–Cu cu același parametru de la electrozii de Pd sau Pt [1–3], aici se constată valori mai pozitive cu cîteva sute de mV.

În fig. 1–4 s-au trasat curbele de polarizare la oxidarea anodică a metanolului pe cei patru electrozi și la cele patru temperaturi menționate. Din analiza curbelor rezultă scăderea supratensiunii cu temperatura (i), gruparea potențialelor de oxidare între aceleași limite (–150 și aproximativ –100 mV), independent de compoziția electrodului (ii) și o scădere a intensității de curent limită cu micșorarea concentrației de paladiu din electrod (iii). Cea dintîi constatare este scontată, iar următoarele două ne conduc la concluzia probabilei ineficiențe electrocatalitice a pulberii de cupru alături de pulberea de paladiu la electrozii cercetați și în condițiile date. Numai astfel se explică invariabilitatea potențialului de oxidare (centrele active aparțin aceleiași specii) și scăderea curentului limită o dată cu micșorarea concentrației de paladiu din electrozi (suprafața activă pentru reacție scade și ea, fig. 5).

Variația cu temperatura a curbelor de polarizare a servit la exprimarea energiei de activare aparente ΔH_{ap}^\ddagger a procesului global de electrooxidare. Tabelul 3 conține valorile ΔH_{ap}^\ddagger la 5 polarizări φ ale electrodului studiat.

Analiza datelor conținute în tabelul 3 conduce la concluzia că procesul global de oxidare este controlat de etapa de adsorbție la electrozii care conțin 90, 75 și respectiv 25% Pd; pe electrodul care conține 50% Pd limitarea s-ar datora în principal fenomenului de difuzie.

Ne-a preocupat și mecanismul electrooxidării metanolului la intensități de curent mici. În acest scop s-a ales electrodul care conține 90% Pd, s-a urmărit

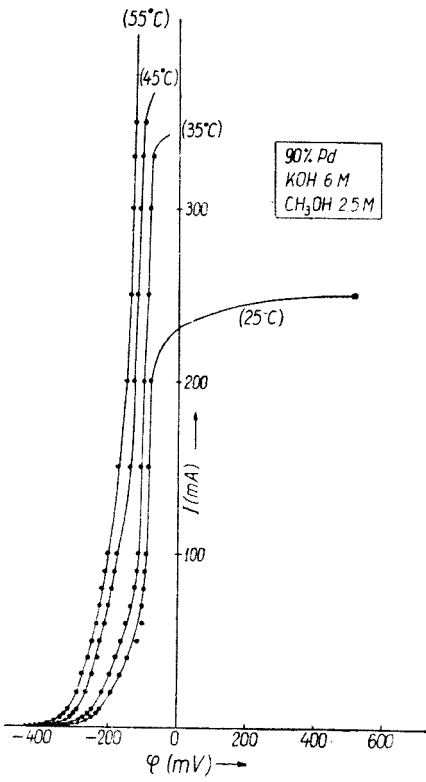


Fig. 1.

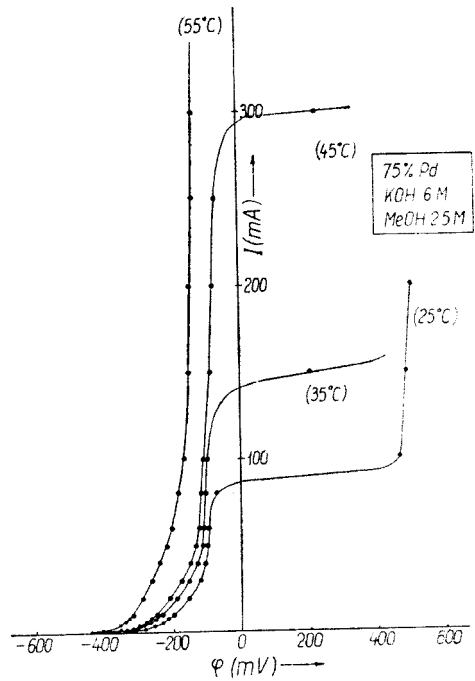


Fig. 2.

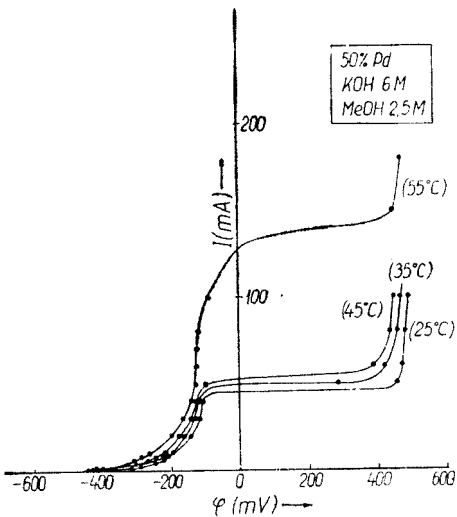


Fig. 3.

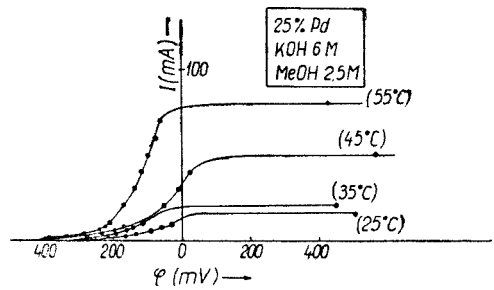


Fig. 4.

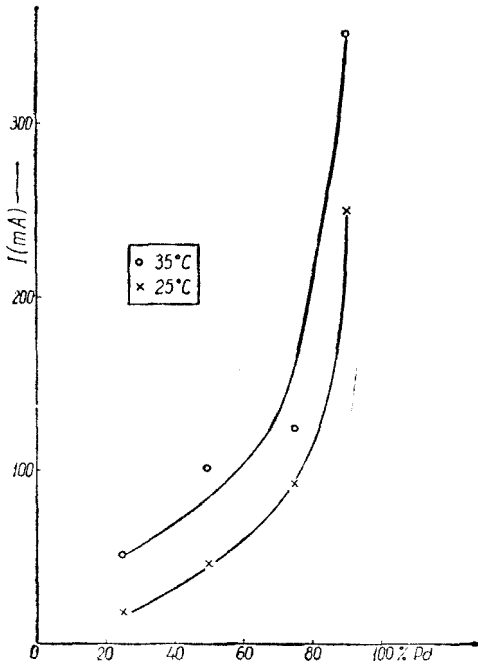


Fig. 5

ția puternic alcalină (KOH 6 M). În soluțiile având concentrația în KOH mai mică (2 M) acumularea aldehidei la electrod e posibilă și oxidarea în trepte a metanolului (întii la aldehydă și apoi la acid formic) se evidențiază pe curbele de polarizare (fig. 7). Pe curbele de polarizare ale electrozilor ce conțin 50 și 75% Pd se sesizează și un al doilea salt de potențial, datorat oxidării la CO_3^{2-} a acidului formic (fig. 2 și 3) cu paralela degajare de oxigen molecular.

compoziția soluției KOH 6 M și CH_3OH 2,5 M în timpul electrolizei și după întreprerea ei și s-au determinat coeficienții stoechiometrici $\nu_{\text{CH}_3\text{OH}}$ și ν_{OH^-} [4] ai reactanților, lucrându-se la 25°C. În soluție s-au determinat concentrația KOH înainte și după electroliză și s-au analizat acidul formic, aldehida formică și ionul CO_3^{2-} . Rezultatele analizelor sînt următoarele: indiferent de intensitatea de curent (mică: ~10 mA sau mai mare: ~80 mA) aldehida formică s-a decelat numai în concentrații foarte mici. Acidul formic este prezent în proporție mult mai mare, corespunzătoare unui randament de oxidare de ~78% ($I = 10$ mA) sau ~86% ($I = 80$ mA). Ionul CO_3^{2-} nu se pune în evidență decât la polarizări net pozitive ($\varphi \geq 400$ mV), corespunzătoare celui de al doilea salt de curent pe curbele de polarizare (evidente pe curbele din fig. 3). Explicăm prezența în concentrații neglijabile a aldehidei formice, chiar și la densități mici de curent, prin reacția de dismutare Cannizzaro pe care o suferă aldehida în solu-

Tabel 3

Valoarea entalpiei de activare aparente ΔH_{ap}^\ddagger kcal/mol la diverse polarizări

Compoziția electrodului (% Pd)	φ (mV)			
	90	75	50	25
-275	16,8	19,74	5,29	—
-250	13,4	12,15	6,72	11,12
-200	13,1	9,8	4,51	11,06
-175	12,76	12,15	4,34	12,15
-150	10,62	12,88	4,6	12,32

Pentru determinarea coeficienților stoechiometrici s-au trasat curbele de polarizare izoterme, la oxidarea metanolului pe electrod cu 90% Pd în soluții în care s-a modificat concentrația de metanol $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, concentrația de KOH, C_{OH^-} constantă (fig. 6) și apoi în soluții în care s-a modificat C_{OH^-} , la concentrație de metanol constantă (fig. 7).

Întrucât :

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log C_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)_{\varphi, C_{\text{OH}^-}} = \nu_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ și } \left(\frac{\partial \log I}{\partial \log C_{\text{OH}^-}} \right)_{\varphi, C_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \nu_{\text{OH}^-}$$

din curbele fig. 6 s-au ales intensitățile de curent (≤ 40 mA) corespunzătoare la polarizarea constantă de -150 mV, s-au logaritmat și s-au reprezentat în funcție de logaritmul concentrației de metanol (0,5 ; 1,0 ; 1,5 și 2,5 M). Coeficientul unghiular este sensibil egal cu 1 (0,965) număr ce reprezintă coeficientul stoechiometric al metanolului în reacția de electrod.

Prelucrarea în mod analog a intensităților de curent corespunzătoare aceleiași polarizări din fig. 7, conduce la un coeficient unghiular apropiat de 2 (1,8), cifră egală cu coeficientul stoechiometric al OH^- în reacția de electrod.

Pe baza acestor rezultate, în domeniul intensităților de curent mici ($I \leq 40$ mA și $\varphi \sim -150$ mV), electrooxidarea metanolului s-ar desfășura după reacția :

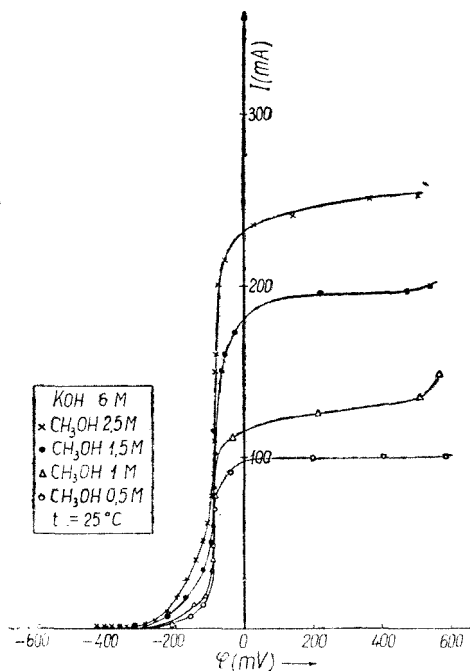
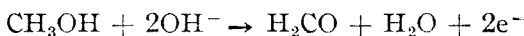


Fig. 6.

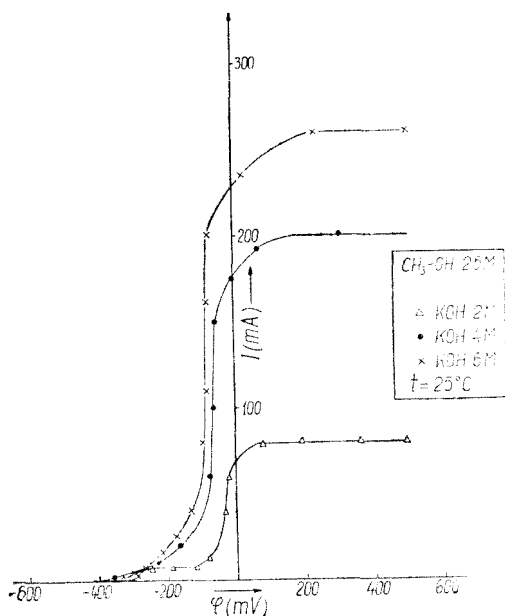


Fig. 7.

Aldehida rezultată se disproporționează în acid formic și alcool metilic, în etapă subsecventă. Dacă se depășește potențialul de ~ 400 mV, acidul formic este oxidat final în carbonat cu paralela degajare de oxigen (se observă degajarea de bule).

3. Concluzii. Cercetările întreprinse asupra oxidării anodice a metanolului pe electrozi poroși de Pd—Cu în electrolit alcalin au condus la următoarele rezultate principale:

Oxidarea metanolului este numai parțială (la acid formic) și are loc la un potențial de ~ -150 mV. Oxidarea totală (la CO_3^{2-}) nu are loc decât la $+400$ mV.

— Viteza reacției de oxidare depinde de concentrația paladiului în electrozi.

— Structura poroasă obținută prin presarea pulberilor de Cu și Pd nu pare să fie potrivită pentru efecte electrocatalitice deosebite.

— Cinetica globală a reacției pare a fi controlată de etapa de adsorbție pe electrozii conținând 25, 75 și 90% Pd și de transportul de masă pe electrodul care conține numai 50% Pd.

Întrevedem posibilitatea îmbunătățirii performanțelor electrozilor de Cu-Pd prin modificarea unor parametri fizico-structurali, ceea ce este în intenția viitoarelor noastre cercetări.

(*Intrat în redacție la 7 mai 1969*)

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

1. L. Oniciu, A. Soó și E. Schmidt, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem, **14** (1), 107 (1969).
2. M. Prigent, Rev. Inst. franç. Pétrole, **6**, 1 (1964).
3. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, Adv. Chem. **47**, 263 (1965).
4. K. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, J. Springer, Berlin-Göttingen, 1961.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА (II)

Окисление на Pd—Cu аноде в щелочной среде

(Резюме)

Авторы исследовали окисление метанола на пористых электродах из Pd—Cu в щелочном растворе. Окисление является частичным (у муравьиной кислоты) в области потенциала ~ -150 мВ и полным — только при потенциалах $\geq +400$ мВ. Общая кинетика кажется ограниченной адсорбционным этапом у электродов, содержащих 25, 75 и 90% Pd, и переносом массы у электрода, содержащего 50% Pd.

ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL (II)

Oxidation on Pd—Cu Anode in Alkaline Medium

(Summary)

The oxidation of methanol on Pd—Cu porous electrodes in alkaline solution was studied. The oxidation is partial (to give formic acid) in the range of ~ -150 mV potential and complete only at $\geq +400$ mV potentials. The overall kinetics seems to be determined by the adsorption stage at electrodes containing 25, 75 and 90% Pd and by the mass transfer at the electrode containing 50% Pd.

ELECTROOXIDAREA METANOLULUI (III)

Oxidarea metanolului pe electrozi de Ni—Raney cu diverse suporturi

de

LIVIU ONICHU și ANDREI BANDI

Cercetările de pînă acum dovedesc că platina este cel mai bun catalizator al reacției de oxidare anodică a metanolului [1]. Rezultate bune se obțin cu Pd, Pt—Pd, platină paladiată și alte amestecuri de metale platinice [1—6]. Scopul lucrării prezente a constat în găsirea unor electrocatalizatori pentru oxidarea metanolului, mai ieftini decît materialele amintite și adecvați folosirii în pile de combustie alimentate cu metanol.

În literatura de specialitate sînt descriși electrozi de hidrogen și metanol de tip DSK (Doppel Skelet Katalysator) pe bază de Ni—Raney [7]. Cercetările noastre s-au efectuat de asemenea cu acest gen de catalizator, urmărind comportarea lui pe diferite suporturi. S-au preparat două serii de electrozi prin două procedee diferite și anume după *W i n s e l* și *J u s t i* [8] și după *D o u s e k* și alții [9]. Discuția rezultatelor se face separat pentru cele două serii.

Condiții de lucru. Experimentele s-au efectuat într-un vas cu pereți dubli pentru asigurarea termostatării. S-au trasat curbele de polarizare densitate de curent i — potențial φ , la diverse temperaturi (25, 35 și 55°C). Electrolițul utilizat a fost o soluție apoasă de KOH 6 M, ce conținea metanolul în concentrație de 2,5 M.

Montajul folosit (fig. 1) cuprindea un circuit de polarizare și unul de măsurare a forței electromotoare.

Potențialele s-au măsurat în raport cu electrozul de calomel saturat (ECS), valorile exprimîndu-se față de electrozul de hidrogen normal (EHN). Ca electrod auxiliar s-a folosit un electrod lucios de platină. Toate măsurătorile s-au efectuat în condiții izoterme sub agitare uniformă. Contactul dintre electrozul de studiat și electrozul de referință s-a realizat printr-o capilară Luggin. În timpul cit electrozii nu funcționau au fost păstrați în soluții apoase slab alcaline.

Rezultate, discuții. 1. Prima serie de electrozi s-a preparat din Ni—Raney nepiroforic obținut în urma extracției aluminiului cu KOH 6 M dintr-un aliaj de Ni—Al cu un conținut de 42% Ni.

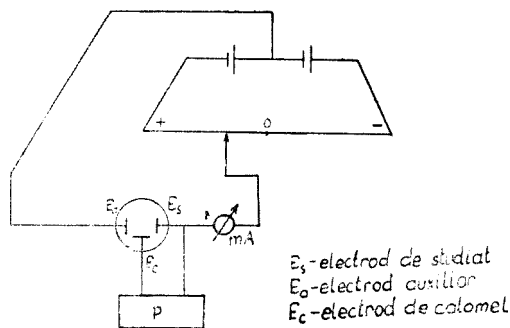


Fig. 1

Tabel 1

Date asupra electrozilor preparați după Dousek și alții

Nr. electrod	3	4	5	6	7	8	9
Compoziție	Ni-R +	Ni-R +	Ni-C 50% Fe 50% Ni-R + 1:3	Ni-C 50% Fe 50% Ni-R + 1:2	Ni-R +	Ni-C 50% Cu 50% Ni-R + 1:2	Cu 50% Fe 50% Ni-R + 1:2
Suprafața aparentă (cm ²)	2,31	2,47	2,608	2,073	2,280	2,043	2,103
Masă reală (g)	0,9755	1,0322	1,3539	0,6699	1,0687	0,7035	0,8112
Masa compactă (g)	1,875	2,03	2,44	1,35	1,282	1,357	1,931
Porozitate (%)	48	49,2	44,5	50,4	41,5	48,2	58

Ni-R: Nichel-Raney.

Ca suport s-a folosit carbonilul de nichel și pulberi de Cu și Fe. (Prin carbonil de nichel se înțelege nichelul rămas în urma descompunerii tetracarbonilului de nichel și se va nota prin Ni-C). Granulația catalizatorului, precum și a pulberilor metalice a fost aceeași (mai mică decât 0,063 mm). Amestecarea în scopul omogenizării s-a făcut, manual, în mojar. Electrozii aveau formă de pastile obținute prin presarea pulberilor la o presiune de 3520 kgf/cm², cu raza de 0,475 cm și grosimea între 1 și 3 mm. Sinterizarea s-a făcut între 650–700°C în atmosferă de hidrogen, timp de 30 minute. S-a calculat porozitatea și suprafața aparentă. Porozitatea s-a exprimat prin raportarea masei reale la masa compactă și scăderea din 1 a fracției obținute; înmulțirea cu 100 conduce la valoarea procentuală din tabel. Masa compactă s-a obținut prin aplicarea regulii amestecului. La această serie de electrozi porozitatea varia între 41 și 58% (v. tab. 1).

Urmărind curbele de polarizare pentru diverse compoziții la 25°C (fig. 2), se constată gruparea curbelor în două domenii de potențial. Pe electrozii 3, 4, 5, 6 și 7 (v. tab. 1) oxidarea metanolului are loc cu supratensiuni mai mari, iar densitatea de curent limită are valori mici de ~5 mA/cm² cu excepția electrodului 7. În cadrul acestei grupe se remarcă faptul că electrozii 3 și 4, care conțin ca suport numai Ni-C, prezintă supratensiunea cea mai mare și valoare minimă pentru curentul limită. Electrozii 5 și 6 în care Ni-C din suport a fost înlocuit în proporție de 50% cu pulbere de Fe, se situează la valori ceva mai negative (supratensiuni mai mici). Rezultă deci că din acest grup electrodul 7, în care Ni-C a fost total înlocuit cu pulbere de Cu, se comportă cel mai bine.

Curbele de polarizare ale electrozilor 8 și 9 din fig. 2, cu conținutul parțial de Cu în schelet (v. tab. 1), se situează la potențiale mai negative cu cca. 200 mV; curentul limită este cu aproximativ 30 mA/cm² mai mare. Alura în trepte a curbelor sugerează existența a două procese ce au loc la su-

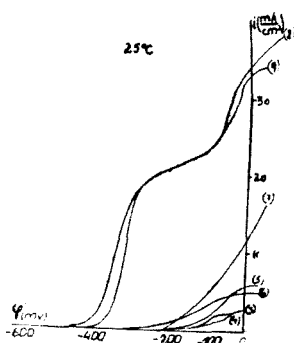


Fig. 2.

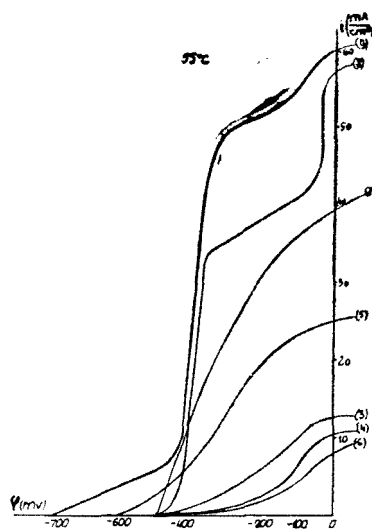


Fig. 3.

prateniuni diferite. Prima treaptă a curbei corespunde oxidării metanolului la aldehydă formică, iar a doua oxidării aldehydei formice la formiat. Aldehida formică s-a pus în evidență cu ajutorul floroglucinei, iar CO_3^{2-} nu s-a decelat în soluție.

Curbele de polarizare ale aceluiași electrozi trasate la 55°C (fig. 3) nu mai păstrează gruparea de la 25°C . Curbele 3, 4 și 6 își mențin pozițiile relative, pe când 5 și 7 se îndepărtează de ele. Interes prezintă și în acest caz electrozii cu conținut de Cu (fig. 3 curbele 7, 8 și 9). Oxidarea metanolului în două trepte cesive în

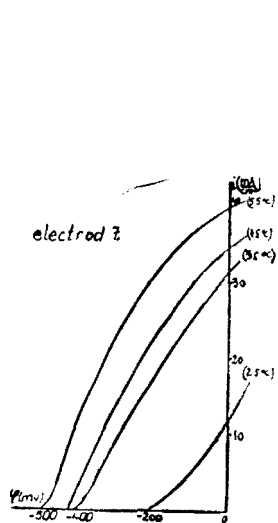


Fig. 4.

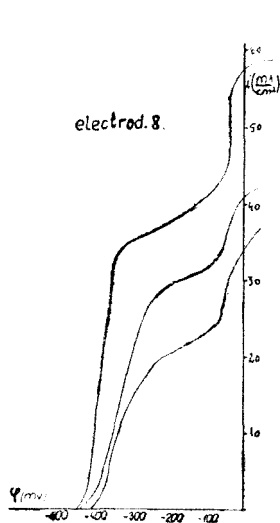


Fig. 5.

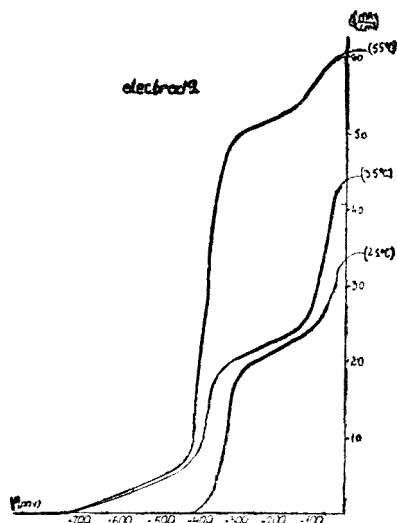


Fig. 6.

funcție de densitatea de curent (respectiv potențialul la care e polarizat electrodul) apare aici mai evidentă.

Să urmărim acum curbele de polarizare pentru aceiași electrozi la diverse temperaturi. Aceste curbe s-au trasat numai pentru electrozii care ar putea prezenta interes practic, adică 7, 8 și 9 (fig. 4, 5 și 6). Se constată o micșorare apreciazabilă a polarizării trecând de la temperaturi joase la temperaturi mai ridicate.

Potențialele staționare φ_0 ($i = 0$), variază de asemenea cu temperatura (v. tab. 2). La ambele temperaturi electrozii cu conținut de Cu (7, 8 și 9) au valorile cele mai mari. În cazul electrodului 8 modificarea nu este sensibilă, dar la electrozii 7 și 9 ea se cifrează la câteva sute de mV. Densitatea de curent limită se mărește

Tabel 2

Potențiale staționare la electrozii preparați după Dousek și Winsel

Nr. electrod	3	4	5	6	7	8	9
φ_0 (mV) 25°C	-250	-266	-276	-321	-199	-420	-391
φ_0 (mV) 55°C	-496	-406	-581	-364	-474	-432	-722

cu temperatura, iar curbele se deplasează spre valori mai negative ale potențialului. Pentru aceeași valoare a supratensiunii densitatea de curent crește foarte mult cu ridicarea temperaturii (se micșorează barierele energetice din calea reacției). Ridicarea temperaturii peste 55°C este riscantă din cauza volatilizării metanolului.

Pentru a afla care este etapa limitativă în procesul de electrod, s-au calculat energiile de activare aparente pentru electrozii 7, 8 și 9 la diverse potențiale (tab. 3). Energiile de activare mici pentru supratensiuni mari ar pleda pentru o limitare datorată difuziei; la supratensiuni relativ mici s-ar părea că adsorbția este etapa limitativă, eventual suprapunerea celor două limitări.

Tabel 3

Energii de activare aparente la electrozii preparați după Dousek și alții

φ (mV)	ΔH_{ap} (kcal/mol)		
	7	8	9
- 50	3,66	3,38	4,8
- 150	5,04	3,98	6,2
- 175	5,48	4,07	6,5
- 200	5,57	5,14	6,68
- 250	10,08	5,43	6,8
- 300	9,42	6,1	4,34
- 350	14,98	9,5	13,8
- 400	—	13,0	10,5

În fig. 7 s-au reprezentat curbele $\eta = f(\log i)$, unde $\eta (= \varphi - \varphi_0)$ este supra-tensiunea, iar φ potențialul actual. Modificarea pantei Tafel cu η întărește presupunerea că în cazul electrozilor 8 și 9 oxidarea metanolului are loc în două trepte. Citind valorile $\log i$ pentru o supra-tensiune dată (100 mV), se vede că electrozii cu conținut de Cu (8 și 9) prezintă valorile cele mai mari și prin urmare manifestă efect electrocatalitic maxim în raport cu ceilalți.

În concluzie, din această serie de electrozi cei în care suportul de Ni—C a fost parțial sau total înlocuit cu Cu sau Fe și Cu, au caracteristicile cele mai bune, în special electrodul 9 conținând ca suport 50% Fe și 50% Cu.

2. Electrozii din seria a doua au fost preparați din pulbere de aliaj Ni—Al conținând 42% Ni și material de suport din pulberi de Ni—C, Cu și Fe. După presare și sinterizare electrozii s-au activat în KOH 6 M, la temperatura de 55°C pînă nu s-a observat degajare de hidrogen. Condițiile de lucru au fost cele de la prima serie de electrozi, cu excepția presiunii la care s-au presat pastilele: 2800, 3520 și respectiv 3800 kgf/cm² (tab. 4).

Electrozii 10, 11, 12, 15, 16, 17, 23, 25, 26 care conțin catalizor Ni—Raney și ca suport Ni—C 100%, au proprietăți electrocatalitice foarte slabe și în discuțiile care urmează vom avea în vedere numai electrozii ce conțin Cu în suport.

Urmărind curbele $i = f(\varphi)$ la 25°C pentru diverse compoziții la aceeași presiune de presare (3520 kgf/cm², fig. 8), constatăm o îmbunătățire față de electrozii cu aceeași compoziție din prima serie. Potențialul de oxidare se situează la valori mai negative cu cca. 80 mV, iar curentul limită este aproape de două ori mai mare. Curbele de polarizare ale aceluiași electrozi presafi însă la 3800 kgf/cm², prezintă valori mai mici ale curentilor limită (fig. 9) din cauza micșorării suprafeței active (se reduce porozitatea electrozilor).

Din ambele grafice reiese că și la acești electrozi oxidarea metanolului se face în două trepte: prima treaptă pînă la aldehidă, a doua pînă la formiat. (Și aici s-a identificat aldehida formică și nu s-a decelat CO₃⁻²). Densitatea de curent la care apare a doua treaptă de reacție depinde de presiunea la care au fost presafi electrozii (deci de poro-

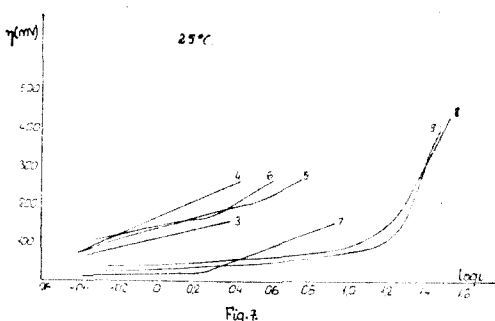


Fig. 7.

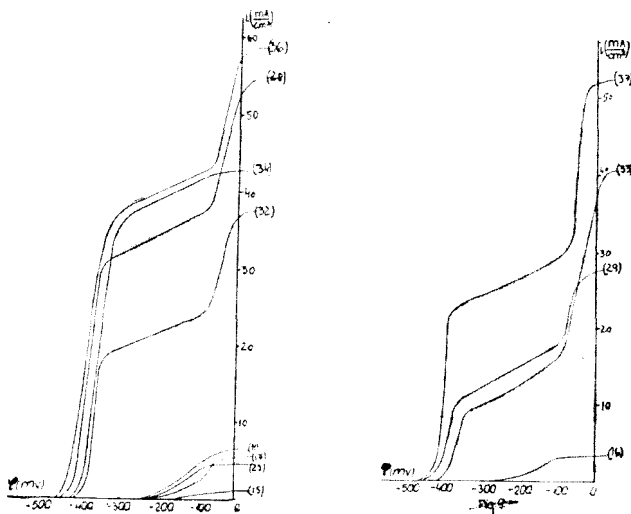


Fig. 8.

Fig. 9.

Tabel 4

Date asupra electrozilor preparați după Justi și Winsel

Nr. electrod	10	11	12	15	16	17	23	25	26	28
Compoziție	Ni-Al + Ni-C 1 : 2	Ni-Al + Ni-C 1 : 2	Ni-Al + Ni-C 1 : 2	Ni-Al + Ni-C 1 : 3	Ni-Al + Ni-C 1 : 3	Ni-Al + Ni-C 1 : 2,5	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Fe } 50\% \end{cases}$ 1 : 3	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Fe } 50\% \end{cases}$ 1 : 3	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Fe } 50\% \end{cases}$ 1 : 3	Ni-Al + Cu 1 : 2
Presiune (kgf/cm ²)	2800	3520	3800	3520	3800	3520	3520	2800	3800	3520
Suprafața aparentă (cm ²)	2,470	2,459	2,281	1,953	1,953	2,346	3,05	2,668	2,281	2,012
Masa reală (g)	0,8519	0,9991	0,8614	0,5496	0,5714	0,9467	0,5986	1,1618	0,9060	0,5232
Masa compactă (g)	2,748	2,665	2,268	1,323	1,755	2,440	1,519	3,125	1,991	1,435
Porozitate (%)	69	62,8	62,0	58,5	56,9	61,2	61,2	62,8	54,5	64,3

Tabel 4 (continuare)

Nr. electrod	29	30	32	33	34	36	37
Compoziție	Ni-Al + Cu 1 : 2	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Cu } 50\% \end{cases}$ 1 : 3	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Cu } 50\% \end{cases}$ 1 : 2	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Cu } 50\% \end{cases}$ 1 : 2	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Ni-C} \\ 50\% \\ \text{Cu } 50\% \end{cases}$ 1 : 3	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Cu } 50\% \\ \text{Fe } 50\% \end{cases}$ 1 : 2	Ni-Al + $\begin{cases} \text{Cu } 50\% \\ \text{Fe } 50\% \end{cases}$ 1 : 2
Presiune (kgf/cm ²)	3800	2800	3520	3800	3520	3520	3800
Suprafața aparentă (cm ²)	2,072	1,983	2,131	2,281	2,281	2,174	1,905
Masa reală (g)	0,6860	0,5190	0,6987	0,8897	0,9590	0,7235	0,4774
Masa compactă (g)	1,705	1,281	1,865	2,195	2,26	1,875	1,194
Porozitate (%)	59,7	59,5	62,6	59,5	57,6	61,4	60,0

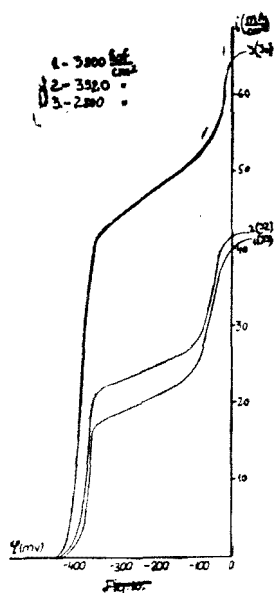


Fig. 10.

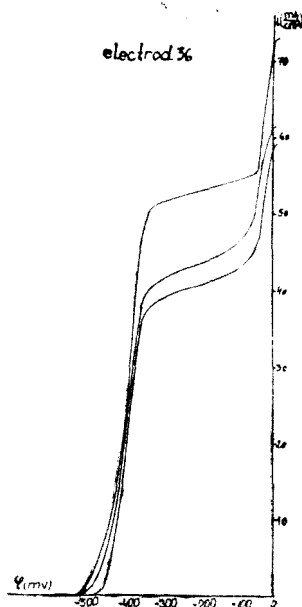


Fig. 11.

zitatea lor), și de temperatură (fig. 10 și 11). Fig. 10 reprezintă curbele curent-potențial pentru un electrod având aceeași compoziție (Ni — Raney pe suport de Ni — C + Cu, în proporție de 1:2), dar la trei presiuni diferite. Se observă că activitatea catalitică e cu atât mai bună cu cât porozitatea electrodului e mai mare (presiunea de comprimare mai mică; v. fig. 10 și tab. 4, col. 30, 32, 33). Fig. 11 reprezintă curbele de polarizare pentru electrodul 36 la 25, 35 și 55°C; cum e de așteptat, densitatea curentului-limită corespunzătoare oxidării metanolului la aldehidă formică e cu atât mai mare cu cât temperatura este mai ridicată. Asemenea reprezentări au servit la calcularea energiilor de activare aparente ΔH_{ap}^{\ddagger} . Calculul acestora (tab. 5) dovedește cele constatate la prima serie de electrozi și anume: la supratensiuni mari și mijlocii difu-

Tabel 5

Energii de activare aparente la electrozii preparați după Justi și Winsel

φ (mv)	ΔH_{ap}^{\ddagger} (kcal/mol)							
	28	29	30	32	33	34	36	37
- 50	3,15	2,79	0,63	2,9	3,43	1,13	1,35	1,63
-200	2,03	0,55	0,43	2,07	0,04	1,82	1,41	3,58
-400	4,9	5,15	8,05	14,7	18,7	8,68	0,98	6,65

Potențiale staționare la electrozii preparați după Justi și Winsel

	28	29	30	32	33	34	36	37
φ_0 (mV) 25°C	-441	-435	-433	-413	-404	-426	-494	-426
φ_0 (mV) 55°C	-459	-472	-451	-464	-436	-451	-500	-431

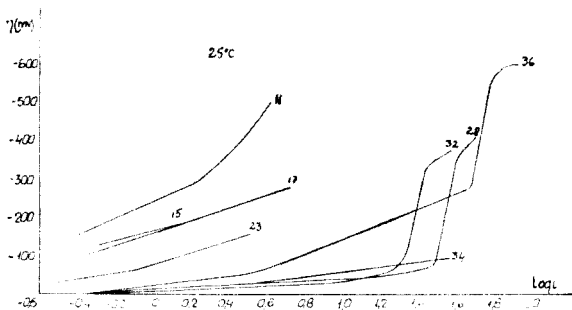


Fig. 12.

Concluzii. Se constată că prezența Ni—C în scheletul electrozilor are efect negativ asupra proprietăților electrocatalitice la oxidarea metanolului. Înlocuirea lui parțială sau totală cu alte metale, de exemplu pulberi de Cu sau Cu și Fe, duc la rezultate mai bune. Cei mai buni dintre electrozii încercați s-au dovedit electrozii 28 și 36 având ca suport Cu sau amestec de Cu și Fe. Potențialele staționare pentru acești electrozi au valorile -440 mV și -490 mV, iar densitățile de curent limită de 55 și respectiv 60 mA/cm² (toate valorile exprimate la 25°C).

Faptul că la ambele serii de electrozi într-un domeniu larg de supratensiuni transportul de masă este etapa determinantă de viteză, ne face să credem că structura poroasă clasică nu este cea mai potrivită pentru a facilita desfășurarea procesului de oxidare la interfață, eliminarea produșilor de reacție îngreunând aportul de substanță reactivă. Ne propunem continuarea cercetărilor în direcția îmbunătățirii capacității electrocatalitice a electrozilor de Ni—Raney prin modificarea unor parametri fizico-structurali și schimbarea materialului folosit ca suport.

(Intrat în redacție la 7 mai 1969)

BIBLIOGRAFIE

1. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Adv. Chem.* **47**, 283 (1965).
2. M. Prigent, *Rev. Inst. franc. Pétrole.* **6**, 1, (1964).
3. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, in *Hydroc. Fuel Cell Technol.*, Academic Press, New York, 1965.
4. H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede, *Advanced Energy Conversion*, vol. 6, p. 135—48, Pergamon Press, 1966.
5. G. Sandstede, *Chem. Ing. Tech.*, **38**, 676 (1966).

6. L. Oniciu, A. Soó, E. Schmidt, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14** (1), 107, (1969).
7. E. Justi, Proc. Inst. Electr. Eng., **51**, 784 (1963).
8. E. Justi und A. Winsel, *Kalte Verbrennung*, Steiner-Verlag Wiesbaden, 1962.
9. J. P. Dousek, I. Jansta, J. Riha, Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 457 (1966).

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА (III)

Окисление метанола на электродах Ni—Raney с различными суппортами

(Резюме)

Авторы установили, что присутствие никелевого карбонила в скелете электродов Ni—Raney имеет отрицательный эффект на электрокаталитические свойства при окислении метанола в щелочном растворе. Частичная или полная его замена медными порошками или смесью железа и меди приводит к улучшению результатов. Окисление метанола на этих электродах происходит в двух ступенях, так, как это замечается на поляризационных кривых.

ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL (III)

Oxidation of Methanol on Ni—Raney Electrodes with Various Supports

(Summary)

It has been found that the presence of nickel carbonyl in the skeleton of Ni—Raney electrodes has a negative effect upon the electrocatalytic properties during oxidation of methanol in alkaline solution. Its partial or total replacement with copper powder or iron and copper mixture leads to improved performances. The methanol oxidation on these electrodes occurs in two stages as follows from the polarization curves.

DETERMINAREA CINETICĂ A FIERULUI(III) CU BROMAT ȘI AMIDOL

de

AL. ȘUTEU, I. AL. CRIȘAN și ZSUZSANNA KISS

La determinarea cinetică a Fe^{3+} s-au folosit mai multe reacții în care Fe^{3+} joacă un rol de catalizator. Astfel Ja ȝ i m i r s k i și K a r a c e v a [1] au arătat că Fe^{3+} poate fi determinat pe baza acțiunii catalitice pe care o exercită asupra reacției de oxidare a iodurii cu H_2O_2 . G o t o și S u z u k i [2] au utilizat pentru dozarea Fe^{3+} acțiunea catalitică a acestuia asupra oxidării p-fenilen diaminei cu H_2O_2 . S z e b e l l é d y și A j t a i [3, 4] au arătat că acțiunea catalitică a Fe^{3+} în reacția de oxidare a p-fenetidinei cu H_2O_2 este mărită prin complexarea fierului cu $\alpha\alpha'$ -dipiridil sau sub formă de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. K r a u s e [5] a determinat Fe^{3+} pe baza acțiunii catalitice a acestuia asupra descompunerii apei oxigenate.

Principiul metodei. KBrO_3 oxidează amidolul (2, 4 diaminofenolul) în anumite condiții de aciditate și de concentrație la un compus colorat în roșu. Din încercările noastre preliminare a reieșit că ionul Fe^{3+} joacă un rol de catalizator în această reacție. Pornind de la această constatare, în lucrarea de față s-a căutat să se determine condițiile practice necesare pentru ca acest efect catalitic să poată fi utilizat în scopul dozării cantitative a Fe^{3+} .

Viteza reacției dintre KBrO_3 și amidol chiar și în prezența Fe^{3+} depinde foarte mult de pH-ul soluției. Experiențele prealabile au arătat că la $\text{pH} < 3$ reacția este extrem de lentă. La $\text{pH} < 2$ s-a constatat că reacția este practic instantanee, neputînd astfel servi pentru dozarea Fe^{3+} . În acest domeniu s-a mai observat apariția culorii (corespunzătoare amidolului oxidat) și în proba martor care nu conține catalizator. S-a stabilit că viteza acestei reacții se află în dependență lineară de concentrație de Fe^{3+} la $\text{pH} = 2,5$.

Viteza acestei reacții depinde și de concentrația de KBrO_3 . Experiențele au arătat că concentrația optimă de KBrO_3 este 0.02 M. La această concentrație KBrO_3 oxidează amidolul cu o viteză măsurabilă numai în prezența Fe^{3+} , proba oarbă care conține numai KBrO_3 și amidol în aceleași condiții de concentrație și pH, colorîndu-se foarte puțin.

KBrO_3 oxidează amidolul la un compus de culoare roșie avînd un maxim de absorbție la 510 nm și un coeficient de absorbtivitate molară $\epsilon_{\lambda=510 \text{ nm}} = 881,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Curba de absorbție este redată în fig. 1.

Pe baza studiului preliminar redat mai sus, se constată că există posibilitatea de a determina Fe^{3+} printr-o metodă cinetică de analiză. Se cunoaște [6, 7] faptul că la baza metodelor cinetice de analiză stă urmărirea variației unui parametru

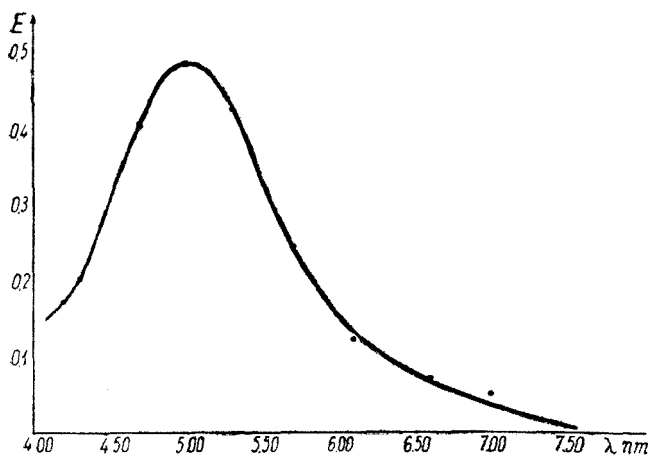


Fig. 1. Absorbția soluției de amidol (oxidat cu KBrO_3) în funcție de λ (nm). Concentrația amidolului este de $1,613 \cdot 10^{-3}$ moli/1000 cm^3 .

riabile, menținând constante concentrația bromatului și amidolului la același pH, s-au obținut dreptele din fig. 2.

Dacă se reprezintă panta dreptelor în funcție de concentrația de catalizator, potrivit relațiilor generale:

$$\text{tg } \alpha = a'x + b' \quad (2)$$

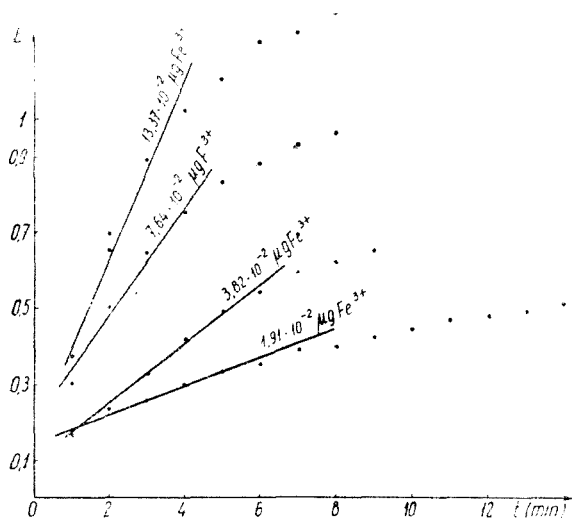


Fig. 2. Dependența absorbantei în funcție de timp, pentru diferite cantități de Fe^{3+} . KBrO_3 $2 \cdot 10^{-2}$ M la pH = 2,5 (tampon citric) amidol $1,613 \cdot 10^{-3}$ M. 1,91. 10^{-2} — $13,17 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{g Fe}^{3+}/25 \text{ cm}^3$.

al sistemului în funcție de timp și de concentrația unei substanțe cu acțiunea catalizatoare. Toate variantele practice ale metodelor cinetice de analiză au la bază o relație generală de tipul:

$$\frac{dP}{dt} = ax + b \quad (1)$$

unde P este parametrul urmărit (de ex. absorbanta), t este timpul, x este concentrația catalizatorului, iar a și b sînt constante care includ toți parametrii constanți ai unui sistem concret dat.

Reprezentînd grafic variația absorbantei E în funcție de t pentru probe cu concentrații $[\text{Fe}^{3+}] = x$ va-

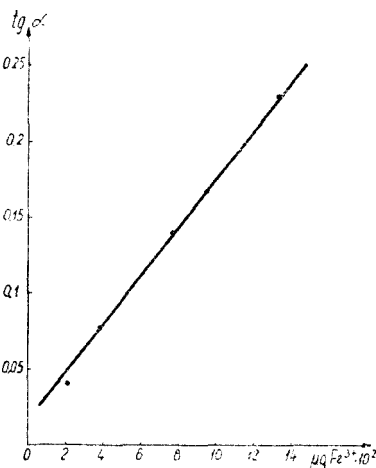


Fig. 3. Dependența $\text{tg } \alpha$ în funcție de cantitatea de Fe^{3+} .

în cazul în care se urmărește un parametru ce depinde de concentrația unui produs (le reacție) sau:

$$-\operatorname{tg} \alpha = a'x + b' \quad (3)$$

în cazul în care se urmărește un parametru ce depinde de concentrația unui reactant), se obține o curbă etalon tipică. În cazul nostru, egalitatea (2) are forma concretă din fig. 3.

Se observă că există o variație lineară a tangentei în funcție de concentrația de Fe^{3+} între limitele de concentrații $1,91 \cdot 10^{-2} - 13,3 \mu\text{g Fe}^{3+}/25 \text{ cm}^3$ de soluție. Măsurătorile au fost efectuate cu un electrofotocolorimetru sovietic FEK—M.

Modul de lucru. La soluția care conține $1,91 \cdot 10^{-2} - 13,3 \cdot 10^{-2} \mu \text{ Fe}^{3+}$ se adaugă 5 cm^3 soluție de KBrO_3 M/10, 5 cm^3 amidol 0,1%, se aduce la $\text{pH} = 2,5$ cu ajutorul a 5 cm^3 soluție tampon de citrat de potasiu și H_2SO_4 , apoi se completează cu apă la un volum final de 25 cm^3 și se citește absorbția cu ajutorul unui fotocolorimetru la $\lambda = 510 \text{ nm}$, trasându-se curba $E = f(t)$. Se calculează $\operatorname{tg} \alpha$ și interpolându-se aceasta pe curba etalon $\operatorname{tg} \alpha = f(\text{conc})$ se află cantitatea necunoscută.

Deoarece soluția de amidol nu este stabilă, amidolul fiind ușor oxidat de aer, se recomandă ca soluția să fie proaspăt preparată. Reacția este catalizată și de V^{5+} , Cu^{6+} , Mo^{6+} și Cu^{2+} care interferează denaturând rezultatele.

(Intrat în redacție la 22 februarie 1969)

BIBLIOGRAFIE

1. K. B. Iațimirski și C. A. Karaceva, Zhur. neorg. Khim., **3**, 352 (1958).
2. H. Goto și S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, **21**, 7 (1950); Chem. Abstr. **45**, 5063 (1951).
3. L. Szebellédy, și M. Ajtai, Mikrochim. Acta, **3**, 21 (1938).
4. L. Szebellédy și M. Ajtai, Mikrochim. Acta, **2**, 299 (1937).
5. A. Krausse, Roczn. Chem., **26**, 3 (1962).
6. K. B. Iațimirski, Kineticheskie metodî analiza, Goshimizdat, Moskva 1963, p. 69.
7. Gr. Popa și D. Costache, Rev. Roumaine Chim., **12**, 964 (1967).

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) БРОМАТОМ И АМИДОЛОМ

(Резюме)

В работе описывается новый метод определения Fe^{3+} , основанный на его каталитическом действии на реакцию окисления амидола с помощью KBrO_3 . Показано, что каталитический эффект является оптимальным при $\text{pH} = 2,5$, KBrO_3 0,02 M, amidol $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и что существует линейная зависимость между количеством Fe^{3+} ($1,91 - 13,37 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$) и $\operatorname{tg} \alpha$ прямых $E = f(\text{время})$, полученных в этих условиях.

DETERMINATION CINÉTIQUE DU FER (III) PAR LE BROMATE ET L'AMIDOL

(Résumé)

Les auteurs exposent une nouvelle méthode de détermination de Fe^{3+} utilisant son action catalytique sur la réaction d'oxydation de l'amidol par KBrO_3 . Ils montrent que l'effet catalytique est optimal pour $\text{pH} = 2,5$, KBrO_3 0,02 M, amidol $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et qu'il existe une dépendance linéaire entre la quantité de Fe^{3+} ($1,91 - 13,37 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$) et $\operatorname{tg} \alpha$ des droites $E = f(\text{temps})$ obtenues dans ces conditions.

COMPLECȘI AI METALELOR TRIVALENTE CU HIIDROXIACIZII ORGANICI (XXXIII)

Cercetări spectrofotometrice asupra ferilactaților

de

ZENO ANDREI și ADRIANA BARTEȘ

Cu privire la complexii ferilactici se cunosc trei studii spectrofotometrice [1—3] și unul polarografic [4]. Cele trei cercetări spectrofotometrice, efectuate în domeniul de pH: 1,5 — 5,0, au condus fiecare la o altă concluzie. Astfel, Pinenta și Silva Carmo [1] găsesc la pH 2,00 — 2,05 un singur complex 1:1, Grifonov și Vitinov [2] pun în evidență trei complecși avînd rapoartele de combinare $H_2L:Fe$ (unde H_2L = acid lactic) de 1:1, 2:1 și 3:1, iar după Bahore și Bardwaj [3] între pH-ul 3,0 și 5,0 s-ar forma un singur complex cu raportul de $2H_2L:1 Fe$.

Lucrarea de față completează seria cercetărilor spectrofotometrice, întreprinse de colectivul nostru [5—8], asupra complecșilor ionului Fe (III) cu hidroxiacizii organici, formați în mediu puternic acid (pH:0,2 — 1,3).

Compoziția complexului ferilactic și valoarea constantei sale de echilibru s-au determinat prin metodele lui Job [9], Edmonds și Birnbaum [10], Heller și Schwarzenbach [11], utilizate în lucrările noastre anterioare unde sînt descrise procedeele de aplicare [6, 7].

Partea experimentală. S-au trasat curbele de absorbție ale soluțiilor 0,02 m de $Fe(ClO_4)_3$, de acid acetic și ale amestecurilor lor în raporturile de 7:3, 1:1 și $3H_2L:7Fe$, între 300 și 460 nm (fig. 1). Toate soluțiile mai conțineau acid percloric 0,1 m, care asigură o valoare constantă atât pentru concentrația ionilor H^+ , cit și pentru forța ionică a soluțiilor, o dată cu suprimarea practic totală a hidroziei ionilor ferici.

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru Zeiss VSU—1 folosind cuve de cuarț avînd grosimile cuprinse între 0,1 și 3 cm, astfel alese încît valorile extincțiilor citite să se situeze în domeniul lor optim de măsurare. Pentru comparație s-a utilizat o soluție apoasă 0,1 m de acid percloric. În curbele de absorbție din fig. 1 sînt date valorile astfel măsurate ale extincțiilor, raportate însă la grosimea $d = 0,5$ cm a stratului de soluție, pentru ca diagrama să fie suficient de clară.

În fig. 1 mai este redată și curba de absorbție a amestecului ferilactic cu un mare exces de acid acetic (perclorat feric $1 \cdot 10^{-3}$ m și acid lactic 2,0 m), în comparație cu o soluție avînd aceeași concentrație în acid lactic. Pentru o reprezentare adecvată extincțiile acestui amestec au fost raportate la $d = 1,0$ cm.

Pentru determinarea raportului de combinare în complex s-au trasat curbele abaterilor de la iditivitate ΔE ale amestecurilor izomolare ferilactice, avînd concentrațiile globale în sare ferică și acid acetic, $a + b$, cuprinse între 0,01 și 0,10 m (fig. 2). Amestecurile mai conțineau acid azotic 0,1 m, lin aceleași motive arătate mai sus. S-a lucrat la lungimea de undă $\lambda = 405$ nm, unde absorbția solu-

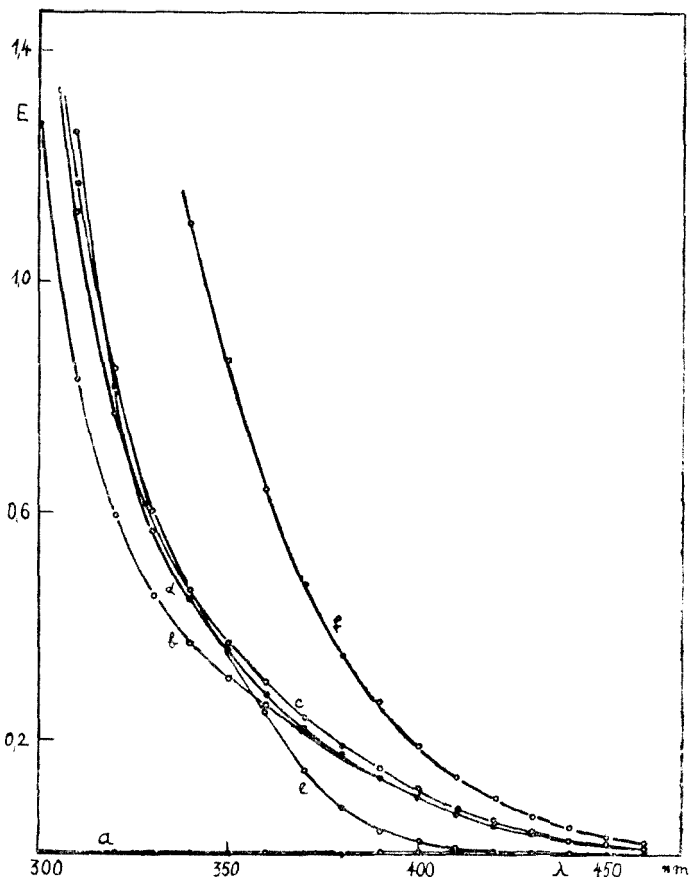


Fig. 1. Curbele de absorbție ale soluțiilor de acid lactic 0,02 m (a), perclorat feric 0,02 m (e) și ale amestecurilor lor în raporturile de 7:3; 1:1 și 3:7 (b, c, d). Toate soluțiile mai conțineau HClO_4 0,1 m. Extincțiile sînt raportate la grosimea stratului $d = 0,5$ cm, în comparație cu HClO_4 0,1 m. Curba f corespunde acidului lactic 2,0 m + $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $1 \cdot 10^{-3}$ m + HClO_4 0,1 m în comparație cu acid lactic 2,0 m + HClO_4 0,1 m ($d = 1,0$ cm).

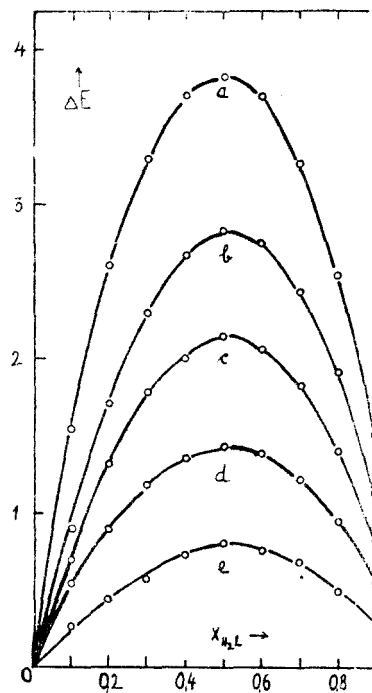


Fig. 2. Curbele abaterilor de 1 aditivitate a extincțiilor pentru amestecurile izomere de acid lactic + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: a) 0,10 m; b) 0,06 m; c) 0,04 m; d) 0,02 m și e) 0,01 m $h = 0,1$ m; $\lambda = 405$ nm; $\mu = 1,00$ $d = 3/(a + b) \cdot 10^2$ cm.

țiilor se datorește practic doar complexului studiat (fig. 1). În fig. 2 curbele au fost trasate în funcție de compoziția amestecurilor, exprimată prin proporția relativă a acidului lactic $X_{\text{H}_2\text{L}}$. Valorile extincțiilor, măsurate în cuve de dimensiuni astfel alese încît măsurătorile să aibă precizia maximă, au fost raportate la grosimi d date de condiția $d = 3/(a + b)10^2$, pentru ca toate curbele să fie redată convulsiv în diagramă. Totodată în acest fel se scoate mai bine în evidență efectul diluției asupra stabilității complexului. Datele experimentale astfel obținute au fost utilizate și la determinarea constantelor de echilibru a reacției, conform relației (4).

Pentru aplicarea celorlalte metode de calcul s-au determinat extincțiile a șase serii de amestecuri de azotat feric și acid lactic la șase concentrații de acid azotic cuprinse între $h = 0,05$ și $0,60$ n. Compozițiile amestecurilor și valorile extincțiilor măsurate sînt date în tabelul I. Extincțiile au fost măsurate în cuve avînd grosimile cuprinse între 0,5 și 3,0 cm; pentru uniformitate în tabelul valorile lor au fost raportate la $d = 1$ cm. Forța ionică a amestecurilor $\mu = 1,00$ s-a păstrat constant cu azotat de sodiu.

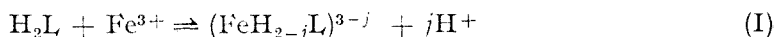
Tabel 1

Valorile extincțiilor măsurate în amestecurile ferilactice la diferite acidități h
 ($b = 5 \cdot 10^{-3}$ m; $\mu = 1,00$; $\lambda = 405$ nm; $T = 25^\circ\text{C}$; $d = 1,0$ cm)

a	Valorile extincțiilor la concentrația h egală cu					
	0,05	0,10	0,15	0,25	0,40	0,60
0,050	0,519	0,172	0,094	0,044	0,025	0,015
0,066	0,628	0,237	0,118	0,054	0,030	0,018
0,100	0,731	0,294	0,158	0,076	0,040	0,026
0,200	0,876	0,395	0,248	0,128	0,070	0,046
0,350	0,894	0,489	0,331	0,181	0,105	0,069
0,500	—	0,502	0,358	0,214	0,129	0,097

Interpretarea rezultatelor experimentale. Curbele abaterilor de la aditivitate ale amestecurilor izomolare ferilactice (fig. 2) prezintă toate un maxim net la raportul de 1:1, indiferent de condițiile experimentale (fig. 1). La $\lambda < 300$ nm extincțiile amestecului cu raportul de $3\text{H}_2\text{L}:7\text{Fe}$ sînt mai mari decît cele ale raportului de $1\text{H}_2\text{L}:1\text{Fe}$, deoarece intervine absorbția puternică a ionilor Fe(III) liberi în exces. Deoarece curbele de absorbție din fig. 1 își păstrează alura cu creșterea excesului de acid lactic (curba f), rezultă că în condițiile studiate există un singur complex ferilactic avînd raportul de combinare de 1:1.

Prin analogie cu acțiunea ionului Fe(III) asupra altor hidroacizi organici (glicolic [5], tartric [6], citric [7], mandelic [8]) se poate considera că reacția acestui ion cu acidul lactic la pH apropiat de 1 este



avînd constanta de echilibru

$$k_j = \frac{x \cdot h^j}{(a-x)(b-x)} \quad (1)$$

unde j este numărul de protoni dislocați din molecula acidului lactic de către ionul Fe(III) , h este concentrația de echilibru a ionilor H^+ , x este concentrația de echilibru a complexului format, iar a și b sînt concentrațiile inițiale în acid lactic și sare ferică din amestecuri. Deoarece acidul lactic are doi hidrogeni ionizabili înseamnă că j poate avea doar valorile $j = 1$ sau $j = 2$.

După Edmonds și Brinbaum constanta de echilibru (1) depinde de extincțiile soluțiilor (E) și de concentrațiile acidului lactic, aflat în exces, conform relației

$$k_i = \frac{(E_1 a_2 - E_2 a_1) \cdot h^j}{a_1 a_2 (E_2 - E_1)} \quad (2)$$

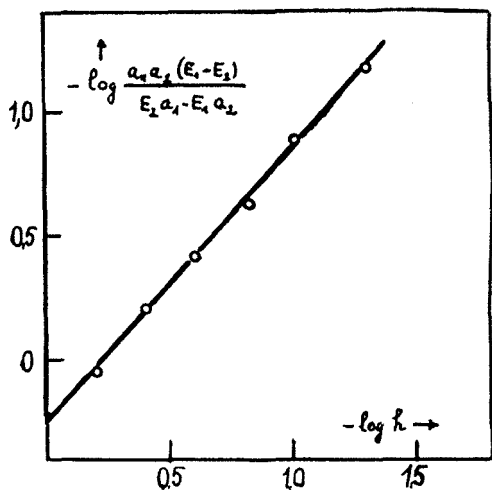


Fig. 3. Determinarea grafică pe baza ecuației (3) a lui j și k_j .

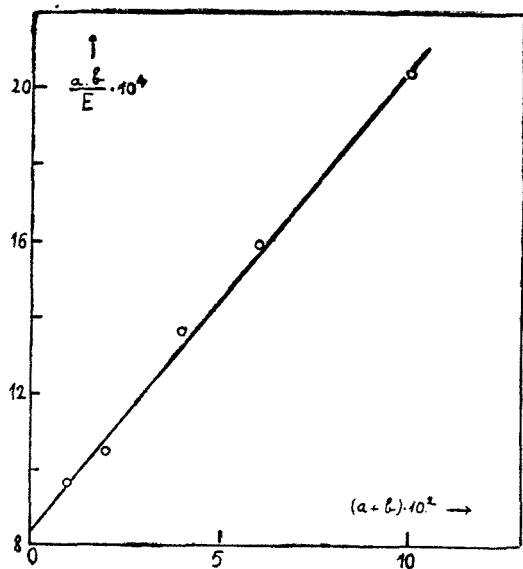
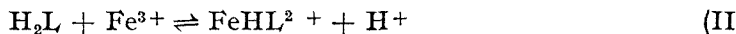


Fig. 4. Determinarea grafică pe baza ecuației (4) a lui k_1 .

ce poate fi adusă sub forma lineară

$$\log \frac{a_1 a_2 (E_2 - E_1)}{E_1 a_2 - E_2 a_1} = j \log h - \log k_j \quad (3)$$

căreia, în cazul valorilor experimentale din tabelul 1, îi corespunde dreapta din fig. 3. Prelucrînd aceste date prin metoda celor mai mici pătrate s-a găsit $j = 1,11$, adică prin formarea complexului ferilactic se pune în libertate un ion H^+ , dislocat din molecula acidului lactic după reacția chimică



pentru care $k_1 = 0,558$ la $\mu = 1,00$.

Expresia matematică a constantei k_1 (1) mai poate fi adusă sub forma lineară [6]

$$\frac{a \cdot b}{E} = \frac{a + b}{\epsilon} + \frac{k^j}{k_j \cdot \epsilon} \quad (4)$$

unde ϵ este coeficientul de extincție al complexului. Aplicînd ecuația (4) datelor furnizate de amestecurile izomolare (fig. 2) se obține dreapta din fig. 4, pentru care $k_1 = 1,362$ la forța ionică $\mu = 0,30 \pm 0,10$.

După Heller și Schwarzenbach expresia constantei $k_j(1)$ ia forma lineară

$$\frac{b}{E} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{h^j}{k_j \epsilon} \cdot \frac{1}{(a - E/\epsilon)} \quad (5)$$

unde $E/\epsilon (= x)$ reprezintă corecția pentru concentrația de echilibru a acidului lactic. Deoarece în condițiile amestecurilor cu exces în acid lactic (tabelul 1) $a \gg E/\epsilon$ și relația (5) devine

$$\frac{b}{E} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{h^j}{k_j \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{a} \quad (6)$$

formă la care se mai poate ajunge plecând de la ecuația (4) unde valoarea lui b se neglijează față de a (deoarece $a \gg b$).

Aplicînd ecuația (6) datelor experimentale din tabelul 1 s-au obținut, prin extrapolare, drepte redată în fig. 5, din a căror pantă și ordonată la origine s-au găsit valorile constantelor k_1 și k_2 date în tabelul 2. Se remarcă faptul că valorile lui k_1 rămîn constante, în timp ce cele ale lui k_2 cresc o dată cu aciditățile.

Se poate deci conchide că, spre deosebire de comportarea celorlalți hidroxiacizi studiați de noi — glicolic, tartric, citric și mandelic — din a căror molecule sînt deplasați 2 ioni H^+ , la formarea

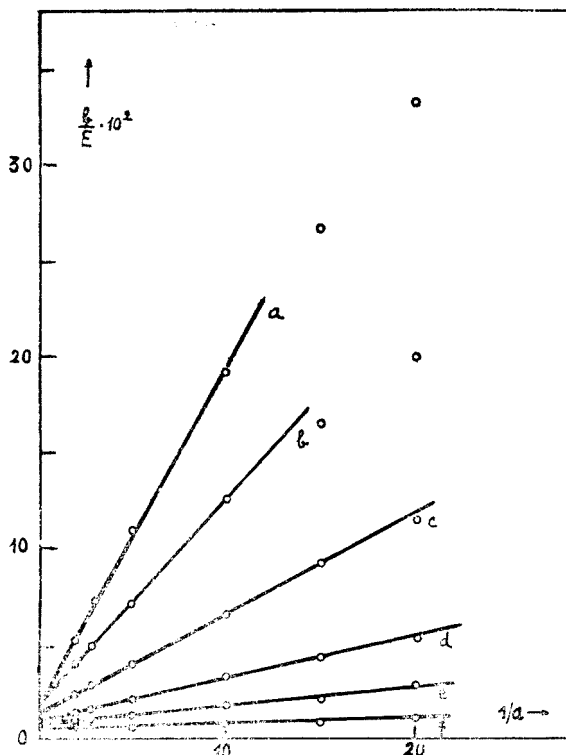


Fig. 5. Determinarea grafică pe baza ecuației (6) a lui k_1 și k_2 la diferite acidități. a) $h = 0,60$ m; b) $h = 0,40$ m; c) $h = 0,25$ m; d) $h = 0,15$ m; e) $h = 0,10$ m și f) $h = 0,05$ m.

Tabel 2

Valorile constantelor de echilibru k_1 și k_2 calculate pe baza datelor din tabelul 1 cu ajutorul relației (6) la $\lambda = 405$ nm; $\mu = 1,00$; $T = 25^\circ C$ și $d = 1,0$ cm

h	k_1	k_2
0,05	0,667	0,0334
0,10	0,667	0,0667
0,15	0,614	0,0921
0,25	0,619	0,155
0,40	0,633	0,253
0,60	0,605	0,363

complexului ferilactic se elimină un singur ion H^+ , conform reacției (II), a căre constantă de echilibru are valoarea medie $k_1 = 0,596 \pm 0,038$, la $\mu = 1,00$ și $T = 25^\circ C$.

(Intrat în redacție la 12 martie 1965)

BIBLIOGRAFIE

1. A. S. Pimenta și M. M. Silva Carmo, Rep. port. quim., **1**, 345 (1958).
2. As. Trifonov și T. Vitanov, Izvest. Khim. Inst. Bulgar. Akad. Nauk, **7**, 309 (1960)
3. G. V. Bakore și S. D. Bhardwaj, Z. Phys. Chem. (Leipzig), **227**, 26 (1964).
4. A. Yamada, Nippon Kagaku Zasshi, **84**, 709 (1963).
5. I. Cădăriu și Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **11** (2), 119 (1966).
6. G. Niac și Z. Andrei, Rev. Roumaine Chim. **12**, 801 (1967).
7. Z. Andrei și Adriana Barteș, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **13** (1), 131 (1968)
8. Z. Andrei, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **14** (1), 87 (1969).
9. P. Job, Ann. Chim. (Paris), **9**, 113 (1928).
10. S. M. Edmonds și N. Birnbaum, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1471 (1948).
11. J. Heller și G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **35**, 812 (1952).

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОКСИ- КИСЛОТАМИ (XXXIII)

Спектрофотометрическое исследование феррилактатов

(Резюме)

Используя спектрофотометрические методы, авторы установили, что при $pH < 1,3$ ион $Fe(III)$ образует с молочной кислотой комплекс путём выделения водородного иона. Равновесная константа реакции имеет среднее значение $k_1 = 0,596 \pm 0,038$ при $\mu = 1,00$ и $temp-pa = 25^\circ C$.

COMPLEXES DES METAUX TRIVALENTS AVEC LES HYDROXYACIDES ORGANIQUES (XXXIII)

Recherches spectrophotométriques sur les ferrilactates

(Résumé)

En employant des méthodes spectrophotométriques, les auteurs ont trouvé qu'avec le $pH < 1,3$ l'ion $Fe(III)$ forme avec l'acide lactique un complexe par élimination d'un ion d'hydrogène. La constante d'équilibre de la réaction a pour valeur moyenne $k_1 = 0,596 \pm 0,038$ à $\mu = 1,00$ et $T = 25^\circ C$.

L'ACIDE $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ UN NOUVEL INDICATEUR REDOX RÉVERSIBLE DANS LE TITRAGE BROMATOMÉTRIQUE DU Sb^{3+}

par

A. ŞUTEU et IULIANA LEB

Dans un ouvrage antérieur [1] nous avons démontré que l'acide phosphomolybdovanadique se comporte comme un indicateur redox réversible dans le titrage bromatométrique du Sb^{3+} . En continuant l'étude de la possibilité d'utilisation des hétéropolycombinaisons comme indicateurs, dans le présent travail on a étudié la possibilité de l'emploi de l'acide $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ en qualité d'indicateur redox dans le titrage bromatométrique du Sb^{3+} .

Sb^{3+} réduit très vite l'acide silicomolybdovanadique à un composé intensément coloré en bleu avec un coefficient molaire d'absorption $\epsilon = 10.000 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$ ($\lambda = 660 \text{ nm}$). Ce composé n'est oxydé par $KrBrO_3$ qu'après l'oxydation de toute la quantité de Sb^{3+} . Dès ce moment la forme réduite colorée en bleu de l'hétéropolyacide est transformée très vite, passant à la forme oxydée colorée en jaune orange ($\epsilon = 5.500 \text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$, $\lambda = 420 \text{ nm}$).

Ce comportement permet l'utilisation de l'acide silicomolybdovanadique en qualité d'indicateur dans le titrage bromatométrique de Sb^{3+} .

Kokorine [2] a proposé l'emploi de cet acide comme réactif pour le dosage photocolométrique du Sb^{3+} dans les alliages de typographie. Kokorine a démontré qu'on obtient une intensité maximum de la coloration dans la réaction de réduction de l'hétéropolyacide avec Sb^{3+} pour un domaine de concentration de 1–2 n H_2SO_4 . Dans le milieu de HCl l'intensité est maximum à la concentration de 0,4 n ; c'est pourquoi le titrage du Sb^{3+} en présence de l'acide silicomolybdovanadique a été exécuté en solution de H_2SO_4 2 N.

Comme dans le cas précédent [1], pour vérifier la méthode on a comparé par la statistique, premièrement les résultats obtenus par titrage bromatométrique du Sb^{3+} en utilisant l'acide silicomolybdovanadique comme indicateur, et les résultats obtenus par titrage en présence du méthoylorange. Ensuite on a comparé ces deux groupes de résultats avec ceux obtenus par le titrage potentiométrique.

Dans le tableau n° 1 sont donnés les résultats obtenus pour le titrage de 20 ml $SbCl_3 \approx 0,1 \text{ n}$ avec une solution de $KBrO_3$ 0,1 n, $F = 1,0018$ en utilisant comme indicateur l'acide $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ et dans le tableau n° 2, les titrages effectués en utilisant le méthoylorange.

Dans la figure 1 est représentée la courbe du titrage potentiométrique de 20 ml Sb^{3+} 0,1 n, $F = 1,0018$. Pour trouver le point d'équivalence par le titrage potentiométrique, on a employé la méthode de calcul proposée par Hostetter et Roberts [3].

Tableau

La titration $\text{Sb}^{3+} + \text{KBrO}_3$, indicateur l'acide silicomolybdovanadique

No.	ml KBrO_3 g	Sb	Observations
1	22,50	1,3750	
2	22,51	1,3728	$\bar{X} = 1,3722$
3	22,60	1,3783	
4	22,42	1,3651	$s^2 = 3,52 \cdot 10^{-5}$
5	22,52	1,3734	
6	22,50	1,3722	$S_{\bar{x}} = 1,98 \cdot 10^{-3}$
7	22,45	1,3680	
8	22,55	1,3750	
9	22,46	1,3691	

Tableau

No.	ml KBrO_3 g	Sb	Observations
1	22,56	1,3760	
2	22,60	1,378	$\bar{X} = 1,3753$ g Sb
3	22,54	1,3746	
4	22,60	1,3780	$s^2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$
5	22,54	1,3746	
6	22,51	1,3728	$S_{\bar{x}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$
7	22,60	1,3780	
8	22,54	1,3746	
9	22,60	1,3780	

On a effectué trois titrages potentiométriques ; les résultats obtenus pour le point d'équivalence dans ce titrage sont : 22,51 ; 22,52 et 22,53 ml ; la valeur moyenne est $V_e = 22,52$ ml, qui correspond à une quantité de 1,3710 g Sb.

On est passé ensuite à la comparaison des dispersions (critérium t).

En comparant la dispersion de sélection s_1^2 , obtenue par le titrage en présence de l'acide silicomolybdovanadique, avec la dispersion de sélection s_2^2 obtenue par le titrage en présence de méthylorange, on obtient

$$F = \frac{3,52 \cdot 10^{-5}}{1,50 \cdot 10^{-6}} = 2,35 \quad (\alpha = 0,95 \quad k_1 = k_2 = 8).$$

Puisque $2,35 < 3,44$, valeur de la variable F correspondant à $k_1 = k_2 = 8$ et $\alpha = 0,95$, il résulte que la différence qui existe entre ces deux dispersions est insignifiante, c'est-à-dire que ces deux dispersions donnent comme estimation la

même dispersion générale σ^2 , autrement dit les deux méthodes ont des précisions égales.

Pour établir ensuite s'il y a une différence essentielle ou due au hasard entre les moyennes obtenues par ces deux méthodes — avec l'acide silicomolybdovanadique et le méthylorange comme indicateur — on a appliqué le critérium t .

On a calculé la valeur de la variable t à l'aide de la formule

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}} = 1,955 \text{ dans laquelle}$$

$$s = \sqrt{\frac{k_1 s_1^2 + k_2 s_2^2}{k_1 + k_2}}$$

Puisque $1,955 < 2,12$ la valeur tabellaire de la variable t correspond à $k_1 + k_2 = 16$ et $\alpha = 0,95$, donc il résulte comme dans les cas précédents que les deux résultats sont identiques au point de vue statistique, une différence intervenant seulement par hasard.

Pour établir s'il y a une différence significative entre les moyennes obtenues par ces deux méthodes de titrage — avec l'acide silicomolybdovanadique et le méthylorange comme indicateurs — et le résultat obtenu par titrage potentiométrique, considéré comme valeur réelle — on a calculé la valeur de la variable t à l'aide de la formule :

$$t = \frac{|\bar{x} - A|}{s_{\bar{x}}}$$

Dans le cas du titrage en présence de l'acide silicomolybdovanadique

$$t = \frac{1,3722 - 1,3710}{1,98 \cdot 10^{-3}} = 0,76 < 2,6 = t_{\alpha} \text{ pour}$$

$k = 8$ et $\alpha = 0,95$. C'est-à-dire que les deux résultats sont identiques au point de vue statistique, une différence intervenant seulement par hasard. Dans le cas du titrage en présence du méthylorange.

$$t = \frac{1,3752 - 1,3710}{1,98 \cdot 10^{-3}} = 2,16 < 2,3 = t_{\alpha} \text{ pour } k = 8 \text{ et } \alpha = 0,95.$$

Par conséquent, semblablement au cas précédent, les résultats obtenus conformément à la méthode utilisant comme indicateur le méthylorange ne présentent pas de différences significatives par rapport à la méthode potentiométrique.

Ensuite on a calculé, sur la base des données du titrage potentiométrique, le potentiel correspondant au point d'inflexion, en utilisant la méthode de calcul proposée par H a h n [4] ; la valeur obtenue est $E_1 = 768,1$ mV.

Le potentiel de virage de l'acide silicomolybdovanadique déterminé expérimentalement en mesurant le potentiel correspondant au changement de couleur

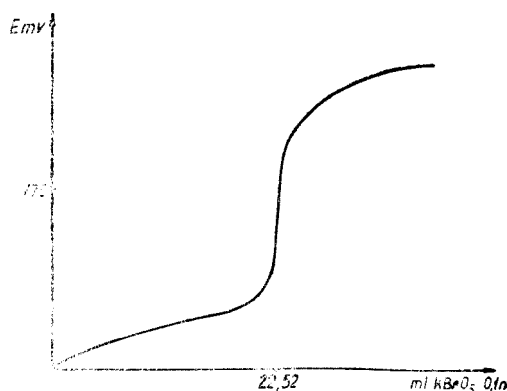


Fig. 1. La titration potentiométrique du 20 ml $\text{SbCl}_3 \approx 0,1$ N avec KBrO_3 0,1 n $\bar{V} = 1,0018$.

de l'indicateur, dans le titrage bromatométrique du Sb^{3+} , est égal à $E_{\text{indicateur}} = 770 \text{ mV}$. On peut constater, en comparant ces deux données, que l'indicateur présente un virage au voisinage du point d'équivalence.

Méthode de travail. On a ajouté à l'essai contenant Sb^{3+} , 20 ml H_2SO_4 (1:1) que l'on a dilué dans un volume final d'environ 100 ml, en y ajoutant 5 ml de solution de l'acide $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ m/100, et on a titré avec du $KBrO_3$ 0,1 n jusqu'au virage de la couleur bleu au jaune orangé.

La quantité prise de l'acide silicomolybdovanadique n'influence pas le résultat, parce que l'indicateur fonctionne sans consommation de réactif, présentant à la fin du titrage comme à son commencement un état d'oxydation identique.

Les tentatives faites pour déterminer la composition de la forme réduite de l'hétéropolyacide n'ont donné, dans ce cas non plus, aucun résultat satisfaisant.

Conclusions. De l'exposé ci-dessus ressort que l'acide silicomolybdovanadique peut être utilisé avec succès comme indicateur redox réversible dans le titrage bromatométrique du Sb^{3+} . On a établi à l'aide de la méthode statistique que la méthode proposée, comparée à la méthode potentiométrique ainsi qu'à la méthode utilisant comme indicateur le méthylorange, n'est pas affectée par des erreurs systématiques.

(Manuscrit reçu le 12 mars 1969,

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Liteanu et A. Şuteu, Zhur. analit. Khim., **23**, 445 (1968).
2. A. I. Kokorin et N. A. Polotebnoya, Trudy Komissii Anal. Khim. Akad. Nauk. SSSR. Inst. Geokim. Anal. Khim. **7**, 203 (1956).
3. I. C. Hostetter et N. G. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., **41**, 1341 (1919).
4. F. Halin, Z. analyt. Chem., **87**, 263 (1931).

ACIDUL $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ UN NOU INDICATOR REDOX REVERSIBIL ÎN TITRAREA BROMATOMETRICĂ A Sb^{3+}

(R e z u m a t)

În lucrare se arată că acidul $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ poate fi utilizat cu succes ca indicator redox reversibil în titrarea bromatometrică a Sb^{3+} . Compararea statistică (criteriul F și criteriul t) a rezultatelor obținute la titrare în prezența acidului silicomolibdovanadic cu rezultatele obținute la titrarea în prezență de metilorange și cele obținute prin titrare potențiometrică, a arătat că rezultatele obținute în prezența noului indicator nu sînt afectate de o eroare sistematică.

КИСЛОТА $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ — НОВЫЙ ОБРАТИМЫЙ РЕДОКСНЫЙ ИНДИКАТОР В БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ Sb^{3+}

(Р е з ю м е)

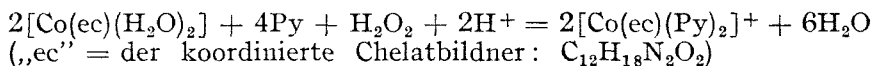
В работе показывается, что кислота $H_6[SiMo_{10}V_2O_{40}]$ может успешно использоваться в качестве обратимого редоксного индикатора в броматометрическом титровании Sb^{3+} . Статистическое сравнение (критерий F и критерий t) результатов, полученных при титровании в присутствии силикомolibdovanadиевой кислоты, с результатами, полученными при титровании в присутствии метилоранжа, и с результатами, полученными потенциометрическим титрованием, показало, что результаты, полученные в присутствии нового индикатора, не затронуты систематической ошибкой.

TETRADENTAT-KOBALT(III)-CHELATE MIT ÄTHYLENDIIMINO-BIS-ACETYLACETON (IV)*

CSABA VÁRHELYI, COSTA STANISAV und ERICA HAMBURG

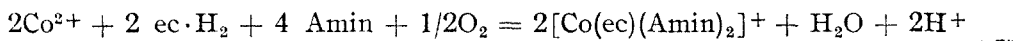
Die Schiffsche Base: Äthylendiimino-bis-acetylaceton ($C_{12}H_{20}N_2O_2$), welche durch Kondensierung von 1 Mol Äthylendiamin mit 2 Mol Acetylaceton entsteht [1], bildet mit Übergangsmetallen Tetradentat-Chelate. Morgan und Smith [2, 3] haben ein Nichtelektrolyt-Chelat des zweiwertigen Kobalt: $[Co(ec)(H_2O)_2]$ dargestellt.

In früheren Arbeiten [4–6] wurden einige Kobalt(III)-Chelate aus dem erwähnten Nichtelektrolyt durch Oxydation mit Perhydrol in Gegenwart von heterocyclischen Aminen und Aminchlorhydraten (Pyridin, Picolin) erhalten.



Die Synthese der Diaquoverbindung $[Co(ec)(H_2O)_2]$ führt nur zu schlechten Ausbeuten. Aus dieser Ausgangssubstanz konnten wir keine $[Co(ec)(Amin)_2]X$ -Derivate mit aliphatischen und aromatischen Aminen darstellen.

Wir konnten feststellen, dass die $[Co(ec)(Amin)_2]X$ -Chelate sehr leicht aus den Komponenten durch Luftoxydation in wässrigen-alkoholischen Lösungen mit guter Ausbeute entstehen.



Die obenerwähnte Schiffsche Base ist ein vierzähliger Chelatbildner und die damit entstehenden Kobalt(III)-Verbindungen können in fünf stereoisomeren Formen (zwei Paare von optischen Antipoden und eine inaktive, trans-Modifikation) auftreten [5, 6]. Wir nehmen an, dass bei der Synthese nur die inaktive Form, welche vom energetischem Standpunkt die beständigste Modifikation ist, entsteht.

In dieser Arbeit haben wir die Luftoxydation der Kobalt(II)-Salze in Gegenwart von Äthylendiimino-bis-acetylaceton und aromatischen Aminen untersucht und drei neue Komplexkationen der Diacido-tetramin-Reihe: $[Co(ec)(Anilin)_2]^+$, $[Co(ec)(m-Toluidin)_2]^+$ und $[Co(ec)(p-Toluidin)_2]^+$ erhalten und charakterisiert.

Die Zusammensetzung der Tetradentat-kobalt(III)-Chelaten wurde durch doppelte Umsetzungsreaktionen bestätigt. Es wurden 23 neue Komplexsalze beschrieben. Die $[Co(ec)(Amin)_2]X$ -Salze mit farblosen Anionen sind braune, kristallinische Substanzen.

* III. Mitt. R. Ripan, Cs. Várhelyi und A. Nyeső, Z. anorg. Chem., **341**, 103 (1965).

Zur Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereich durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL. $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Anilin})_2]$ -acetat und $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Toluidin})_2]$ -acetat-Lösungen 7,5 g (30 mMol) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser aufgelöst und mit einer Mischung von 6,75 g Äthylendiimino-bis-acetylaceton (ec. H_2) (30 mMol) und 60 mMol Amin (5,65 g Anilin, oder 6,5 g meta-, bzw. para-Toluidin) in 125 ml Äthanol versetzt. Die so entstandene braune Flüssigkeit wird mit einem starken Luftstrom 3–4 Stunden lang oxydiert, dann von den Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und mit 50 proz. Äthanol auf 200 ml Volumen aufgefüllt. 50–50 ml von diesen Stammlösungen enthalten 7,5 mMol $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]$ -acetat. Aus den so hergestellten Stammlösungen erhält man die übrigen Salze durch doppelte Umsetzung.

Bromide. 25 ml der Stammlösung werden mit 5 g NaBr in 15 ml Wasser vereinigt. Nach 3 bis 4 stündigem Stehenlassen werden die gebildeten Kristalle abfiltriert.

Jodide werden aus 25 ml Stammlösung mit 5 g KJ in 15 ml Wasser erhalten.

Perchlorate werden aus 25 ml Stammlösung mit 3 g NaClO_4 in 10 ml Wasser erhalten.

Picrate. Für die doppelte Umsetzung verwendet man 150 ml 1 proz. Picrinsäure und 25 ml Stammlösung.

Tetranitro-diammin-kobaltiake. 1,5 g Erdmann-Salz: $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 100 ml 0,5 proz. Essigsäure gelöst und mit 25 ml Stammlösung behandelt.

Reineckate. 1,25 g Reinecke-Salz: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 25 ml Stammlösung behandelt.

Rhodanylate. 1,4 g $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 25 ml Äthanol gelöst, mit Wasser auf 100 ml Volumen aufgefüllt und mit 25 ml Stammlösung versetzt.

Tabelle 1

Neue Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Anilin})_2]\text{X}$

No.	X	Mol. Gew. Ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse		
					Ber.	Gef.	
1	Br	547,1	32	Hexagonale, braune Platten	Co	10,77	10,48
2	J	594,1	23	Braune Nadeln	N	10,24	10,10
3	$\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	584,6	20	Rhomboedrische, braune Prismen	Co	9,92	10,10
4	Picrat	695,2	46	Rotbraune Nadeln	N	9,43	9,25
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	744,1	43	Unregelmässige, gelbbraune Pris- men	Co	10,08	10,13
6	$1/3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1801,5	75	Gelbbraune mikro- krist. Masse	Co	8,46	8,26
7	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	937,4	63	Rotbraune Nadeln	N	11,20	11,06
8	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	785,2	42	Gelbbraune mikro- krist. Masse	Co	15,84	15,73
9	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	965,42	70	Gelbbraune mikro- krist. Masse	N	19,08	18,86
					$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	17,56	17,84
					N	13,98	14,10
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,57	16,33
					N	14,94	14,60
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	19,90	20,03
					N	17,84	17,70
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,19	16,30
						14,51	14,40

Tabelle 2

Neue Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\text{ec})(\text{m-Toluidin})_2]\text{X}$

No.	X	Mol. Gew. Ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
10	Br	574,1	16	Braune, rhomboedrische Platten	Co	10,25 10,04
11	J	621,8	25	Braune Nadeln	N	9,76 9,60
12	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_4]$	772,2	42	Gelbbraune Dendryte	Co	9,49 9,42
					N	9,00 8,80
13	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	813,2	57	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co	15,27 15,09
					N	18,13 17,99
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	19,22 19,08
14	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	965,5	47	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	17,21 17,33
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,19 16,20
15	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	993,6	50	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	14,50 14,36
16	$1/3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1885,7	75	Hellbraune mikrokrist. Masse	N	14,10 14,03
					$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,80 16,84

Tabelle 3

Neue Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\text{ec})(\text{p-Toluidin})_2]\text{X}$

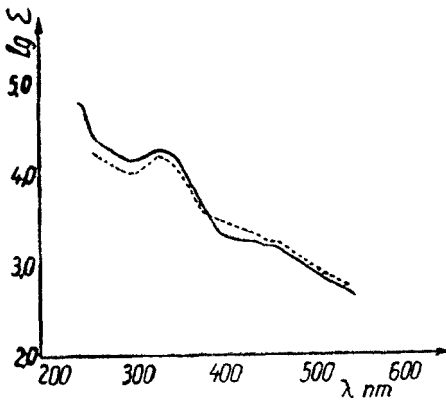
No.	X	Mol. Gew. Ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
17	Br	574,1	36	Braune, rhomboedrische Prismen	Co	10,25 10,01
18	Picrat	733,2	44	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	9,74 9,59
19	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	772,2	58	Unregelmässige, gelbbraune Tafeln	Co	8,04 7,84
20	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	813,2	60	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	13,36 13,20
					Co	15,27 15,11
					N	18,13 18,07
					$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	19,22 19,11
21	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	965,5	46	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	17,21 17,09
					$1/3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,19 16,26
22	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	993,6	55	Gelbbraune mikrokrist. Masse	N	14,50 14,41
23	$1/3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	1885,7	80	Hellbraune mikrokrist. Masse	N	14,10 14,18
					$\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	16,80 16,65
					N	13,36 13,22

„ec“ = $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$

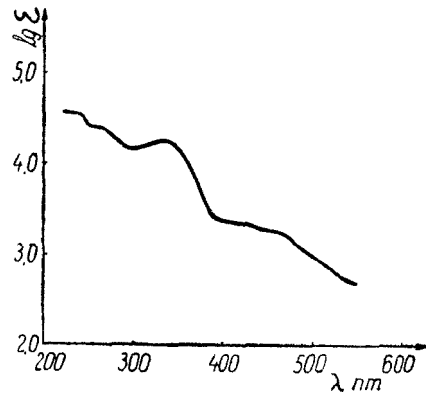
Tetrathiocyanato-di-p-Toluidin-chromiate. Analoge Darstellungsmethode mit 1,5 g p-Toluidin. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$ in 100 ml 50 proz. Äthanol.

Hexathiocyanato-chromiate, 1,0 g $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 25 ml Stammlösung versetzt.

Alle Thiocyanato-chromiate fallen sich sofort als mikrokristalline Substanzen aus.



A b b. 1. Absorptionsspektrum von: — $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Anilin})_2]\text{Br}$; ... $[\text{Co}(\text{ec})(\text{p-Toluidin})_2]\text{Br}$.



A b b. 2. Absorptionsspektrum von: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$.

Die obenerwähnten Thiocyanato-Komplexen sind schwer löslich in Wasser und lösen sich leicht in Aceton, Dimethylformamid und Pyridin.

Spektroskopische Untersuchungen. Die Lichtabsorption von $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]\text{Br}$ wurde im Wasser gemessen. Die Spektren der obenerwähnten Chelate sind dem des $[\text{Co}(\text{ec})(\beta\text{-Pic})_2]\text{J}$ [6] sehr ähnlich und zeigen 4 wenig ausgeprägte Maxima. Die erste Absorptionsbande ist von der Natur der Aminkomponenten beeinflusst.

Die Ultrarotspektren von $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]\text{Br}$ wurden in KBr gepresst untersucht.

Nach Ueno und Martell [7, 8] ist die im Spektrogramm des freien, nichtkoordinierten „ec. H_2 “ bei 1550 cm^{-1} auftretende Bande der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz zuzuordnen. Diese Bande ist bei den Ni-, Pd- und Cu-Chelaten nach $1520\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Diese Valenzschwingung ist bei den $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Chelaten um $1521\text{--}1522\text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Die bei der freien „ec. H_2 “ um 1143 cm^{-1} auftretende Bande entspricht den $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen. Diese Frequenzen treten bei Cu(II) und Ni(II)-Derivaten um 1113 , bzw. 1122 cm^{-1} auf. Diese Frequenzen erscheinen bei den obenerwähnten Kobalt(III)-Chelaten um 1121 , bzw. 1119 cm^{-1} .

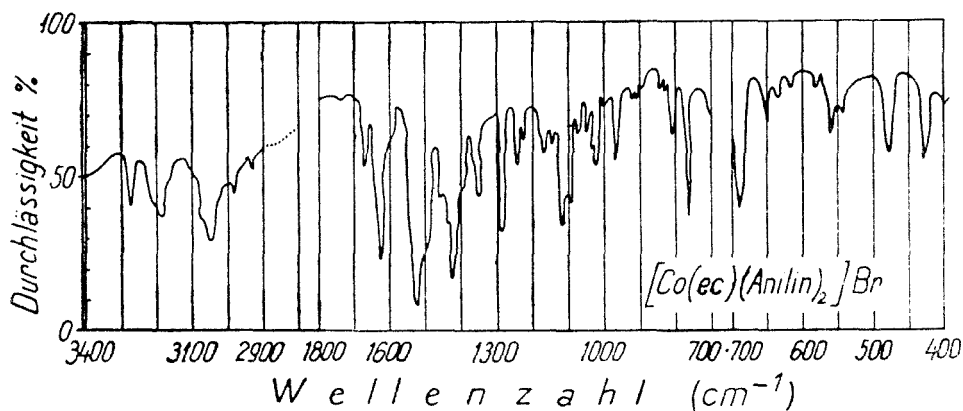
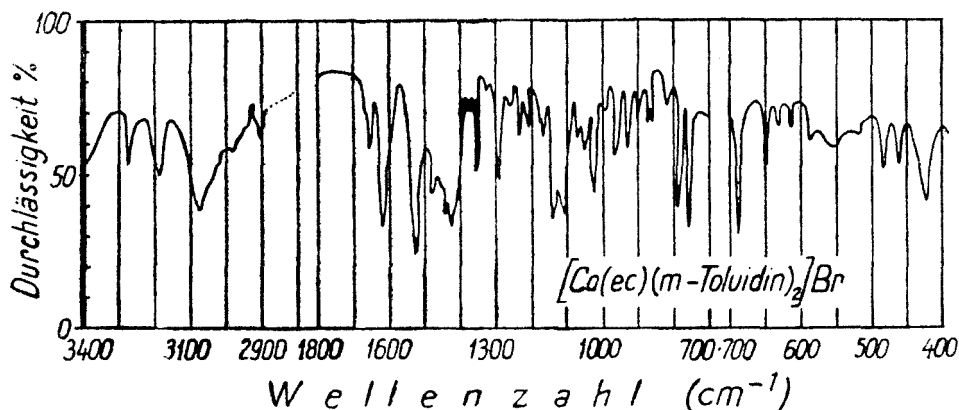
Diese Erscheinung ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Co—N (Schiffsche Base) und Co—O-Bindung.

Tabelle 4

UV — Spektraldaten von $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Amin})_2]\text{X}$ — Komplexe

Verbindung	λ_1 nm	$\log \epsilon_1$	λ_2 nm	$\log \epsilon_2$	λ_3 nm	$\log \epsilon_3$	λ_4 nm	$\log \epsilon_4$
$[\text{Co}(\text{ec})(\beta\text{-Picolin})_2]\text{J}$ [6]	435	2,87	—		335	3,88	255	4,40
$[\text{Co}(\text{ec})(\text{Anilin})_2]\text{Br}$	420—430	3,27	385_i	3,55	335	4,26	280_i	4,26
$[\text{Co}(\text{ec})(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$	420—435	3,30	385_i	3,55	332	4,25	$270\text{--}280_i$	4,30
$[\text{Co}(\text{ec})(\text{p-Toluidin})_2]\text{Br}$	430—450	3,30	385_i	3,50	333	4,21	280_i	4,15

„i.“ = wenig ausgedrückte Inflexionspunkte

A b b. 3. Ultrarotspektrum von: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{Anilin})_2]\text{Br}$.A b b. 4. Ultrarotspektrum von: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{m-Toluidin})_2]\text{Br}$.

In diesen Spektrogrammen liegen die $\nu\text{N-H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei 3270–80 und 3170–80 cm^{-1} (die Verschiebung gegen die freien Amine um 100–150 cm^{-1}). Die Co–N (Amin)-Bindung hat also kovalenten Charakter.

(Eingegangen am 12. März 1969)

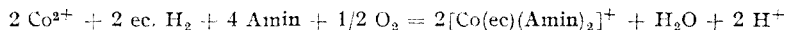
L I T E R A T U R

1. A. Combes, *Compt. rend.*, **108**, 1252 (1889).
2. G. T. Morgan und D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1996 (1924).
3. G. T. Morgan und D. M. Smith, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2030 (1925).
4. R. Ripan, Cs. Várhelyi und J. Csorvási, *Studii și Cercetări, Chim. Fil. Cluj*, **12**, 191 (1961).
5. R. Ripan, Cs. Várhelyi und A. Nyeső, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **10** (2), 55 (1965).
6. R. Ripan, Cs. Várhelyi und A. Nyeső, *Z. anorg. Chem.*, **341**, 103 (1965).
7. K. Ueno und A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **59**, 998 (1955).
8. K. Ueno und A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1270 (1956).

CHELAȚI TETRADENTAȚI COBALȚICI CU ETILENDIIMINO-BIS-ACETILACETONĂ (IV)

(R e z u m a t)

S-a elaborat o metodă directă pentru obținerea chelaților tetradentați cobalțici cu Bis-baza Schiff: etilendiimino-bis-acetilacetona ("ec. H₂ = C₁₂H₂₀N₂O₂). Chelații mai sus menționați se formează ușor prin oxidarea cu aer a unui amestec format din sărurile cobaltoase, amine aromatice cu valori de pK = 9–12 și generatorul de chelat tetradentat, în soluții apoase alcoolice.

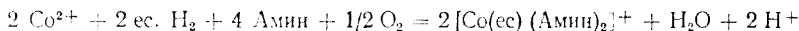


S-au descris următorii cationi noi de tipul diacido-tetramin-cobalțic: [Co(ec)(Anilin)₂]⁺, [Co(ec)(m-Toluidin)₂]⁺ și [Co(ec)(p-Toluidin)₂]⁺. Compoziția chelaților s-a determinat pe cale preparativă obținându-se 23 săruri noi complexe (vezi tab. 1–3). Unele probleme structurale s-au discutat pe baza măsurătorilor spectroscopice în UV și IR.

КОБАЛЬТОВЫЕ ТЕТРАДЕНТАТНЫЕ ХЕЛАТЫ С ЭТИЛЕНДИИМИНО-БИС-АЦЕТИЛ-АЦЕТОНОМ (IV)

(Р е з ю м е)

Разработан прямой метод для получения кобальтовых тетрадендатных хелатов с бис-основанием Шиффа: этилендиимино-бис-ацетил-ацетон (ec. H₂ = C₁₂H₂₀N₂O₂). Вышеупомянутые хелаты легко образуются путём окисления воздухом смеси, составленной из солей кобальта (II), ароматических аминов со значениями pK = 9–12 и из тетрадендатного лиганда в спиртно-водных растворах.



Описаны следующие новые катионы диацидо-тетрамин-кобальтового типа [Co(ec)(анилин)₂]⁺, [Co(ec)(m-толуидин)₂]⁺ и [Co(ec)(p-толуидин)₂]⁺. Состав хелатов был определен препаративным путём, причём были получены 23 комплексные соли (см. таблицы 1–3). Некоторые структурные вопросы были рассмотрены на основании спектроскопических измерений в УФ и ИК областях.

THE REACTION BETWEEN CHROMATE AND THIOSULFATE (III)

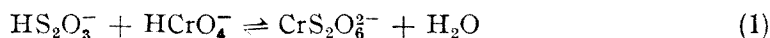
The effect of physical factors on the thiosulfatochromate formation

by

IOAN BALDEA

Introduction. The condensation tendency of chromic acid with various acids to form compounds of the dichromate type [1–3] has importance in some redox reactions. The oxidation of alcohols occurs by intermediate formation of chromic esters [4, 5]. Analogous condensation compounds were found by kinetic methods to have a role in the reactions of oxidation of arsenite [6] and sulfite [7].

The formation of a yellow-orange coloured intermediate during the reaction between chromate and thiosulfate was investigated in a previous paper [8] and the formation constant for the rapid equilibrium



was found to be $K = 1.24 \times 10^4$ at 20°C and $\mu = 0.11$.

The thiosulfatochromate formed during the mixing plays an important kinetic role in the redox reaction [9].

It was necessary to study the influence of several physical factors on this equilibrium because in the kinetic study of the reaction these factors have been changed. The purpose of this paper is to search the change of the stability constant of thiosulfatochromate with the changes of temperature and ionic strength.

Since the redox reaction under consideration has a half-time of 10 – 50 sec. in acidic media as used and in the range of reagent concentration of 10^{-4} – 10^{-3} M, it was required to record kinetic curves during the reaction and extrapolate the absorbance values at zero time. These extrapolated values were used to calculate the equilibrium constant.

Experimental section. Analytical grade chemicals were used without further purification. The NaClO_4 used to control the ionic strength was prepared by neutralisation to $\text{pH} = 7.00 \pm 0.12$ of a 2 M HClO_4 solution with a NaOH solution free of CO_2 .

Stock solutions were prepared in twice distilled water and the required concentrations for each experiment were obtained by measuring various aliquots. All solutions were purged with purified natural methane gas. In order to stir the solution the bubbling of the gas through the reaction mixture was maintained during the kinetic measurement.

Kinetic experiments were carried out by the spectrophotometrical technique using a spectrophotometer VSU-1 Zeiss Jena which was modified in order to allow recording. One variant of our device was described in the mentioned previous paper [8]. Another one – improved to assure a better temperature constance by using thermostated burettes [10] – consists of a monochromator model VSU-1, a photometer cell surrounded by a temperature jacket, a photocell MQGS Zeiss Jena connected to a compensating recorder G-1 B-1 Zeiss Jena. This device was able to record the transmitted light on the recording paper shifted with constant velocity.

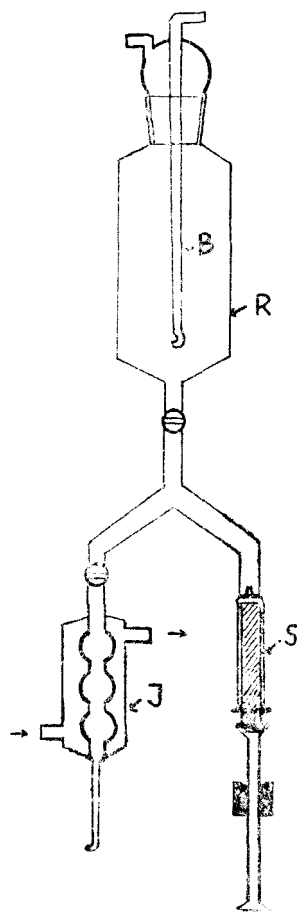


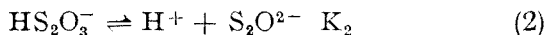
Fig. 1. Temperature controlled injecting device.

S - syringe, R - reagent reservoir, B - bubbling tube, J - temperature jacket.

The reaction was started by injecting 1 ml of the solution containing HCrO_4^- and HClO_4 by means of an injecting device with temperature jacket shown in the Figure 1, into 4 ml solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and NaClO_4 contained in the photometer cell. The syringe was calibrated by weighing distilled water at 20°C . Temperature was controlled at the end of each run. The experiments were carried out at $420\text{ m}\mu$ in the cell of 1 cm. path length, the spectral slit width was 1–1.2 $\text{m}\mu$. The records were used to calculate the absorbance at zero time.

Results and discussion. Some series of measurements were made at different periods, using the two devices and chemicals of different sources. The results are in satisfactory agreement.

In order to find the equilibrium constant K of the reaction (1), the rapid acidic dissociation equilibrium



was taken into account. The constant K was calculated according to the equation (3):

$$K = \frac{(\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-})}{(\text{HS}_2\text{O}_3^-)(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{\{(\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-})\}\{K_2 + (\text{H}^+)\}}{\{(\text{HCrO}_4^-)_a - (\text{CrS}_2\text{O}_3^{2-})\}\{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_a - (\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-})\}(\text{H}^+)} \quad (3)$$

where the subscript a indicates analytical concentrations. The concentrations of thiosulfatochromate were calculated by using the measured absorbance at zero time

$$A = \epsilon(\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}) + \epsilon_0\{(\text{HCrO}_4^-)_a - (\text{CrS}_6\text{O}_6^{2-})\} \quad (4)$$

where $\epsilon = 1040\text{ cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$ is the molar absorptivity of the intermediate at $420\text{ m}\mu$ and $\epsilon_0 = 228\text{ cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$ the molar absorptivity of HCrO_4^- at the same wavelength.

The values of the dissociation constant K_2 of the thiosulfuric acid were obtained from the experimental data of Page [11] given for $\mu = 0.094$ and 25°C by means of a Davies formula in order to take in account the different ionic strength. A dissociation heat of -2 Kcal/mol was admitted by analogy with the dissociation of HSO_4^- and H_3PO_4 for the temperature influence.

The change of the formation constant of thiosulfatochromate with temperature was investigated at the ionic strength 0.1 between 12 and 35°C and at the ionic strength 0.11 between 10 and 35°C . The mean K values of 3–6 individual measurements as well as K_2 are shown in Table 1.

The attempts to calculate molar absorptivity from these constants led to values close to $1040\text{ cm}^{-1} \times \text{M}^{-1}$. This shows that higher approximations to obtain more exact formation constants are useless. The error limits were derived from the standard deviations of the mean values.

Table 1

The effect of temperature on the formation equilibrium of thiosulfatochromate

μ	$(\text{H}^+) \times 10^2$	$(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times 10^3$	$(\text{HCrO}_4^-) \times 10^3$	temp. °C	$K_2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$	f_{A_0}	$(\text{CrS}_2\text{O}_3^{2-}) \times 10^4$	$K \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$					
0.1	1.00	0.8	0.8	12.0	6.50	0.523	4.18	2.2 ± 0.25					
				15.1	6.40	0.520	4.14	2.03 ± 0.1					
				20.1	6.00	0.510	4.02	1.78 ± 0.3					
				24.8	5.73	0.508	4.00	1.66 ± 0.22					
				25.0		0.342	3.13	1.43 ± 0.25					
				25.0		0.326	2.92	1.52 ± 0.23					
		2.0	0.4	0.4	25.0		0.296	2.55	1.60 ± 0.26				
					25.0		0.501	3.90	1.54 ± 0.22				
					29.8	5.40	0.526	5.04	1.67 ± 0.3				
					34.5	5.16	0.486	3.77	1.30 ± 7.2				
					0.11	0.98	3.0	0.8	10.2	6.80	0.749	6.98	2.46 ± 0.55
									15.4	6.35	0.750	7.00	2.29 ± 0.5
									15.5	6.35	0.376	3.50	2.20 ± 0.25
3.0	0.4	0.4	20.0	6.00	0.374	3.48	1.80 ± 0.5						
			24.9	5.78	0.378	3.52	1.90 ± 0.35						
			29.9	5.41	0.373	3.46	1.59 ± 0.34						
			34.5	5.17	0.367	3.39	1.30 ± 0.4						

The equilibrium constants K obtained in this paper are somewhat larger than those given in the previous one [8] but the error limits are overlapped.

A formation enthalpy of -3.8 ± 1.2 Kcal/mol and a formation entropy of 6.5 ± 4 e.u. were found at $\mu = 0.1$ and -4.3 ± 1 Kcal/mol and 5 ± 3.5 e.u. respectively at $\mu = 0.11$. In this range of ionic strength the difference of the formation constant between the two series of experimental data for the same temperature are within the limits of the experimental errors. Therefore it means to be justified to take as mostly probable the mean values of these thermodynamic parameters: -4 ± 1.4 Kcal/mol and 5.7 ± 4 e.u. These values give $\Delta G = -5.8 \pm 2.5$ Kcal/mol at 25°C.

Table 2 compares various condensation equilibria involving HCrO_4^- . Unfortunately, the values given in this table are not at the same ionic strength. It should be mentioned that the formation constant of thiosulfatochromate is much higher than the similar condensation constants for compounds in which a Cr — O

Table 2

Thermodynamic data for condensation reaction of HCrO_4^- at 25°C

Acid	μ	$K \text{ M}^{-1}$	ΔG Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	ΔS e.u.	Liter.
HCl	1.0	17.0	-1.7			3
HSO_4^-	3.0	4.1	-0.85	0.0	2.7	3
H_3PO_4	0.25	9.4	-1.95			1
H_2PO_4^-	0.25	2.9	-0.6			1
HS_2O_3^-	0.1	1.5×10^4	-5.8 ± 1.5	-4 ± 1.4	5.7 ± 4	this paper
HCrO_4^-	1.0	98.0	-21			12

bond instead of a Cr—S bond is involved. But it could be compared with the value $K = 1.11 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ determined by Cohen and Westheimer [2] for the formation of ClCrO_3^- in 86.5% acetic acid. The ΔG for the reaction under consideration is of the same order of magnitude as the values for the other reactions and lower than for the dichromate formation. The results of this study may be compared with those of Haight [3] for the sulfatochromate formation. The entropies of the reactions are of the same order but while ΔH is close to zero for the sulfatochromate formation, the reaction between HCrO_4^- and HS_2O_3^- is exothermic.

The effect of ionic strength on the equilibrium constant was investigated at 25°C in the range of 0.01 to 0.11. The results given in Table 3 show clearly the

Table 3

The effect of ionic strength on formation equilibrium of thiosulfatochromate.
 $(\text{HCrO}_4^-) = (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 8 \times 10^{-4}$, $(\text{H}^+) = 10^{-2}$ $t = 25.0 \pm 0.1$

μ	$K_2 \times 10^2$	A_0	$(\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}) \times 10^4$	$K \times 10^{-4}$
0.01	4.12	0.535	4.32	1.64 ± 0.14
0.03	4.70	0.521	4.16	1.61 ± 0.17
0.05	5.15	0.513	4.06	1.60 ± 0.18
0.07	5.38	0.509	4.00	1.59 ± 0.10
0.10	5.73	0.502	3.90	1.53 ± 0.30
0.11	5.78	0.501	3.90	1.53 ± 0.23

small changes in initial absorbance and formation constant. In this range of concentrations the activity factors obey a Davies relation, and it is possible that the lowering of the constant by the second term compensates the increase of the constant by the first term of the Davies formula. It could be concluded that the change of ionic strength during the reaction does not influence the reaction rate by a secondary salt effect.

The author wishes to express his gratitude to Gavril Niac, Associate Professor at the Department of Chemistry, University of Cluj, for advice on problems associated with this work.

(Received March, 13, 1969)

REFERENCES

1. F. Holoway, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 224 (1952).
2. M. Cohen, F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4387 (1952).
3. G. P. Haight, P. C. Richardson, N. H. Coburn, Inorg. Chem., **3**, 1777 (1964).
4. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
5. U. Klänig, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1961**, 3204.
6. I. G. Mason, A. D. Kowalak, Inorg. Chem., **3**, 1248 (1964).
7. G. P. Haight, E. Perchonock, F. Emmenegger, G. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 3835 (1965).

8. I. Baldea, G. Niac, *Inorg. Chem.*, **7** 1232₂(1968).
9. I. Baldea, G. Niac, unpublished work.
10. T. Goina, G. Niac, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia*, **10** (1), 147 (1965).
11. F. M. Page, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1719.
12. J. Y. Tong, E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6180 (1953).

REAȚIA DINTRE CROMAT ȘI TIOSULFAT (III)

Influența factorilor fizici asupra formării tiosulfatocromatului

(R e z u m a t)

Influența temperaturii și a forței ionice asupra constantei de formare a tiosulfatocromatului a fost urmărită spectrofotometric la 420 m μ . S-au determinat valorile $\Delta G = -5,8 \pm 2,5$ Kcal/mol la 25°C $\Delta H = -4 \pm 1,4$ Kcal/mol și $\Delta S = 5,7 \pm 4$ u.e. și s-au comparat cu parametri similari pentru alte reacții de condensare ale cromatului. Forța ionică nu influențează constanta în domeniul de la 0,01 la 0,11.

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ХРОМАТОМ И ТИОСУЛЬФАТОМ (III)

Влияние физических факторов на образование тиосульфатохромата

(Резюме)

Влияние температуры и ионной силы на константу образования тиосульфатохромата изучено спектрофотометрически при 420 м μ . Авторы определили значения $\Delta G = -5,8 \pm 2,5$ ккал/моль при 25°C $\Delta H = -4 \pm 1,4$ ккал/моль и $\Delta S = 5,7 \pm 4$ э.е. и сравнили их с подобными параметрами для других реакций конденсации хромата. Ионная сила не влияет на константу в области 0,01—0,11.

THE REACTION BETWEEN CHROMATE AND THIOCYANATE (I)

The formation of thiocyanatochromate

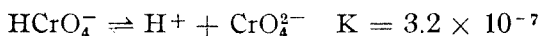
by

GAVRIL NIAC, IOAN BALDEA and MIHAI LUNGU

Introduction. In acidic solutions of Cr(VI) the ions are involved in a set of equilibria from which the most important are the dimerisation [1]:



and the acidic dissociation of HCrO_4^- [2]:

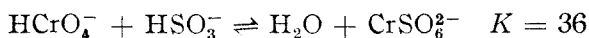


In the presence of other anions A^- equilibria of the form



have been observed and studied, particularly for A^- being SO_4^{2-} [3], H_2PO_4^- [4], CH_3COO^- [5], Cl^- [3]. Table 1 contains some of these equilibria as well as the equilibrium constants. Broadly speaking these constants are smaller than the formation constant of the dichromate ion.

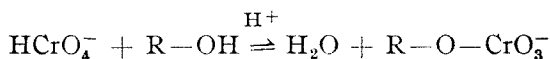
If the anion undergoes a subsequent redox reaction the heterodiacid ACrO_3^- ion may act as an active intermediate. G. P. H a i g h t et al [6] brought kinetic evidence for the formation of a sulfitechromate ion during the oxidation of sulfite by chromate in acidic solutions:



I. Baldea and G. Niac [7] brought spectrophotometric evidence for the intermediate formation of the thiosulfatochromate as a first step of the thiosulfate oxidation by chromate:



The heterodiacid ions mentioned above are similar to the esters formed as intermediates in the oxidation of the alcohols by chromate, esters whose existence supposed by Westheimer [8] was proved spectrophotometrically and by extraction with nonaqueous solvents:



The purpose of the present work is to find out whether such an intermediate is formed as a first step of the thiocyanate oxidation by Cr(VI) and to learn about its spectrum and stability.

Table 1

The equilibria involving HCrO_4^-

Equilibrium	$K M^{-1}$	Liter.
$\text{HCrO}_4^- + \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	98	1
$\text{HCrO}_4^- + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CrSO}_7^{2-}$	4.1	3
$\text{HCrO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CrPO}_7^-$	9.4	4
$\text{HCrO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{ClCrO}_3^-$	15.3	3
$\text{HCrO}_4^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCrO}_3^-$	4.5	5
$\text{HCrO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CrSO}_6^{2-}$	36	6
$\text{HCrO}_4^- + \text{HS}_2\text{O}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}$	1.24×10^4	7

Experimental part. Stock solutions were prepared from analytical reagent grade substances and twice distilled water. Twice distilled water was used also to dilute the stock solutions to the proper concentration requested by the working conditions. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Kahlbaum), KSCN (Kahlbaum), HClO_4 (Carlo Erba) and NaOH (Chemapol, free of CO_2) were used without further purification. Ionic strength was kept constant by an excess of NaClO_4 , obtained by neutralising HClO_4 by NaOH to $\text{pH } 7.00 \pm 0.12$.

For the redox reaction a set of kinetic runs, recorded by a Beckman model DB spectrophotometer showed a halftime of about 25 seconds at $(\text{SCN}^-) = 7 \times 10^{-2}$, $(\text{HCrO}_4^-) = 2 \times 10^{-4}$ and $(\text{HClO}_4) = 10^{-1}$. At lower thiocyanate concentrations the reaction is much slower and the absorbance decreases with less than 8% in 3 minutes. This allowed to record the absorption spectrum of a mixture of HCrO_4^- ($2 \times 10^{-4}\text{M}$), HClO_4 ($5 \times 10^{-2}\text{M}$) and SCN^- ($4 \times 10^{-2}\text{M}$) since during the recording the change of the spectrum was small. The absorption spectrum between 500 and 250 nm was recorded in 5 portions. Each time the recording was started at different wavelength with fresh mixtures, which were obtained by injecting 1 ml of a solution containing the Cr (VI) and the HClO_4 in 2 ml of a SCN^- solution in a spectrophotometer cell with 1 cm pathlength.

The 5 records were superimposed to get the spectrum shown in figure 1. Along with this spectrum figure 1 shows the spectra of HCrO_4^- and SCN^- at the same acidity.

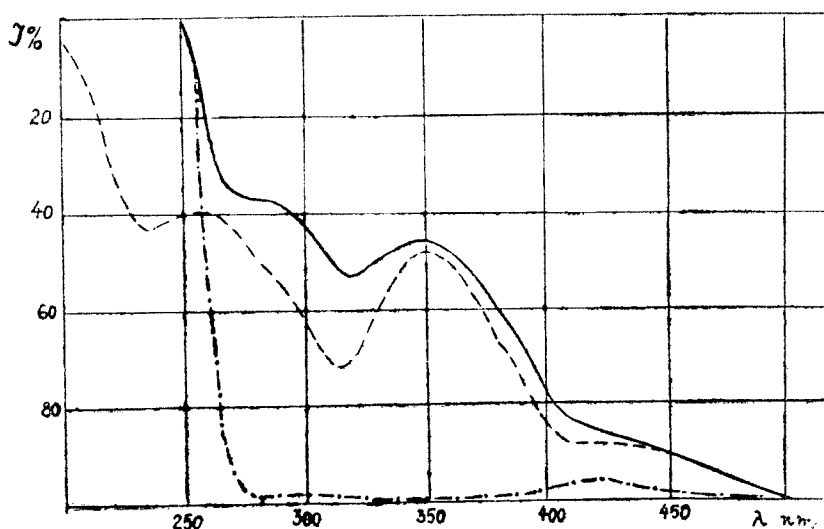


Fig. 1. Transmitted light intensity versus wavelength.

— $\text{SCN}^- + \text{HCrO}_4^-$

- - - HCrO_4^-

- · - · - SCN^-

The largest difference between the absorbance of HCrO_4^- and that of the mixture is at 290 nm. Therefore the absorbance at this particular wavelength was chosen to calculate the stability constant. The measurements for this purpose were made with a Zeiss Jena V.S.U.-1 spectrophotometer (having a 5 time higher precision in absorbance measurements than the Beckman DB) and a Zeiss G-1 B-1 recorder. Again photometer cells with 1 cm. pathlength were used. 1 ml of a Cr(VI) solution was injected in 4 ml of a solution containing SCN^- , HClO_4 and NaClO_4 and the kinetic curves were recorded. The free acidity and the ionic strength were kept constant at 8×10^{-2} M and 0.146 M respectively. The absorbance for each kinetic run was extrapolated to zero time in order to find the absorbance A at the beginning of the redox reaction. These values for several thiocyanate concentrations are recorded in table 2. Each value is the mean of 3-5 measurements which do not differ among them larger than 4%.

The temperature was also kept constant at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Table 2

Initial absorbances for different mixtures of SCN^- , HCrO_4^- and HClO_4 at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ and $\mu = 0.146$.
(HCrO_4^-) = 2×10^{-4} ; (H^+) = 8×10^{-2}

Nr	(SCN^-) $\times 10^2$	(HClO_4) $\times 10^2$	(HSCN) $\times 10^2$	A
1	1.00	8.36	0.36	0.325
2	1.50	8.54	0.54	0.351
3	2.00	8.72	0.72	0.379
4	2.50	8.90	0.90	0.401
5	3.00	9.08	1.08	0.430
6	3.50	9.26	1.26	0.465
7	4.00	9.44	1.44	0.490
8	4.50	9.62	1.62	0.514
9	5.00	9.80	1.80	0.539
10	5.50	9.97	1.97	0.560
11	6.00	10.15	2.15	0.589
12	6.50	10.33	2.33	0.630
13	7.00	10.51	2.51	0.641
14	7.50	10.69	2.70	0.665
15	8.00	10.87	2.87	0.690
16	8.50	11.05	3.05	0.710
17	8.75	11.14	3.14	0.730
18	9.25	11.32	3.32	0.741
19	9.75	11.50	3.50	0.750
20	10.00	11.60	3.60	0.764

Results and discussion. The change of the hydrogen chromate spectrum in the presence of SCN^- is an evidence for the formation of an intermediate which is supposed to be the thiocyanatochromate, according to the equilibrium



The data of the table 2 were used to calculate the formation constant of SCNCrO_3^- . The dissociation of HSCN [9]:



has been taken into account in order to find the HSCN concentration

$$(\text{HSCN}) = (\text{SCN}^-) \frac{(\text{H}^+)}{K_h + (\text{H}^+)} \quad (1)$$

The formation constant of the thiocyanatochromate is given by the formula:

$$K = \frac{A - (\text{HCrO}_4^-)_a \varepsilon_2}{(\text{HSCN}) \{ (\text{HCrO}_4^-)_a \varepsilon_1 - A \}} \quad (2)$$

where ε_1 and $\varepsilon_2 = 1300 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ are the molar absorptivities of SCNCrO_3^- and HCrO_4^- respectively, and the subscript *a* indicates analytical concentrations.

In a first approximation the assumption was made that at higher SCN^- concentrations Cr(IV) was converted completely into SCNCrO_3^- , therefore the absorption was entirely due to the last one. With the value of ϵ_1 calculated in this way at lower SCN^- concentrations a value of the constant K was found by using the formula (2). This value of the constant was used to correct the value of ϵ_1 and so forth until two or three successive values of K were the same and a limit for K was attained. The values of K and ϵ_1 are given in table 3

Table 3

Experimental values of formation constant K and molar absorptivity at 290 nm
 $\mu = 0.146$ $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Pair of runs	K M^{-1}	ϵ_1 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$
7; 20	9.35	11250
9; 20	8.65	11800
11; 20	9.45	11200
13; 20	10.30	11150
7; 18	8.85	11910
9; 18	9.05	11720
11; 18	8.30	12350
13; 18	9.80	11000

Mean: 9.17 ± 0.8

Mean: 11540 ± 1100

for several pairs of absorbance values. The numbers in the first column are the line numbers of table 2, showing the pair of data used to compute K .

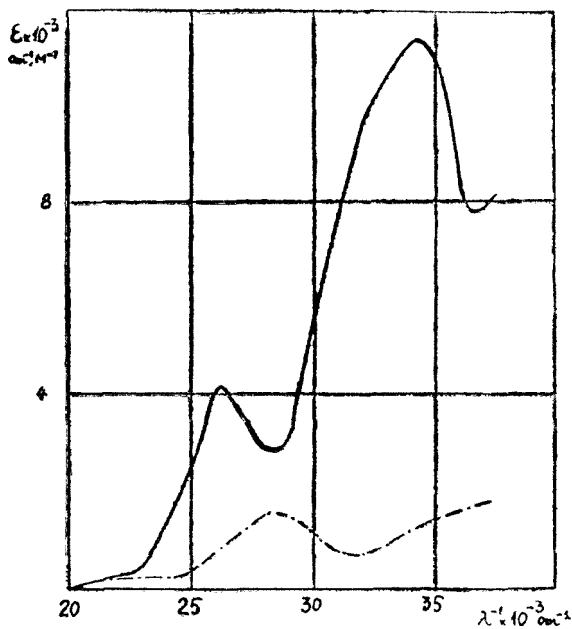


Fig. 2. Molar absorptivity versus wavenumber.

— SCN-CrO_3^-
 - - - H-CrO_4^-

The mean value of the constant 9.17 was used to find the most probable value of ϵ_1 at the wavelength 290 nm and further to draw the absorption spectrum of the intermediate by means of the curves given in figure 1. The absorption spectrum (ϵ_1 versus λ^{-1}) is given in figure 2 along with the spectrum of HCrO_4^- .

The charge transfer band $\text{HO} \rightarrow \text{Cr}$ is at 28750 cm^{-1} in the HCrO_4^- spectrum according to Symons [5]. In the SCN-CrO_3^- spectrum this band is shifted to smaller wave numbers as one could expect since the substitution of the OH by another ligand shows such a shift in other cases too, e.g. in the spectrum of ClCrO_3^- and $\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}$ [7], whereas in the case of $\text{H}_2\text{CrPO}_7^-$ and CrSO_7^{2-} there is no shift to be observed. Thus the

band at 26300 cm^{-1} of the SCNCrO_3^- ion is interpreted in terms of a charge transfer from the π electron system of the SCN-ligand to the chromium central ion.

(Received March 13, 1969)

REFERENCES

1. J. Y. Tong, E. L. King, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6180 (1953).
2. J. D. Neuss, W. Rieman, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2238 (1934).
3. G. P. Haight, P. C. Richardson, N. H. Coburn, Inorg. Chem., **3**, 1777 (1964).
4. F. Holloway, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 224 (1952).
5. U. Klänig, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1961**, 3204.
6. G. P. Haight, E. Perchonock, F. Emmenegger, G. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 3835 (1965).
7. I. Baldea, G. Niac, Inorg. Chem., **7**, 1232 (1968).
8. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
9. T. Suzuki, H. Hagiwara, Bul. Inst. Chem. Rev. Tokyo, **21**, 601 (1942).

REAȚIA DINTRE TIOCIANURĂ ȘI CROMAT (I)

Formarea tiocianocromatului

(Rezumat)

Reacția dintre tiocianură și cromat în mediu acid decurge prin formarea intermediară a unui heterodiacid nestabil, tiocianocromatul. Formarea tiocianocromatului a fost urmărită spectrofotometric la 290 nm. S-a determinat constanta de stabilitate la 25°C și forță ionică $0,146$ ca fiind $9,17 \pm 0,8\text{ M}^{-1}$, de aceeași mărime cu alte constante de condensare a acidului cromic. S-a determinat spectrul în vizibil și ultraviolet. Banda de absorbție situată la 26300 cm^{-1} s-a atribuit transferului de sarcină de la sistemul de electroni π ai grupării SCN^- la crom.

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ ТИОЦИАНИДОМ И ХРОМАТОМ (I)

Образование тиоцианохромата

(Резюме)

Реакция между тиоцианидом и хроматом в кислотной среде имеет место путём промежуточного образования неустойчивой гетеродикислоты — тиоцианохромата. Образование тиоцианохромата было исследовано спектрофотометрически при 290 нм. Авторы определили константу устойчивости при 25°C и при ионной силе $0,146$ и установили, что её значение равно $9,17 \pm 0,8\text{ м}^{-1}$. Данная константа имеет ту же величину, что и другие константы конденсации хромовой кислоты. Определился спектр в видимой и ультрафиолетовой областях. Абсорбционная полоса, расположенная в 26300 см^{-1} , была приписана переносу заряда от системы электронов π группировки SCN^- к хрому.

KOBALT (III) — AMIN — DERIVATE DER REINECKESALZ — ANALOGA MIT PYRIDIN UND β (γ) — PICOLIN

ION GĂNESCU, CSABA VÁRHELYI und ALEXANDRU POPESCU

*Vorgetragen am 18. Mai 1968 anlässlich der Referatensitzung der Chemischen Fakultät der
Universität von Craiova*

Ripán und Mitarbeiter [1, 2], Boda und Mitarbeiter [3] haben beobachtet, dass die Thiocyanato-chrom-(III)-Komplexsäuren, wie $H_3[Cr(NCS)_6]$, $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, und $H[Cr(NCS)_4(Anilin)_2]$ eine Reihe gut kristallisierende Salze mit Kobalt-(III)-amin-Kationen wie Hexamine, Monoacidopentamine und Diacidotetramine bilden. Die Löslichkeit dieser Verbindungen im Wasser ist im allgemeinen sehr gering.

In einer früheren Arbeit [4] haben wir Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und mit heterocyclischen Aminen, wie Pyridin, β -Picolin und γ -Picolin ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt und drei reinecke-salz-analoge Verbindungen:

$Py \cdot H[Cr(NCS)_4(Py)_2]$, $\beta\text{-Pic} \cdot H[Cr(NCS)_4(\beta\text{-Pic})_2]$ und $\gamma\text{-Pic} \cdot H[Cr(NCS)_4(\gamma\text{-Pic})_2]$

dargestellt und charakterisiert. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen mit den Chlorhydraten einiger heterocyclischen Aminen festgestellt.

Die energetischen Faktoren (Ionpotentialwert, thermochemische Ionradien) des Reineckeat-Ions und seiner Analoga begünstigen die Bildung von schwer löslichen Komplexsalzen vom AB und AB_2 -Typ, insbesondere mit Metall (II, III)-amin-Kationen ohne hydrophilen Liganden und thermochemischen Ionradien: 2,4 — 2,8 Å.

Auf dieser Grundlage haben wir systematisch eine Reihe doppelte Umsetzungsreaktionen mit Kobalt (III)-amin-Kationen und mit $Py \cdot H[Cr(NCS)_4(Py)_2]$, bzw. $Pic \cdot H[Cr(NCS)_4(Pic)_2]$ in Wasser-Äthanol-Dimethylformamid-Mischungen durchgeführt und 27 neue Derivate der obenerwähnten Thiocyanato-chrom-(III)-säuren dargestellt und charakterisiert. Die dargestellten Komplexsalze sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich jedoch leicht in einigen polaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methyl-äthylketon, Acetylaceton, Dimethylformamid und Pyridin. Diese Verbindungen sind bis 150—200°C beständig und zersetzen sich bei höheren Temperaturen stufenweise unter Abgabe von flüchtigen organischen Liganden. Das Endprodukt der Pyrolyse bei den Diacido-tetramin-Derivaten ist ein stöchiometrisches Gemisch von $1/3 Co_3O_4 + 1/2 Cr_2O_3$.

Wegen der Koordination des stellungsisomeren β - und γ -Picolin sowie anderer Amin-Liganden treten bei diesen Verbindungen einige Isomerisierungen auf und zwar:

a) Stellungsisomere Komplexsalze vom Typ:

Kation. $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Picolin})_2]$ und Kation. $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Picolin})_2]$

b) Koordinationsisomere vom Typ:

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Picolin})_2]$ und

$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Picolin})_2]$

Diese stellungs- bzw. koordinationsisomeren Verbindungen unterscheiden sich voneinander in einigen Fällen in Kristallform, Farbe, Löslichkeit sowie in den papierchromatographischen R_F -Werten. Die Unterschiede zwischen den R_F -Werten sind hier viel kleiner als bei den geometrischen (cis-trans) Isomeren [5].

EXPERIMENTELLER TEIL. $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Py})_2]$ und $\text{Pic} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pic})_2]$ wurden aus entwässertem $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ und Pyridin bzw. Picolin im Schmelzzustand erhalten [4].

Salze vom Diacido-tetramin-kobalt-(III) Typ.

1. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

2. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1,45 g *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [6] (5 mMol) werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 2 mMol $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ in 20 ml Dimethylformamid behandelt. Man erhält in allen Fällen weisse, mikrokristalline Massen: Ausbeuten: 70%, 74% und 71%.

1. (Mol. Gew. 710,5)	Co + Cr	Ber. 15,62	Gef. 15,50
	S	Ber. 17,93	Gef. 18,00
2. (Mol. Gew. 756,5)	Co + Cr	Ber. 14,67	Gef. 14,55
	S	Ber. 16,92	Gef. 16,95
3. (Mol. Gew. 774,5)	Co + Cr	14,33	14,33
	S	Ber. 16,56	Gef. 16,60

4-27. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$

Diese Verbindungen wurden aus 5 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]$ acetat in 200 ml 70 proz. Äthanol und 2 mMol der obenerwähnten Reineckesalz-analoga in 20 ml Dimethylformamid erhalten (s. Tabelle I).

Der Thiocyanatgehalt der Proben wurde gravimetrisch als BaSO_4 und der Metallgehalt (Co + Cr) gravimetrisch als $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ bei 920°C bestimmt.

Papierchromatographische Untersuchung. Die Komplexverbindungen wurden in Methanol gelöst. Volumen der untersuchenden Lösung: 0,02 ml. Laufmittel: eine Mischung von Methanol und n-Buthanol in einem Volumverhältnisse von 8:2. Versuchstemperatur: 24°C. Papiersorte: „Schleicher und Schüll Nr. 2043/b“. Die eigenen Beweglichkeitsangaben der Komplexe wurden nach dem aufsteigenden Verfahren bestimmt. Für die Entwicklung der chromatographischen Flecken wurde Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, weisen von den stellungsisomeren Salzen das 4, 5, 6, 7 und 10, bzw. 9 und 11 auch Koordinationsisomerie auf.

Neue binäre Komplexsalze von Typ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ Tabelle 1

Nr.	Verbindung	Mol. Gew. Ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	889,7	81	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 12,48 S 14,42	12,62 14,38
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	917,7	79	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 12,10 S 13,98	12,18 14,08
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	917,7	83	Gelbbraune, unregelmässige Platten	Co + Cr 12,10 S 13,98	12,06 14,10
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	917,7	77	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 12,10 S 13,98	11,99 13,84
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	945,7	79	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,80 13,62
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	945,7	82	Kleine, gelbbraune Prismen	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,76 13,61
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	917,7	83	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 12,10 S 13,98	12,14 13,82
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	945,7	85	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,68 13,60
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Pic})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	945,7	86	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,71 13,66
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	945,7	78	Rechtanguläre, gelbbraune Prismen	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,61 13,31
14	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	973,7	83	Gelbbraune Nadeln	Co + Cr 11,40 S 13,15	11,35 13,11
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	973,7	88	Gelbbraune, lange Prismen	Co + Cr 11,40 S 13,15	11,24 13,10
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	945,7	86	Rechtanguläre gelbbraune Prismen	Co + Cr 11,74 S 13,57	11,53 13,66
17	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	973,7	81	Viereckige, gelbbraune Platten	Co + Cr 11,40 S 13,15	11,51 13,20
18	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	973,7	80	Rechtanguläre braune Platten	Co + Cr 11,40 S 13,15	11,29 13,22
19	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphtylamin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	1017,7	92	Dunkelbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 10,91 S 12,60	10,94 12,71

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Mol. Gew. Ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
20	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	1045,8	89	Braune Dendryte	Co + Cr 10,61 S 12,27	10,53 12,21
21	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	1045,8	93	Gelbbraune Dendryte	Co + Cr 10,61 S 12,27	10,66 12,19
22	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Pyridin})_2]$	1017,7	95	Gelbbraune hexagonale Prismen	Co + Cr 10,91 S 12,60	10,77 12,49
23	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [(\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2)]$	1045,8	90	Kleine rhomboedrische Prismen	Co + Cr 10,61 S 12,27	10,58 12,30
24	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	1045,8	91	Gelbbraune mikrokrist. Masse	Co + Cr 10,61 S 12,27	10,73 12,32
25	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Anisidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Pyridin})_2]$	977,7	66	Unregelmässige, dünne, gelbbraune Platten	Co + Cr 11,36 S 13,12	11,22 13,00
26	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Anisidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Picolin})_2]$	1005,7	78	Braune, hexagonale Platten	Co + Cr 11,04 S 12,75	11,02 12,70
27	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Anisidin})_2] \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Picolin})_2]$	1005,7	79	Gelbbraune, rhomboedrische Tafeln	Co + Cr 11,04 S 12,73	11,14 12,62

Tabelle 2

Papierchromatographische R_F -Werte einiger stellungsizomeren $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ - Verbindungen

No.	Verbindung	R_F -Wert
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Py})_2]$	0,80
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Py})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	0,78
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Pic})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Py})_2]$	0,79
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Pic})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-Pic})_2]$	0,78
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Pic})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-Pic})_2]$	0,77

Konz. der untersuchten Substanzen: 0,400 g/Lit in Methanol.

Die ΔR_F -Werte der untersuchten Verbindungen erreichen nur sehr kleine Werte, und zwar: 0,01–0,03 (Unterschied von den geometrischen cis- trans- Isomeren, bei welchen auch ΔR_F -Werte von 0,2–0,3 gemessen wurden).

(Eingegangen am 13. März 1969)

L I T E R A T U R

1. R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Revue roum. chim.*, **11**, 473 (1966).
2. R. Ripan, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Revue roum. chim.*, **11**, 717 (1966).
3. G. Boda, Cs. Várhelyi und L. Bradu, *Anal. Şti. Univ. din Bucureşti*, **14**, (1), 69 (1965).
4. R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Z. anorg. Chem.*, **357**, 140 (1968).
5. G. Stefanovič und T. Janjič, *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 550 (1954).
6. A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, (1) (1912).

DERIVAȚI COBALT(III)-AMINICI AI UNOR ANALOGI SĂRII LUI REINECKE CU PIRIDINĂ ȘI CU $\beta(\gamma)$ -PICOLINĂ

(R e z u m a t)

S-au obținut 27 săruri noi complexe ale analogilor sării Reinecke: tetratiocianato-dipiridin-cromiat: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{piridină})_2]^-$ tetratiocianato-di β -picolin-cromiat: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-picolină})_2]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-picolină})_2]^-$ cu cobalt(III)-amine de tipul diacido-tetraminic.

Sărurile obținute printr-o serie de reacții de dublu schimb sînt insolubile în solvenți apolari și foarte greu solubile în apă. Solvenții cei mai adecvați pentru aceste substanțe sînt dimetilformamida, acetona. S-au pus în evidență noi cazuri de izomerie de poziție și de coordinare. În mai multe cazuri s-au observat abateri în proprietățile fizico-chimice ale izomerilor, ca de exemplu forma cristalină, solubilitatea, nuanța de culoare, valorile R_F , etc. Aceste abateri însă sînt mai neînsemnate față de izomerii geometrice.

КОБАЛЬТ (III)-АМИННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕКОТОРЫХ АНАЛОГОВ СОЛИ РЕЙНЕКЕ С ПИРИДИНОМ И $\beta(\gamma)$ -ПИКОЛИНОМ

(Р е з ю м е)

Авторы получили 27 новых комплексных солей аналогов соли Рейнеке: тетрацианато-дипирдин-хромат: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{пиридин})_2]^-$, тетрацианато-ди- β -пиколин-хромат: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\beta\text{-пиколин})_2]^-$ и $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\gamma\text{-пиколин})_2]^-$ с кобальт(III)-аминами диацидо-тетраминного типа.

Соли, полученные рядом реакций обмена, нерастворимы в аполлярных растворителях и очень трудно растворимы в воде. Наиболее адекватными растворителями для этих веществ являются диметилформамид и ацетон. Выявились новые случаи изомерии положения и координации. В нескольких случаях отметились отклонения в физико-химических свойствах изомеров, как, напр., кристаллическая форма, растворимость, оттенок цвета, значения R_F и т. п. Однако эти отклонения более незначительны, чем у геометрических изомеров.

CONSTANT CURRENT BIPOTENTIOMETRIC INDICATION USING PRETREATED PLATINUM ELECTRODES

by

L. KÉKEDY and F. MAKKAY

Introduction. The effect of the surface state of the platinum indicator electrodes in many electroanalytical techniques now is well recognized [1]. In potentiometry it was observed by K e l l e y [2] as early as 1914 and later by others [1, 3]. The potential drift commonly observed in potentiometry when platinum indicator electrodes are used in strong oxidizing media is also attributed to progressive surface oxidation of the electrodes and appearance of inconstant mixed potentials [4,5]. The surface state of the electrodes affects the value of the exchange current and thus the rate of establishment of electrode potentials, their equilibrium value being left unaffected. Several pretreatment procedures were suggested with the aim to assure rapid establishment of the reversible redox potentials of different redox systems [6]. The pretreatment procedures applied to electrodes used mainly in the potentiometric determination of uranium were reviewed by L e D u i g o n [7].

Recently a new potentiometric technique, called zero current bipotentiometry, has been developed by the present authors [8], being based on the determination of the potential differences setting in during titration between two identical but differently pretreated platinum indicator electrodes.

Pretreatment effects on platinum electrodes in constant current bipotentiometry (nomenclature according to [8]) have been observed by K o l t h o f f and N i g h t i n g a l e [9]. The purpose of this paper is to contribute to the study of the influence of the pretreatment of platinum indicator electrodes on the titration curves in constant current bipotentiometry.

Experimental. Conventional bipotentiometric assembly was used consisting of two identical rectangular smooth platinum electrodes with an apparent geometric area of 0.93 cm² each. These electrodes, together with a saturated calomel electrode, were fixed in a tall beaker of 50 ml. Before use the electrodes were subjected to the pretreatment procedures indicated in our previous papers [1,10]. Reduced surfaces were prepared either by cathodization at -300 mV (vs. S.C.E.) or by soaking the electrode in an acidified ferrous sulphate solution. Bare electrodes were obtained by dissolving the oxide layer either with KI, or with HCl. In the first case the surface obtained is poisoned with strongly adsorbed I⁻ ions. The constant polarization current (1.42 μA) was supplied from a heavily ballasted constant current source. A Radiometer Type TTT 1 pH-meter served as a potential measuring device. The titration of V⁵⁺ with Fe²⁺ was followed, being titrated 28 ml of 2.14 × 10⁻³ N ammonium metavanadate solution in 7N H₂SO₄ with 10⁻² N ferrous sulphate solution in 2N H₂SO₄. Throughout analytical reagent grade chemicals and double distilled water were used. During the titration the solution was stirred electromagnetically. No special provision was taken for the temperature control. After each

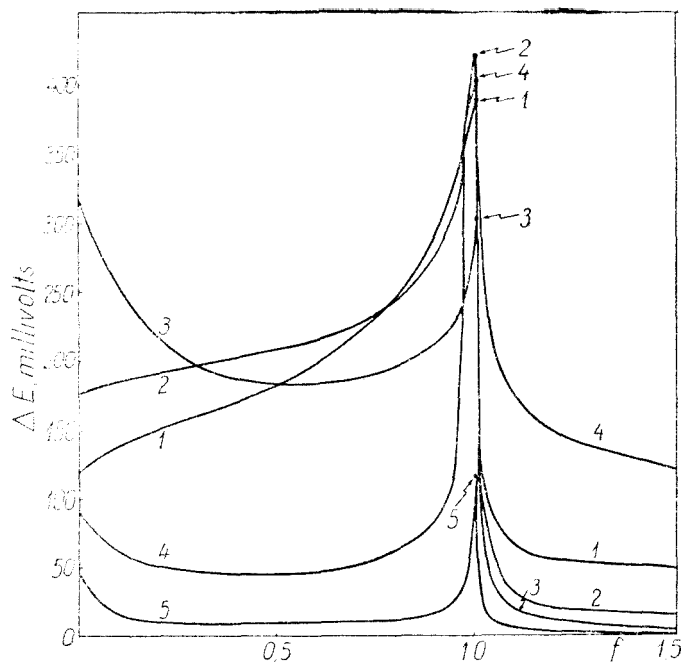


Fig. 1. Constant current bipotentiometric titration curves. Titration of 2.14×10^{-3} N ammonium metavanadate with 10^{-2} N ferrous sulphate. Pretreated platinum indicator electrodes: 1. reduced or soaked with aqua regia; 2. oxidized with HNO_3 conc. or bare (with HCl); 3. anodized at +1435 mV (vs. S.C.E.) or oxidized with KMnO_4 or with H_2CrO_4 respectively; 4. bare (with KI); 5. ignited. $i = 1.42 \mu\text{A}$.

trodes greatly affects the reversibility of the redox systems involved and consequently the shape of the titration curves obtained. The corresponding potential changes of the separate indicator electrodes during the titration are represented in Figs. 2 and 3.

The indicator electrodes being traversed by a small constant current, the potential values observed, respectively the titration curves obtained, can be interpreted in terms the $i-E$ curves of the redox systems involved (Fig. 4). Since the reduction of oxygen on Pt in 1 N H_2SO_4 occurs at about +0.4 volts depending on surface condition [12] or at considerably more negative potentials in the presence of electrolytes [13], its presence need not be considered. Therefore the meaningful redox systems involved are those represented in Fig. 4. For an easier orientation on the potential axis, the normal redox potentials of the corresponding redox systems are indicated. The true electrode potentials observed during the titration are indicated by the points at the intersection of the respective $i-E$ curves with the straight lines representing the constant (cathodic and anodic) current applied (points 1, 2, 3, 4, 5, Fig. 4). The potential differences, ΔE determined in this way, correspond to the relative distances between points 1 and 3 (before titration, $f = 0$); points 2 and 3 (before the e.p. $f < 1$), and points 4 and 5 (after the e.p. $f > 1$) respectively. The position of these points

increment of titrant added the potential differences between the platinum electrodes were determined. For an easier understanding of the phenomena observed the potential changes of both of the indicator electrodes (vs. a S.C.E.) were also recorded during titration.

Results and Discussion. Some representative titration curves are given in Fig. 1.

According to their general shape, the titration curves obtained can be divided in the following categories [11]. Curves 1, 2 and 3 correspond to the case when the system present before the e.p. is slow, that present after the e.p. is a fast one. Curve 5 corresponds to the case when both systems present before or after the e.p. are fast ones. In the case of curve 4 the system present after the e.p. is a slow one as well as in the case of curve 1.

It is evident that the pretreatment of the electrodes

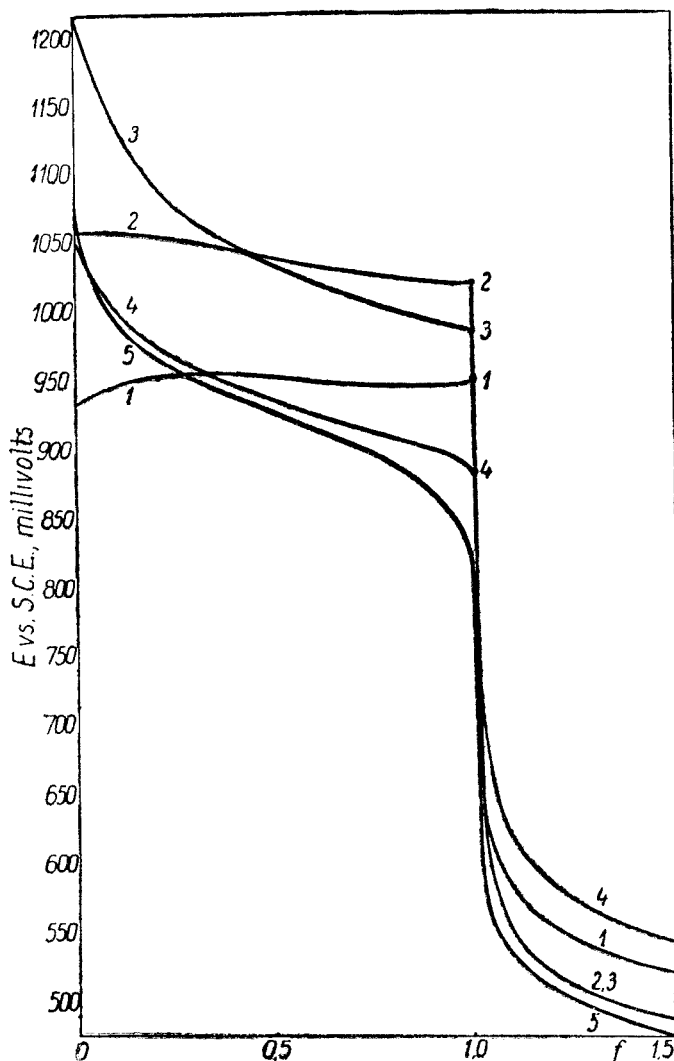


Fig. 2. Variation of the potential of the anode (vs. S.C.E.) during constant current bipotentiometric titration of V^{5+} with Fe^{2+} . Explications see in legend of Fig. 1.

vs. the potential axis depend on the reversibility of the systems, that is, on the pretreatment applied. Tables 1,2 and 3 summarize the potential values determined experimentally corresponding to these significant points.

The corresponding variations of the potential of the anode and the cathode respectively are given in tables 2 and 3. In the last lines of the tables are indicated the potential determining electrode reactions at the given stage of the titration.

From the experimental data the following conclusions can be drawn concerning the influence of the electrode pretreatment on the reversibility of the electro-

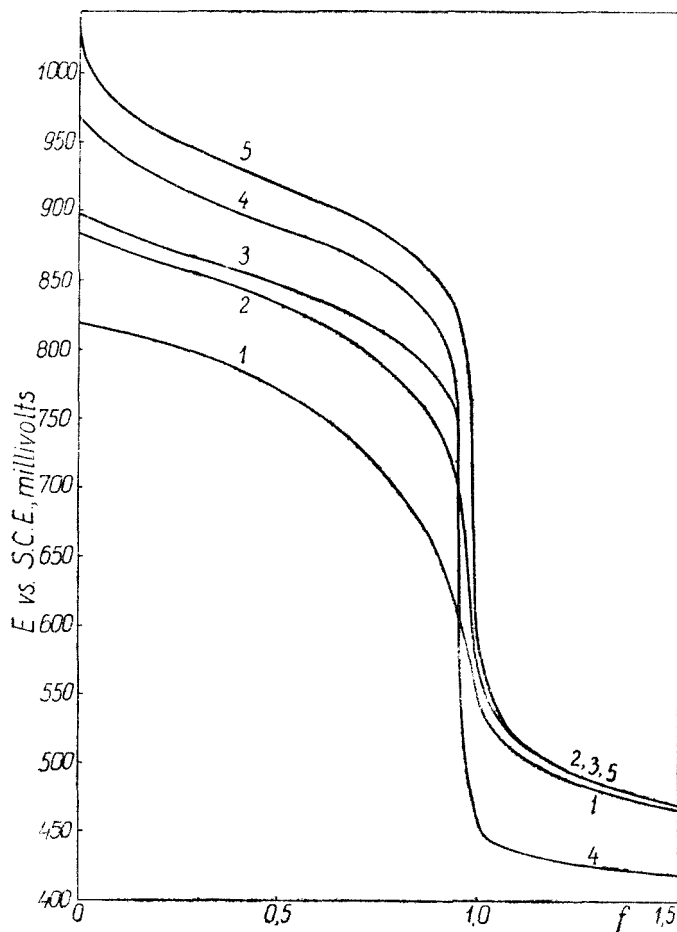


Fig. 3. Variation of the potential of the cathode (vs. S.C.E.) during constant current bipotentiometric titration of V^{5+} with Fe^{3+} . Explanations see in legend of Fig. 1.

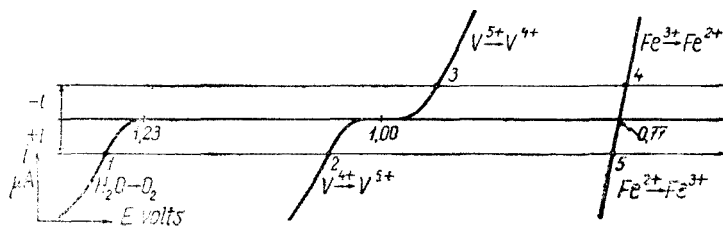


Fig. 4. $i-E$ curves of the redox systems involved in the titration of V^{5+} with Fe^{3+} (schematic). Explanation in text.

Table 1

Dependence of ΔE values on electrode pretreatment at different stages of the titration, f fraction of equivalent titrant added. In parentheses are indicated the numbers of points on Fig. 4 whose relative distances (in millivolts) determine the ΔE values observed

Pretreatment	$E(=E_a - E_c)$ millivolts				Quantity of oxide on the electrode surface [10] in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
	$f = 0,0$ (1-3)	$f = 0,5$ (2-3)	$f = 1,0$ (2-3)	$f = 1,5$ (4-5)	
Oxidation:					
at + 1435 mV	440	306	416	4	781
with KMnO_4	322	186	301	8	695
with H_2CrO_4	167	117	289	6	512
with HNO_3	175	208	420	13	201
with aqua regia	156	198	403	4	157
bare with KI	90	47	406	122	
bare with HCl	130	143	376	5	
ignited	50	8	115	2	159
Reduction:					
with FeSO_4	150	220	426	29	
at 0.0 V	143	208	442	38	
at -300 mV	118	183	393	47	

Table 2

Dependence of the anode potential on electrode pretreatment at different stages of the titration. In parentheses are indicated the numbers of points in Fig. 4 whose potential values correspond to the given data

Pretreatment	E_a millivolts			
	$f = 0,0$ (1)	$f = 0,5$ (2)	$f = 1,0$ (2)	$f = 1,5$ (5)
Oxidation:				
at + 1435 mV	1290	1118	1073	481
with KMnO_4	1220	1036	985	486
with H_2CrO_4	1085	981	937	481
with HNO_3	1058	1040	1020	488
with aqua regia	1041	1035	1017	482
bare with KI	1059	937	876	543
bare with HCl	1040	995	971	483
ignited	1075	930	715	476
Reduction:				
with FeSO_4	1015	1031	1027	506
at 0.0 V	996	1011	1011	514
at - 300 mV	935	953	950	518
The potential determining electrode reaction	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$		$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Table 3

Dependence of the cathode potential on electrode pretreatment in different stages of the titration.
In parantheses are indicated the numbers of points in Fig. 4 whose potential values correspond to the given data

Pretreatment	E_c millivolts			
	$f = 0,0$ (3)	$f = 0,5$ (3)	$f = 1,0$ (3)	$f = 1,5$ (4)
Oxidation :				
at + 1435mV	850	812	657	477
with KMnO_4	898	849	684	478
with H_2CrO_4	918	864	648	475
with HNO_3	883	832	600	457
with aqua regia	885	837	614	478
bare with KI	969	890	470	421
bare with HCl	910	852	595	478
ignited	1025	922	600	474
Reduction :				
with FeSO_4	865	811	601	477
at 0.0 V	853	803	569	476
at - 300 mV	817	770	557	471
The potential determining electrode reaction	$\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$			$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

chemical reactions, as well as on the shape of constant current bipotentiometric titration curves.

a) The oxidation of water is not favoured by oxidized surfaces, it occurs more rapidly on electrochemically reduced electrodes (positions of points 1 on potential axis).

b) The reversibility of the $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ system is the greatest on ignited or bare surfaces. It is greater on oxidized electrodes than on reduced ones (positions of points 2 and 3 on potential axis).

c) The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system generally behaves more reversible on oxidized surfaces than on reduced ones, being less reversible on bare (with KI) electrode (positions of points 4 and 5).

d) The ΔE peak values on the titration curves seems to be determined by the potential differences between points 2 and 3 (and not 4). This means that last traces of V^{5+} are still present when the potential jump occurs. This is in agreement with the fact that all peak-potentials observed correspond to 5.80 ml FeSO_4 , whereas the equivalence value by usual zero current potentiometric titration was found to be 5.82 ml. The difference is not significant being less than the volume of a drop delivered by the macro-burette used.

Unequally pretreated electrode pairs were also experimented. The titration curves obtained were similar to those represented on Fig. 1. Unequal pretreatment in this case presents no significant advantages.

Conclusions. The electrode pretreatment has significant influence on the rate of the electrochemical reactions involved in the constant current bipotentiometric titration of V^{5+} with Fe^{2+} . Consequently the shape of the titration curves obtained depends on the pretreatment of the platinum indicator electrodes used. Both electrodes were pretreated in the same way, dissimilar pretreatments offered no special advantages in this case.

In all cases the peak potentials correspond to the same equivalence volume of the titrant. Nevertheless for automation purposes curves 4 and 5 fit the best.

Quantitatively, the results are in good agreement with those obtained by usual zero current potentiometry.

Several qualitative statements have been drawn concerning the reversibility of the redox systems involved on different pretreated platinum surfaces.

A quantitative study concerning of the phenomena observed is in progress.

(Received March 17, 1969)

REFERENCES

1. L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 739 (1968).
2. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part. I. Vol. 4, Interscience, New York 1967, pag. 2293.
3. G. W. Latimer Jr., *Z. analyt. Chem.*, **233**, 96 (1968).
4. J. W. Ross and I. Shain, *Analyt. Chem.*, **28**, 548 (1956).
5. K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961, pag. 33.
6. J. P. Hoare, *J. Electroanalyt. Chem.*, **12**, 260 (1966).
7. Y. Le Duigon, EUR 3118. f, EURATOM, Etablissement de Geel, Belgique 1966.
8. L. Kékedy and F. Makkay, *Talanta*, **16**, 1212 (1969)
9. I. M. Kolthoff and E. R. Nightingale, *Analyt. Chim. Acta*, **17**, 329 (1957).
10. L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 613 (1969)
11. J. T. Stock, *Amperometric Titrations*, Interscience, New York, 1965 pag. 59.
12. J. J. Lingane, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 296 (1961).
13. D. T. Sawyer and L. V. Interrante, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 310 (1961).

INDICARE BIPOTENȚIOMETRICĂ ÎN CURENT CONSTANT FOLOSIND ELECTROZI DE PLATINĂ PRETRATAȚI

(Rezumat)

S-a studiat efectul pretratamentului electrozilor de platină asupra formei curbelor de titrare bipotențiomtrică în curent constant la titrarea V^{5+} cu Fe^{2+} . Din datele experimentale s-au tras următoarele concluzii privind influența pretratamentului asupra reversibilității sistemelor electrochimice prezente: 1. Oxidarea apei nu este favorizată de suprafețe oxidate, ea are loc cu o viteză mai mare pe suprafețe reduse. 2. Sistemul V^{5+}/V^{4+} prezintă reversibilitate maximă pe electrodul calcinat sau gol. 3. Oxidarea electrozilor mărește reversibilitatea sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} .

În consecință pretratamentul are influență semnificativă asupra formei curbelor de titrare. În toate cazurile studiate potențialele de vîrf corespund aceluiași volum de echivalență. Sub aspect cantitativ rezultatele sînt în concordanță cu cele obținute prin potențiometrie la curent zero, obișnuit.

БИПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ УКАЗАНИЕ В ПОСТОЯННОМ ТОКЕ, ИСПОЛЬЗУЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
(Резюме)

Авторы исследовали эффект предварительной обработки платиновых электродов на форму кривых бипотенциометрического титрования в постоянном токе при титровании V^{5+} с помощью Fe^{2+} . Из экспериментальных данных сделаны следующие выводы относительно влияния предварительной обработки на обратимость присутствующих электрохимических систем: 1. Окисленные поверхности не благоприятствуют окислению воды, это окисление происходит с большей скоростью на восстановленных поверхностях. 2. Система V^{5+}/V^{4+} имеет максимальную обратимость на прокалённом или пустом электроде. 3. Окисление электродов повышает обратимость системы Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Следовательно, предварительная обработка оказывает значительное влияние на форму кривых титрования. Во всех изученных случаях пиковые потенциалы соответствуют тому же объёму эквивалентности. Количественно результаты находятся в хорошем согласии с полученными путём потенциометрии при обыкновенном нулевом токе.

UNELE CONSIDERAȚII PRIVIND ELIMINAREA VALORILOR DUBIOASE DE LA CALCULUL PARAMETRILOR DREPTEI DE ETALONARE ȘI A CURBELOR LINIARE DE TITRARE FIZICO-CHIMICĂ

de

C. LITEANU și S. GOCAN

Metodele fizico-chimice de analiză se împart în două grupe. Metode directe și metode indirecte. La metodele indirecte este necesar ca în prealabil să se stabilească o relație funcțională $P = f(C)$ între concentrația C și un parametru fizic P al sistemului în care se găsește substanța de determinat, obținându-se ceea ce se numește o curbă de etalonare.

Se lucrează foarte ușor când relația $P = f(C)$ este liniară adică de forma :

$$P = A_0 + A_1C, \text{ respectiv } y = A_0 + A_1x \quad (1)$$

Când relația dintre P și C nu este liniară, se caută ca printr-un procedeu matematic adecvat să se ajungă în final tot la o relație liniară, mai ales printr-o schimbare potrivită de variabilă.

O problemă similară este și aceea a convertirii curbelor de titrare (potențio-metrică, etc.) în curbele de titrare liniare cărora li se calculează astfel mai ușor și mai precis punctul de echivalență.

Relația liniară dintre valoarea parametrului P și concentrația soluției C , se poate valorifica fie după construirea graficului corespunzător, fie după calculul parametrilor A_0 și A_1 din relația (1). Calculul parametrilor A_0 și A_1 se face prin metoda celor mai mici pătrate din cele n puncte de coordonate (x_i, y_i) .

Există însă posibilitatea ca valoarea parametrului y pentru una sau mai multe valori ale variabilei x să fie afectată de o eroare grosolană. Se pune așadar problema verificării ipotezei dacă unul sau mai multe din punctele (x_i, y_i) ce urmează a fi folosite pentru calculul parametrilor A_0 și A_1 din ecuația de etalonare (1), sînt sau nu afectate de erori grosolane.

Eliminarea nejustificată a unui asemenea punct are drept rezultat renunțarea inutilă la o parte din efortul depus în experiment, o dată cu scăderea preciziei rezultatelor. Includerea în calculul coeficienților drepte de etalonare și a punctelor afectate de erori grosolane duce în final la o „impurificare” a tuturor rezultatelor obținute pe probe cu conținut necunoscut prin utilizarea curbei de etalonare.

Această eliminare nu poate fi făcută în baza unor aprecieri subiective, ci în baza anumitor criterii ce au la bază principiile statistice.

Să presupunem că, curba de etalonare teoretică este o linie dreaptă avînd forma :

$$y = \alpha + \beta x \tag{2}$$

Parametrii α și β nu se cunosc, ci se determină pe baza unei cercetări experimentale, mai exact se calculează estimățiile lor A_0 și A_1 , adică dreapta teoretică (2) se estimează cu ajutorul dreptei empirice (1).

Așa după cum este bine cunoscut din statistica liniei drepte parametrii A_0 și A_1 se calculează după metoda celor mai mici pătrate cu ajutorul relațiilor :

$$A_0 = \frac{\sum_{i=1}^k x_i^2 \sum_{i=1}^k y_i - \sum_{i=1}^k x_i \sum_{i=1}^k x_i y_i}{k \sum_{i=1}^k x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k x_i \right)^2} \tag{3}$$

$$A_1 = \frac{k \sum_{i=1}^k x_i y_i - \sum_{i=1}^k x_i \sum_{i=1}^k y_i}{k \sum_{i=1}^k x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k x_i \right)^2} \tag{4}$$

În continuare, se vor expune două procedee de eliminare a valorilor dubioase de la calculul parametrilor A_0 și A_1 .

Primul procedeu constă în a calcula limitele de încredere care limitează cu o anumită probabilitate $P\%$, banda de dispersie a dreptei din ecuația (1) așa după cum se vede în fig. 1. Pentru această se calculează parametrii A_0 și A_1

fără punctele presupuse dubioase, cu ajutorul relațiilor (3) și (4). Pe urmă se calculează [1] ordonatele la origine ale dreptelor care mărginesc banda de dispersie cu relațiile : $A_0^* = A_0 + ts$ și $A_0^{**} = A_0 - ts$, unde :

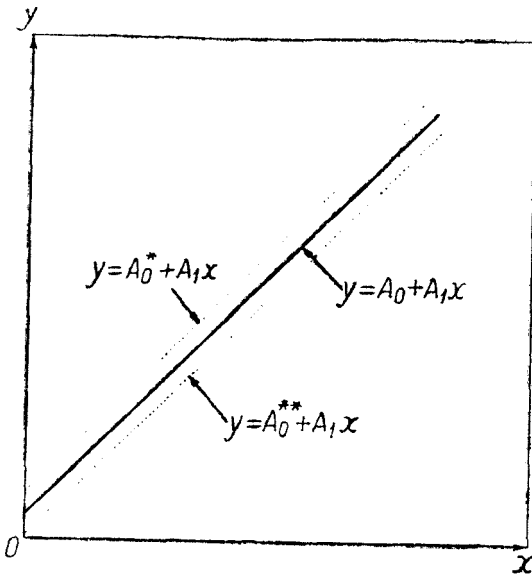


Fig. 1.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}})^2}{k - 2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k [(A_0 + A_1 x_i) - y_i]^2}{k - 2}} \tag{5}$$

iar valoarea variabilei t se ia din tabel [2] pentru $f = k - 2$ grade de libertate și o probabilitate $P = 95\%$ sau 99% . Valorile variabilei t (Student) se găsesc în tabelul anexă I.

Dacă unul din punctele dubioase se află în interiorul bandei de dispersie, atunci nu avem nici un temei de a-l presupune dubios și va trebui introdus la recalcularea parametrilor A_0 , A_1 , A_0^* și A_0^{**} . Se poate întâmpla și cazul invers, cu unul din punctele care au luat parte la calculul parametrilor amintiți mai sus să se afle în afara benzii de dispersie; atunci acesta se va elimina și vom calcula din nou parametrii A_0 și A_1 .

Al doilea procedeu constă în a calcula diferența δ între valoarea lui y experimentală și valoarea calculată cu relația (1), aceste diferențe se vor lua în valoarea absolută $\delta = |y_{exp} - y_{calc}|$. Se presupune că șirul valorilor acestor diferențe δ se distribuie normal și prin urmare se pot supune criteriilor statistice de eliminare a valorilor dubioase dintr-un șir de determinări, așa cum s-a arătat în lucrarea [3].

După eliminarea unuia sau mai multora din valorile șirului de diferențe δ , se vor calcula din nou parametrii A_1 și A_0 din punctele rămase, procedându-se apoi în continuare cu noul șir de diferențe δ pînă cînd pentru probabilitatea $P\%$ aleasă nu se mai elimină nici una din ele.

Ecuția $y = A_0 + A_1x$ ai cărei parametrii A_0 și A_1 au fost calculați cu ajutorul formulelor (3) și (4), după eliminarea punctelor dubioase, se folosește ca ecuație de etalonare, nemaifiind astfel necesar folosirea graficului corespunzător de etalonare.

În cazul curbelor de titrare liniare sau după liniarizare, cele două drepte $(y)_{<100\%} = A_0 + A_1x$ și $(y)_{>100\%} = A'_0 + A'_1x$, în care coeficienții A_0 , A'_0 , A_1 și A'_1 au fost calculați după eliminarea punctelor dubioase. Aceste ecuații vor fi folosite la calculul punctului de echivalență și a altor mărimi care caracterizează aceste titrări fizico-chimice [1, 4-9].

Pentru a ilustra primul procedeu de eliminare a valorilor dubioase arătat mai sus vom considera următoarele exemple:

1. **Curbă de etalonare polarografică.** Datele experimentale cuprinse în tabelul 1, coloanele 1 și 3, au fost luate din lucrarea [10].

Tabel 1

Modul de calcul al parametrilor A_0 și A_1

Nr. det.	CNaClO ₂ (mmol) x	h (mm) y	xy	x^2	
1	2	3	4	5	6
1	12,25	48000	588000	150,0625	
2	6,13	25188*	—	—	$(\Sigma x)^2 = 393,943$ $A_0 = -47$ $A_1 = 3920$
3	3,10	11975	37122,5	9,6100	
4	2,01	7750	15577,5	4,0401	
5	1,28	49000	6272,0	1,6384	
6	0,64	2538	1624,32	0,4096	
7	0,318	1200	381,60	0,1011	
8	0,165	615	101,48	0,0272	
9	0,085	360	30,60	0,0072	
	19,848	77338	649110	165,8961	

* Valoare dubioasă

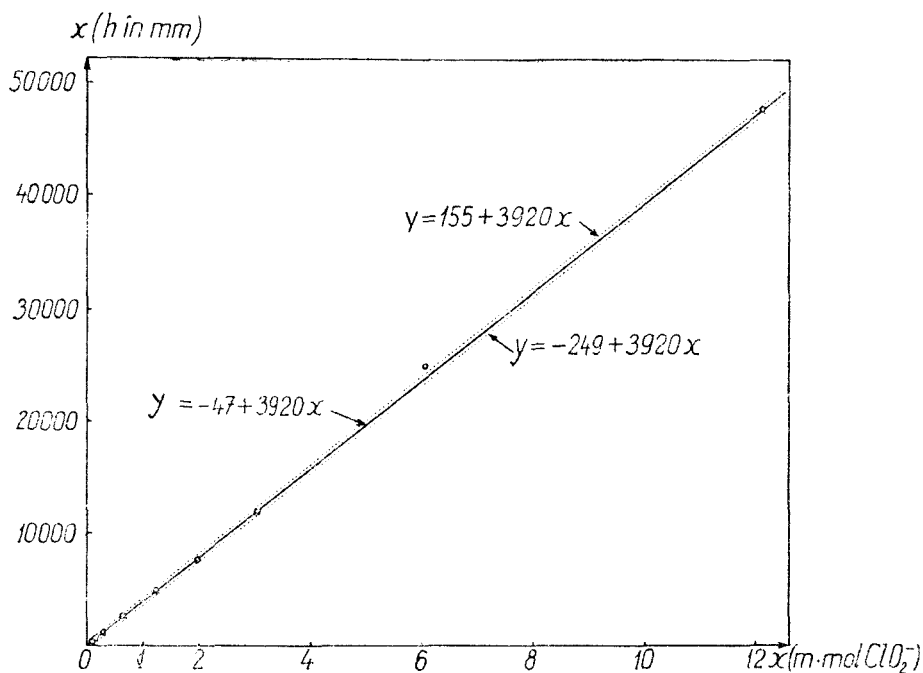


Fig. 2.

În tabelul 1 este redat modul de calcul al parametrilor A_0 și A_1 , fără punctul corespunzător determinării cu numărul de ordine 2, care a fost presupusă dubioasă.

În continuare s-au calculat dreptele care mărginesc banda de dispersie, precum și dreapta de etalonare, rezultatele sînt redată în tabelul 2 și fig. 2.

Așa după cum se vede din tabelul 2, coloanele 3, 7 și 8, și fig. 2, punctul corespunzător determinării nr. 2 se găsește în afara benzii de dispersie pentru probabilitatea $P = 95\%$ și deci el va fi eliminat de la calculul parametrilor A_0 și A_1 .

Tabel 2

Modul de calcul al limitelor benzii de dispersie

Nr. det.	x	y	y calc.	$\delta = y - y \text{ calc} $	δ^2	$y_{\text{calc}} - ts$	$y_{\text{calc}} + ts$
1	12,25	48000	47973	27	729	47771	48175
2	6,13	25188*	23983	1205	—	23781	24185
3	3,10	11975	12105	130	16900	11903	12307
4	2,01	7750	7832	82	6724	7630	8030
5	1,28	4900	4971	71	5041	4769	5137
6	0,64	2538	2462	76	5776	2260	2664
7	0,318	1200	1200	0	0	998	1402
8	0,165	615	602	13	169	400	804
9	0,085	360	286	74	5476	84	488

$$40815 \quad s = 82,4 \quad t_{95\%, f=6} = 2,45 \\ ts = 201,88 \approx 202$$

* Valoare dubioasă.

2. Curbă de etalonare fotocolorimetrică. Pentru exemplificare s-au prelucrat datele luate din lucrarea [11] (tabelul 15), și sînt redată în tabelul 3, coloanele 2 și 3. Tot în tabelul 3 este redat modul de calcul a parametrilor A_0 și A_1 , fără determinarea cu numărul de ordine 2.

Tabel 3

Modul de calcul al parametrilor A_0 și A_1

Nr. det.	mol T_i cm^3 x	E y	xy	x^2	
1	2	3	4	5	6
1	1,0000	1,265	1,2650	1,0000	$(\Sigma x)^2 = 5,2900$ $A_0 = -0,0007$ $A_1 = 1,2659$
2	0,8000	1,019*	—	—	
3	0,6000	0,758	0,4548	0,3600	
4	0,4000	0,507	0,2028	0,1600	
5	0,2000	0,254	0,0508	0,0400	
6	0,1000	0,124	0,0124	0,0100	
	2,3000	2,908	1,9858	1,5700	

* Valoare dubioasă

În tabelul 4 și fig. 3 sînt redată rezultatele privind dreapta de etalonare (coloana 2 și 3) precum și limitele benzii de dispersie (coloanele 7 și 8).

Examinînd tabelul 4 și fig. 3 se constată că într-adevăr punctul corespunzător determinării nr. 2 se elimină de la calculul parametrilor dreptei de etalonare pentru o probabilitate $P = 95\%$.

3. Curbă de titrare conductometrică. Rezultatele unei titrări conductometrice sînt redată în tabelul 5.

În tabelul 6 sînt redată rezultatele privind calculul parametrilor A_0 și A_1 pînă la punctul de echivalență. La calculul acestor parametri au fost eliminate punctele corespunzătoare determinărilor nr. 1 și 4 ca fiind presupuse dubioase.

Rezultatele privind calculul curbei de titrare și a benzii de dispersie sînt redată în tabelul 7 și fig. 4.

Din analiza datelor din tabelul 7 se constată că în afara celor două puncte corespunzătoare determinărilor nr. 1 și 4 se mai eli-

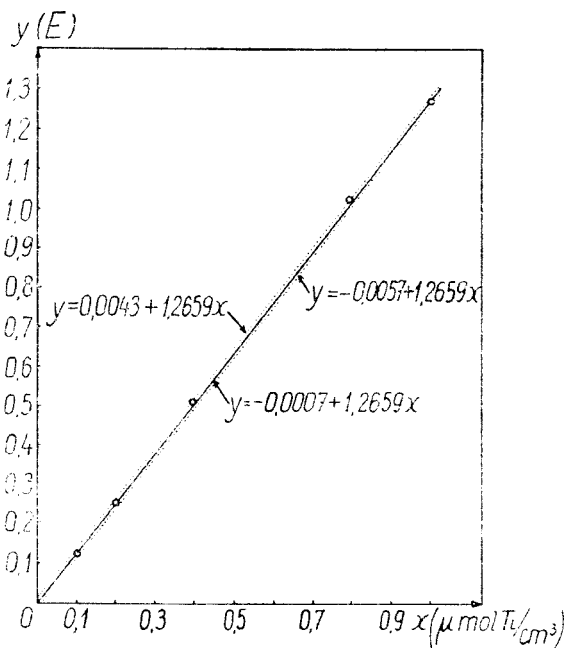


Fig. 3.

Tabel

Modul de calcul al limitelor benzii de dispersie

Nr. det.	x	y	y_{calc}	$\delta = y - y_{\text{calc}} $	δ^2	$y_{\text{calc}} - ts$	$y_{\text{calc}} + ts$
1	1,0000	1,265	1,265	0,000	0,000000	1,260	1,270
2	0,8000	1,019*	1,012	0,007	—	1,007	1,017
3	0,6000	0,758	0,759	0,001	0,000001	0,754	0,764
4	0,4000	0,507	0,506	0,001	0,000001	0,501	0,511
5	0,2000	0,254	0,253	0,001	0,000001	0,248	0,258
6	0,1000	0,124	0,126	0,002	0,000004	0,121	0,131

$$0,000007 \quad s = 1,527 \cdot 10^{-3}, \quad t_{95\%, f=3} = 3,1 \\ ts = 0,0049 \approx 0,005$$

* Valoare dubioasă

Tabel

Titrarea conductometrică cu corecție de diluție
 20 ml $C_6H_6-SO_3H$ 0,1 N + 20 ml Na_2SO_4 0,1 N + NaOH
 (Maria Mîoșcu, comunicare personală)

Nr. det.	x NaOH ml	$\frac{1000 - l}{l}$	$\frac{v_i + v}{v_i}$	$y = \frac{1000 - l}{l} \cdot \frac{v_i + v}{v_i}$
1	0	1,288	1	1,288
2	1	1,232	1,025	1,263
3	2	1,181	1,050	1,240
4	3	1,101	1,075	1,184
5	4	1,058	1,100	1,164
6	5	1,008	1,125	1,134
7	6	0,957	1,150	1,100
8	7	0,901	1,175	1,059
9	8	0,848	1,200	1,018
10	9	0,799	1,225	0,979
11	9,5	0,775	1,237	0,959
12	10	0,752	1,250	0,940
13	10,5	0,733	1,262	0,925
14	11	0,746	1,275	0,951
15	11,5	0,767	1,287	0,987
16	12	0,789	1,300	1,026
17	12,5	0,808	1,312	1,060
18	13	0,828	1,325	1,097
19	14	0,867	1,350	1,170
20	15	0,906	1,375	1,246
21	16	0,943	1,400	1,320

Tabel 6

Modul de calcul al parametrilor A_0 și A_2

Nr. det	NaOH ml x	y	xy	x^2	
1	2	3	4	5	6
1	0	1,288*	—	—	$(\Sigma x)^2 = 5184$ $A_0 = 1,3105$ $A_1 = -0,0366$ 2
2	1	1,263	1,263	1,00	
3	2	1,240	2,480	4,00	
4	3	1,184*	—	—	
5	4	1,164	4,656	16,00	
6	5	1,134	5,670	25,00	
7	6	1,100	6,600	36,00	
8	7	1,059	7,413	49,00	
9	8	1,018	8,144	64,00	
10	9	0,979	8,811	81,00	
11	9,5	0,959	9,111	90,25	
12	10	0,940	9,400	100,00	
13	10,5	0,925	9,713	110,25	
	72	11,781	73,261	575,60	

* Valori dubioase

Tabel 7

Modul de calcul al limitelor benzii de dispersie

Nr. det	x	y	$y_{calc.}$	$\delta = y - y_{calc.} $	$10^6 \delta^2$	$y_{calc.} - ts$	$y_{calc.} + ts$
1	0	1,288*	1,311	0,023	—	1,299	1,323
2	1	1,263	1,274	0,011	121	1,262	1,286
3	2	1,240	1,237	0,003	9	1,225	1,249
4	3	1,184*	1,201	0,015	—	1,189	1,213
5	4	1,164	1,164	0,000	0	1,152	1,176
6	5	1,134	1,128	0,006	36	1,116	1,140
7	6	1,100	1,091	0,009	81	1,089	1,103
8	7	1,059	1,054	0,005	25	1,042	1,066
9	8	1,018	1,018	0,000	0	1,006	1,030
10	9	0,979	0,981	0,002	4	0,979	1,993
11	9,5	0,959	0,963	0,004	16	0,951	0,975
12	10	0,940	0,945	0,005	25	0,933	0,957
13	10,5	0,925	0,926	0,001	1	0,914	0,938

318

$$s = 5,42 \cdot 10^{-3}$$

$$ts = 0,012 \quad t_{95\%, f=9} = 2,26$$

* Valori dubioase

mină și punctul corespunzător determinării nr. 2 pentru probabilitatea $P = 95\%$. Astfel că în acest caz trebuie recalculați parametrii A_0 și A_1 . Rezultatele acestor calcule sînt redată în tabelul 8. Se calculează din nou curba de titrare precum și limitele benzii de dispersie. Rezultatele sînt redată în tabelul 9 pentru probabilitatea $P = 95\%$.

Tabel 8

Modul de calcul al parametrilor A_0 și A_1

Nr. det.	x	y	xy	x^2	
1	2	3	4	5	6
1	0	1,288*	—	—	
2	1	1,263*	—	—	
3	2	1,240	2,480	4,00	$(\sum x)^2 = 5041$
4	3	1,184*	—	—	$A_0 = 1,3183$
5	4	1,164	4,656	16,00	
6	5	1,134	5,670	25,00	$A_1 = -0,0375$
7	6	1,100	6,600	36,00	
8	7	1,059	7,413	49,00	
9	8	1,018	8,144	64,00	
10	9	0,979	8,811	81,00	
11	9,5	0,959	9,111	90,25	
12	10	0,940	9,400	100,00	
13	10,5	0,925	9,713	110,25	
	71	10,513	71,998	575,50	

* Valori dubioase

Din analiza datelor din tabelul 9 și fig. 4 se constată că restul punctelor se află în interiorul benzii de dispersie pentru probabilitatea $P = 95\%$.

Tabel 9

Modul de calcul al limitelor benzii de dispersie

Nr. det.	x	y	$y_{calc.}$	$\delta = y - y_{calc.} $	$10 \delta^2$	$y_{calc.} - ts$	$y_{calc.} + ts$
1	0	1,288*	1,318	0,030	—	1,309	1,327
2	1	1,263*	1,281	0,018	—	1,272	1,290
3	2	1,240	1,243	0,003	9	1,234	1,252
4	3	1,184*	1,206	0,022	—	1,197	1,215
5	4	1,164	1,168	0,004	16	1,159	1,177
6	5	1,134	1,131	0,003	9	1,222	1,140
7	6	1,100	1,093	0,007	49	1,084	1,102
8	7	1,059	1,056	0,003	9	1,047	1,065
9	8	1,018	1,018	0,000	0	1,009	1,027
10	9	0,979	0,981	0,002	4	0,972	0,990
11	9,5	0,959	0,962	0,003	9	0,953	0,971
12	10	0,940	0,943	0,003	9	0,934	0,952
13	10,5	0,925	0,926	0,001	1	0,917	0,935

$$115 \quad s = 3,957 \cdot 10^{-3}, \quad t_{95\%, f=8} = 2,31$$

$$ts = 0,009$$

* Valori dubioase

Rezultatele privind calculul parametrilor A'_0 și A'_1 după punctul de echivalență sînt redată în tabelul 10. Punctul corespunzător determinării nr. 20 nu a fost utilizat la calculul lor deoarece se presupune a fi dubios.

Modul de calcul al curbei de titrare după punctul de echivalență și al benzii de dispersie pentru probabilitatea $P = 95\%$ este redat în tabelul 11, iar reprezentarea grafică este redată în figura 4.

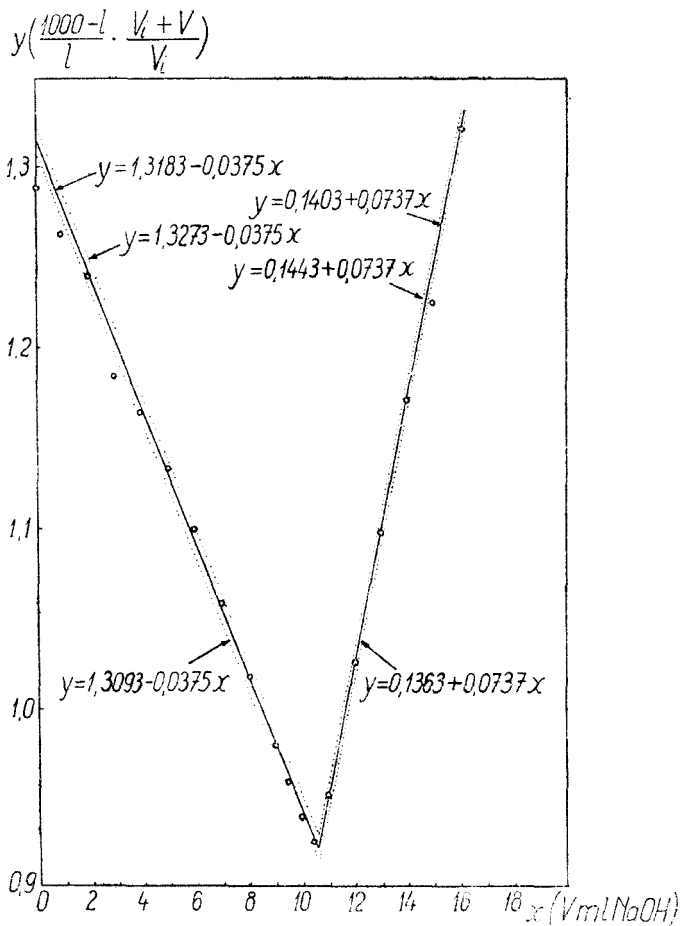


Fig. 4

Tabel 10

Modul de calcul al parametrilor A'_0 și A'_1

Nr. det.	x	y	xy	x^2	
1	2	3	4	5	6
14	11	0,951	10,461	121,00	$(\sum x)^2 = 8100$ $A'_0 = 0,1403$ $A'_1 = 0,0737$
15	11,5	0,987	11,351	132,25	
16	12	1,026	12,312	144,00	
17	12,5	1,060	13,250	156,25	
18	13	1,097	14,261	169,00	
19	14	1,170	16,380	196,00	
20	15	1,246*	—	—	
21	16	1,320	21,120	256,00	
	90	7,611	99,135	1174,50	

* Valoare dubioasă

Modul de calcul al limitelor benzii de dispersie

Nr. det.	x	y	$y_{calc.}$	$\delta = y - y_{calc.} $	$10^6 \delta^2$	$y_{calc.} - ts$	$y_{calc.} + ts$
14	11	0,951	0,951	0,000	10	0,947	0,955
15	11,5	0,987	0,988	0,001	1	0,984	0,992
16	12	1,026	1,025	0,001	1	1,021	1,029
17	12,5	1,060	1,062	0,002	4	1,058	1,066
18	13	1,097	1,098	0,001	1	1,094	1,102
19	14	1,170	1,172	0,002	4	1,168	1,176
20	15	1,226*	1,246	0,200	—	1,241	1,250
21	16	1,320	1,320	0,000	0	1,316	1,324

$$11 s = 1,48 \cdot 10^{-3}, \quad t_{95\%, f=6} = 2,45 \\ ts = 0,0036 \approx 0,004$$

* Valoare dubioasă

Examinînd tabelul 11 și fig. 4 se constată într-adevăr că punctul corespunzător determinării nr. 20 se află în afara benzii de dispersie pentru probabilitatea $P = 95\%$ și deci, el nu se folosește la calculul parametrilor A'_0 și A'_1 .

Pentru a exemplifica cel de al doilea procedeu de eliminare a valorilor dubioase de la calculul parametrilor curbei de etalonare vom considera șirurile de diferențe δ din tabelele 2, 4, 7 și 11. Acestor șiruri de diferențe δ le vom aplica numai criteriul Q de eliminare, deoarece este destul de sensibil și necesită cele mai puține calcule comparativ cu celelalte criterii.

După cum se știe pentru folosirea acestui criteriu este necesar ca șirul de valori să se așeze în ordine crescătoare. În cazul nostru se va lua șirul valorilor $\delta = |y_{calc.} - y_{exp.}| = |(A_0 + A_1 x) - y|$. Se va calcula mărimea:

$$Q = \frac{\delta_{dubios} - \delta_{imediat\ vecin,\ nedubios}}{\delta_{maxim} - \delta_{minim}}$$

Dacă $Q_{calc.} < Q_{tabelar}$ pentru numărul de determinări nedubioase plus unu și o probabilitate $P\%$, punctul corespunzător valorii lui δ dubios se va elimina. În caz contrar coeficienții A_0 și A_1 se vor calcula incluzînd și acest punct.

Rezultatul prelucrării diferențelor δ din tabelul 2 este trecut în tabelul 12.

Modul de calcul al lui Q

Nr. det.	7	8	1	5	9	6	4	3	2
δ	0	13	27	71	74	76	82	130	1205

$$Q = \frac{1205 - 130}{1205 - 0} = 0,895 > 0,468 = Q_{tab.}$$

Rezultă că punctul care corespunde determinării nr. 2 ($\delta = 1205$) se elimină și de data aceasta deoarece, $Q_{\text{calc.}} = 0,859 > Q_{\text{tab.}} = 0,468$ ($P = 95\%$). Valorile variabilei Q (criteriul Dixon [12]) sînt trecute în tabelul anexă II.

Rezultatul prelucrării diferențelor δ din tabelul 4 este trecut în tabelul 13.

Tabel 13

Modul de calcul al lui Q

Nr. det.	1	3	4	5	6	2
δ	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,007

$$Q = \frac{0,007 - 0,002}{0,007 - 0,000} = 0,701 > 0,560 = Q_{\text{tab.}}$$

Se constată că punctul corespunzător determinării nr. 2 ($\delta = 0,007$) se elimină și de data aceasta, deoarece $Q_{\text{calc.}} = 0,701 > Q_{\text{tab.}} = 0,560$ ($P = 95\%$).

Rezultatele prelucrării diferențelor δ din tabelul 7 sînt trecute în tabelul 14.

Tabel 14

Modul de calcul al lui Q

Nr. det.	5	9	13	10	3	11	8
δ	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
Nr. det.	12	6	7	2	4	1	
δ	0,005	0,006	0,009	0,011	0,015	0,023	

$$Q = \frac{0,023 - 0,009}{0,023 - 0,000} = 0,609 > 0,392 = Q_{\text{tab.}}$$

$$Q = \frac{0,015 - 0,009}{0,015 - 0,000} = 0,400 > 0,392 = Q_{\text{tab.}}$$

$$Q = \frac{0,011 - 0,009}{0,011 - 0,000} = 0,273 < 0,392 = Q_{\text{tab.}}$$

Se constată că punctele corespunzătoare determinărilor nr. 1 și 4 se elimină și de data aceasta, în timp ce punctul corespunzător determinării nr. 2 nu se elimină pentru $P = 95\%$.

Rezultatul prelucrării diferențelor din tabelul 11 este trecut în tabelul 15.

Modul de calcul al lui Q

Nr. determ.	14	21	15	16	18	17	19	20
δ	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,020

$$Q = \frac{0,020 - 0,002}{0,020 - 0,000} = 0,900 > 0,468 = Q_{\text{tab.}}$$

Se constată că punctul corespunzător determinării nr. 20 se elimină și d data această pentru $P = 95\%$.

(Intrat în redacție la 25 martie 1969)

Tabel

Valorile t pentru diferite probabilități $1 - q = 1 - P(|t| < t_q)$ și grade de libertate f

Nr. grad. de lib. f	Probabilitatea $1 - q$ în %				
	90%	95%	98%	99%	99,9%
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37

Tabel I

Valorile critice ale lui Q în funcție de n și P

Nr. det. "n"	Probabilitatea $P\%$			
	95%	98%	99%	99,5%
3	0,941	0,976	0,988	0,994
4	0,765	0,846	0,889	0,926
5	0,642	0,729	0,780	0,821
6	0,560	0,644	0,698	0,740
7	0,507	0,586	0,637	0,680
8	0,468	0,543	0,590	0,634
9	0,437	0,510	0,555	0,598
10	0,412	0,483	0,527	0,568
11	0,392	0,460	0,502	0,542
12	0,376	0,441	0,482	0,522
13	0,361	0,425	0,465	0,503
14	0,349	0,411	0,450	0,488
15	0,338	0,399	0,438	0,475
16	0,329	0,388	0,426	0,463
18	0,313	0,370	0,407	0,442
20	0,300	0,356	0,391	0,425
25	0,277	0,329	0,362	0,393
30	0,260	0,309	0,341	0,372

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu și D. CORMOȘ, Rev. Roumaine Chim., **10**, 361 (1965).
2. W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, John Wiley, New York, 1955 p. 119.
3. C. Liteanu și S. Gocan, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14**, 29 (1969).
4. C. Liteanu și D. CORMOȘ, Talanta **7**, 18 (1960).
5. C. Liteanu și D. CORMOȘ, Talanta **7**, 25 (1960).
6. C. Liteanu și D. CORMOȘ, Talanta **7**, 32 (1960).
7. C. Liteanu și R. Hopirtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **11**, 135 (1966).
8. C. Liteanu și M. Mioșcu, Z. analyt. Chem., **231**, 349 (1967).
9. C. Liteanu și M. Mioșcu, Rev. Roumaine Chim., **13**, 1185 (1968).
10. E. Werner și N. Knopik, Z. analyt. Chem., **152**, 208 (1956).
11. G. Gottscha *Statistik in der quantitative chemischen Analyse. Die chemische Analyse*, Bd. 49. F. Enke, Stuttgart, 1962, p. 114.
12. W. J. Dixon, Ann. Math. Stat., **22**, 68 (1951). (Lupă E. S. Acton, *Analysis of Straight-Line Data*, John Wiley, New York, 1959, p. 226.

НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ОБ УСТРАНЕНИИ СОМНИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПРИ
ВЫЧИСЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ПРЯМОЙ ЭТАЛОНИРОВАНИЯ И КРИВЫХ ФИЗИКО —
ХИМИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

(Резюме)

В работе приводятся два способа устранения сомнительных значений при вычислении параметров прямой эталонирования и линейных кривых физико-химического титрования.

Первый способ состоит в вычислении параметров прямых, граничащих с дисперсной полосой значений y вокруг наиболее вероятной прямой, а точки, которые будут находиться вне её, будут устранены при вычислении параметров уравнения 1-ой степени.

Второй способ состоит в том, что сначала вычисляется последовательность разностей $\delta = y_{\text{эксп.}} - y_{\text{вычисл.}}$, к которой применяется затем для избранной вероятности P% один из способов устранения сомнительных значений. Точка, соответствующая устранённой разности, очевидно не будет участвовать в вычислении параметров кривой эталонирования и соответственно, линейной кривой титрования.

CONSIDÉRATIONS SUR L'ÉLIMINATION DES VALEURS DOUTEUSES DU CALCUL DES PARAMÈTRES DE LA DROITE D'ÉTALONNAGE ET DES COURBES LINÉAIRES DE TITRAGE PHYSICO-CHIMIQUE

(R é s u m é)

Dans leur étude les auteurs présentent deux procédés d'élimination de ces valeurs douteuses.

Le premier procédé consiste à calculer les paramètres des droites qui bordent la bande de dispersion des valeurs y autour de la droite la plus probable; les points qui se trouveront en dehors de celle-ci seront éliminés du calcul des paramètres de l'équation du 1^{er} degré.

Le second procédé consiste à calculer d'abord la série des différences $\delta = |y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}|$, à laquelle on applique ensuite, pour la probabilité choisie P%, l'un des procédés d'élimination des valeurs douteuses. Le point correspondant à la différence éliminée n'interviendra pas, évidemment, dans le calcul des paramètres respectifs de la droite d'étalonnage ou de la courbe linéaire de titrage.

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS
OF COMPLEXES (XVII).

Thermal decomposition of the chlorides and bromides of some bis-diphenylglyoximate-diamine-cobaltous(III)-complexes

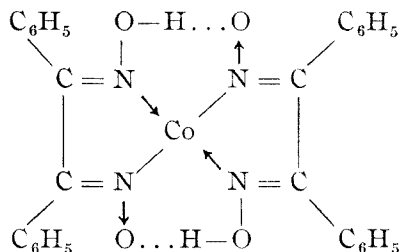
by

IOAN ZSAKÓ, ELISABETA KÉKEDY and CSABA VÁRBELYI

In our previous papers [1–5] the thermal decomposition of some bis-dimethylglyoximate- and bis-1,2-cyclohexanedionioximate-diamino-cobaltous (III) complexes has been studied by means of Horowitz and Metzger's method [6]. A thorough analysis of this method [7] showed its principal inaccuracy and in this paper we continued our kinetic study of thermogravimetric processes, by using the modified Doyle method [7].

A great number of complexes of the $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ type have been synthesized, by using the earlier described method [8–10]. In the above formula Diph.H_2 stands for a diphenylglyoxime molecule, Am for various aromatic and heterocyclic amines and X for Cl^- , Br^- .

Concerning the structure of the complex cation, taking in account the IR evidence of hydrogen bridges, a trans position of the amine molecules can be assumed [8–10]. Thus, the ion must be a distorted octahedron and the equatorial plane of this octahedron must be of the following structure:



The behaviour of these complexes in the conditions of thermogravimetric analysis has been studied. Thermogravimetric curves have been recorded by using a thermobalance, worked out on the basis of literature data [11]. The heating rate was $q = 10^\circ\text{C}/\text{min}$. As in the case of the dimethylglyoximate- and 1,2-cyclohexanedionioximate complexes, three types of thermogravimetric curves could be observed. The salts of oxidizing anions (NO_3^- , ClO_4^-) decompose quickly,

sometimes explosively. The salts of complex anions ($[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amine})_2]^-$) show a slow pyrolysis, even slower than the earlier studied analogous complexes, without the formation of well defined intermediates. In the case of the chlorides and bromides, one can observe on the thermogravimetric curves a weight loss step, corresponding to the loss of one molecule of aromatic or heterocyclic amine (Fig. 1–2).

On the analogy with dimethylglyoximato-complexes, where we have shown that the first stage of the thermal decomposition is a substitution reaction [1],

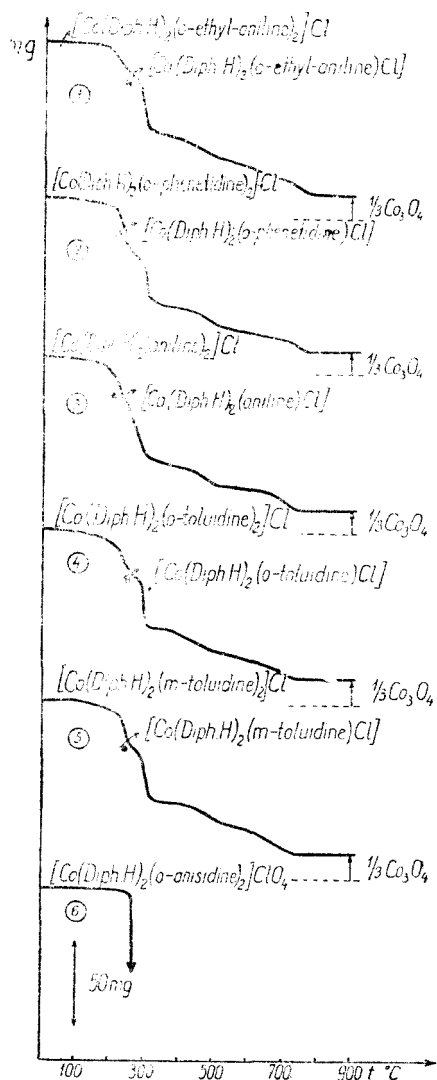


Fig. 1

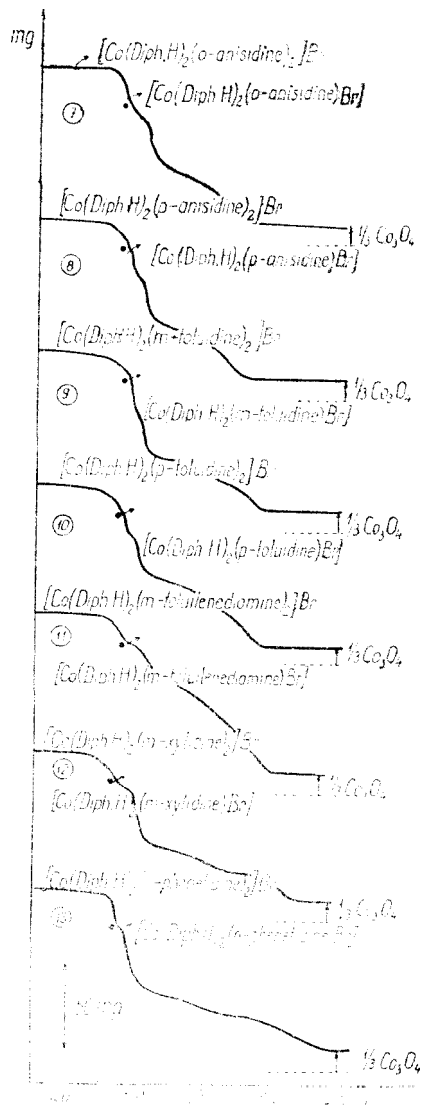
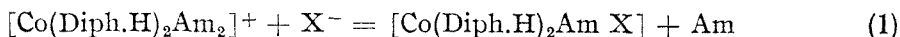


Fig. 2

we can suppose that the first weight loss stop corresponds to the formation of a nonelectrolytic intermediate, accordingly to the equation:



At higher temperatures, the relatively stable intermediate decomposes too. The final product of the pyrolysis was Co_3O_4 in all the cases (see also Table 1). On the thermogravimetric curves (Fig. 1–2) the theoretical position of the nonelectrolytic intermediate $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am X}]$ is marked.

Table 1

Stoichiometric data on the thermal decomposition of complexes of the type $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2\text{Am}_2] \text{X}$

X	Am	Weight of the sample (mg)	Nonelectrolyte		Temp. (°C)	mg Co_3O_4 (930°)	
			calc. weight (mg)	found weight (mg)		calc.	found
Cl	ammonia	100.6	97.7	97.4	150	13.3	13.8
Cl	aniline	100.6	88.1	87.9	222	10.6	10.7
Cl	o-toluidine	100.0	86.3	87.0	225	10.2	11.4
Br	o-toluidine	100.8	87.8	87.6	226	9.73	10.3
Cl	m-toluidine	100.3	86.5	86.8	230	10.3	10.8
Br	m-toluidine	101.8	88.7	90.5	240	9.9	9.3
Cl	p-toluidine	100.5	86.8	—	—	10.2	9.3
Br	p-toluidine	100.1	87.2	86.6	240	9.6	9.5
Cl	o-ethylaniline	100.6	85.6	83.6	230	10.0	11.0
Br	o-ethylaniline	100.2	86.1	88.0	220	9.4	10.2
Cl	o-anisidine	100.2	85.1	83.4	230	9.9	10.4
Br	o-anisidine	100.7	86.3	86.5	250	9.4	10.1
Cl	p-anisidine	100.6	85.5	85.0	236	10.2	10.9
Br	p-anisidine	101.4	86.9	90.3	250	9.5	9.8
Cl	o-phenetidine	99.6	83.4	81.3	224	9.5	10.5
Br	o-phenetidine	100.8	85.3	85.7	227	9.1	9.0
Cl	p-phenetidine	100.0	83.8	87.8	230	9.5	9.3
Br	p-phenetidine	100.4	84.9	88.0	246	9.0	8.3
Cl	m-xylidine	100.3	85.4	85.7	240	9.9	10.5
Br	m-xylidine	100.0	86.0	85.0	230	9.4	10.3
Cl	p-Cl-aniline	100.2	84.7	81.0	220	9.7	9.0
Br	p-Cl-aniline	100.8	86.0	87.0	247	9.4	9.9
Cl	p-Br-aniline	100.2	81.2	80.5	245	—	—

Since the reaction leads to the formation of a single solid intermediate and of a gaseous product, the kinetics of the process can be studied by using the obtained thermogravimetric data.

The kinetic analysis of the thermogravimetric data was carried out by means of the modified Doyle method. The equation of the thermogravimetric curves, given by Doyle [12], is

$$g(\alpha) = \frac{ZE_a}{Rq} p(x) \quad (2)$$

Where $g(\alpha)$ stands for the integral function

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3)$$

In this expression α means the degree of decomposition, i.e. the fraction of the transformed complex. The function $f(\alpha)$ gives the dependence of reaction rate in isothermal conditions upon the decomposition degree α , accordingly to

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (4)$$

where k stands for the rate constant.

Further, in equation (2) Z and E_a stand for the pre-exponential factor in Arrhenius' equation and for the activation energy of the process, respectively. R is the general gas constant and q the heating rate. The function $p(x)$ stands for the integral

$$p(x) = - \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x^2} dx, \text{ where } x = \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Taking the logarithm of eq. (2), the following expression is obtained

$$\lg \frac{ZE_a}{Rq} = \lg g(\alpha) - \lg p(x) = B \quad (6)$$

The magnitude B depends only upon the nature of pyrolysis process, but not upon the temperature. Thus it may have a constant value for a given thermogravimetric curve. The modified Doyle method is based on the constancy of the expression (6).

We have listed the numerical values of $-\lg p(x)$ in function of both E_a and T values, which enables us to seek for the E_a value ensuring the best agreement with experimental data, assuming a definite form for the function $f(\alpha)$ [7]. To find this E_a value easily we gave a statistical criterion. With the help of the integral tables the B values are calculated for each experimental point of the thermogravimetric curve (noted by B_i). For this the corresponding $g(\alpha)$ value must be known. This can be calculated from experimental data by assuming a definite form for the function $f(\alpha)$. The arithmetical mean of the B_i values (\bar{B}) is calculated, and the standard deviation of individual B_i values from this arithmetical mean. This standard deviation, defined as

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{r}} \quad (7)$$

where r stands for the number of experimental points, gives a quantitative characterization of the constancy of B . The standard deviation is calculated for various E_a values and its minimum indicates the best E_a value, the most consistent with the presumed $f(\alpha)$. By repeating this trial- and error proceeding for other functions $f(\alpha)$, too, the obtained minimum δ values can be compared, which gives the best function $f(\alpha)$, from the used ones, indicated by the minimum of these minimum δ values.

These calculations were carried out for six functions of the type $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$. The functions $g(\alpha)$ for these six apparent reaction orders n are the following [7]:

$$\begin{aligned}
 n = 0; & \quad g(\alpha) = \alpha \\
 n = 1/3; & \quad g(\alpha) = 3/2 [1 - \sqrt[3]{(1-\alpha)^2}] \\
 n = 1/2; & \quad g(\alpha) = 2 [1 - \sqrt{1-\alpha}] \\
 n = 3/2; & \quad g(\alpha) = 2 [1 - \sqrt[3]{1-\alpha}] \\
 n = 1; & \quad g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \\
 n = 2; & \quad g(\alpha) = \frac{\alpha}{1-\alpha}
 \end{aligned} \tag{8}$$

In the case of each thermogravimetric curve six $g(\alpha)$ values are calculated for each experimental point, by using the formulae (8). The fraction of the initial compound reacted can be given as the ratio of the actual weight loss to the total weight loss during the considered reaction, i.e.

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_t} \tag{9}$$

where W , W_0 and W_t stand for the actual, initial and final weight of the sample, respectively. As an example we give in Table 2 the $\lg g(\alpha)$ values calculated from experimental data, for the complex $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{o-phenetidine})_2]\text{Br}$, by means of formulae (8) and (9).

The further calculations have been carried out by means of an electronic computer DACIC C-1. In this computer the numerical values of $-\lg p(x)$ have been introduced for different E_a and T values and also the six columns of $\lg g(\alpha)$, given in Table 2. The calculation of individual B_i values, of arithmetical means \bar{B} , and of sums $\Sigma(B_i - \bar{B})^2$ has been programmed. These sums have been calculated for $E_a = 10, 12, 14 \dots 60$ kcal/mole and after that, in the vicinity of the minimum of these sums a linear interpolation has been made, in steps of 0.1 kcal/mole.

To illustrate our proceeding, we give in Table 3 the sums $\Sigma(B_i - \bar{B})^2$ calculated by the computer for the above discussed thermogravimetric curve of $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{o-phenetidine})_2]\text{Br}$. In this table are given only data concerning the minimum value of the above mentioned sums, and the two neighbouring values.

Table 2

$\lg g(\alpha)$ values calculated for the thermogravimetric curve of
 $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{o-phenetidine})_2]\text{Br}$

t°C	α	$\lg g(\alpha)$					
		$n = 0$	$n = 1/3$	$n = 1/2$	$n = 2/3$	$n = 1$	$n = 2$
180	0.9679	-1.494	-1.490	-1.490	-1.488	-1.487	-1.480
190	0.9231	-1.113	-1.108	-1.105	-1.101	-1.096	-1.079
200	0.7949	-0.688	-0.672	-0.664	-0.655	-0.640	-0.588
210	0.5385	-0.335	-0.295	-0.273	-0.251	-0.208	-0.065
215	0.4423	-0.263	-0.201	-0.174	-0.146	-0.089	+0.101
220	0.2756	-0.145	-0.068	-0.023	+0.014	+0.110	+0.419
225	0.0897	-0.041	+0.079	+0.146	+0.219	+0.381	+1.005

Table 3

The sums $\Sigma (B_i - \bar{B})^2$ calculated for the thermogravimetric curve of $[\text{Co}(\text{Diph.H})_2(\text{o-phenetidine})_2]\text{Br}$ in the vicinity of their minimum value, presuming different apparent reaction orders, together with the corresponding E_a values

n	E_a	$\Sigma (B_i - \bar{B})^2$	n	E_a	$\Sigma (B_i - \bar{B})^2$	n	E_a	$\Sigma (B_i - \bar{B})^2$
0	32.1	0.02308	1/3	34.3	0.01217	1/2	35.8	0.00858
	32.2	0.02303		34.4	0.01206		35.9	0.00853
	32.3	0.02307		34.5	0.01215		36.0	0.00859
2/3	37.1	0.00671	1	40.2	0.00785	2	51.4	0.12731
	37.2	0.00663		40.3	0.00780		51.5	0.12724
	37.3	0.00671		40.4	0.00786		51.6	0.12745

As seen from these data, the considered sums have a minimum value for each reaction order n . Thus, for $n = 0$ this minimum appears at $E_a = 32.2$, for $n = 1/3$ at $E_a = 34.4$ kcal/mole, etc. By comparing these minimum values, it is obvious, that they vary systematically with n . A well defined minimum of these minimum values can be observed for $n = 2/3$. This means, that from the considered kinetic equations $f(x) = (1 - x)^{2/3}$ is the most consistent with our experimental data. For this apparent reaction order $n = 2/3$ we obtain, accordingly to table 3, the activation energy $E_a = 37.2$ kcal/mole. The agreement between the experimental data and the above given kinetic parameters can be characterized by means of the standard deviation, defined by equation (7). Since we obtain for $n = 2/3$ and $E_a = 37.2$ kcal/mole, by using seven experimental points of the thermogravimetric curve, the sum $\Sigma(B_i - \bar{B})^2 = 0.00663$, the standard deviation, calculated by means of the formula (7), will be $\delta = 0.031$.

The pre-exponential factor Z can be calculated easily with the help of equation (6). From this equation:

$$\lg Z = \bar{B} + \lg Rq - \lg E_a \quad (10)$$

Since $q = 10^\circ/\text{min} = 1/6$ degrec/s, and the arithmetical mean of B_i values for $n = 2/3$ and $E_a = 37.2$ kcal/mole, calculated by the computer, is $\bar{B} = 19.718$, by using the relation (10) we obtain $\lg Z = 14.667 \approx 14.7$.

These calculations have been carried out for 29 studied complexes. Final results, reaction orders n , the most consistent with experimental data, the corresponding E_a , $\lg Z$ values and standard deviations are given in Table 4.

From the obtained data only very few conclusions can be drawn. Apparent reaction order varies between 0 and 1, the most frequent being $n = 0$. E_a varies between 10 and 40 kcal/mole. Generally, the activation energy of analogous complexes is less for the bromides as for the chlorides. A single exception was observed in this respect, the o-phenetidine derivative. We could not find a systematic variation of the activation energy in function of the nature of Am molecule, though, if Am is an aniline derivative, one can observe a slight tendency of decrease of E_a with decreasing basic character of the amine, especially in the case of chlorides.

It is interesting that $\lg Z$ varies parallelly with E_a . Thus it is very difficult to give a physical significance to the obtained kinetic parameters. They obviously characterize the whole pyrolysis process, and not only the chemical reaction. Concerning the reproducibility of the results, it is worth to mention, that the working

Table 4

Kinetic parameters of the pyrolysis process (1)

Am	X = Cl				X = Br			
	n	E _a	lg Z	δ	n	E	lg Z	δ
ammonia	1	10.2	2.5	0.036	—	—	—	—
aniline	0	18.6	6.0	0.044	—	—	—	—
o-toluidine	1	21.2	7.3	0.035	1	20.5	7.0	0.075
m-toluidine	0	20.6	6.7	0.113	0	10.0	1.5	0.061
p-toluidine	2/3	36.4	14.2	0.143	0	16.8	4.9	0.027
o-ethyl- aniline	1	23.8	8.5	0.207	1	17.8	5.7	0.048
o-anisidine	0	16.0	4.3	0.021	0	15.8	4.0	0.049
p-anisidine	0	16.2	4.6	0.183	1/3	11.2	2.2	0.071
o-phenetidine	2/3	23.2	7.9	0.034	2/3	37.2	14.7	0.031
p-phenetidine	2/3	37.3	14.2	0.080	0	33.7	11.8	0.087
o-Cl-aniline	—	—	—	—	1	12.1	3.2	0.044
m-Cl-aniline	1	12.0	2.9	0.069	—	—	—	—
p-Cl-aniline	0	33.7	13.2	0.123	0	26.0	8.5	0.081
m-Br-aniline	—	—	—	—	1	18.1	6.2	0.092
p-Br-aniline	1	14.0	3.9	0.050	—	—	—	—
4-amino- m-xylene	0	12.0	2.5	0.054	0	11.0	2.4	0.035
1,2,4-toluilene- diamine	—	—	—	—	0	24.5	8.1	0.200
β-picoline	—	—	—	—	0	15.0	3.4	0.062
γ-picoline	0	40.4	14.5	0.115	—	—	—	—

conditions have quite a considerable influence. By recording thermogravimetric curves for samples of the same weight (100 + 0.3 mg in our experiments) and by using the same crucible, a rather good reproducibility can be reached. The obtained activation energy values do not differ, generally, more than with 1–2 kcal/mole.

We thank to Mrs. Carmen Darie for the programming and effectuation of the calculations, by means of the electronic computer DACICC-1 in the Calculation Institute of the Academy of the Socialist Republic Romania, Cluj.

(Received March, 21 1969)

REFERENCES

1. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **10**(2), 7 (1955).
2. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Anal. Univ. Bucureşti, Ser. St. nat. Chim., **13**(2), 15 (1965).
3. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, J. Inorg. Nuclear Chem., **28**, 2637 (1966).
4. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51**, 53 (1967).
5. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and E. Kékedy, Zhur. neorg. Khim., **13**, 3279 (1968).
6. H. H. Horowitz and G. Metzger, Analyt. Chem., **35**, 1464 (1963).
7. J. Zsakó, J. Phys. Chem., **72**, 2406 (1968).
8. R. Ripan, Cs. Várhelyi and B. Böhm, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **10**(1) 87 (1965).
9. R. Ripan, Cs. Várhelyi, B. Böhm and E. Hamburg, Anal. Şti., Univ. „Al. I. Cuza” Iaşi, Sect. I, **11**(1), 1 (1965).
10. R. Ripan, I. Soos and Cs. Várhelyi, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., **11**(2), 47 (1966).

11. L. Erdéy and F. Paulik, Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **5**, 461 (1955);
L. Kékedy, P. Króbl, A. Szurkos and E. Kékedy, Studia Univ. Babeş Bolyai
Chem., **3**, 99 (1958).
12. C. D. Doyle, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 285 (1961).

CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢIILOR DE SUBSTITUŢIE A COMPLEXILOR (XVII)

*Descompunerea termică a unor cloruri și bromuri
bis-difenilgloximato-diamin-cobaltici*

(Rezumat)

S-a studiat cinetica de piroliză a unui număr de 29 complecși de tipul $[\text{Co}(\text{Dif. H})_2\text{Am}_2]\text{X}$ cu $\text{X} = \text{Cl}$ sau Br . Din curbele termogravimetrice s-a calculat gradul de transformare și s-a folosit metoda lui Doyle modificată pentru calculul parametrilor cinetici. S-au încercat reacțiile corespunzătoare la ordinele aparente de reacție $n = 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1$ și 2 . Calculele au fost efectuate cu ajutorul unui calculator electronic. S-a găsit că ordinul de reacție cel mai frecvent este $n = 0$, energiile de activare variază paralel cu factorul preexponențial. La complecșii analogi energiile de activare sînt mai joase la bromuri decît la cloruri. Din datele obținute se trage concluzia că parametrii obținuți nu caracterizează procesul chimic propriu zis, ci procesul de piroliză în ansamblu.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ (XVII)

*Термическое разложение некоторых бис-дифенилглюксиматодиаминокобальтовых
хлоридов и бромидов*

(Резюме)

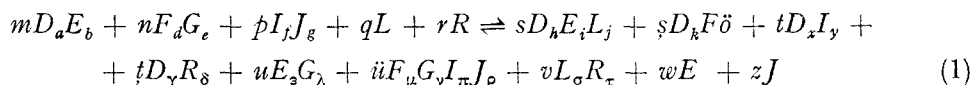
Изучена кинетика пиролиза 29 комплексов типа $[\text{Co}(\text{Dif. H})_2\text{Am}_2\text{X}]$, где $\text{X} = \text{Cl}$ или Br . Из термогравиметрических кривых вычислилась степень преобразования и использовался измененный метод Дойля для вычисления кинетических параметров. Испытаны реакции, соответствующие кажущимся порядкам реакции $n = 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1$ и 2 . Вычисления производились с помощью электронной вычислительной машины. Авторы установили, что наиболее часто встречающимся порядком реакции является $n = 0$. Энергии активации изменяются параллельно с предэкспоненциальным фактором. У аналогичных комплексов энергии активации более понижены у бромидов, чем у хлоридов. Из полученных данных авторы сделали вывод о том, что полученные параметры не характеризуют собственно химический процесс, а процесс пиролиза в целом.

DISPLACEMENT OF THE EQUILIBRIA OF THE ADDITION AND SUBSTITUTION REACTIONS UNDER THE ACTION OF EXCESS PARTNERS

IOAN AL. CRIȘAN and MIHAELA NOVEANU

*The paper was presented at the Festive Scientific Meeting organized on 150th anniversary of the
first engineering courses in Romanian in Bucharest, November 1st–3rd, 1968.*

In a previous work there has been discussed the connexion of the equilibria of complex reactions of addition and substitution when all the partners of the studied reaction were in stoichiometric concentrations [1]. It has been shown that for a general reaction of the type:



the total constant of the stoichiometric equilibria has the form:

$$K_0 = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \quad (2)$$

where Π_D and Π_L are the products of all the stoichiometric stability constants of the partially dissociated partners from the right side and from the left side respectively, each of them raised to the power of its own stoichiometric factor.

In many cases that appear during the chemical analyses, reactions in which some of the reactants or reaction products are in excess are also used if the stoichiometric proportions of the fundamental reaction taking place are considered. In the following lines we present the general case of the reactions with excessing partners.

In order to define more accurately the way in which the reactions and notions in the work are used we consider that the reactants and the reaction products which exist in concentrations exactly corresponding to the stoichiometric proportions of the reaction are not in excess with one another. The equilibrium settled when having a reaction in which the reaction partners exist in quantities corresponding to the stoichiometric proportions is a *stoichiometric equilibrium*. The total equilibrium constant of such a reaction is the constant of the stoichiometric equilibrium of the reaction.

Unlike the above reactions, in all the cases when the reactants and the products of a reaction are in quantities differing from those corresponding to the stoichiometric proportion of the reactions, nonstoichiometric equilibria are established

in the solution, i.d.e. *displaced equilibria*. The constant reflecting the position of such an equilibrium is the nonstoichiometric equilibrium constant of the reaction and it was called conditional equilibrium constant [2] or apparent equilibrium constant [3].

The equilibrium constants being much used in practice, and because it is necessary to know which equilibrium constant is spoken about in each particular case we propose that the term of "*normal equilibrium constant*" noted K_0 , be accepted for the constant referring to the stoichiometric equilibrium. The concrete conditions (molar concentrations, temperature, pressure, ionic strength etc.) in which it should be experimentally determined could be eventually fixed after a discussion in the special committee of I U P A C. At the same time we propose that the term of "*equilibrium constant*", noted K , refer to the nonstoichiometric equilibrium of the reaction and beside its concrete values the conditions in which it was calculated or experimentally determined should be given too.

Knowing that any equilibrium constant shows in fact the real position in which the respective equilibrium is settled, it is necessary that the chemical reactions be written in such a way as to reflect the real situation in the solution. To put it in other words it is essential to write all the reactions in their principal sense of development. The constants K_0 and K will be used in this work only for the principal sense of the reactions they are referring to. Because in many chemical books and papers some reactions are very frequently written in their opposite sense (e.g. dissociation reactions of some weak electrolytes, hydrolysis reactions of some salts yielded by the neutralisation of the weak acids or weak bases with strong bases or strong acids etc.) for the equilibrium constants reflecting the sense in which the reactions take place to a smaller extent we propose that the following notations be used k and k_0 .

In order to better understand the situation appearing when some partners of the reaction are in excess, e.g. for a correct application of the rule given by Guldberg and Waage [4] it is necessary to take into consideration the basic rules of chemistry and the rule (not always respected) indicating that writing the mathematic relations of some chemical phenomena it is necessary to strictly respect the concordance between the mathematic apparatus and the sense of the reactions and the chemical parameters. First of all we must take into consideration the rule of the definite proportions, which shows that *the stoichiometry of a given reaction is a constant one*, in well defined conditions when the reaction partners are in any quantity. In the second place considering any reaction with partners in excess it is obvious that the equilibrium of the reaction is displaced in one or another sense when comparing with its position corresponding to the stoichiometric equilibrium. The displacement extent of the equilibrium depends on the excess of the respective reaction partners e.g. the displacement is proportional with the respective excess.

Examining attentively the way in which the excess of one or another reaction partner acts we find that the quantity in excess of the reaction partners do not step in the reaction having just the role of a displacement force of the equilibrium. So, the position of the displaced equilibrium reflected by the concrete value of the constant K is also a stoichiometric equilibrium position but differing from the "*normal equilibrium position*". In order to find the real value of the constant K of the displaced equilibrium and in order to express mathematically the role on the excess of the reaction partner it is necessary to take into account the initial formulation given by Guldberg and Waage [4] and the common

experience issued from the application into practice of the mass action law. So, all the scientists who calculated the concentration of some chemical species, in the presence of an excess of other chemical species unanimously admitted that the ratio between the product of the total equilibrium concentrations of the substances resulting from the reaction (each raised to the power of the respective stoichiometric factor) and the product of the total equilibrium concentration of the substances entering the reaction (each raised to the power of the respective stoichiometric factor) is always constant and equal with the normal stoichiometric equilibrium constant of the given reaction, *the excess of some or other of the reaction partners having no influence.*

With the above mentioned explanations we can approach the concrete study of the influence of the concentration excess of the partners in a reaction. So, if we consider a general reaction, for example of the type (1) and we admit that the reaction partners can be in any proportion so that a certain displaced equilibrium might be produced the mass action law has the form:

$$K_0 = \frac{[D_{ii}E_iL_j]^s [D_hF_h]^s [D_xL_y]^u [D_\gamma R_\delta]^v [E_eG_\lambda]^m [F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]^n [L_\sigma R_\tau]^p [E]^w [J]^z}{[D_aE_b]^m [F_dG_c]^n [I_fJ_g]^p [L]^q [R]^r} \quad (3)$$

The right side of the equality contains in itself the expression of the constant K of the displaced equilibrium and at the same time the expression of the excess concentrations, because the molar concentrations represented by the square brackets are in fact the total equilibrium molar concentrations of the reaction partners. In order to separate the two expressions it is necessary to distinguish between the total molar concentrations of equilibrium in which the excess of the respective partners and the molar concentrations of the reaction partners corresponding to the new position of the equilibrium are summed up, supposing that this position could be produced without the influence of the excess of the reaction partners. Between the total molar concentrations of equilibrium and those corresponding to the new position of equilibrium not taking into consideration the concentration excess the following relation could be written:

$$[\text{reaction partner}]_{\text{total}} = \varphi [\text{reaction partner}]_{\text{displaced}} \quad (4)$$

φ being a proportionality factor which could be called "excess concentration coefficient" or simply "excess coefficient" and which conventionally will have values:

$$\varphi \geq 1 \quad (5)$$

we can see that for:

$$\varphi = 1 \quad (6)$$

the respective reaction partner is in a stoichiometric concentration and so:

$$[\text{reaction partner}]_{\text{total}} = [\text{reaction partner}]_{\text{displaced}} \quad (7)$$

The concrete values of φ factors belonging to the different partners of the reaction will be calculated starting from the concentration of that partner that is in the lest quantity, which may be considered as its stoichiometric concentration, for which we will have $\varphi = 1$. These values will be generally calculated by means of the following relation:

$$\varphi = \frac{[\text{reaction partner}]_{\text{total}}}{[\text{reaction partner}]_{\text{displaced}}} \quad (8)$$

The values of the total molar concentration will be obtained by summing up

$$[\text{reaction partner}]_{\text{total}} = [\text{reaction partner}]_{\text{excess}} + [\text{reaction partner}]_{\text{displaced}} \quad (9)$$

but the approximation:

$$[\text{reaction partner}]_{\text{total}} \approx [\text{reaction partner}]_{\text{excess}} \quad (10)$$

may also be accepted, because:

$$[\text{reaction partner}]_{\text{excess}} \gg [\text{reaction partner}]_{\text{displaced}} \quad (11)$$

On the other hand the concentration of the reaction partners at a displaced equilibrium can usually be obtained by replacing the equilibrium concentration from the expression of the normal equilibrium constant with the total molar concentrations of equilibrium. The concentration sought is easily explained knowing the particular value of K_0 and the stoichiometry of the reaction.

By replacing the total molar concentrations of equilibrium from the equality (3) with their corresponding values according to equality (4) the terms being ordered and the result generalized we obtain:

$$K_0 = K \cdot \Phi \quad (12)$$

where:

$$\Phi = \frac{\Pi_{\varphi_D}}{\Pi_{\varphi_L}} \quad (13)$$

and Π_{φ_D} and Π_{φ_L} are the products of all excess coefficients from the right side, and from the left side respectively, each raised to the power of its stoichiometric factor. For the reaction (1):

$$\Pi_{\varphi_D} = \varphi_{D_a E_i L_j}^s \cdot \varphi_{D_b F_{\theta}}^s \cdot \varphi_{D_x J_y}^t \cdot \varphi_{D_{\gamma} R_{\delta}}^t \cdot \varphi_{E_{\alpha} G_{\lambda}}^u \cdot \varphi_{F_{\mu} G_{\nu} I_{\pi} J_{\rho}}^u \cdot \varphi_{L_{\sigma} R_{\tau}}^v \cdot \varphi_E^w \cdot \varphi_J^z \quad (14)$$

and:

$$\Pi_{\varphi_L} = \varphi_{D_a E_b}^m \cdot \varphi_{F_d G_e}^n \cdot \varphi_{I_f J_g}^p \cdot \varphi_L^q \cdot \varphi_R^r \quad (15)$$

Replacing the K_0 and Φ expressions from (2) and (13) in (12) we can express the constant of the displaced equilibrium in the following way:

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L} \cdot \frac{\Pi_{\varphi_L}}{\Pi_{\varphi_D}} \quad (16)$$

The formulae (12) and (16) are in fact new and generalized expressions of the mass actions law. These formulae permit us to specify the way in which the concentration excess of any reaction partner acts, but at the same time they permit us to understand exactly the situation when there exist some more reaction partners in excess. Beside these the new formulae permit us to do a clear quantitative distinction between the normal stoichiometric equilibria and those displaced. So, we can see that generally:

$$K_0 \neq K \quad (17)$$

and only for the special case:

$$\Phi = 1 \quad (18)$$

the equilibrium constant is just the normal equilibrium constant, when:

$$K_0 = K \quad (19)$$

Thus we can see, that when all the excess coefficients are equal with the unit and also when:

$$\Pi_{\varphi_L} = \Pi_{\varphi_E} \quad (20)$$

the total displaced equilibrium constant K is equal with the total stoichiometric equilibrium constant K_0 . So, we can reach the total stoichiometric equilibrium position in two ways: first when we work with reactants which are in stoichiometric concentrations and second when the shifting action of the equilibrium caused for example by some reactants in excess is annihilated by the shifting action of the equilibrium in the other sense caused by some reaction products in excess.

From the expression (12) we can see that the equilibrium displacement of the reaction depends directly on the value of the Φ factor which is a number without dimensions having the significance of a constant depending on the excess concentrations of the reaction partners according to the ratio (13). That is why the Φ factor could be called "*excess constant of the equilibrium*" or simply "*excess constant*". We can see that for:

$$\Phi < 1 \quad (21)$$

that is for:

$$\Pi_{\varphi_D} < \Pi_{\varphi_L} \quad (22)$$

the total equilibrium of the reaction is displaced to the right, when compared to the stoichiometric equilibrium of the same reaction. The extent to which the equilibrium is displaced to the right is given by the concrete value of the excess constant Φ , that is: the smaller the Φ factor the more will the equilibrium be displaced to the right. In all these cases:

$$K > K_0 \quad (23)$$

and the K values depend on the concrete values of the displacement constant for a given reaction. In the same time we can see that when:

$$\Phi > 1 \quad (24)$$

That is:

$$\Pi_{\varphi_D} > \Pi_{\varphi_L} \quad (25)$$

follows:

$$K < K_0 \quad (26)$$

and so the total equilibrium of the reaction is displaced to the left, when compared to the stoichiometric equilibrium of the same reaction. In this case too, the extent of the equilibrium displacement to the left is given by the concrete value of the excess constant Φ , that is the bigger will Φ be the more will the equilibrium be displaced to the left. The values of the total constant K of the displaced equilibrium depend, this time too, on the concrete values of the excess constant Φ for a given reaction (that is for a given K_0).

From the (12) relation the value for the excess constant could be expressed

$$\Phi = \frac{K_0}{K} \quad (27)$$

Studying attentively the equality (27) we may conclude some things of a great importance for the chemical practice and theory generally and for analytical chemistry and chemical analysis especially. So, if we consider the case of some equilibrium reactions taking place in different solutions, in which the excess concentrations of the reaction partners satisfy all of them the condition:

$$\Phi_1 = \Phi_2 = \dots = \Phi_n = \text{constant} \quad (28)$$

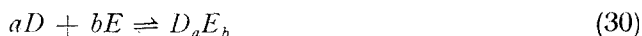
we can write:

$$\frac{K_{0_1}}{K_1} = \frac{K_{0_2}}{K_2} = \dots = \frac{K_{0_n}}{K_n} = \text{constant} \quad (29)$$

To say it in a different way, in the case of all equilibrium reactions taking place in different solutions in which the excess concentrations of the reaction partners are in such proportions that the concrete values of the excess constants Φ are identical we see that the ratio between the total constants of the stoichiometric equilibrium and the total constants of the displaced equilibrium have the same value for all the equilibrium reactions from the respective solutions. This rule could be called *the displacement rule of the chemical equilibrium* under the action of the excess of concentration. This rule can be stated shortly as follows: *in solutions with equal excess constant Φ , all the equilibria are moving equally*, that is in different solutions in which different equilibrium reactions take place and where the excess constants Φ are identical, the equilibria of all reactions are shifting to the same extent. This rule, theoretically deduced and in accordance with the experimental facts found is similar to the empiric rule of Lewis and Randall [5] referring to the constancy of the activity factors in solutions of identical ionic strength mathematically expressed by Debye and Hückel [6]

From the equilibrium displacement rule results that, in all the cases in which different equilibrium reactions have the same total stoichiometric equilibrium constant if in the respective solutions there are excess concentrations, so that the excess constants be identical, the displaced equilibria of these reactions will be characterised by identical constants. It is important to note that the concrete value of the excess constant will have values depending on the type and equilibrium stoichiometry to which it refers, so the excess of a certain substance can have different results upon some equilibria because it can lead to different values of the excess constant depending on the particular case.

Expressions (12) and (16) have different forms and approximately simple ones depending on the cases when they appear in practice. In order to apply in a correct way the general formulae we specify that in all the cases, when in a solution there is only one substance solved, well defined from a chemical point of view, and which is partially dissociated as for example:



or:



we consider that in the respective solution there is an elementary equilibrium (an additional one or one of dissociation depending on the direction in which the equilibrium is written) between the undissociated part of the given substance and its individual components resulting from the dissociated part. In all the cases when in the solution there are more substances able to react or to influence one another in the solution there is a connected equilibrium reflected by the total equilibrium constant (stoichiometric or displaced) of the reaction.

The additional or dissociation constants of stability reflecting the elementary equilibria would be better called "normal constants of stability", "normal products of stability", "normal constants of dissociation". At the same time it would be necessary to calculate and to determine the values of these normal constants of the elementary equilibria for well defined conditions. At present the values of the constants of elementary equilibria are given depending more on the temperature but for a rigorous calculus it is necessary to know beside other parameters especially the concentrations at which they were determined. It would be useful that all the constants of the elementary equilibria be determined for the molar analytical concentrations of the respective chemical species and at proper ionic strength.

The most simple cases of displacement of the chemical equilibria are the following :

1. Displacement of elementary equilibria. a) *Displacement of the additional equilibrium (dissociation) of a weak acid.* In this case we may write :



and in practice we have only the problem of the displacement of this equilibrium to the right either by introducing in the weak acid solution H_nA of an excess of H^+ ions resulting from an acid more dissociated than H_nA or by adding an excess of A^{n-} anions resulting from a certain salt totally dissociated. So, when we add an excess of strong acid to the initial solution of the H_nA acid, the expression (16) becomes :

$$K_{\text{H}_n\text{A}} = K_{0_{\text{H}_n\text{A}}} \cdot \varphi_{\text{H}^+}^n \quad (33)$$

applying the formula (33) to the displacement of the additional equilibrium of the acetic acid of 0,1 M concentration for which the normal constant of stability is [7]: 104,67 under the action of an excess of H^+ ions produced by hydrochloric acid of 0,01 M concentration, we get the following value of the additional displaced equilibrium :

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 104,76 \cdot 101,76 = 106,52 \quad (34)$$

because :

$$\varphi_{\text{H}^+} = \frac{10^{-2}}{10^{-3,76}} = 101,76 \quad (35)$$

and the concentration of the H^+ ions dissociated by the acetic acid when the hydrochloric acid is present has been calculated from the stability constant of the acetic acid :

$$[\text{H}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{104,76[\text{H}^+]_{\text{total}}} = \frac{10^{-1}}{104,76 \cdot 10^{-2}} = 10^{-3,76} \quad (36)$$

The approximation (10) has been admitted which in this case has the form :

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} \approx [\text{H}^+]_{\text{HCl}} \quad (37)$$

for rigorous calculus relation (9) will be used.

The displacement of the additional equilibrium of the same concentration acetic acid under the action of an excess of CH_3COO^- ions resulting from the total dissociation of the sodium acetate 2 M concentration may be calculated:

$$K = 104,76 \cdot 106,36 = 1011,12 \quad (38)$$

because:

$$\varphi_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{100,3}{10-6,06} \quad (39)$$

$10^{-6,06}$ being the approximate concentration of the CH_3COO^- ions dissociated by acetic acid the sodium acetate being present and were calculated similar to $[\text{H}^+]\text{CH}_3\text{COOH}$ (see above). We can see that in both cases the stability of the acetic acid is greatly enlarged, proportionally to the used excess.

b) *Displacement of the forming equilibrium of the complex combination, for example:*



for which $K_{0[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ has the value [8]: 10^{24} . If we consider a solution 10^{-2} M of hexacyanoferrate (II) in which there is an excess of two mols potassium cyanide the constant of the displaced equilibrium becomes:

$$K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = K_{0[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot \varphi_{\text{CN}^-}^6 = 10^{24} 10^{163,98} = 10^{187,98} \quad (41)$$

because:

$$\varphi = \frac{2}{10^{-27,03}} = 10^{27,03} \quad (42)$$

and the concentration of cyanide ($= 10^{-27,03}$) dissociated by hexacyanoferrate(II) an excess of cyanide being present, there has been calculated in an ordinary way.

c) *Displacement of the complexonate forming equilibrium.* If we consider the formation of aluminum ethylenediaminetetraacetate (shortly noted AlY^-):



whose normal stability constant is [9]: $10^{16,13}$ may be written:

$$K_{\text{AlY}^-} = K_{0\text{AlY}^-} \cdot \varphi_{\text{Y}^{4-}} \quad (44)$$

Admitting that in a AlY^- 10^{-2} M solution there are 10^{-2} mols Na_4Y too, we get:

$$K_{\text{AlY}^-} = 10^{16,13} 10^{14,13} = 10^{30,26} \quad (45)$$

because:

$$\varphi = \frac{10^{-2}}{10^{-16,13}} = 10^{14,13} \quad (46)$$

and:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{[\text{AlY}^-]}{K_{0\text{AlY}^-} [\text{Y}^{4-}]} = \frac{10^{-2}}{10^{16,13} 10^{-2}} = 10^{-16,13} \quad (47)$$

and in this case, $[\text{Al}^{3+}]$ dissociated by AlY^- an excess of Y^{4-} being present, is equal to $[\text{Y}^{4-}]$ dissociated by AlY^- an excess of Y^{4-} being present.

From the above mentioned examples we see that, by adding to the solution of a certain substance a chemical species common with an ion dissociated by the respective substance, if no reaction occurs a stabilization, sometimes an advanced one, of the initial solved substance is taking place as we know from chemical practice. The general formulae mentioned above have the advantage of permitting quantitative treatment and the unitary interpretation of the process of stability of a chemical species partially dissociated in solution under the action of its common ions. Beside this, they are clear, simple and easy to apply.

When to the solution of the substance characterised by a given elementary equilibrium, we add a reactant capable to interact with one of the dissociated species of the initial substance, we always have in the solution a reaction equilibrium which in most cases leads to the decomposition of the studied chemical species, as in the example discussed above.

2. Displacement of the reaction equilibria a) *The displacement of a complexonate under the action of a strong acid. E.g:*



If in a $\text{AlY}^- 10^{-2} \text{ M}$ solution there is also a strong acid in a concentration of $4 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 10^{-1,40}$, the stoichiometric equilibrium constant of the decomposition reaction taking place is [1]:

$$K_{0,48} = \frac{K_{0\text{H}_4\text{Y}}}{K_{0\text{AlY}^-}} = \frac{10^{21,09}}{10^{10,13}} = 10^{4,96} \quad (49)$$

here $K_{0\text{H}_4\text{Y}} = 10^{21,09}$ is the stability constant [10] of the ethylenediaminetetraacetic acid. In the analytical practice sometimes it is necessary to assure a total decomposition of AlY^- and in such cases we add an excess of H^+ ions. If in the above solution there is $[\text{H}^+] = 1$ the AlY^- concentration undecomposed in the presence of H^+ ions excess could be:

$$[\text{AlY}^-] = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{H}_4\text{Y}]}{K_{0,48}[\text{H}^+]^4} = \frac{10^{-2}10^{-2}}{10^{4,96}} = 10^{-8,96} \quad (50)$$

and the H^+ ions concentration which did not react from the stoichiometric necessary quantity in the presence of the H^+ ions excess would be:

$$[\text{H}^+]_{\text{remained}} = 4 \cdot [\text{AlY}^-] = 10^{-8,36} \quad (51)$$

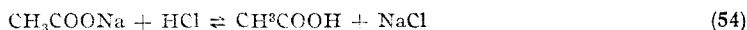
so:

$$\varphi_{\text{H}^+} = \frac{1}{10^{-8,36}} = 10^{8,36} \quad (52)$$

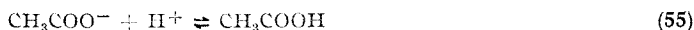
Consequently, the value of the displaced equilibrium constant of the decomposition reaction (48) in such conditions will be:

$$K_{48} = K_{0,48} \cdot \varphi_{\text{H}^+}^4 = 10^{4,96} \cdot 10^{33,44} = 10^{38,40} \quad (53)$$

b) *The displacement of a weak acid by a strong acid.*



This reaction may also be written:



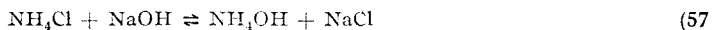
If we consider a sodium acetate solution 0,1 M in which there is also 0,1 mol hydrochloric acid, we get the stoichiometric equilibrium of the reaction number (55) whose constant is equal to the stability constant of the acetic acid, that is $K_{0,55} = 10^{4,76}$. When in the sodium acetate solution there is a H^+ ions excess, for example 0,11 HCl mols, the displaced equilibrium constant of the reaction (55) will be:

$$K_{55} = K_{0,55} \cdot \varphi_{\text{H}^+} = 10^{4,76} \cdot 10^{1,84} = 10^{6,60} \quad (56)$$

So, we see that when we add stoichiometric quantities of hydrochloric acid in a sodium acetate solution the acetic acid is mostly displaced but with a hydrochloric acid excess the acetic acid is in fact totally displaced and the K_{55} value shows the exact measure of this displacement. At the same time when comparing the (34) and (56) equalities, we immediately see that there isn't any essential difference between the displacement of the equilibrium forming a weak acid under the action of a strong acid added to the respective weak acid solution and the displacement of the same equilibrium under the action of the same acid but added to a solution formed with a salt of the respective acid and a strong base. This fact is easy to be explained because the strong acid added until we get the equivalence of the (54) reaction only forms the respective weak acid and the acid excess alone acts

in the direction of displacing the equilibrium, as we know it from practice, but this fact has not been quantitatively treated from a unitary point of view.

c) *Displacement of a weak base by a strong one.* Let us have the displacement of ammonium hydroxide from ammonium chloride under the action of the sodium hydroxide.



respectively:



If in an ammonium chloride solution with 0,1 M concentration there is an equivalent quantity of sodium hydroxide the stoichiometric equilibrium of (57) reaction settles, whose normal constant is the very formation constant of ammonium hydroxide. Its value is [11]: $10^{4,75}$. If in the initial ammonium chloride solution an excess of sodium hydroxide, for example 1 mole, had been added, the value of the displaced equilibrium constant of (57) reaction would be:

$$K_{57} = K_{57} \cdot \text{OH}^- = 10^{4,75} \cdot 10^{5,75} = 10^{10,50} \quad (59)$$

We can see that, in this case too, under the action of sodium hydroxide in excess the reaction is in fact a total one. A simple reaction (57), has been admitted in order to show the applicability of the general formulae, but the reaction is a more complex one when the ammonia was displaced from its salts.

The discussion of the above simple cases shows that the general formulae deduced in this work have an applicability to all the cases which are to be found in practice and at the same time permit the treatment of any problems of a chemical equilibrium displacement even in more complicated cases. In order to obtain correct results it is always necessary to write the chemical reactions according to the real situation that takes place in the studied chemical system to write first of all the chemical reactions in their principal sense of producing. As it results from the above lines, the difference which must be made between the elementary equilibria of the substances from the solution and the connection of these equilibria in the case of a given chemical reaction, is very important. From this point of view, we may say that a reaction with partially dissociated partners takes place only when in the solution there are at least two elementary equilibria capable of making a chemical connection.

It can be noted that Schwarzenbach [3] has already given a relation between the normal equilibrium constant and the constant of the displaced equilibrium, starting from the study of the equilibria of some MZ complexonates for which the equality:

$$K_{(MZ)_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H} \quad (60)$$

is valid, where α_H has the role of a repartition coefficient of Z anions between a solution of MZ complexonate without H^+ ions and another one with H^+ ions. So, the (60) formulae belonging to Schwarzenbach is just a particular case of the more general (12) and (16) expressions, as it will be shown in another note.

The way in which the fundamental problems discussed in this work were approached also permits the general treatment of the chemical equilibria displacement under the action of other parameters such as: pressure, volume etc. and the obtained results might afford a way to the elaboration of a unitary theory of the chemical equilibria as it will be shown in the following notes.

(Received March 31, 1969)

REFERENCES

1. I. Al. Crișan, Rev. Roumaine Chim., **12**, 819 (1967).
2. I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry* Part I, Vol. I., Section B, Chapter 14, The Interscience Encyclopaedia, Inc. New York, 1959, pp. 562, 563.

3. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*. III. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1957, p. 10.
4. G. M. Guldberg, P. Waage, *Etudes sur les affinités chimiques* Brogger and Christie, Christiania, 1867; *J. prakt. Chem.*, **19**, 69 (1879).
5. G. M. Lewis, M. Randall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1112 (1921).
6. P. Debye, E. Hückel, *Physikal Z.*, **24**, 185 (1923).
7. H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 65 (1933).
8. C. C. Stephenson, J. C. Morrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 275 (1956).
9. G. Schwarzenbach, R. Gut, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
10. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1798 (1947).
11. H. S. Harned, B. B. Owen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 5079 (1930).

DEPLASAREA ECHILIBRELOR REACȚIILOR DE ADIȚIE ȘI SUBSTITUȚIE SUB ACȚIUNEA PARTENERILOR ÎN EXCES

(R e z u m a t)

În lucrare se discută conexiunea echilibrelor și regula deplasării lor sub acțiunea unor parteneri în exces. Se introduc doi parametri noi: coeficientul de exces φ și constanta de exces Φ , cu ajutorul cărora se arată că între constanta globală de echilibru K a unei reacții cu parteneri în exces și constanta globală de echilibru K_0 a aceleiași reacții, dar cu parteneri de reacție aflați în concentrații stoechiometrice, există relația: $K_0 = K \cdot \Phi$. Pe această bază, se formulează regula cantitativă a deplasării echilibrelor chimice sub acțiunea concentrațiilor: în soluții cu constantă de exces identică, toate echilibrele se deplasează în aceeași măsură.

СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗБЫТОЧНЫХ ПАРТНЕРОВ

(Р е з ю м е)

В работе рассматривается связь равновесий и правило их смещения под действием избыточных партнёров. Вводятся два новых параметра: избыточный коэффициент φ и постоянная смещения Φ , с помощью которых показывается, что между общей равновесной постоянной K реакции с избыточными партнёрами и общей равновесной постоянной K_0 той же реакции, но с реакционными партнёрами находящимися в стехиометрических концентрациях, существует соотношение $K_0 = K \cdot \Phi$. На этой основе формулируется количественное правило смещения химических равновесий под действием концентраций: в растворах с идентичной постоянной смещения все равновесия смещаются в равной степени.

PEPTIDDERIVATE (VII)*
Synthese einiger Abkömmlinge des C-Phenylglycins**

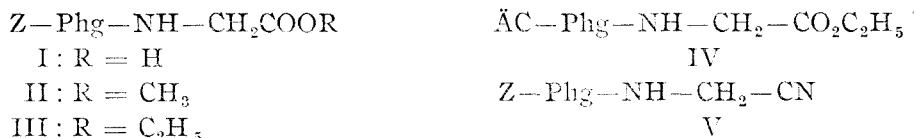
von

A. BALOG, E. VARGHA, V. VOINESCU, M. HERMAN, E. RAMONȚIAN und L. MORARU

Das C-Phenylglycin wurde als Baustein einiger Peptid-Antibiotika wie *Staphylocin S* [1] und *Vernamicin B* [2] entdeckt. Diese Aminosäure besitzt auch eine hervorragende Bedeutung in der Synthese des α -Amino-benzylpenicillins [3, 4].

Da relativ wenige Mitteilungen über die Synthese der C-Phenylglycin-Peptide [4–5] erschienen sind, haben wir die Aktivierung der Carboxyl-Gruppe des N-geschützten C-Phenylglycins und die Peptidverknüpfung in Modell-Reaktionen einem ausführlichen Studium unterworfen.

Aus Benzyloxycarbonyl-C-Phenylglycin wurden die gemischten Anhydride mit Äthylchloroformiat [6, 7], Isobutyryl-[6, 8], Pivaloyl- [9], Benzoyl- [10], Methansulfonyl- und p-Toluolsulfonylchlorid [11, 12] hergestellt. Die Anhydride wurden *in situ* mit Glycin-äthyl-und-methylester, sowie mit Aminoacetonitril umgesetzt und eine Anzahl von Benzyloxycarbonyl-Peptidester und Peptidnitrile synthetisiert, die in der Tabelle I. aufgeführt sind. Wir erhielten in allen Fällen nahestehende Werte betreffs der Ausbeuten und der optische Reinheit der dargestellten Dipeptidester I–IV, bzw. des Dipeptidnitrils V:



Es ist bemerkenswert, dass auch die in den Peptidsynthesen selten gebrauchten gemischten Anhydride der N-geschützten Aminosäuren mit p-Toluolsulfonsäure [11, 12] und Methansulfonsäure [12], sehr gute Ausbeuten liefern und somit die von Albertson [11] mitgeteilten Ergebnisse bekräftigen.

Das aus dem Z-C-Phenylglycin und 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid gebildete gemischte Anhydrid liefert bei Umsetzung mit Glycinäthylester in Tetrahydrofuran mit 75-proz. Ausbeute das N-2,6-Dimethoxybenzoyl-glycin-äthylester (VIII), identisch mit der Verbindung, die wir aus Glycin-äthylester-hydrochlorid, Triäthyl-

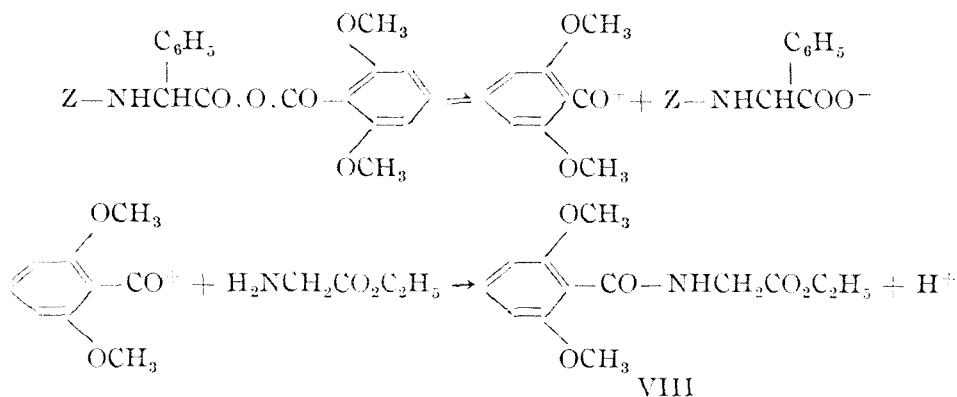
* VI. Mitteilung: E. Vargha, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 13(2), 31 (1968).

** Abkürzungen: Phg = C-Phenylglycyl-; Gly = Glycyl-; Z = Benzyloxycarbonyl; ÄC = Äthoxycarbonyl; Ts = p-toluolsulfonyl; DCC = N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid; THF = Tetrahydrofuran.

amin und 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in Benzol erhalten haben. Das Z-C-Phenylglycin wurde in 95 proz. Ausbeute zurückgewonnen.

Diese ungewöhnliche Acylierungs-Reaktion kann aufgrund der Feststellungen von E m e r y und G o l d [13] auf die Heterolyse der gemischten Anhydride zurückgeführt werden, welche der Acylierung vorausgeht, wenn man ein polares Lösungsmittel gebraucht.

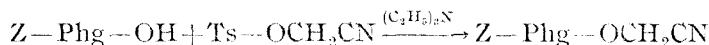
In der zweiten Stufe reagiert der 2,6-Dimethoxybenzoyl-Kation, dessen Bildung durch das Vorhandensein der zwei Elektronen abstossenden (+ M)-Gruppen begünstigt wird, mit dem Glycinester durch einen auf die Amino-Gruppe gerichteten elektrophilen Angriff:



Wir untersuchten in der Peptidsynthese auch die Anwendbarkeit der aktivierten Ester. Mit der Hilfe der p-Nitrophenylester des Z-C-Phenylglycins, welcher nach der Carboimid-Methode [14] erhalten wurde, wurde der DL-Dipeptidester III und der D(-)Dipeptid I mit 86,5%, bzw. 54%—iger Ausbeute dargestellt.

Bei Umsetzung von Glycinäthylester mit Z-D(-)C-Phenylglycin nach der Pivaloylanhydrid-Methode [9] wurde das Dipeptidester III mit 78-proz. Ausbeute, $[\alpha]_D^{23} : -118^\circ$ ($c = 1$, in Äthanol) erhalten. Dies ist der höchste spezifische Drehung den wir für die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte (III) messen konnten. Die in der Literatur [15] angegebenen Methoden zum Nachweis möglicher Racemisierung konnten nicht ausgeführt werden.

Da nach Y o u n g-s Angaben [16] die Cyanmethylester-Methode einen sehr kleinen Racemisierungs-Grad aufwies, haben wir die Z- und ÄC-C-Phenylglycincyanmethylester, entsprechend dem Schema:



dargestellt [17] und in Modell-Dipeptidsynthesen verwendet.

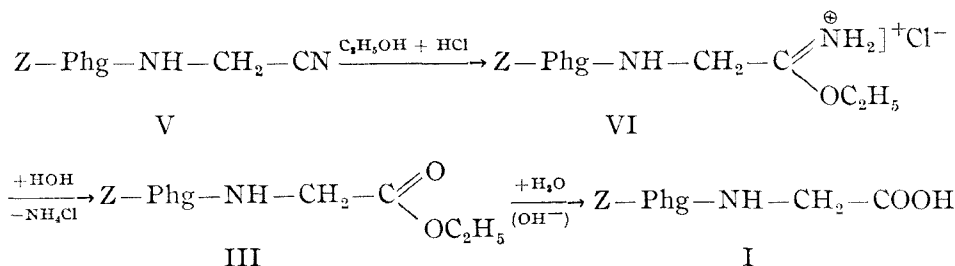
Das ÄC-D-C-Phenylglycyl-glycinäthylester (IV) wurde durch die Pivaloylanhydrid-Methode in 85-proz., durch die Cyanmethylester-Methode in 90-proz. Ausbeute gewonnen. Die optische Reinheit war im letzten Falle in Einklang mit Y o u n g-s Angaben [16] höher (s. Tabelle 1).

Die Umsetzung des Z-C-Phenylglycincyanmethylesters mit Glycinäthylester wurde nach drei Varianten durchgeführt: a) das Glycinäthylester wurde im Reaktionsgemisch mit Triäthylamin aus Hydrochlorid freigesetzt; b) es wurde destil-

liertes Glycinäthylester in 10-proz. Überschuss verwendet; c) es wurde Cyanmethylester in demselben Überschuss verwendet.

Bei a) und b) fand eine völlige Racemisierung statt; bei c) war die optische Reinheit nach dem Drehungswert etwa 60%. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit A n d e r s o n - s Bestätigungen [18]; in unserem Falle kann angenommen werden, dass das Glycinäthylester die Rolle einer Base spielt.

Zum Konstitutionsbeweis des N-geschützten Dipeptidnitrils D(-)V, wurde dieses auf bekannter Weise [19] in den Imidsäureester-hydrochlorid VI überführt und dieser lieferte nach der Hydrolyse den Dipeptidester D(-) III, identisch mit demjenigen, den wir auf anderem Weg erhielten.



Die basische Hydrolyse in Dioxan [20] des Dipeptidesters III führt mit hoher Ausbeute zum Dipeptid I.

Beschreibung der Versuche. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Drehungen wurden im Kreispolariometer „Metra“ Type 400/a.b.-Praha gemessen. Zur Analyse wurden die Substanzen 3–4 Stunden bei 60° und 14–20 Torr getrocknet. Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemisch-Pharmazeutischen Forschungs-Instituts durchgeführt.

A. AUSGANGSTOFFE. 1. *N-Benzoyloxy-C-Phenylglycin* wurde nach Doyle und Mitarbeiter [3] in 85–90%-ger Ausbeute dargestellt.

D(-)-*Form*: Schmp. 130–131°; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -119,3° ($c = 4$, in Äthanol)

DL-Form: Schmp. 133–134,5°.

2. *N-Äthoxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycin*. Darstellung in Analogie zu dem Voranstehenden. Ausbeute 80%. Schmp. 146–147° (aus Äthanol-Wasser); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -165,5° ($c = 4$, in Äthanol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (223,2) Ber. C 59,19 H 5,87 N 6,28

Gef. C 59,00 H 6,30 N 6,50

B. METHODE DER AKTIVierten ESTER. 1. a) *N-Benzoyloxy-carbonyl-DL-C-Phenylglycin-p-nitrophenylester* (VII). Zu einer Lösung von 5,7 g (20 mMol) Benzoyloxy-carbonyl-Z-DL-C-Phenylglycin und 3,2 g (20 mMol) p-Nitrophenol in 50 ml Äthylacetat wurde eine Lösung aus 4,12 g (20 mMol) DCC in 25 ml Äthylacetat unter Rühren bei 0° zutropft. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene NN'-Dicyclohexylharnstoff abgesaugt, das Filtrat im Vak. eingeeignet und der syrup. Rückstand nach Verreiben mit Äther, aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 5,7 g (70%). Schmp. 107–108°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (406,4) Ber. N 6,89 Gef. N 6,72

b) *N-Benzoyloxy-carbonyl-DL-C-Phenylglycyl-glycinäthylester* (III)***. Zu einer Lösung von 2 g (5 mMol) Z-DL-C-Phenylglycin-p-nitrophenylester (VII) in 10 ml Chloroform wird eine Lösung von Glycinäthylester, bereitet aus 0,8 g Glycinäthylester-hydrochlorid und 0,8 ml Triäthylamin in 10 ml Chloroform zugefügt und nach 24 stdg. Bewahren bei Raumtemperatur im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 20 ml Äthylacetat aufgenommen, mit je 10 ml Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, n Salzsäure und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. eingedampft. Ausbeute 1,6 g.

*** Analysenwerte und physikalische Konstanten sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Dipeptidderivate des N-geschützten C-phenylglycins

Nr.	Dipeptidderivat	Optische Form	Methode	Ausbeute %	Schmp. °C	Umkryst aus	[α] _D ²⁰	Summenformel (Mol. Gew.)	Analyse			
									C	H	N	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
I	Z-Phg-Gly-OH	D	NP	54	135–138	MeOH + PÄ	—	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₆ (342.4)	Ber.	63.15	5.30	8.18
		D	Hydr. a)	92	138–141	MeOH	–95		Gef.	—	—	8.13
		DL	Hydr. b)	90	153–155	MeOH	(c=1, ÄtOH)		Gef.	—	—	8.05
II	Z-Phg-Gly-OMe	D	Bz	94	138–141	ÄtOH	–64.9	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₅ (356.4)	Ber.	64.03	5.66	7.86
		DL	ÄC	84	143	ÄtOH + H ₂ O	—		Gef.	—	—	7.90
		DL	IB	87	145	ÄtOH + H ₂ O	—		Gef.	63.85	6.08	7.92
III	Z-Phg-Gly-OÄt	D	Ms	90	154–156	ÄtOH	–92	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₅ (370.4)	Ber.	64.85	5.99	7.56
		D	Hydr. c)	80	154–155	ÄtOH	–87.4		Gef.	—	—	7.40
		D	PIV	78	155–156	ÄtOH	–118			—	—	—
		DL	Ts	33	138–140	ÄtOH + H ₂ O	—		Gef.	65.30	6.12	7.82
		DL	NP	86.5	140–141	ÄtOH + H ₂ O	—		Gef.	65.01	6.15	—
IV	ÄC-Phg-GlyOÄt	D	CM	90	126–127	Ess + PÄ	–108	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₅ (308.3)	Ber.	58.43	6.54	9.08
		D	PIV	85	126–127	Ess + PÄ	–93		Gef.	—	—	8.70
V	Z-Phg-HNCH ₂ CN	D	Ms	79	179–180	ÄtOH	–98	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₃ (323.4)	Ber.	66.86	5.30	12.99
		D	Ts	92	179–180	ÄtOH	(c=1, ÄtOH)		Gef.	66.67	5.68	12.91
		DL	IB	74	151–152	ÄtOH			Gef.	67.13	5.85	12.75

Abkürzungen: NP = p-Nitrophenylester-, CM = Cyanomethylester-Methode; Bz = Benzoyl-, IB = Isobutyryl-, PIV = Pivaloyl-, Ts = p-Toluolsulfonyl-, Ms = Methansulfonyl-gemischte Anhydride; ÄtOH = Äthanol, MeOH = Methanol, PÄ = Petroläther, Ess = Essigester; OMe = Methylester OÄt = Äthylester; ÄC = Äthoxycarbonyl. a) Durch Hydrolyse aus D(–)-III. b) Durch Hydrolyse aus DL–II. c) Durch hydrolytische Spaltung des Imidsäure-äthylester-hydrochlorids

c) *N-Benzoyloxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycyl-glycin (I)*. 0,4 g (1 mMol) VII in 3 ml Dioxan und 1 ml Wasser wird am Wasserbad 5 Min. mit einer Mischung von 0,075 g Glycin, 0,14 ml Triäthylamin in 6 ml Dioxan und 2 ml Wasser erhitzt. Man verdünnt mit 20 ml Wasser, kühlt unter $+10^{\circ}$ und fällt mit *n* Salzsäure aus. Der gelatinöse Niederschlag wird in (3 Proz.) Natriumhydrogen-carbonat-Lösung aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 0,2 g.

2. *N-Benzoyloxycarbonyl-D-C-Phenylglycin-Cyanmethylester (IX)*. Eine Lösung von 2,85 g (10 mMol) Z-D-Phg-OH in 50 ml Aceton wurde mit 1,4 ml Triäthylamin und danach mit 2 g Tosyl-cyanmethylester [17] versetzt. Nach drei stg. Bewahren bei Raumtemperatur wurde die Lösung in 750 ml Wasser gegossen und die ausgeschiedenen isolierte Kristalle aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2,3 g (71%). Schmp. $109-111^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25}$: $-68,6^{\circ}$ ($c = 1,7$ in Methanol).

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324,3) Ber. C 66,66 H 4,97 N 8,64

Gef. C 66,35 H 5,29 N 8,47

L(+)-Form: Schmp. $108-109^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25}$: $+68,2$ ($c = 3,2$ in Methanol)

3. *N-Benzoyloxycarbonyl-DL-C-Phenylglycyl-glycinäthylester (III)*. a) Eine Lösung von Glycinäthylester, bereitet aus 0,25 g Hydrochlorid mit 0,25 ml Triäthylamin in 15 ml Essigester, wurde nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorids mit 0,5 g Z-D-Phg-OCM (IX) und einem Tropfen Essigsäure behandelt. Nach 14 stg. Bewahren bei Raumtemperatur werden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert. Ausb. 55%. Schmp. $142-143$, ohne Schmp.-Depression mit III; $[\alpha]_D^{25}$: 0° .

b) 0,71 g (2,2 mMol) Z-D-Phg-OCM (IX) wurde mit 0,35 ml (50% Überschuss) frisch destilliertem Glycinäthylester in 8 ml Essigester versetzt. Nach Aufarbeiten wie bei a) werden 0,6 g (75%) Dipeptidester III, mit Schmp. $142-143^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{25}$: 0° isoliert.

c) 1 g (6% Überschuss) Z-D-Phg-OCM wurde mit 0,3 ml frisch destilliertem Glycinäthylester wie bei a) behandelt. Ausb. 0,5 g (46%); Schmp. $155-156^{\circ}$; $[\alpha]_D^{25}$: $-63,7^{\circ}$ ($c = 1$, in Methanol).

4. *Äthoxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycyl-glycinäthylester (IV)*. Zu 2,4 g (10 mMol) ÄC-D(-)-C-Phenylglycin in 25 ml wasserfreiem Aceton wurden 1,4 ml (10 mMol) Triäthylamin und 2 g p-Tosyl-cyanmethylester [17] zugefügt. Nach 2 stündigem Bewahren bei Raumtemperatur wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Die organische Schicht wird mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak., werden 2,6 g syrupöser Cyanmethylester erhalten. Dieser wird in 20 ml Äthylacetat gelöst und mit 1 ml frisch destilliertem Glycinäthylester und einem Tropfen Essigsäure als Kathalysator versetzt. Nach 4 stg. Stehen bei Raumtemperatur und spontaner Verdampfung des Lösungsmittels, wird der kristalline Rückstand mit Wasser aufgenommen und abgesaugt. Ausbeute 2,7 g.

C. METHODE DER GEMISCHTEN ANHYDRIDE. ALLGEMEINES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GEMISCHTER ANHYDRIDE. 2,85 g (10 mMol) Z-C-Phenylglycin werden mit 1,4 ml (10 mMol) Triäthylamin in 25 ml wasserfreiem organischen Lösungsmittel gelöst und bei -5° unter guter Rührung mit 10 mMol Säurechlorid (isobutyryl-, benzoyl-chlorid etc.) in 10 ml wasserfreiem organischen Lösungsmittel versetzt. Nach vollendeter Reaktion werden die gemischten Anhydride ohne Isolierung zur Bildung der Peptidverbindungen verwendet.

1. *Benzoyloxycarbonyl-C-Phenylglycyl-glycinmethylester (II)*. *DL-Form*. a) 10 mMol gemischter Isobutyryl-Anhydrid, nach bevorstehender Vorschrift in Dichlormethan bereitet, wird bei 0° mit 0,9 g (10 mMol) Glycinmethylester versetzt. Nach 12 stündigem Aufbewahren bei 0° wird das Reaktionsgemisch mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Ausbeute 3 g.

b) 10 mMol gemischter Äthoxycarbonyl-Anhydrid in Dichlormethan wird bei -5° mit einer Mischung von 1,25 g (10 mMol) Glycinmethylester-hydrochlorid und 1,4 ml Triäthylamin in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach 12 stg. Stehen wird das Reaktionsgemisch wie bei 1/a aufgearbeitet. Ausb. 2,6 g.

D(-)-Form. Das gemischte Anhydrid, das wir aus 10 mMol Z-D(-)-C-Phenylglycin und 10 mMol Benzoylchlorid in THF erhalten haben, wurde nach 2 stündigem Stehen bei -5° mit 1,25 g (10 mMol) Glycinmethylester-hydrochlorid und 1,4 ml Triäthylamin in 10 ml Äthylacetat versetzt. Nach 24 stg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird wie bei 1/a aufgearbeitet. Ausb. 3,3 g.

2. *Benzoyloxycarbonyl-C-Phenylglycyl-glycinäthylester (III)*. *DL-Form*. Das gemischte p-Toluol-sulfonsäureanhydrid (10 mMol) wird nach dem allgemeinen Verfahren in THF erhalten, und bei -5° mit einer Lösung von 1 g (10 mMol) Glycinäthylester in 20 ml Chloroform versetzt. Nach 12 stg. Stehen

bei Raumtemperatur wurde gemäss 1/a aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird erst aus Benzol-Petroläther und danach aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Ausbeute 1,2 g.

D(-)-Form. Das gemischte Methansulfonsäureanhydrid (10 mMol) wurde in wasserfreiem Aceton gebildet. Nach vollendeter Reaktion wurde dieser Lösung eine Mischung von 1,4 g (10 mMol) Glycinäthylester-hydrochlorid, 4,2 ml Triäthylamin und 15 ml Dichlormethan zugefügt. Es wird 2 Stdn. bei 0° gehalten und danach gemäss 1/a aufgearbeitet. Ausbeute 3,3 g.

3. *N-(2,6-Dimethoxybenzoyl)-glycinäthylester (VIII).* Das aus 10 mMol Z-C-Phenylglycin und 10 mMol 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in THF erhaltene gemischte Anhydrid wurde bei 0° mit einer Mischung von 10 mMol Glycinäthylester-hydrochlorid, 1,4 ml Triäthylamin und 20 ml Chloroform versetzt und 2 Stdn. bei 0° weiter gerührt. Nach 24 stdg. Bewahren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung wird mit 95%-iger Ausbeute das Z-C-Phenylglycin ausgefällt (Schmp. 128–130°). Durch Einengen der organischen Phase und Umkristallisieren des Rückstandes aus wässrigem Äthanol wird mit 75%-iger Ausbeute der 2,6-Dimethoxybenzoyl-glycinäthylester erhalten. Schmp. 112–113°, identisch mit jenem den wir durch direkte Synthese aus 1,03 g Glycinäthylester-hydrochlorid in 50 ml Benzol, 2 g 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid und 1,5 ml Triäthylamin hergestellt haben.

$C_{13}H_{17}NO_5$ (267,3) Ber. C 58,42 H 6,41 N 5,24

Gef. C 58,60 H 6,51 N 5,26

4. *N-Benzoyloxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycyl-glycinäthylester (III).* Das gemischte Anhydrid wird aus 10 mMol Pivaloylchlorid in THF, dem allgemeinen Verfahren gemäss, bereitet. Bei 0° und unter ständigen Rühren wurde eine Mischung von 1,4 g (10 mMol) Glycinäthylester-hydrochlorid und 1,4 ml Triäthylamin in 25 ml THF zugesetzt. Nach einer Stunde wird die Lösung mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde eingengt und der Rückstand mit 10 ml 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Nach 24 Stdn. wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2,55 g.

5. *N-Benzoyloxycarbonyl-C-Phenylglycyl-aminoacetonitril (V). DL-Form:* Das gemischte Isobutyryl-Anhydrid (10 mMol) wird in Dichlormethan hergestellt, und bei 0° mit einer Mischung von 0,93 g (10 mMol) Aminoacetonitril-hydrochlorid und 2,4 ml Triäthylamin in 20 ml Dichlormethan versetzt. Aufarbeitung gemäss 1/a. Ausbeute 2,4 g.

D(-)-Form: a) Es wird aus den gemischten Methansulfonsäure-Anhydrid in wasserfreiem Aceton gemäss der bevorstehender Vorschrift erhalten und nach 5 stdg. Bewahren bei Raumtemperatur, aufgearbeitet. Ausbeute 2,55 g.

b) In gleicher Weise wird es auch von den gemischten p-Toluolsulfonsäure-Anhydrid in THF-Chloroform erhalten. Ausbeute 3 g.

D. UMWANDLUNGEN DES DIPEPTIDNITRILS (V). 1. *N-Benzoyloxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycyl-aminoacetonitril-säure-äthylester-hydrochlorid (VI).* Eine Lösung von 0,8 g Dipeptidnitril V in 30 ml trockenem Chloroform und 0,2 ml abs. Äthanol wurde mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt. Nach 3 stdg. Stehen bei derselben Temperatur wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit abs. Äther gewaschen. Hygroskopische Kristalle.

$C_{20}H_{24}ClN_2O_4$ (405,9) Ber. N 10,35 Cl 8,74

Gef. N 10,60 Cl 8,70

2. *Verseifung des Imidsäureesters VI.* 0,5 g VI wurden in 20 ml Wasser 1 Stunde stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 90%. Schmp. 153°, identisch mit dem Schmp. der bei C/2 erhaltenen Z-D-Phe-Gly-OC₂H₅ (III). Der Misch-Schmp. erwies keine Depression.

E. VERSEIFUNG DER DIPEPTIDESTER III UND II. 1. *N-Benzoyloxycarbonyl-D(-)-C-Phenylglycyl-glycin (I).* 2 mMol III bzw. II wurden mit 8 ml Dioxan und 2 ml n NaOH versetzt und nach 1 Std. mit n Salzsäure neutralisiert. Nach Einengen im Vak. wurde der ölhaltige Rückstand mit Wasser verrieben, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 92%. Schmp. 138–141°. Misch-Schmp. mit einer Verbindung dargestellt nach der p-Nitrophenylester-Methode gemäss B.I.c erwies keine Depression.

(Eingegangen am 5. April 1969)

LITERATUR

1. H. Vanderhaeghe und G. Parmentier, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4414 (1960).
2. F. W. Eastwood, B. K. Snell und A. Todd, J. Chem. Soc., **1960**, 2286; K. Watanabe, J. Antibiot. (Tokyo), **A.14**, 14 (1961).
3. F. P. Doyle, G. R. Fosker, J. H. C. Nayler und H. Smith, J. Chem. Soc., **1962**, 1440.
4. E. Dane und T. Dockner, Angew. Chem., **76**, 342 (1964); Chem. Ber., **96**, 789 (1965).
5. M. A. Ondetti und P. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 4373 (1965).
6. Th. Wieland und H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem., **572**, 190 (1951).
7. R. A. Boissonnas, Helv. Chim. Acta, **34**, 874 (1951).
8. I. R. Vaughan Jr. und R. L. Osato, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5553 (1951).
9. M. Zaoral, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 1273 (1962).
10. Th. Wieland, W. Kern und R. Schring, Liebigs Ann. Chem., **569**, 117 (1950); Th. Wieland und R. Schring, Liebigs Ann. Chem., **569**, 122 (1950).
11. N. F. Albertson in *Organic Reactions*, vol. 12, John Wiley and Sons Inc., New-York-London, **1962**, s. 260, 261.
12. E. Vargha, M. Herman, A. Balog und J. Horák, Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem., **12** (2), 109 (1967).
13. A. R. Emery und V. Gold, J. Chem. Soc., **1950**, 1443.
14. M. Bodanszky und V. du Vigneaud, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 5688 (1959).
15. G. W. Anderson und F. M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2902 (1958); N. A. Smart, G. T. Young und H. W. Williams, J. Chem. Soc., **1960**, 3902; D. W. Clayton, J. A. Farrington, G. W. Kenner und J. M. Turner, J. Chem. Soc., **1957**, 1398; F. Weygand, A. Prox, L. Schmidhammer und W. König, Angew. Chem., **75**, 282 (1963).
16. M. W. Williams und G. T. Young, J. Chem. Soc., **1963**, 881.
17. A. Balog, C. Schönberger, I. Moraru und E. Vargha, *Vorgetragen auf der III-ten Republikanischen Chemie-Konferenz*, Timişoara, R.S.R., Junié 1966.
18. G. W. Anderson, J. E. Zimmerman und F. M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5012 (1967).
19. E. Vargha, A. Balog und I. Balázs, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **4** (2), 153 (1959).
20. J. C. Sheehan und D. D. H. Yang, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1154 (1958).

DERIVAȚI PEPTIDICI (VII)

Sinteza unor derivați ai C-fenilglicinei

(Rezumat)

Anhidridele mixte obținute *in situ* din Z-fenilglicină și cloroformiat de etil, clorură de pivaloil, benzoil, metansulfonil și p-toluensulfonil s-au cuplat în prezența de trietilamină, cu glicinat de metil sau etil, respectiv cu aminoacetoneitril. Derivații dipeptidici obținuți (I—V) prezintă valori apropiate în privința randamentului (80—90%). Punctele de topire și rotațiile specifice sint trecute în tabelul I.

În câteva cazuri pentru formarea legăturii peptidice s-a recurs la metoda esterului p-nitrofenolic și a esterului cianometilic (peptidele I și III, respectiv III și IV).

ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (VII)

Синтез некоторых производных C-фенилглицина

(Резюме)

Смешанные ангидриды, полученные *in situ* из Z-фенилглицина и этилового хлорформата, хлористого пивалоила, бензоила, метансульфонила и п-толуолсульфонила, соединились в присутствии триэтиламина с метиловым или этиловым эфирами глицина, соответственно с аминоацетонитрилом. Полученные дипептидные производные (I—V) имеют близкие значения в отношении выхода (80—90%). Точки плавления и специфические вращения приведены в табл. I.

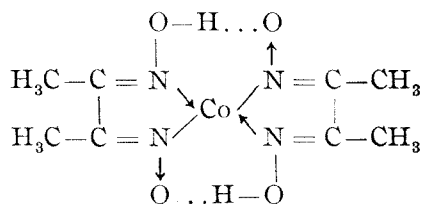
В отдельных случаях, для образования пептидной связи авторы прибегли к методу п-нитрофенилового и цианометилового сложных эфиров (пептиды I и III, соответственно III и IV).

ÜBER α -DIOXIMIN-KOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXVII)
 Struktur und Säure-Base Eigenschaften einiger Wasserstoff-diacido-bis-dimethyl-
 glyoximato-kobaltiate

IOAN ZSAKÓ, ZOLTÁN FINTA und CSABA VÁRHELYI

Einige Komplexsäuren des Typs $H[Co(DH)_2X_2]$ in freiem, festem Zustand sind seit lange bekannt [1–5] (DH_2 bedeutet in dieser Formel ein Molekül Dimethylglyoxim und X ein monovalentes Anion). Elektrische Leitfähigkeitsmessungen und die Wanderung der gefärbten Komplexionen zur Anode sind ein Beweis dass diese Verbindungen in wässriger Lösung aus Wasserstoffionen und $[Co(DH)_2X_2]^-$ Komplexionen bestehen [6]. Auf Grund von UR-Spektren, zog Nakahara [7] Schlüsse über die Struktur dieser Komplexionen. Da, das UR Spektrum der bis-Dimethylglyoximato-kobaltiate, die der intramolekularen Wasserstoffbrücke charakteristischen schwachen Absorptionsbande enthält, nimmt Nakahara an, dass die Liganden X sich in trans-Stellung befinden. Demnach muss die Gruppierung $Co(DH)_2$ folgende ebene Struktur haben:

Was die Stärke dieser Säuren anbelangt, nahmen Babko und Korotun [6] auf Grund einiger pH-Messungen der Säure $H[Co(DH)_2Cl_2]$, in wässrigen Lösungen eine vollständige Dissoziation an. Es ist überraschend, dass die von diesen Autoren erhaltenen Wasserstoffionenkonzentrationen grösser als die der vollständigen Dissoziation entsprechenden, sind.



In einer früheren Arbeit haben wir die vollständige Dissoziation einiger Komplexsäuren des Typs $H_3[MeX_6]$ bewiesen [8]. Da in festem Zustand die Wasserstoffionen nicht an den Komplexion gebunden sein können, ist die Existenz dieser Komplexsäuren in festem Zustand nur in Form einiger Hydroxoniumsalze möglich. Die in festem Zustand bekannte Säuren dieses Typs enthalten wirklich mehrere Wassermoleküle.

Da, die von uns untersuchten Komplexsäuren auch in festem Zustand existieren, kann die Frage gestellt werden, ob sie in diesen Bedingungen Hydroxoniumsalze sind, oder ob das Wasserstoffatom an das Komplexanion kovalent gebunden ist. Bei der Dinitrosäure des untersuchten Typs zeigen die sorgfältigen Analysedaten die Gegenwart von Kristallwasser, bei den anderen ist aber die Gegenwart von Wassermolekülen mit den Analysedaten nicht in Übereinstimmung. Um die Natur dieser Wassermoleküle zu erklären, haben wir einige Thermogramme dieser

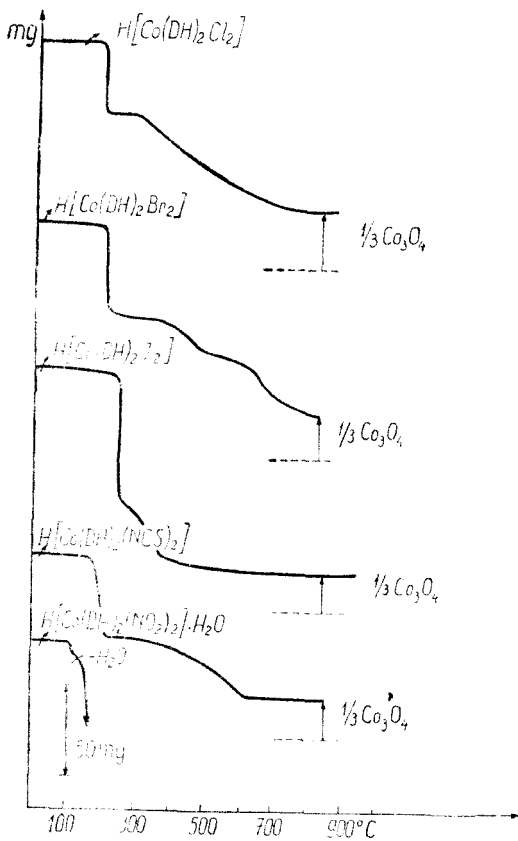


Abb. 1. Thermogravimetrische Kurven einiger Komplexsäuren vom Typ $H[Co(DH)_2X_2]$.

Säuren aufgenommen. Einige thermogravimetrische Kurven sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Wie aus diesen Kurven ersichtlich ist, fängt die Zersetzung der wasserfreien Komplexe nur bei höheren Temperaturen an. Die Abspaltung des Kristallwassers aus der Dinitrosäure findet aber zwischen 80 und 110°C statt, was darauf hinweist, dass dieses Wasser als gewöhnliches Kristallwasser betrachtet werden muss und folglich nicht in Form von Hydroxoniumionen vorhanden sein kann. Die thermische Stabilität der untersuchten Komplexe wächst in der Reihe $NO_2 < NCS < Cl < Br < J$. In den ersten zwei Fällen ist vielleicht die thermische Instabilität der koordinierten Anionen für die Zersetzung verantwortlich. Für die Halogene ist diese Reihenfolge identisch mit derjenigen der Polarisabilität und folglich auch der Stabilität der Co-Halogen-Bindung. In der ersten, schnellen Phase der Pyrolyse findet sich vielleicht auch die teilweise Zersetzung der $Co(DH)_2$ -Gruppe statt. Die weitere Zersetzung führt nicht zur Bildung von einwandfreien Zwischenprodukten. Das Endprodukt der Pyrolyse ist Co_3O_4 , wie das aus den in Tabelle 1 gegebenen thermogravimetrischen Daten ersichtlich ist.

Auf Grund dieser thermogravimetrischen Daten kann man annehmen, dass das Wasserstoffatom an die koordinierten Dimethylglyoximmoleküle gebunden ist.

Tabelle 1

Thermogravimetrische Daten einiger Komplexsäuren

Verbindung	Zersetz. Temp.	Gew. der Probe (mg)	Rückstand bei 920°C (Co_3O_4)		Entwässerung $H[Co(DH)_2X_2]$ (mg)		
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Temp.
$H[Co(DH)_2(NO_2)_2] \cdot H_2O$	151°C	101,8	(explodiert)		97,2	97,1	110°C
$H[Co(DH)_2(NCS)_2]$	172°C	101,1	—	—	—	—	—
$H[Co(DH)_2Cl_2]$	210°C	100,9	22,43	22,60	—	—	—
$H[Co(DH)_2Br_2]$	228°C	102,0	18,20	17,90	—	—	—
$H[Co(DH)_2J_2]$	263°C	101,7	15,01	15,00	—	—	—

Da die pH-Werte von Babko und Korotun nicht widerspruchlos sind, haben wir das pH von sieben, zur Hälfte mit NaOH neutralisierten Komplexsäuren in wässriger Lösung gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

pH-Werte bei 25° von einigen Pufferlösungen die Komplexsäure HA und NaOH enthalten

Verbindung	[HA] · 10 ³	[NaOH] · 10 ³	pH	K _a · 10 ³
H[Co(DH) ₂ Cl ₂]	5	2,5	2,82	6,8
H[Co(DH) ₂ Br ₂]	5	2,5	2,80	8,0
H[Co(DH) ₂ J ₂]	5	2,5	2,88	4,5
H[Co(DH) ₂ (NCS) ₂]	5	2,5	2,87	4,8
H[Co(DH) ₂ (NCSe) ₂]	5	2,5	2,97	2,7
H[Co(DH) ₂ (NO ₂) ₂]	5	2,5	3,00	2,3
H[Co(DH) ₂ (CN) ₂]	5	2,5	2,80	8,0
	20	10	2,30	16,3

In allen Fällen sind die pH-Werte grösser als jene, die einer starken, vollständig ionisierten Säure entsprechen. Aus den gemessenen pH-Werten kann man die Säuredissoziationskonstante berechnen. Diese Konstanten K_a sind ebenso in der Tabelle 2 gegeben. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass die untersuchten Verbindungen nur mittelstarke Säuren sind und dass in wässrigen Lösungen ein protolytisches Gleichgewicht zwischen den nichtionisierten Säuremolekülen und Komplexanionen stattfindet. Da die erhaltenen K_a — Werte von der Konzentration abhängig sind, sind sie nur scheinbare Konstanten. Das weist auf kompliziertere protolytische Gleichgewichte hin.

Die oben gegebene Struktur des Komplexions [Co(DH)₂X₂]⁻ berücksichtigend, kann man folgende Möglichkeiten annehmen:

1) Die obenerwähnten Ionen haben einen sauren Charakter, da sie ein oder zwei Protonen abgeben können, nämlich die der —N—OH— Gruppen. Dieser Vorgang war tatsächlich in stark basischen Lösungen beobachtet worden [9].

2) Gleichzeitig müssen diese Ionen auch einem basischen Charakter haben, da die Anlagerung von ein oder zwei Protonen an das Sauerstoffatom der —N—O— Gruppen möglich zu sein scheint.

In alle diesen Fällen führen die protolytischen Gleichgewichte zur Spaltung der Wasserstoffbrücken, was einige UR Absorptionsbande beeinflussen wird.

UR— Spektren der Säure H[Co(DH)₂(NCSe)₂] bzw. des Salzes NH₄[Co(DH)₂(NCSe)₂] wurden aufgenommen.

Die schwache Bande bei ungefähr 1710 cm⁻¹, welche nach Angaben von Nakahara [7] bezüglich anderen analogen Verbindungen, wie z.B. H[Co(DH)₂Cl₂], der Valenzschwingung ^vO—H der intramolekularen Wasserstoffbindung zuzuordnen ist, muss man auf Grunde neuerer Angaben von Blinc und Hadzi [10, 11] der Deformationschwingung ^δO—H derselben Wasserstoffbindung zuschreiben. Diese Bande ist im Spektrum der Säure noch viel schwächer. Die zwei deutlich ausgeprägten Banden bei 1080 und 1240 cm⁻¹ gehören zu ^vN—O — Valenzschwingungen, von denen die erste der Nichtionisierten N—OH — Gruppe, die andere der ionisierten N—O—Gruppe entsprechen dürfte. Da die kovalente Bindung zwischen den O und H Atomen die Elektronendichte zwischen N und O vermindert, ist es logisch dass bei der Protonenanlagerung die Wellenzahl abnimmt. Ver-

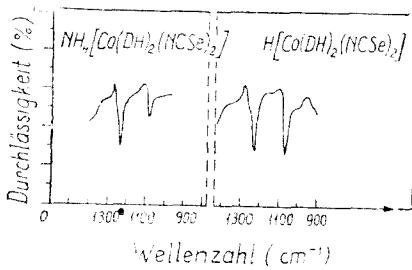


Abb. 2. Die $\nu_{\text{N-O}}$ (Oxym) Valenzschwingungsbanden im UR-Spektrum der: a) $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$ b) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$

gleichet man die Intensität dieser Banden im Falle der Säure und des Ammoniums Salzes, so kann man sehen, dass die $\nu_{\text{N-OH}}$ — Valenzschwingungsbande im Spektrum der Säure viel stärker als im Spektrum des Salzes ist.

Diese Spektraldaten sprechen für die Anlagerung der Protonen an das Sauerstoffatom der N—O—Gruppe und für die gleichzeitige Spaltung einer der Wasserstoffbindungen, wie diese schon oben angenommen wurde.

Das oben Gesagte berücksichtigend, ist es vielleicht angebrachter anstatt der Formel $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ die Formel $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{DH})\text{X}_2]$

zu benützen, welche die reale Struktur des Moleküls besser ausdrückt. Diese Struktur kann man nicht nur in festem Zustande annehmen, sondern auch in sauren wässrigen Lösungen. In stark sauren Lösungen scheint auch die Existenz der Kationen $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^+$ wahrscheinlich zu sein. Die Anlagerung eines zweiten Protons konnte auch die bei Babko und Korotun beobachtete anormale hohe Acidität der $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ — Lösungen erklären. Die Bildung der Kationen $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^+$ könnte zur Erhöhung der Löslichkeit dieser Komplexsäuren in konzentrierten Mineralsäuren führen. Wir nehmen an, dass in neutralen Lösungen (ohne Zusatz von Mineralsäure) der grösste Teil der Moleküle als Anionen $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ vorliegen. Mit Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration verschiebt sich das Ionisationsgleichgewicht in die Richtung der neutralen Moleküle $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{DH})\text{X}_2]$, was die Verminderung der Löslichkeit verursacht. Da die weitere Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, nach unserem vorausgesetzten Schema zur Zunahme der Löslichkeit führt, muss die Löslichkeit durch ein Minimum gehen.

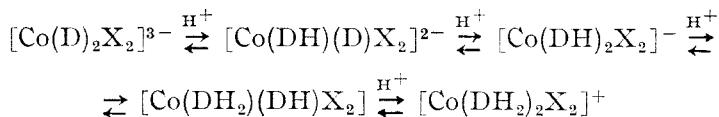
Um die Gültigkeit des obigen Schemas zu prüfen, haben wir die Löslichkeit der Komplexsäuren $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$ (I) und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ (II) in Perchlorsäurelösungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gegeben. Die Löslichkeit dieser Komplexe zeigt wirklich ein ausgeprägtes Minimum in 3—4 molare Perchlorsäurelösungen.

Tabelle 3

Löslichkeit der Komplexsäuren $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$ (I) und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ (II) in Perchlorsäurelösungen bei 0°C

HClO_4 Mol/Lit	Löslichkeit (L)	
	Verb. I. L. 10^2 Mol/l	Verb. II. L. 10^4 Mol/l
0,1	14,60	—
0,5	5,80	7,0
1,0	4,25	4,0
2,0	2,75	3,0
3,0	1,80	2,4
4,0	1,50	3,2
5,0	1,65	3,8
6,0	1,90	4,4
7,0	2,60	4,8
8,0	3,30	5,2

Auf Grund der Literaturangaben [9] und unseren experimentellen Daten kann man die Existenz von fünf Komplexpartikeln annehmen. Diese Komplexpartikeln nehmen an folgenden protolytischen Gleichgewichten teil:



Das Komplexanion $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ hat folglich einen amphoteren Charakter. In Abhängigkeit von gegebenen Bedingungen kann sich dieses Anion als mono- oder bivalente Säure, bzw. als Mono- oder bivalente Base betragen.

EXPERIMENTELLER TEIL. Synthese der Komplexsäuren: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$ wurden nach der Methode von Nakahara [12] durch Luftoxydation einer Mischung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Dimethylglyoxim, bzw. von $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Dimethylglyoxim (Molarverhältnis: 1 : 2) in 60% - igem Äthanol erhalten. Aus der alkoholischen Lösung wurden die Komplexsäuren mit konz. Chlorwasserstoffsäure, bzw. Bornwasserstoffsäure ausgefällt.

$\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{J}_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$ wurden auch durch Luftoxydation unter Verwendung von $\text{Co}(\text{acetat})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und KJ, bzw. KCNS (M.v. 1 : 3) für die obige Synthese erhalten. Die schwerlösliche Komplexsäuren wurden aus der alkoholischen Lösung mit konz. Salzsäure gefällt. [3, 13]. Analoge Darstellungsmethoden wurden auch für die $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCSe})_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die letzte, leicht lösliche Säure fällt nur mit einem grossen Überschuss von Salzsäure aus [14].

$\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhält man aus $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ durch eine Substitutionsreaktion mit Dimethylglyoxim nach der Methode von Chugaev [15].

Der Reinheitsgrad der obenerwähnten Komplexsäuren wurde durch Bestimmung des Kobalt- und Stickstoff-, bzw. Halogengehaltes geprüft.

Thermogravimetrische Messungen. Die Thermogramme wurden mit Hilfe einer auf Grunde der Literaturangaben [16] konstruierten Thermowaage aufgenommen. Erhitzungsgeschwindigkeit: $10^\circ \text{C}/\text{Min}$. Gewicht der Proben: $100 \pm 2 \text{ mg}$.

Spektraluntersuchungen. Die UR-Spektren wurden mit Hilfe eines „Perkin-Elmer-Spektrophotometers“ in Nujol aufgenommen.

pH-Messungen. Das pH der untersuchten Pufferlösungen wurde mit Hilfe einer Glaselektrode gemessen. Die Eichkurve wurde mit Hilfe einiger Salzsäurelösungen erhalten. Temperatur: 25°C . Säuredissociationskonstanten wurden mit Hilfe der Formel:

$$K_a = f_{\pm} a_{\text{H}^+} \frac{[\text{H}^+] + [\text{NaOH}]}{[\text{HA}] - [\text{NaOH}] - [\text{H}^+]}$$

wo f_{\pm} der durchschnittliche Aktivitätskoeffizient, a_{H^+} Aktivität der Wasserstoffionen, $[\text{H}^+]$, $[\text{HA}]$ und $[\text{NaOH}]$ die entsprechenden analytischen Konzentrationen sind [17], ausgerechnet.

Löslichkeitsbestimmungen. Perchlorsäurelösungen von verschiedenen Konzentrationen wurden bei 0°C mit der zu untersuchenden Komplexsäure gesättigt. Die Sättigungskonzentration wurde durch potentiometrische Titrierung mit 10^{-2} M Silbernitratlösung bestimmt. ($\text{Ag}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$, bzw. $\text{Ag}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$).

(Eingegangen am 7. April 1969)

L I T E R A T U R

1. F. Feigl und H. Rubinstein, Liebig's Ann. Chem., **433**, 181 (1923).
2. L. Cambi und C. Coriselli, Gazz. chim. Ital., **66**, 81 (1936).
3. A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France, **7**, 151 (1940).
4. A. V. Ablov, Izvestija Sektora Platiny, **30**, 67 (1955).

5. A. V. Ablov und N. M. Samus, Zhur. neorg. Khim., **5**, 853 (1960).
6. A. K. Babko und M. V. Korotun, Zhur. obschei Khim., **24**, 597 (1954).
7. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 473, 867 (1955).
8. J. Zsakó, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, Rev. Roumaine Chim., **13**, 727 (1968).
9. A. V. Ablov und M. P. Filippov, Zhur. neorg. Khim., **5**, 2717 (1960).
10. R. Blinc und D. Hadzi, J. Chem. Soc., **1958**, 4536.
11. R. Blinc und D. Hadzi, Spectrochim. Acta, **16**, 853 (1960).
12. A. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 207 (1955).
13. A. V. Ablov und G. P. Syrzoa, Zhur. obschei Khim., **25**, 1304 (1955).
14. A. V. Ablov und G. P. Syrzoa, Zhur. neorg. Khim., **10**, 1980 (1965).
15. A. Chugaev, Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 2226 (1908).
16. L. Erdey und F. Paulik, Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl., **5**, 461 (1955);
L. Kékedy, P. Kröbl, A. Szurkos und E. Kékedy, Stud. Univ. Babeş Bolyai Chem., **3**, 99 (1958).
17. J. Zsakó, L. Almási, M. Giurgiu und A. Hantz, Studii și Cercetări Chim. Fil Cluj, **14**, 271 (1963).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXVII)

Structura și proprietățile acido-bazice ale unor diacido-bis-dimetilgloximato-cobaltiate de hidrogen

(Rezumat)

Pe baza analizelor chimice și a analizei termogravimetrice se arată faptul că în stare solidă hidrogenul din combinațiile $H[Co(DH)_2X_2]$ este legat de anionul complex și combinațiile nu sînt săruri de hidroxoniu. Măsurătorile de pH în soluții apoase indică o ionizare incompletă, combinațiile studiate fiind acizi de tărie mijlocie. Variația constantei de aciditate cu concentrația indică existența și a altor echilibre protolitice. Pe baza spectrelor IR se arată faptul că hidrogenul se leagă de oxigenul din grupa N—O oximică, acest proces implicînd desfacerea unei legături de hidrogen. Din solubilitatea substanțelor studiate în soluții de acid percloric de diferite concentrații se trage concluzia că molecula $H[Co(DH)_2X_2]$ are și proprietăți bazice, putînd accepta înău un proton. Astfel ionul complex $[Co(DH)_2X_2]^-$ are un caracter amfoter, fiind în funcție de condiții acid mono- sau bivalent, respectiv bază mono sau bivalentă.

O α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXVII)

Структура и кислотно-основные свойства некоторых диацидо-бис-диметилглюксимато-кобальтатов водорода

(Резюме)

На основе химических анализов и термогравиметрического анализа показывается, что в твёрдом состоянии водород из соединений $H[Co(DH)_2X_2]$ связан с комплексным анионом и эти соединения не являются солями гидроксония. Измерения pH в водных растворах указывают на неполную ионизацию, причём изученные соединения являются кислотами средней силы. Изменение константы кислотности с концентрацией указывает на присутствие и других протолитических равновесий. На основе ИК спектров показывается, что водород связывается с кислородом N—O оксимовой группы, причём этот процесс сопровождается расщеплением одной водородной связи. Растворимость веществ, изученных в растворах хлорной кислоты разных концентраций приводит авторов к выводу о том, что молекула $H[Co(DH)_2X_2]$ имеет и основные свойства, так как она может принимать ещё один протон. Таким образом, комплексный ион $[Co(DH)_2X_2]^-$ имеет амфотерный характер. В зависимости от условий он может быть одновалентной или двухвалентной кислотой, соответственно одновалентным или двухвалентным основанием.

NUMERE APĂRUTE — ВЫШЕДШИЕ НОМЕРА
ISSUED NUMBERS — NUMEROS PARUS —
ERSCHIENENE NUMMERN

1956

BULETINUL UNIVERSITĂŢILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţe
sociale, vol. I, nr. 1—2

A KOLOZSVÁRI BABEŞ ÉS BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMENYEI, társadalom-
tudományi sorozat, I. évfolyam, 1—2. szám

1957

BULETINUL UNIVERSITĂŢILOR „V. BABEŞ” ŞI „BOLYAI” CLUJ, Seria Ştiinţele
naturii, vol. II, nr. 1—2

A KOLOZSVÁRI BABEŞ ÉS BOLYAI EGYETEMEK KÖZLEMENYEI, termé-
szettudományi sorozat, II. évfolyam, 1—2. szám

1958

STUDIA UNIVERSITATUM VICTOR BABEŞ ET BOLYAI, Tomus III

- Nr. 1, Series III Fasciculus 1, Philosophia
- Nr. 2, Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
- Nr. 3, Series I Fasciculus 1, Mathematica
- Nr. 4, Series I Fasciculus 2, Chemia
- Nr. 5, Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
- Nr. 6, Series IV Fasciculus 1, Philologia
- Nr. 7, Series II Fasciculus 2, Biologia
- Nr. 8, Series IV Fasciculus 2, Historia

1959

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

- Series I Fasciculus 1, Physica
- Series I Fasciculus 2, Chemia
- Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
- Series II Fasciculus 2, Biologia
- Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia
- Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
- Series IV Fasciculus 1, Historia
- Series IV Fasciculus 2, Philologia

1960

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

- Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica
- Series I Fasciculus 2, Chemia
- Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
- Series II Fasciculus 2, Biologia

Series III Fasciculus 1, Philosophia et Oeconomica
Series III Fasciculus 2, Iurisprudentia
Series IV Fasciculus 1, Historia
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1961

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series I Fasciculus 1, Mathematica—Physica
Series I Fasciculus 2, Chemia
Series II Fasciculus 1, Geologia—Geographia
Series II Fasciculus 2, Biologia
Series III Fasciculus 1, Psychologia—Paedagogia
Series III Fasciculus 2, Oeconomica et Iurisprudentia
Series IV Fasciculus 1, Historia
Series IV Fasciculus 2, Philologia

1962, 1963, 1964, 1965

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1
Series Mathematica—Physica, fasciculus 2
Series Chemia, fasciculus 1
Series Chemia, fasciculus 2
Series Geologia—Geographia, fasciculus 1
Series Geologia—Geographia, fasciculus 2
Series Biologia, fasciculus 1
Series Biologia, fasciculus 2
Series Philosophia et Oeconomica
Series Psychologia—Paedagogia
Series Iurisprudentia
Series Historia, fasciculus 1
Series Historia, fasciculus 2
Series Philologia, fasciculus 1
Series Philologia, fasciculus 2

1966, 1967, 1968, 1969

STUDIA UNIVERSITATIS BABEŞ—BOLYAI

Series Mathematica—Physica, fasciculus 1
Series Mathematica—Physica, fasciculus 2
Series Chemia, fasciculus 1
Series Chemia, fasciculus 2
Series Geologia—Geographia, fasciculus 1
Series Geologia—Geographia, fasciculus 2
Series Biologia, fasciculus 1
Series Biologia, fasciculus 2
Series Philosophia
Series Oeconomica
Series Psychologia—Paedagogia
Series Iurisprudentia
Series Historia, fasciculus 1
Series Historia, fasciculus 2
Series Philologia, fasciculus 1
Series Philologia, fasciculus 2

În cel de al XIV-lea an de apariție (1969) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* cuprinde seriile:

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

На XIV году издания (1969) *Studia Universitatis Babeș-Bolyai* выходит следующими сериями:

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

Dans leur XIV-me année de publication (1969) les *Studia Universitatis Babeș — Bolyai* comportent les séries suivantes:

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

43870

Abonament anual: 20 lei seria, 160 lei toate seriile. Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii voluntari din întreprinderi și instituții.

Prețul lei 10