

STUDIA
UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

SUBCAB 18 (2) 1-152 (1973)

1973

C L U J

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

**REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI: Acad. prof. ȘT. PÉTERFI, prof. VL. HANGA,
prof. GH. MARCU**

**COMITETUL DE REDACȚIE AL SERIEI CHIMIE: Prof. E. CHIFU, prof. C. LITEANU,
prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU (redactor responsabil), conf. E VARGA
(secretar de redacție).**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

SERIES CHEMIA

FASCICULUS 2

Redacția: CLUJ, str. M. Kogălniceanu, 1 • Telefon 13450

SUMAR — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTS — SOMMAIRE — INHALT

- M. MIOȘCU, M. MUREȘAN, E. STEJERAN, L'utilisation des membranes interfaces liquide-liquide comme électrodes ion-sensibles (II). Les interfaces alcool amylique-eau et cyclohexanone-eau pour le titrage des acides et des bases • Utilizarea membranelor interfețe lichid-lichid ca electrozi ioni sensibili (II). Interfețele alcool amilic-apă și ciclohexanonă-apă în titrarea acizilor și bazelor • Использование мембранных межграней жидкость-жидкость в качестве ионочувствительных электродов (II). Межграни амиловый спирт-вода и циклогексанон-вода в титровании кислот и оснований 5
- CONST. GH. MACAROVICI, E. MOȚIU, On the Chromium and Zirconium Double Oxides • Asupra oxizilor dubli de crom și zirconiu • Двойные окиси хрома и циркония 15
- F. KARCZYNSKI, H. RATAJCZYK, H. MARKUSZEWSKA, Complex Compounds of Amino Acids (III). A Chromatographic Study on α -Amino Acid Complexes of Cu(II). • Combinații complexe ale aminoacizilor (III). Studiu cromatografic asupra complexelor de cupru (II) cu aminoacizi • Комплексные соединения аминокислот (III). Хроматографическое исследование комплексов меди (II) с α -аминокислотами 23
- A. BENKŐ, A. BOTAR, Tiazoli (VI). Degradarea Curtius a azidelor 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolului • Тиазолы (VI). Курциева деградация азидов 4-R-фенил-2-карбокситиазола • Thyazoles (VI). Dégradation Curtius des azides du 4-R-phényl-2-carboxy-thyazole 29
- F.P. HODOȘAN, A. GOCAN, New Transformations of 24-Phenyl-24-Oxo steroids • Noi transformări ale 24-fenil-24-oxo steroidelor • Новые преобразования 24-фенил-24-оксо-стероидов 35

- A. SOÓ, CS. VÁRHELYI, GY. KISS-GÁLFALVI, Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XXXIX). Papier- und dünn-schichtchromatographische Untersuchung über verschiedene Chelattypen des Kobalts mit α -Dioximen • Despre α -dioximații metalelor tranziționale (XXXIX). Studiu cromatografic pe hîrtie și pe strat subțire asupra diferitelor tipuri de chelați cobaltici cu α -dioxime • Об α -диоксима́тах переходных металлов (XXXIX). Хроматографическое исследование на бумаге и на тонком слое различных типов кобальтовых хелатов с α -диоксима́ми. 47
- L. KÉKEDY, L. NEMES, Experimental Approach to the Characterization of Pretreated Platinum Electrode Surfaces (IV). E-pH Function of Pretreated Platinum Electrodes in Peroxide Stabilized Systems • Abordarea experimentală a caracterizării suprafețelor de electrod de platină pretratate (IV). Funcția E-pH a electrozilor de platină pretratați în sisteme stabilizate cu apă oxigenată • Экспериментальное исследование характеристики предварительно обработанных поверхностей платиновых электродов (IV). Функция E-pH платиновых электродов, предварительно обработанных в системах, стабилизированных перекисью водорода. 55
- L. KÉKEDY, S. DUȘA, Experimental Approach to the Characterization of Pretreated Platinum Electrode Surfaces (V). A Microscopic Study • Abordarea experimentală a caracterizării suprafețelor de electrod de platină pretratate (V). Un studiu microscopic • Экспериментальное исследование характеристики предварительно обработанных поверхностей платиновых электродов (V). Микроскопическое исследование. 65
- CONST. GH. MACAROVICI, I. STOICOVICIU, Studiul rapoartelor molare ale componentilor din cenușile piritose, în procesul de purificare prin sublimarea clorurilor • Исследование молярных отношений компонентов пиритосодержащих зол в процессе очистки путем сублимации хлоридов • Étude des rapports molaires des composants des cendres pyritiques lors de la purification par sublimation des chlorures. 73
- A. BLAZSEK-BODÓ, C. LITFANU, Utilizarea efectului salin în mediu organic în titrarea acido-bazică (IV). Studiul efectului salin în titrările acizilor de tipul HA în mediu metanolic în prezența sărurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase • Использование соляного эффекта в органической среде при кислотно-основном титровании (IV). Исследование соляного эффекта при титровании кислот типа HA в метаноловой среде в присутствии солей щелочных и щелочно-земельных металлов • Die Verwendung des Salzeffektes in Nichtwässrigen Lösungen bei acidobasischen Titrationen (IV). Die Untersuchung des Salzeffektes in Titrationen von Säuren des Typs HA in methanolischen Medium und Gegenwart von Salzen der Alkali und Erdalkalimetallen. 81
- GH. MARCU, E. VERMEȘAN, Studii privind influența temperaturii asupra presiunii de vapori a telurului din unele sisteme metalice cu telur • Исследование влияния температуры на давление паров теллура в некоторых металлических системах с теллуром • Studies Concerning the Influence of Temperature on Tellurium Vapour Pressure in Some Metallic Systems with Tellurium. 87
- GH. MARCU, CS. VÁRHELYI, G. CÎRSTOIU, Neue thioharnstoffhaltige Dioximinkomplexe des Kobalts • Noi complecși dioximino-cobaltici cu tiourea • Новые диоксимин-кобальтовые комплексы с тиомочевниной. 97
- CS. VÁRHELYI, F. MÁNOK, S. KISS, Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle (XLII). Eine neue Anationsreaktion bei dem Aquo-bis-dimethyl-glyoximino-nitro-kobalt (III) mit Natriumazid • Despre α -dioximații metalelor de tranziție (XLII). O nouă reacție de anatație la neelectrolitul nitro-acvo-bis-dimetilgloximato-cobalt (III) cu azotura de sodiu • Об α -диоксима́тах переходных металлов (XLII). Новая реакция анатации неэлектролита акво-бис-диметилглюксимато-нитро-кобальт (III) с азидом натрия. 105

- B. B. PRASAD, G. D. KHANDELWAL, M. I. QURAIISHI, M. N. SHARMA, Platinum-Graphite Biamperometric Indication for the Determination of Xanthates
 ● Determinarea xantaților prin indicare biamperometrică cu electrozi platină-grafit ● Определение ксантатов путем биаперометрического указания с применением электродов из платины-графита 111
- GH. MARCU, E. VERMEȘAN, Studiul sistemului Cu—Te (cu 1% Te), în funcție de temperatură și presiune ● Исследование системы Cu—Te (с 1% Te) в зависимости от температуры и давления ● Study of the Cu—Te (with 1% Te) System Depending on Temperature and Pressure 115
- CONST. GH. MACAROVICI, E. PERȚE, M. BIROU, M. STRĂJESCU, Die Darstellung und die Untersuchung des Indiumperoxotitanates und Indiumoxalotitanates ● Obținerea și studiul peroxotitanatului și oxalotitanatului de indiu ● Получение и изучение пероксотитаната и оксалотитаната индия 123
- L. ONICIU, E. M. SUCIU, Mecanisme ale reacției de electroreducere a oxigenului în pile de combustie cu electrolit lichid (I) ● Механизмы реакции электровосстановления кислорода в топливных элементах с жидким электролитом (I) ● Mécanismes de la réaction d'électroréduction de l'oxygène dans les piles à combustible à électrolyte liquide (I). 129
- Recenzii — Рецензии — Livres parus — Books — Bücherbesprechung
- Atlas of Thermoanalytical Curves (L. KÉKEDY) 151

L'UTILISATION DES MEMBRANES INTERFACES LIQUIDE-LIQUIDE COMME ÉLECTRODES ION-SENSIBLES (II)

Les interfaces alcool amylique-eau et cyclohexanone-eau pour le titrage des acides et des bases.

MARIA MIOSCU, MARIA MURESAN et ELVIRA STEJERAN

L'interface de deux liquides non-miscibles doit fonctionner comme électrode-indicatrice parce que la concentration des ions sur les deux faces de l'interface est différente. Dans un ouvrage antérieur [1] nous avons montré la possibilité d'utilisation de l'interface n-butanol-eau comme électrode indicatrice pour le titrage potentiométrique de quelques acides et bases.

Dans le présent travail on expose les résultats des titrages de quelques acides et bases, effectués en utilisant comme électrodes indicatrices les interfaces alcool amylique-eau et cyclohexanone-eau.

Les titrages ont été exécutés dans une cellule dont la surface de la base est d'environ 20 cm², en appliquant sur la solution à titrer une couche de solvant non-miscible d'environ 0,5 cm saturé préalablement d'eau.

Le potentiel de l'interface a été prélevé au moyen de deux électrodes de calomel, mesurant ainsi la f.e.m. de la cellule suivante: + E.S.C. — — solvant non-miscible/solution aqueuse — E.S.C. — Sur la figure 1 (courbe a) est donnée la fonction électrode obtenue au cours du titrage HCl ~ 0,1 N par KOH ~ 1 N, dans le cas d'utilisation d'interface alcool amylique — solution aqueuse. Les valeurs du pH correspondantes ont été mesurées au moyen d'une électrode de verre. La courbe b présente la fonction électrode obtenue au cours du titrage KOH ~ 0,1 N par HCl ~ 1 N, c'est à dire en allant du domaine basique vers le domaine acide. On observe pratiquement la même allure de la courbe pour la fonction électrode.

La figure 2 présente les fonctions électrodes obtenues au cours du titrage des acides HCl et H₂SO₄ ~ 0,1 N par KOH ~ 0,1 N dans le cas de l'interface cyclohexanone-solution aqueuse.

Les deux courbes pour la fonction électrode ont la même allure qui diffère seulement dans le domaine basique de celle des courbes pour l'interface alcool amylique-solution aqueuse.

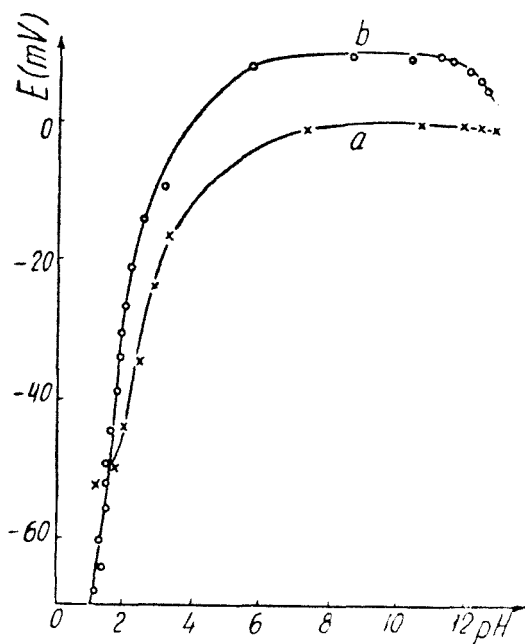


Fig. 1. Fonction électrode de pH de la membrane interface alcool amylique sol. aqueuse -x- HCl par KOH; -o- KOH par HCl.

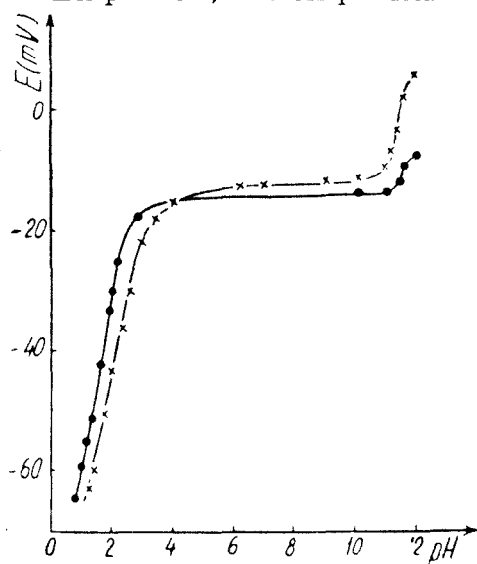


Fig. 2. Fonction électrode de pH de la membrane interface cyclohexanone sol. aqueuse -o- HCl. -x- H₂SO₄.

La figure 3 présente les courbes de titrage de l'acide HCl $\sim 0,1$ N par KOH ~ 1 N, obtenues avec les deux interfaces. Ainsi comme nous nous attendions, ces courbes n'ont pas la forme classique des courbes de titrage potentiométrique. Au point d'équivalence, que l'on saisit très facilement, la pente de la courbe change. L'allure des courbes est identique, signe que les deux interfaces ont le même comportement. On observe que dans ce cas, dans le titrage avec l'interface alcool amylique-solution aqueuse on obtient une variation de potentiel un peu plus grande.

La figure 4 se réfère au titrage HNO₃ $\sim 0,1$ N par KOH ~ 1 N. On remarque une variation de potentiel beaucoup plus petite dans le cas du titrage en présence de l'interface cyclohexanone-solution aqueuse. Toutefois on saisit nettement le point d'équivalence dans tous les deux cas.

La situation est pareille dans le cas du titrage HClO₄ $\sim 0,1$ N par KOH ~ 1 N.

Les titrages du H₂SO₄ $\sim 0,1$ N par KOH ~ 1 N sont présentés sur la figure 5. La courbe de titrage a une allure différente pour le titrage en présence de l'interface alcool amylique mais semblable avec celle obtenue en utilisant l'interface n-butanol-solution aqueuse [1]. Par échange, le titrage en présence de l'interface de cyclohexanone décolle bien, en s'enregistrant

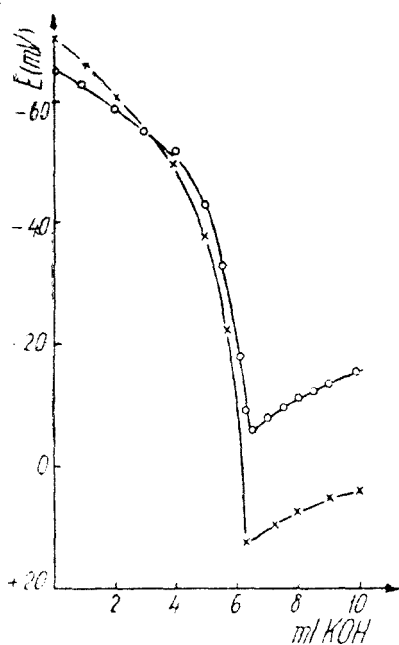


Fig. 3. Titration de $\text{HCl} \sim 10^{-2} \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$. Électrode membrane-interface: -x- alcool amylique; -o- cyclohexanone.

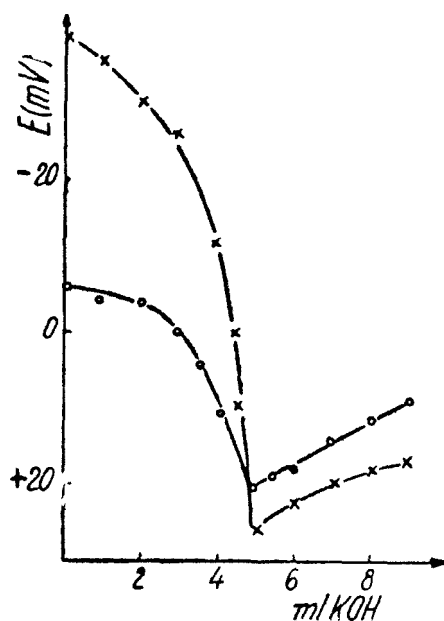


Fig. 4. Titration de $\text{HNO}_3 \sim 10^{-2} \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$. Électrode-membrane interface: -x- alcool amylique; -o- cyclohexanone.

des grands variations de potentiel et un point net d'équivalence. Partiellement ces différences dans l'allure des courbes de titrage s'expliquent par les propriétés différentes d'extraction des solvants devant les acides.

Le titrage $\text{HIO}_3 \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$ (fig. 6) découle en de bonnes conditions pour toutes les deux interfaces.

Le titrage $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$ (fig. 7) présente des courbes assez bizarres. Le titrage exécuté en présence de l'interface d'alcool amylique donne une courbe qui ressemble à celle obtenue pour le titrage du H_2SO_4 avec la même interface. En utilisant l'interface de cyclohexanone, le point d'équivalence correspond à un minimum à peine perceptible de la courbe de titrage.

Le titrage $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$ (fig. 8) se déroule d'une manière semblable pour les deux interfaces (On peut saisir seulement la première étape de neutralization). On constate la même situation pour le titrage $\text{HCOOH} \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{KOH} 1 \text{ N}$ (fig. 9).

Un comportement différent de ces deux interfaces, dans le titrage $\text{CH}_3\text{COOH} \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$ est relevé par la figure 10. Les courbes de titrage ont un aspect étrange, les variation du potentiel sont en sens contraire. Une explication consisterait dans les propriétés de tensioactif

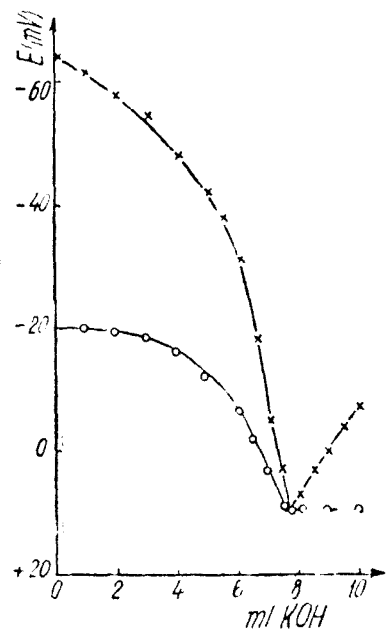


Fig. 5. Titration of $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 10^{-4} \text{ N}$ by $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$. Electrode-membrane interface: -o- alcohol amylique, -x- cyclohexanone.

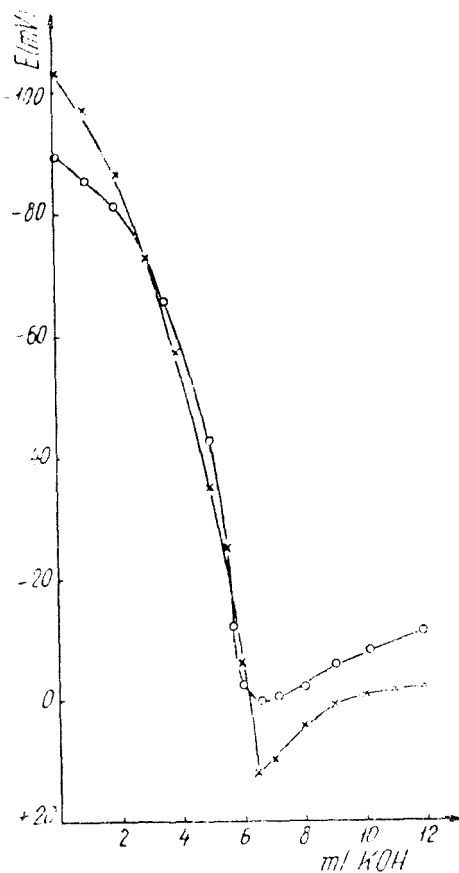


Fig. 6. Titration of $\text{HIO}_3 \sim 10^{-4} \text{ N}$ by $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$. Electrode-membrane interface: -x- alcohol amylique; -o- cyclohexanone.

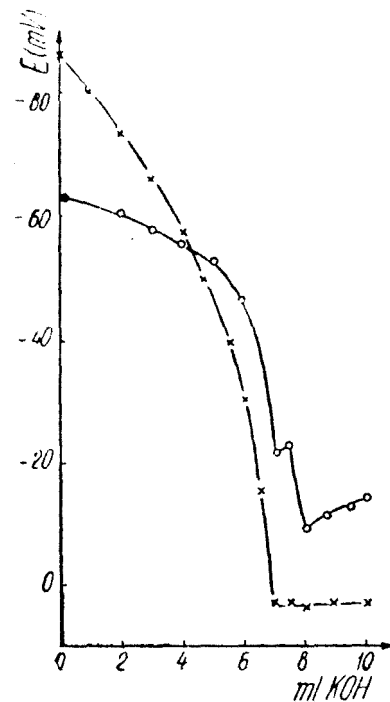


Fig. 7. Titration of $\text{H}_2\text{SeO}_4 \sim 10^{-4} \text{ N}$ by $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$. Electrode-membrane interface: -x- alcohol amylique, -o- cyclohexanone.

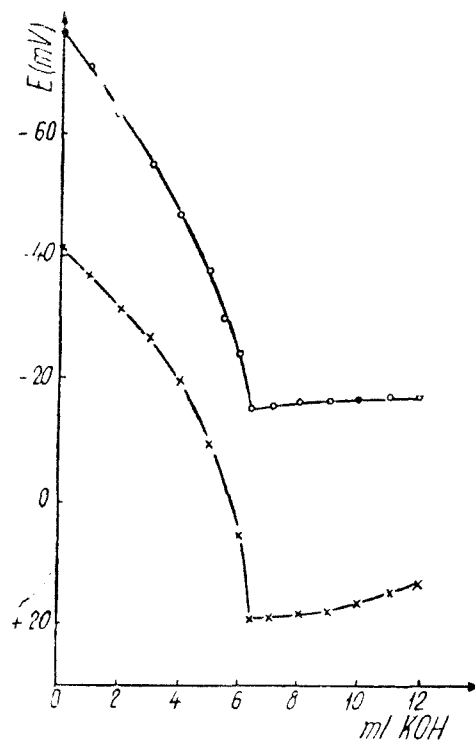


Fig. 8. Titrage de $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 10^{-2}$ N par $\text{KOH} \sim 1$ N. Électrode-membrane interface. -x- alcool amylique, -o- cyclohexanone.

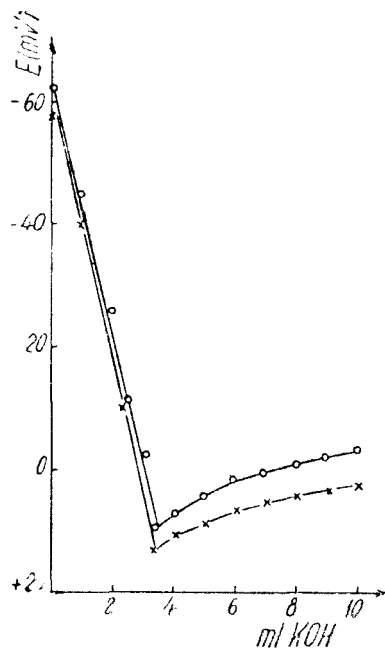


Fig. 9. Titrage de $\text{HCOOH} \sim 10^{-2}$ N par $\text{KOH} \sim 1$ N. Électrode-membrane interface: -x- alcool amylique, -o- cyclohexanone.

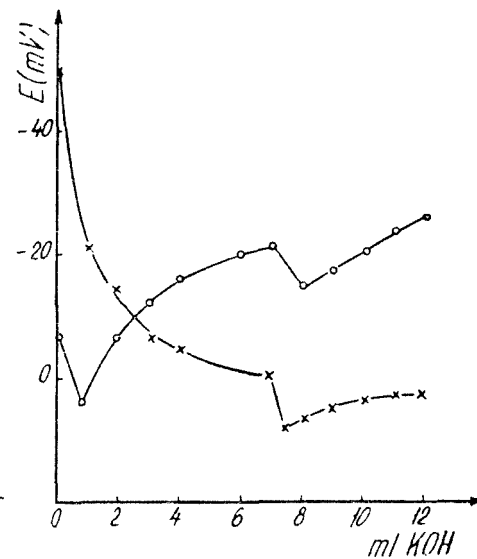


Fig. 10. Titrage de $\text{CH}_3\text{COOH} \sim 10^{-2}$ N par $\text{KOH} \sim 1$ N. Électrode-membrane interface: -x- alcool amylique; -o- cyclohexanone.

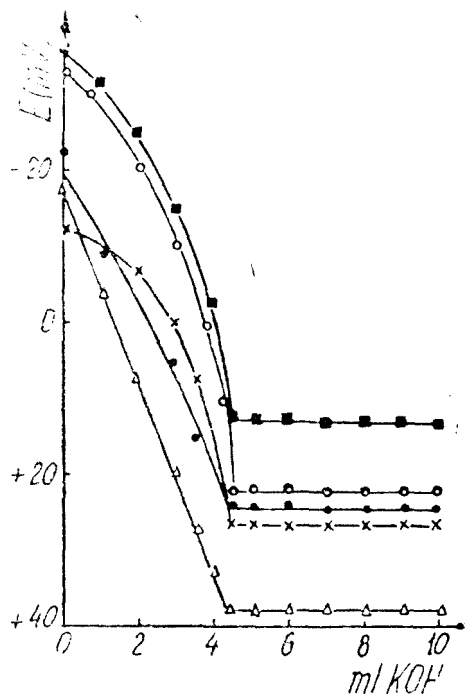


Fig. 11. Influence de la concentration d'électrolyte sur le titrage de $\text{HCl} \sim 10^{-2} \text{ N}$ par $\text{KOH} \sim 1 \text{ N}$: -x- $\text{KCl} 0,1 \text{ M}$; -o- $\text{KCl} 0,5 \text{ M}$; -o- $\text{KCl} 1 \text{ M}$; -o- $\text{KCl} 2 \text{ M}$; -o- KCl

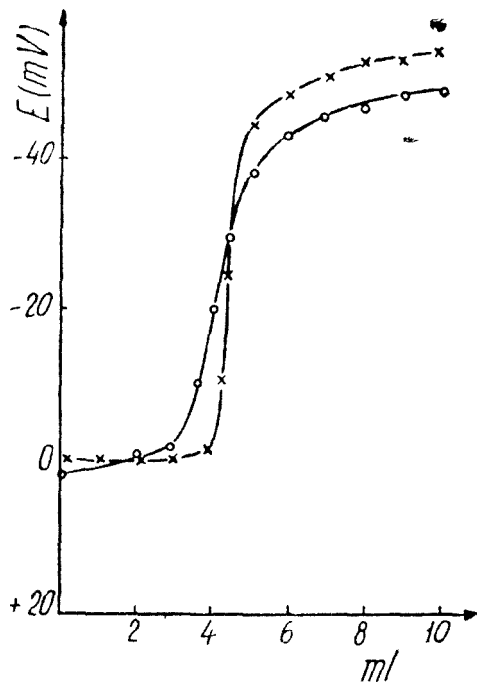


Fig. 12. Titrage de $\text{KOH} \sim 10^{-2} \text{ N}$ par: -x- $\text{HCl} \sim 1 \text{ N}$, interface alcool amylique; -o- $\text{H}_2\text{SO}_4 1 \text{ N}$ interface cyclohexanone.

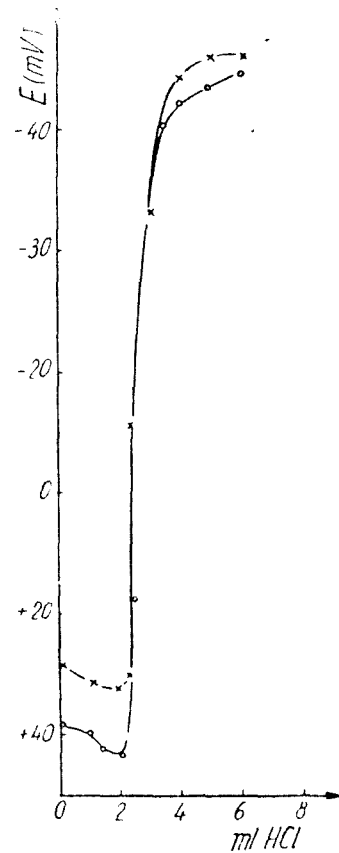


Fig. 13. Titrage de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ par $\text{HCl} \sim 1 \text{ N}$. Électrode-membrane interface-x- alcool amylique; -o- cyclohexanone.

du CH_3COOH , car les variations de la tension superficielle amènent des variations de potentiel.

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide titré sur la marche du titrage ont été exécutés des titrages de HCl par KOH à plusieurs concentrations: 1 N, 10^{-1}N et 10^{-2}N .

On a observé que l'augmentation de la concentration est favorable pour le titrage, parce que en même temps augmente la variation de potentiel. À des concentrations $\sim 10^{-3}\text{N}$ le titrage ne découle pas en de bonnes conditions.

On a étudié aussi l'influence de la concentration en électrolyte étranger en travaillant dans un milieu de KCl de différentes concentrations: 0,1 M, 0,5 M, 1 M, 2 M et 5 M. Sur la figure 10 on observe qu'en milieu de KCl après le point d'équivalence on n'enregistre pas des variations de potentiel. Les concentrations croissantes en KCl n'ont pratiquement aucune influence sur la localisation du point d'équivalence, celui-ci pouvant être aisément déterminé même sur un fond de KCl 5 M. La situation est identique pour les deux interfaces (Fig. 11).

Relativement au titrage des bases, sur la fig. 12 on présente les courbes de titrage de $\text{KOH} \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{HCl} \sim 1 \text{ N}$ respectivement $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 \text{ N}$. Bien que les variations de potentiel qu'on enregistre durant le titrage soient assez petites, au point d'équivalence on observe un saut net de potentiel, les courbes de titrage ayant cette fois-là une allure presque classique.

Le titrage du $\text{Ba}(\text{OH})_2 \sim 5 \cdot 10^{-2}\text{N}$ par $\text{HCl} \sim 1 \text{ N}$ (fig. 13) enregistré pour les deux interfaces, un grand saut de potentiel à l'équivalence ($\sim 80\text{mV}$)

Tableau 1

Résultats des titrages des acides et bases, obtenus avec les électrodes-membranes interfaces alcool amylique-eau et cyclohexanone-eau.

Nr. crt.	Titration	V (ml) interface		V (ml) indicateur	e^0_0	
		alcool amylique	cyclohexanone		alcool amylique	cyclohexanone
1	$\text{HCl} \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	6,55	6,60	6,54	+0,15	+0,9
2	$\text{HNO}_3 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	5,00	4,90	4,95	-1	-1
3	$\text{HClO}_4 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	4,40	4,65	4,50	-1,56	+3,22
4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	7,50	7,70	7,65	-2,61	+0,64
5	$\text{HIO}_3 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	6,40	6,40	6,45	-0,78	-0,78
6	$\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	7,00	7,20	6,95	-0,72	+3,47
7	$\text{H}_3\text{PO}_4 \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	6,30	6,30	6,40	-1,58	-1,58
8	$\text{HCOOH} \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	3,40	3,40	3,35	-1,47	-1,47
9	$\text{CH}_3\text{COOH} \sim 10^{-2}\text{N} + \text{KOH} \sim 1 \text{ N}$	7,00	7,10	6,95	+0,71	+2
10	$\text{KOH} \sim 10^{-2}\text{N} + \text{HCl} \sim 1 \text{ N}$	3,90	-	3,87	+0,76	-
	$\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 \text{ N}$	-	3,60	3,65	-	-1,3
11	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \sim 5 \cdot 10^{-2}\text{N} + \text{HCl} \sim 1 \text{ N}$	2,10	2,15	2,08	+0,95	+3,5
				6,30		
12	$\text{NH}_4\text{OH} \sim 10^{-2}\text{N} + \text{HCl} \sim 1 \text{ N}$	6,40	3,55	3,65	+1,56	-2,74

Le titrage de $\text{NH}_4\text{OH} \sim 0,1 \text{ N}$ par $\text{HCl} \sim 1 \text{ N}$ découle dans de mauvaises conditions, toutefois le point d'équivalence peut être saisi.

En exécutant des titrages pour KOH à de différentes concentrations, on a observé ainsi qu'à mesure qu'augmente la concentration en KOH augmente aussi la variation de potentiel au point d'équivalence.

Concernant l'exactitude des titrages présentés plus haut, la valeur des volumes d'équivalence a été établie graphiquement par l'intersection des deux branches de la courbe de titrage trouvées dans l'immédiat voisinage du point d'équivalence. Cette valeur a été comparée avec celle obtenue en titrant en présence d'un indicateur.

Les résultats sont présentés sur le tableau 1. En examinant les données du tableau 1 nous observons que les erreurs se trouvent entre les limites des erreurs volumétriques. Regardant en général, on constate que l'électrode membrane-interface alcool amylique eau, donne des erreurs plus petites (à l'exception de H_2SO_4). Nous n'avons pas pu constater des différences significatives dans le comportement de ces deux électrodes. Il est très probable que les autres solvants non miscibles forment aussi des interfaces avec des propriétés pareilles.

(Manuscrit reçu le 30 Novembre, 1972)

B I B L I O G R A P H I E

1. C. Liteanu et M. Mioșcu, *Talanta*, **19**, 889 (1972).

UTILIZAREA MEMBRANELOR INTERFEȚE LICHID-LICHID CA ELECTROZI IONI SENSIBILI (II)

Interfețele alcool amilic-apă și ciclohexanonă-apă în titrarea acizilor și bazelor

(R e z u m a t)

În continuarea studiului asupra proprietăților electrodice ale interfețelor s-au efectuat o serie de titrări acido-bazice în faza apoasă, potențialul de o parte și de alta a interfeței fiind preluat cu doi electrozi de calomel.

S-au titrat astfel o serie de acizi ca: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HIO_3 , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , HCOOH și CH_3COOH cu KOH precum și baze ca KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ și NH_4OH cu HCl și H_2SO_4 . Se constată unele deosebiri nesemnificative în modul de comportare electrodică a celor două interfețe. Se obțin rezultate bune până la 10^{-2}N . Viteza de răspuns a electrozilor este mare. S-a caracterizat exactitatea titrărilor calculându-se eroarea în raport cu volumul de echivalență obținut la titrarea în prezență de indicator.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ МЕЖГРАНЕЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ В КАЧЕСТВЕ ИОНОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (II)

Межграницы амиловый спирт-вода и циклогексанон-вода в титровании кислот и оснований

(Резюме)

Продолжая исследование электродных свойств межграней, авторы провели ряд кислотно-основных титрований в водной фазе, измеряя потенциал с обеих сторон межграней с помощью двух каломельных электродов.

Авторы титровали ряд кислот, а именно: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HIO_3 , H_2SeO_4 , H_3PO_4 , HCOOH и CH_3COOH с помощью KOH , а также некоторые основания, как: KOH , Ba(OH)_2 и NH_4OH с помощью HCl и H_2SO_4 . Установлены некоторые незначительные различия в способе электродного поведения двух межграней. Получены хорошие результаты до 10^{-2} N; ответная скорость электродов большая. Авторы охарактеризовали точность титрований, вычисляя погрешность по отношению к объему эквивалентности, полученному в присутствии индикатора.

ON THE CHROMIUM AND ZIRCONIUM DOUBLE OXIDES

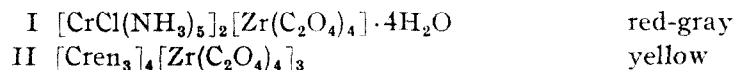
CONST. GH. MACAROVICI and EMILIA MOȚIU

The double oxides, due to their properties (electric, magnetic, catalytic, refractory etc.) are of very high interest because of their wide use in the field of technology. The properties of double or multiple oxides depend on the nature of the components, on their combination ratio, on the synthesis, and on the result of the interaction (combination, solid solution or simple mixture).

Some authors proposed to calcine the oxide mixtures [1, 2, 3, 4] or the coprecipitated hydroxides [5], to obtain double oxides, but finally, they concluded that no combination was formed even when the argon-plasma (5000°K) was used to heat the system. The conclusion of these studies was that at high temperature, only stable solid-solutions were formed. After cooling the whole system, an eutectic decomposition may take place [3]. According to Becherescu [4] the fluorite type solid-solution formed in the system modifies the parameters of the crystalline lattice of the components.

Assuming that the method of obtaining the double oxide systems may influence the activity of the components, we tried to obtain double oxides in the Cr_2O_3 — ZrO_2 system by thermal decomposition of some mixed complexes.

The synthesis of mixed complexes has the advantage of providing a molecular mixture of the components in the same matter that is the most homogeneous possible. The thermal decomposition takes place at low temperature, the results yielding a high activity oxide-system, which facilitates solid-state reactions [6, 7]. That's the reason why we started the synthesis of chromium-zirconium double oxides from the following mixed complexes:



The mixed complexes we have synthesized were heretofore unknown. After calcination two Cr—Zr double oxides with 1:1 and 2:3 Cr/Zr ratio, were obtained.

The thermolysis (TGA and DTA) of the above mentioned complexes was examined, by means of IR absorption and X-ray diffraction.

Experiments. To prepare the two mixed complexes I and II, the following complexes were used:



These complexes were synthesized according to well known methods.

The complex I was obtained by adding under stirring the stoichiometric amount of chrom chloropentamine chloride solution to the aqueous solution of amonium oxalatozirconate. The precipitation was started by a very slight alkalization (one or two drops of amonium hydroxide).

In the same way, but by using $[\text{Cren}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ we obtained the second complex as a yellow microcrystalline precipitate.

The data concerning the chemical composition of both complexes are given in Table 1.

Table 1

Analytical Data for Complex I and II

N°	Combination		Cr%	Zr%	C ₂ O ₄ %	N%	Cl%	H ₂ O %
I	[CrCl(NH ₃) ₅] ₂ [Zr(C ₂ O ₄) ₄] M = 860,62	calc.	12,08	10,60	40,90	16,28	8,24	8,37
		found.	12,22	10,49	41,05	16,21	8,22	8,50
II	[Cren ₃] ₄ [Zr(C ₂ O ₄) ₄] ₃ M = 2259,14	calc.	9,20	12,11	46,75	14,88	—	—
		found	8,95	12,23	46,85	14,00	—	—

Sum of oxides conformly TGA (I) = 31,98% (at 600°); 31,90% (at 1200°).

Sum of oxides conformly TGA (II) = 29,83% (at 1200°); 29,80% chemical analysis.

An E. Paulik, J. Paulik, L. Erdey derivatograph (MOM—Budapest) was used, and samples of 200 mg were examined in the temperature range 52°—1200°, heating speed 10° · min⁻¹ (fig. 1 and 2).

For the infra-red spectra, an UR—10 VEB Carl Zeiss Jena equipment was used (KBr pellets) (Table 2, fig. 3) and a TUR—60 Dresden apparatus for X-ray diffraction-powder method-analysis (fig. 4).

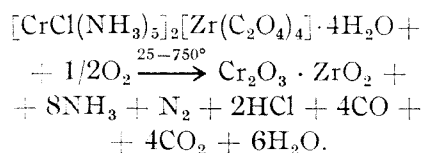
Results and Discussion. Because of the succession of the processes which take place and also of the probable superposition of the decomposition effects of the complex cation and anion, there are difficulties to explain the thermolysis of these mixed complexes. That is the reason why we could appreciate only the total reactions and did not fail to detect any intermediate compound.

Examining the TG curve (fig. 1) of the complex I we can observe that the decomposition begins at about 60° and ends at about 160—165°; in this temperature range the complex loses water. A very strong loss of weight due to the decomposition of the complex and the expelling of NH₃, HCl, N₂, CO and CO₂ was observed.

On the T.G. curve we can see a continous loss of weight pointed out by a slow slope up to about 320°C followed by an abrupt loss of weight. The aspect of the curve changes after 420°, becoming nearly horizontal till 1200°.

On the TD curve we can see two endothermic effects at 150° and 320° which are followed very near by a strong exothermic one at 420°, due to the formation of the crystalline lattice of both oxides just formed. No other effect appears up to 1200°.

The total decomposition and calcination reaction is most probably the following:

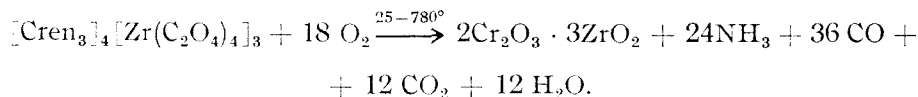


The sum of the oxides corresponding to the residue registered on the TG curve is 32% (600°), and there is a good agreement between the registered and calculated (31,98%) values.

The decomposition of the complex II begins also at about 60°. The TG curve has a very slow slope till 280°, becoming nearly upright between 280°—400°. After 400° the slope becomes slighter and between 620° and 1200° it is nearly horizontal.

On the TD curve we can observe an endothermic effect followed instantly by a strong exothermic one, at 380°. The latter, due to the calcination of ethylenediamine is superposed over another effect due, probably, to Cr₂O₃ and ZrO₂, formed in the above mentioned conditions. As we could observe the process ends at about 620°.

The calcination and decomposition of complex II is developing according to the scheme:



Most probably during the calcination of ethylenediamine small quantities of HCN or (CN)₂ were formed, partly on the account of ammonia.

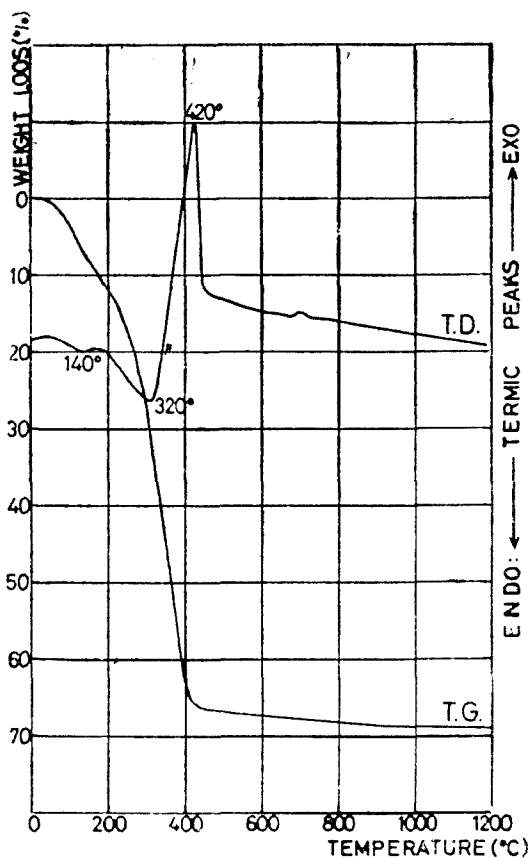


Fig. 1. The TGA and DTA curves for $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

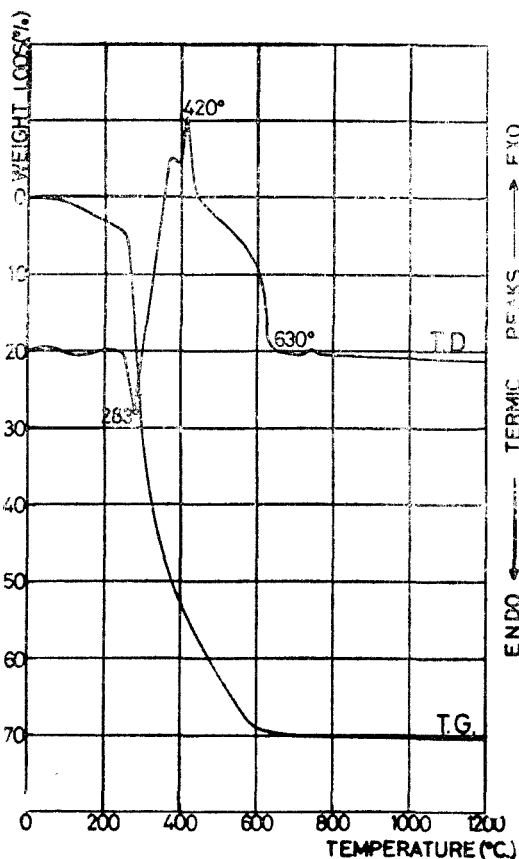


Fig. 2. The TGA and DTA curves for $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.3}$.

specific for the M--O bond (Cr_2O_3 and ZrO_2) become stronger and stronger.

Fig. 3 shows the IR spectra of complex I at room temperature, as well as those obtained by heating at various temperatures as compared to those corresponding to the Cr_2O_3 and ZrO_2 . It can easily be seen that the spectra both of complex I and of complex II calcinated at 1200° has the same feature as the spectra recorded for each oxyde separately.

By examining the X-ray powder diagrams we can conclude the same fact. Fig. 4 gives the diffraction diagrams of both complexes calcined at 1200° compared to those of Cr_2O_3 and ZrO_2 obtained separately and heated at the same temperature. The IR spectra as well as the X-ray diffraction diagrams, permit to conclude that no reaction takes place between Cr_2O_3 and ZrO_2 , in spite of the homogeneous molecular mixture formed.

Anyway the process of decomposition and calcination of complex II is complicated and the scheme mentioned above is only a first approximation.

The IR spectra of both complexes are very little modified till 200° , when the two substances become anhydrous. Table 2 gives the IR spectra of both complexes at the temperature of 200° in the range of 400 cm^{-1} -- 1800 cm^{-1} together with those concerning the residues of the above mentioned complexes calcined up to 1200° . In the last two columns (table 2) are mentioned the characteristic vibrations of Cr_2O_3 and ZrO_2 obtained separately by heating up to 1200° the corresponding hydroxides.

In the range of 3500 -- 3100 cm^{-1} the characteristic vibrations, at room temperature, for NH_3 and OH , for the corresponding complexes diminish and finally disappear, with rising temperature. Between 300° -- 400° the vibration about 1600 , 1400 , 1100 cm^{-1} characteristic for C--O, COO^- , NH , CN , etc. disappear too, while those

Table 2

 IR Spectra for the First and Second Compound, Between
 1800—400 cm^{-1}

Vibration	$[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$		$[\text{Cren}_3]_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)]_3$		Cr_2O_3 1200°	ZrO_2 1200°
	200°	1200°	200°	1200°		
$\nu\text{C}-\text{O}$	1715 vi		1718 vi			
	—		1695 vi			
νCOO^-	1680 vi		1680 vi			
δNH	—		1635 vi			
	—		1600 vi			
	—		1445 i			
$\nu\text{C}-\text{O}$	1405 vi		—			
	—		1380 vi			
νCOO^-	1295 mi		1290 i			
	1265 mi		1260 m			
	—		1160 mi			
	—		1058 mi			
νCOO^-	910 m		910 m			
	810 mi		820 mi			
	—		800 mi			
	—	745 i	745 wm	750 i	—	750 i
	—	665—605 vi	—	650—605 vi	685—615 vi	—
	—	590—535 vi	570 w	590—515 vi	590—570 vi	575 i
	545 mi	—	520 wm	—	560 mi	—
$\nu\text{M}-\text{O}$	—	505 schld	—	500 schld	—	505 m
	490 m	—	485 mi	—	—	—
	—	455 i	450 schld	450 i	—	455 vi
	—	445 m	—	445 i	445 i	—
	—	—	—	—	—	425 i
	415 m	415 i	—	415 i	415 m	—

In the range of temperature we worked out both complexes, we could not obtain compounds corresponding to a Chromium zirconate or poly-zirconate. The product we obtained is a mixture, a stoichiometric double oxide, probably a solid solution. This conclusion confirms the results obtained by other research workers [1...5], who worked in different conditions. There is no reason why the molecular mixture of these two oxides should not have certain electric, magnetic, catalytic etc. properties, making them worth for further studies.

(Received December 12, 1972)

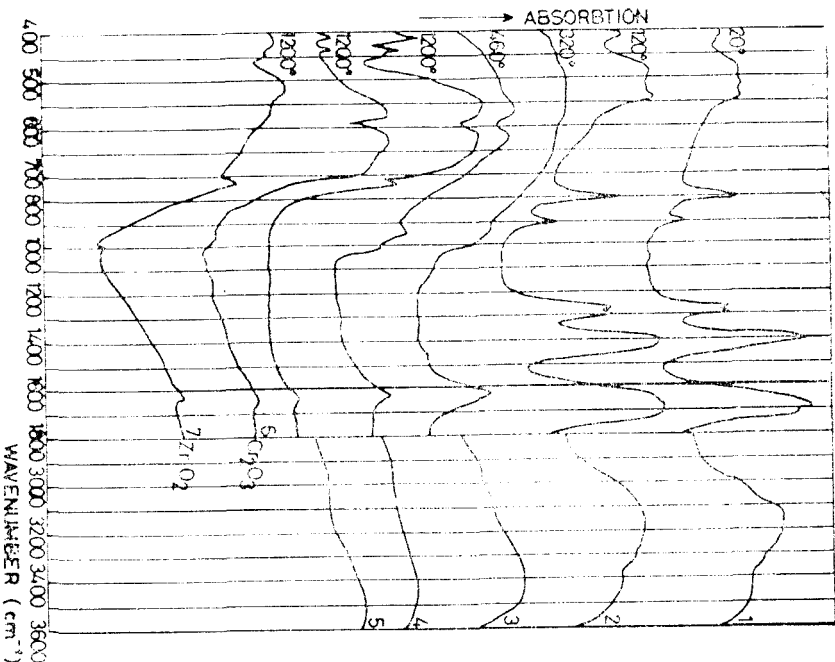


Fig. 3. The modification of IR spectra during the thermolysis of the $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

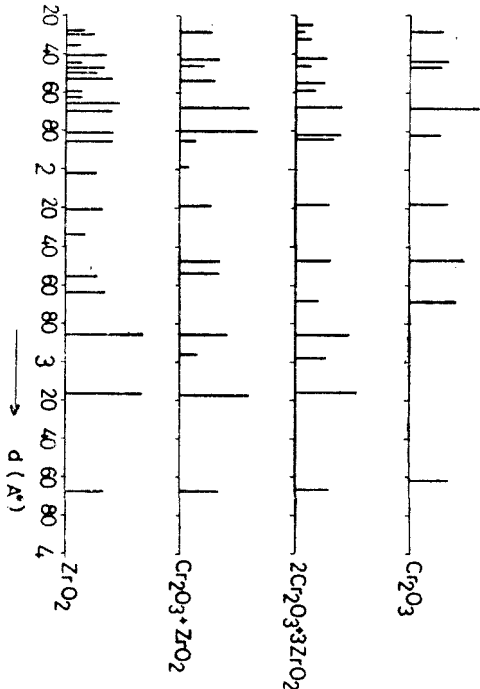


Fig. 4. The X-ray diffraction data for the first and second complex compared to those of the Cr₂O₃ and ZrO₂.

REFERENCES

1. H. Wartenberg and Werth, *Z. anorg. Chem.*, **178**, 1970 (1930).
2. N. A. Toropov, V. L. Berzakovskii, V. V. Lepin, N. N. Kuratova, *Diagramă sostoianția silicatnîh sistem*, Izd. Nauka, Moskva, 1965, p. 321.
3. J. Stöcker, *These*, Paris, 1960.
4. D. Becherescu and R. Cipan, *Keramische Zeits*, **20**, 713 (1968).
5. M. S. K. Bhattacharyya and Mille S. Kameswari, *J. Chim. Phys.*, **56**, 8231 (1959).
6. Const. Gh. Macarovici and M. Străjescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1477 (1968).
7. Const. Gh. Macarovici and M. Benea, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15** (2), 83 (1970).
8. Const. Gh. Macarovici and G. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1759 (1971).

ASUPRA OXIZILOR DUBLI DE CROM ŞI ZIRCONIU

(Rezumat)

În cadrul studiului sistemului $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, s-a urmărit termoliza $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şi $[\text{Cren}_3]_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_3$ -complecşi nou obţinuţi, folosind analiza termogravimetrică şi termodiferenţială absorbţia în infra-roşu şi difracţia roentgen.

Prin calcinarea complecşilor menţionaţi, rezultă următorii oxizi dubli: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ şi $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$.

ДВОЙНЫЕ ОКИСИ ХРОМА И ЦИРКОНИЯ

(Резюме)

При изучении системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ авторы прослеживали термолит новополученных комплексов $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{en})_3]_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_3$, применяя термогравиметрический и термодифференциальный анализ, поглощение в ИК области и рентгенодифракцию.

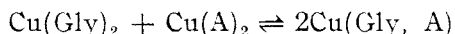
Путем кальцинации вышеупомянутых комплексов получают следующие двойные окиси: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ и $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$.

COMPLEX COMPOUNDS OF AMINO ACIDS (III)*

A Chromatographic Study on α -Amino Acid Complexes of Cu (II)

FELIKS KARCZYŃSKI, HENRYK RATAJCZYK, HENRYKA MARKUSZEWSKA**

Numerous reports are to be found in the literature dealing with complex compounds containing two different amino acids moieties in the molecule. For instance, Martin, Paris and co-workers have published a cycle of works [1–3] in which they report results of potentiometric and molecular optical rotation measurements indicating that by the action of a mixture of two amino acids, e.g. glycine and alanine, on the Ni(II) or Cu(II) cations, mixed 1:1:1 complexes (e.g. Ni/glycine/alanine) result. Wellman and Wong [4] have suggested, based on results of the measurements of the optical rotatory dispersion, that in a solution containing two cupric complexes the following equilibrium is likely to take place:



where A — stands for an α -amino acid, for example alanine.

Chapurina and Ablov [5], based on results of X-ray studies, have reported the possibility of formation of mixed complexes during crystallization in the system Cu(II) — Gly — Ala — alcohol — water.

Some stereoselective effects accompanying formation of metal cation complexes with racemic amino acids have been studied by Petit and Paris [6], Gillard and co-workers [7–10], Wellman and Wong [4], as well as by Ritsma and co-workers [11] and also by Yasui, Hidaka and Shimura [12, 13]. Later, Gott and Bailar [14], Harada [15], and Shiba and Fujita [16] made use of the steric effect due to the L or D configuration of an amino acid for resolving a racemic mixture of amino acids into their optical antipodes via crystallization of their cupric complexes. Recently, Rogozin and Davankov [17], as well as Angelici [18] resolved racemic

* Part II: Ratajczyk H., Karczynski F., Chem. Analit., **17**, 121 (1972)

** Institute of Chemistry, University, Gdansk — Poland, Department of Chemistry, Pedagogical College, Stupsk — Poland.

mixtures of amino acids into optical antipodes, by making use of the steric effect, during the chromatographic separation of their cupric complexes on an optically active chromatographic column.

In this work results have been reported of investigations aimed at establishing the composition of complexes being formed in the reaction of cupric cations with a mixture of two optically active or racemic amino acids

Experimental. *Reagents.* Amino acids: D-alanine (D-Ala), L-alanine⁻ (L-Ala), DL-alanine (DL-Ala), L-leucine (L-Leu), DL-valine (DL-Val), D-phenylalanine (D-Phe) and L-phenylalanine (L-Phe), manufactured by „Reanal” (Budapest) were purified by crystallization from aqueous methanol. The purity of the amino acids was checked chromatographically.

Diatomaceous earth with gypsum added (K i e s e l g u r G.), manufactured by „Merck”, was used as the adsorbent for thin-layer chromatography. Solvents: n-butanol, n-propanol, chlorobenzene and cyclohexane were all purified by distillation. Basic cupric carbonate p.a. was not purified prior to use.

Technique. Both the technique employed and the procedure for the preparation of cupric complexes of amino acids have been described in detail in the preceding part [19]. The preparation of the complexes and the ligand exchange within the co-ordination sphere of Cu(II) were carried out at 20 and at 100°C. A mixture of two amino-acid complexes was examined by an earlier described procedure [19] using the following pairs of reagents:

1. $\text{Cu(D-Ala)}_2 + \text{Cu(L-Phe)}_2$; 2. $\text{Cu(II)} + (\text{D-Ala, L-Phe})$; 3. $\text{Cu(D-Ala)}_2 + \text{Cu(L-Leu)}_2$; 4. $\text{Cu(II)} + (\text{D-Ala, L-Leu})$; 5. $\text{Cu(D-Ala)}_2 + \text{DL-Val}$; 6. $\text{Cu(L-Leu)}_2 + \text{D-Ala}$; 7. $\text{Cu(L-Phe)}_2 + \text{L-Ala}$; 8. $\text{Cu(D-Phe)}_2 + \text{DL-Ala}$; 9. $\text{Cu(L-Phe)}_2 + \text{D-Ala}$; 10. $\text{Cu(D-Phe)}_2 + \text{L-Ala}$.

Solution no. 1 and 3 were prepared by mixing together two complexes in solution. Solution no. 2 and 4 were obtained by mixing together two amino acids prior to reaction with Cu(II). Solution no. 5–10 were prepared by reacting an amino acid complex of Cu(II) with another amino acid to exchange ligands in the co-ordination sphere of Cu(II).

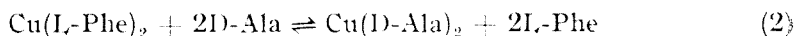
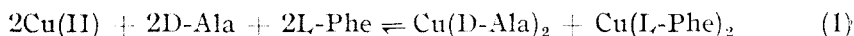
Thin-layer chromatograms were developed and spots were rendered visible on them similarly as described in [19] using the following solvent systems:

- n-Butanol – n-propanol – water (3 : 2 : 1) (A)
 n-Butanol – n-propanol – chlorobenzene – water (3 : 2 : 1 : 1) (B)
 n-Butanol – n-propanol – cyclohexane – water (3 : 2 : 1 : 1) (C)

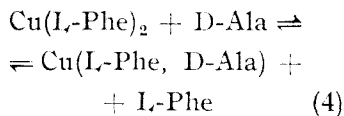
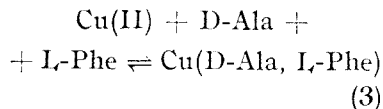
Results and Conclusions. Some selected examples of the results obtained have been presented in the Fig. 1. The results indicate that by reacting Cu(II) with a mixture of two amino acids, having the same or different configuration, two complexes are being formed, both containing one kind of the amino acid only (chromatograms 1–4).

It has also been found (chromatograms 5 and 7) that on reacting an aqueous solution of a complex (e.g. Cu(D-Phe)_2) with another amino acid occurring as a racemate or as pure optical enantiomer, an exchange of a Cu(II)-bond ligand takes place to give a new complex containing likewise moieties of one amino acid only.

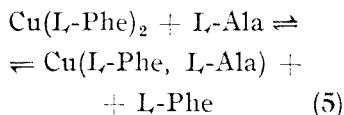
Apparently, the above reactions proceed as follows [19]:



No reaction of the type:



or



leading to complex molecules comprising two different amino acid moieties, have been found to take place.

The above reactions of complex formation proceed analogously in methanol. However, the reactions of ligand exchange within the co-ordination sphere of Cu(II) (chromatograms 5 and 7) have been found to proceed at a markedly slower rate in methanol than in water.

It has also been noted that the exchange rate of the ligands is dependent on the configuration of an amino acid employed (equation 2).

The magnitudes of R_F indices for the cupric complexes synthesized in hot solutions (100°C) and immediately subjected to chromatographic separation, have been found to be greater than those for compounds synthesized at 20°C. As an example, results obtained for Cu(L-Phe)₂ have been shown below.

The phenomenon may be explained in terms of formation of „cis” and „trans” (based on position of amine groups and hydrocarbon radicals of ligands) isomeric modifications.

The isomers have been found to differ, among others, in the magnitudes of their dipole moments. Hence the different R_F values appear to be justified. An analysis of molecular models of a complex showed that two opposite „cis” and „trans” effects occur in the compounds considered involving optical antimers as ligands. Thus, when in the

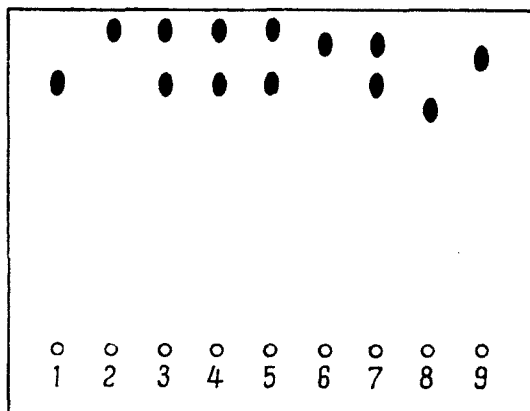
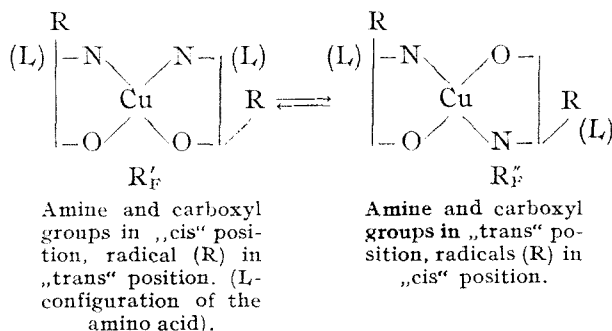


Fig. 1. Thin-layer chromatograms of cupric complexes of the optically active amino acids developed in the n-butanol – n-propanol – water (3 : 2 : 1) system on diatomaceous earth G. 1, Cu(D-Ala)₂; 2, Cu(L-Phe)₂; 3, Mixture of Cu(D-Ala)₂ and Cu(L-Phe)₂ complexes; 4, Cu(D-Ala)₂ + Cu(D-Phe)₂; 5, Solution of Cu(D-Phe)₂ + DL-Ala; 6, Cu(L-Leu)₂; 7, Solution of Cu(L-Leu)₂ + D-Ala; 8, D-Ala; 9, L-Phe. Spots on chromatograms 1–7 were rendered visible with rubeanic acid [19] to produce yellow spots with Cu(II), those of 8 and 9 with ninhydrin (1, 2, 6, 8, 9, are control chromatograms for 3, 4, 5, 7).

Developing system	Complexes synthesized in the hot	Complexes synthesized in the cold
A	0.92	0.80
B	0.90	0.78
C	0.93	0.82

molecule of a complex [e.g. $\text{Cu}(\text{L-Phe})_2$] the amine and carboxyl groups are in „cis” position, the hydrocarbon radicals of the ligands are in the „trans” one, and vice versa. It may be assumed that at a proper temperature a measurable equilibrium is set up between the two isomeric modifications, for instance:



With the increasing temperature of the solution in which reactions leading to complexes are taking place, the equilibrium is shifted towards that isomeric modification, the R_F index of which acquires slightly higher values.

(Received February 9, 1973)

REFERENCES

1. R. P. Martin and R. A. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1600; *ibid.*, **1964**, 80; **1964**, 3170.
2. R. P. Martin, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 1354.
3. M. M. Ramel and M. R. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 1359.
4. K. M. Wellman and B. K. Wong, *Chem. Commun.*, **1969**, 1213.
5. L. F. Ciapurina and A. V. Ablov, *Zhurn. neorg. Khim.*, **14**, 1521 (1969).
6. M. M. Petit-Ramel and M. R. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 2791.
7. R. D. Gillard and S. H. Laurie, *Chem. Commun.*, **1969**, 489; *ibid.*, **1966**, 155; *ibid.*, **1965**, 81.
8. R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne and G. B. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1969**, (A), 1864; *ibid.* **1969** (A), 1197.
9. J. H. Dunlop and R. D. Gillard, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, **9**, 185 (1966).
10. J. H. Dunlop and R. D. Gillard, *Chem. Commun.*, **1966**, 874.
11. J. H. Ritsma, G. A. Wiegers and F. Jelinek, *Rec. Trav. Chim.*, **84**, 1577 (1955).
12. T. Yasuri, J. Hidaka and Y. Shimura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2762 (1965.)
13. T. Yasui, J. Hidaka and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38**, 2025 (1965).
14. A. D. Gott and J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4820 (1952).
15. K. Harada, *Nature*, **205**, 590 (1965).

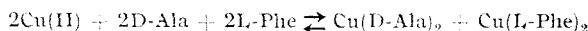
16. M. Shiba and Y. Fujita, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 485 (1963); *ibid.*, **41**, 130 (1968).
17. S. V. Rogojin and V. A. Pavankov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **192**, 1288 (1970); *ibid.*, **193**, 94 (1970).
18. Angelici, Chem. Eng. News, **15**, 34 (1971).
19. H. Ratajczyk and F. Karczynski, Chemia Anal., **17**, 121 (1972).

COMBINAȚII COMPLEXE ALE AMINOACIZILOR (III)

Studiu cromatografic asupra complexilor de cupru(II) cu aminoacizi

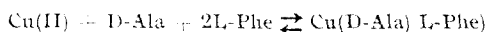
(R e z u m a t)

S-a constatat că prin acțiunea unui amestec format din doi aminoacizi optic activi asupra cationilor de cupru se formează doi complecși conform schemei



(configurația aminoacizilor este aceeași sau diferită).

Reacție conform schemei:



nu are loc.

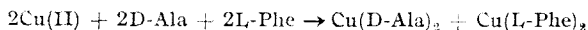
Reacții de schimb de ligand la complexii de mai sus se desfășoară prin complecși miești.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ (III)

Хроматографическое исследование комплексов меди (II) с α-аминокислотами

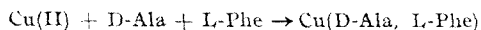
(Р е з ю м е)

Установлено, что в результате действия смеси двух оптически активных аминокислот на катионы меди получаются два комплекса по схеме:



(конфигурация аминокислот одинаковая или различная).

Реакция по схеме:



не имеет место.

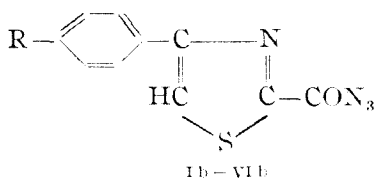
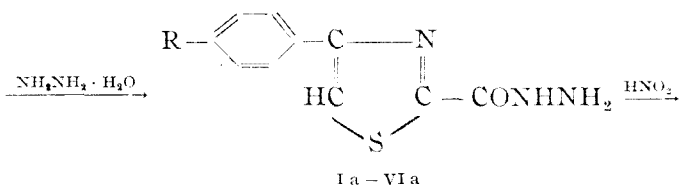
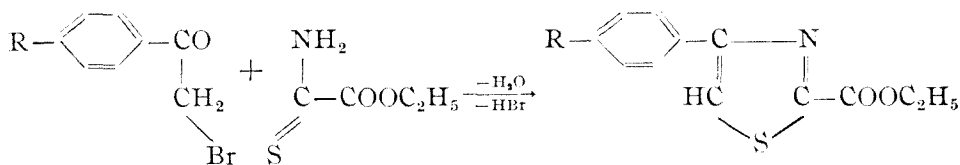
Реакции лигандного обмена у вышеупомянутых комплексов имеют место посредством смешанных комплексов.

TIAZOLI (VI)*

Degradarea Curtius a azidelor 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolului

ANDREI BENKŐ și ANA BOTAR

Cea mai însemnată și cea mai studiată reacție a azidelor este degradarea Curtius. Această degradare însă s-a aplicat în foarte puține cazuri în seria tiazolului [2]. În lucrarea de față s-a încercat aplicarea degradării Curtius a azidelor 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolului, care se poate prepara după următoarea schemă de reacție:



* Vezi [1].

R : H—	(I)	p-CN—	(IV)
p-CH ₃ —	(II)	p-NO ₂ —	(V)
p-Br—	(III)	m-NO ₂ —	(VI)

p-Metil-fenil- ω -bromacetofenona [3], p-brom- ω -bromacetofenona [4], p-nitro- ω -bromacetofenona [5], m-nitro- ω -bromacetofenona [5] au fost sintetizate după datele din literatură, iar p-cian- ω -bromacetofenona prin reducerea p-nitroacetofenonei la p-aminoacetofenonă care prin diazotare și tratare cu CuCN rezultă p-cianacetofenona care a fost ulterior bromurată.

Prin condensarea tiooxametanului cu R-C₆H₄-CO-CH₂-Br în soluție alcoolică se obțin esterii etilici ai acidului R-fenil-2-carboxi-tiazolic (I-VI), care prin tratare cu hidrat de hidrazină formează hidrazidele acidului R-fenil-2-carboxi-tiazolic (Ia-VIa).

Hidrazidele Ia-VIa au fost transformate în mediu apos cu ajutorul NaNO₂ și HCl în azidele acidului R-fenil-2-carboxi-tiazolic (Ib-VIb). La această reacție, având în vedere solubilitatea redusă a substanțelor Ia-VIa, se întrebuițează un exces mare de NaNO₂. Solubilitatea substanțelor se poate mări printr-un adaos de tetrahidrofuran. În acest caz, după terminarea reacției se diluează cu apă amestecul de reacție. Randamentul se poate mări și prin agitare mai îndelungată (90 min.).

Degradarea Curtius a azidelor Ib-VIb s-a încercat pe mai multe căi:

a) Prin fierberea în benzen, xilen sau alcool butilic normal (descompunerea începe la 90-95°) azidele Ib-VIb se transformă în uretanii corespunzători care însă prin hidroliză cu acid clorhidric (timp mai îndelungat) nu dau produse unitare.

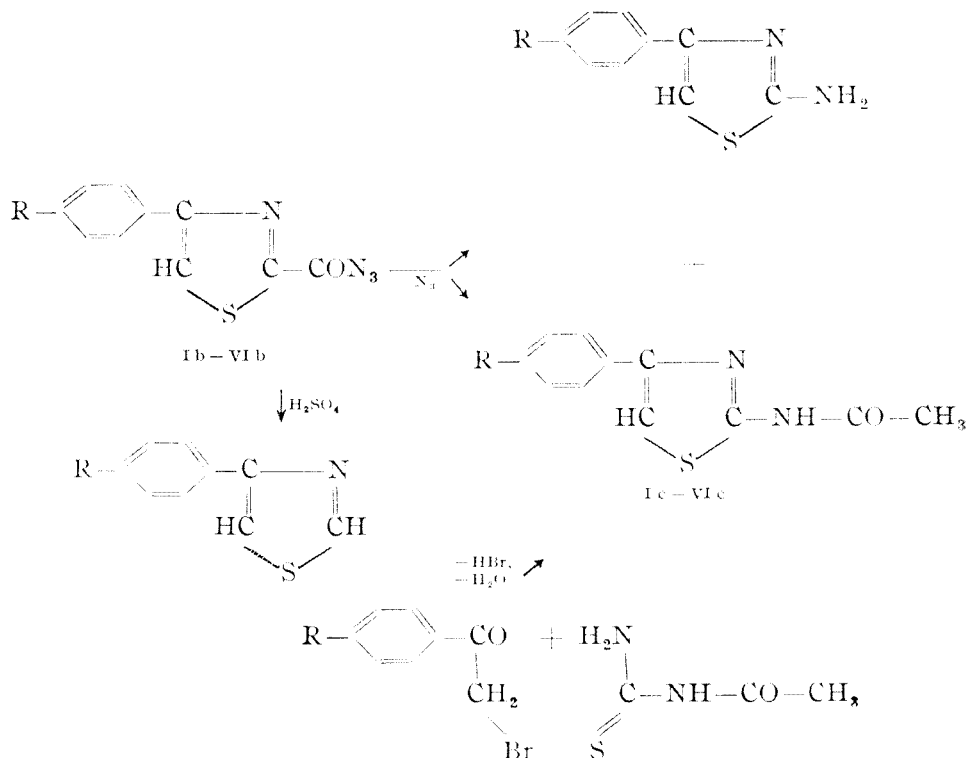
b) După datele lui C. Naegeli și colab. [6] degradarea Curtius se poate efectua și cu acid sulfuric 60%, însă cu pericolul de explozie. După această metodă s-a încălzit azida Vb cu acid sulfuric 60%, obținându-se însă 4-p-nitro-fenil-tiazolul [7] cu p.t. 174° (în literatură 178-179°), ceea ce denotă că a avut loc decarboxilarea în poziția 2.

c) Nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare nici după aplicarea metodei date de Aeberli și Erlenmeyer [8] cu ajutorul anhidridei ftalice.

d) Randamente mult mai bune se obțin după metoda dată de Erlenmeyer și Prijs [9] prin fierberea azidelor Ib-VIb cu un amestec de acid acetic glacial și anhidridă acetică (1:10). În acest caz se formează amestecul de amină liberă și amină acetilată. Prin fierberea produsului brut cu anhidridă acetică se obțin cu randamente bune 2-acetilamino-4-R-fenil-tiazoli (Ic-VIc).

Pentru a dovedi că a avut loc degradarea Curtius, 4-p-nitro-fenil-2-acetilamino-tiazolul a fost preparat și pe altă cale prin condensarea acetil-

tioureei cu p-nitro- ω -bromacetofenonă. Cele două substanțe obținute au fost identice, nu dau depresiune la punct de topire.



Partea experimentală

p-Metil- ω -bromacetofenonă : 35 g (0,26 moli) *p*-metilacetofenonă [10], se solvă în 40 ml acid acetic glacial și se adaugă prin picurare 13,3 ml (0,26 moli) brom. Soluția devine roșie intensă, se lasă să stea 12 ore apoi se toarnă în apă. Substanța obținută după filtrare se usucă și se recrystalizează din alcool etilic. P.t. 48–50°. Randament 24 g 42%*.

p-Cian- ω -bromoacetofenonă. *p*-Aminoacetofenonă : Se suspendă 100 g *p*-nitroacetofenonă în 500 ml apă și 50 ml acid acetic, se adaugă 20 g ClNH_4 și $\frac{1}{3}$ din cantitatea totală de pilitură de fier (se folosește ferrum hidricum reductum) 120 g. Reacția pornește sub agitare, amestecul de reacție încălzindu-se de la sine. Temperatura se menține prin adăugarea în porțiuni a restului de pilitură de fier. După ce ultima porțiune de fier a fost adăugată se continuă agitarea încă 3–4 ore. Dacă amestecul de reacție devine prea viscos se mai poate adăuga soluției apă-acid acetic în raportul inițial (1:10). După terminarea reacției, se răcește, se filtrează; substanța de pe filtru se extrage cu eter, după uscare pe Na_2SO_4 anhidru, se

* După Kuncel [3] se întrebuințează ca solvent o cantitate mai mare de acid acetic și după terminarea reacției se mai încălzește pe baia de apă, care însă nu prezintă nici un avantaj.

distilă eterul, iar rezidulul se spală cu apă. *p*-Aminoacetofenona se purifică prin distilare în vid P.f. 157/3 mm. Randament 75%.

p-Cianacetofenonă: Se suspendă 12,5 g *p*-aminoacetofenonă în 50 ml apă și 25 ml acid clorhidric concentrat. Se răcește la 0–5° și se adaugă treptat prin agitare o soluție de NaNO₂ (8 g în 40 ml apă). Se mai agită încă 3–4 ore menținând temperatura între 0–5°. Are loc solubilizarea aproape completă a substanței inițiale, formându-se sarea de diazoniu. Paralel cu formarea sării de diazoniu se solvă 25 g CuSO₄ în 100 ml apă și se încălzește la 60–70°, apoi menținând temperatura se adaugă o altă soluție de 27,5 g KCN în în 50 ml apă. La soluția de cianură cuproasă, la 60° și sub agitare, se adaugă soluția sării de diazoniu neutralizată în prealabil cu CaCO₃. După ce toată soluția sării de diazoniu a fost adăugată se mai agită 15 min., după care se filtrează. Din filtrat și din precipitat se extrage cu eter *p*-cianacetofenonă. Soluția eterică se spală cu NaOH 2N apoi cu apă și acid clorhidric diluat. Se usucă soluția eterică pe CaCl₂, se îndepărtează eterul, iar *p*-cianacetofenona se purifică prin distilare în vid. P.f. 117°/4 mm, P.t. 59°. Randament 56%.

C₉H₇NO (145,1) calc. N 9,71 găsit N 9,95

p-cian- ω -bromacetofenonă: 5,2 g *p*-cianacetofenonă se solvă în cloroform la rece, soluției astfel obținute i se adaugă în picături și sub agitare 2 ml brom în 10 ml cloroform. Pentru amorsarea reacției se pune o spatulă de AlCl₃ anhidră. Reacția este exotermă, se răcește în așa fel ca temperatura să nu depășească 20°. După adăugarea bromului se mai agită 30 min. Se filtrează precipitatul, se spală cu apă, iar din filtrat după uscare se îndepărtează cloroformul obținându-se și de aici *p*-cian- ω -bromacetofenonă care se recrystalizează din benzină. P.t. 89°. Randament 85%.

C₉H₆NOBr (224,2) calc. Br 35,67 găsit Br 35,49

4-*fenil*-2-*carbeto*xi-tiazolul (I): Soluției obținute prin solvirea a 18 g cloracetofenonă în 70 ml alcool etilic absolut i se adaugă 15 g tio-oxametan [11] solvit în 50 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacție se refluxează pe baia de apă timp de 2 ore, după care se lasă să se răcească de la sine. După evaporarea alcoolului se obține un lichid galben portocaliu viscos. P.f. 189–191/8 mm. Randament 8,5 g.

4-*p*-metil-*fenil*-2-*carbeto*xi-tiazolul (II): La o soluție formată din 18 g (0,08 moli) *p*-metil- ω -bromacetofenonă și 30 ml alcool etilic absolut se adaugă 10,5 g (0,08 moli) tiooxametan solvit în 60 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacție se refluxează pe baia de apă 2 ore, apoi se toarnă în apă și se neutralizează cu NaHCO₃. Se separă un strat uleios care se extrage cu benzen. Extractul benzenic se usucă pe Na₂SO₄ anhidru. După evaporarea benzenului depun plăci cristaline galbene. P.t. 46–49°. Randament 8 g (40%).

C₁₃H₁₃O₂NS (247,3) calc. N 5,26 găsit N 5,07

4-*R*-*fenil*-2-*carbeto*xi-tiazolul (R: -*p*-Br, III; R: -*p*-CN, IV): Soluției obținute prin solvirea la cald a 18,5 g (0,06 moli) *p*-R- ω -bromacetofenonei în 130 ml alcool etilic absolut i se adaugă 8,85 g (0,06 moli) tiooxametan solvit în 50 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacție se refluxează 90 min. pe baia de apă, după care se lasă să se răcească de la sine. După evaporarea alcoolului se obțin substanțe solide de culoare albă, care se recrystalizează din alcool etilic absolut.

R	G.M.	P.t.	Rand.	N ^o %	
				calc.	găsit
- <i>p</i> -Br	312,18	113°	80%	4,48	4,70
- <i>p</i> -CN	258,3	172°	80%	10,84	11,49

4-*R*-*fenil*-2-*carbeto*xi-tiazolul (R: -*p*-NO₂, V; R: -*m*-NO₂, VI): Se solvă la cald 4,8 g (0,02 moli) 4-*R*-bromacetofenonă în 20 ml alcool etilic absolut la care se adaugă 2,6 g (0,06 moli) tiooxametan solvit în 50 ml alcool etilic absolut. Amestecul de reacție se încăl-

zește pe baia de apă 5-10 min. Se obțin substanțe cristaline albe care se pot recristaliza din alcool etilic.

R	G.M.	P.t.	Rand.	N ^o ₁₀	
				calculat	găsit
-p-NO ₂	278,27	186	74%	10,06	10,
-m-NO ₂	278,27	148-149	80%	10,06	9,8

Hidrazidele acidului 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolic (Ia - VIa): Se solvă 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolul în alcool etilic absolut, apoi se adaugă hidrat de hidrazină 100% în exces (de trei ori) față de cantitatea teoretică. Amestecul de reacție se refluxează pe baia de apă timp de o oră, după care se lasă să se răcească de la sine. După evaporarea solventului se depun substanțe cristaline care se recristalizează din solvenți adecvați (vezi tabelul 1).

Tabel 1

Hidrazide	Greut. mol.	Starea de agregare	P.t.	Ran- da- ment	N ^o ₁₀	
					calculat	găsit
C ₁₀ H ₉ ON ₃ S Ia	219,28	cristale aciculare albe	139 (benzină)	75%	19,16	18,94
C ₁₁ H ₁₁ ON ₃ S IIa	233,28	cristale aciculare albe	143 (o-xilen)	80%	18,91	17,97
C ₁₀ H ₈ ON ₃ SBr IIIa	298,16	cristale aciculare albe	168 (benzină)	70%	14,09	14,27
C ₁₁ H ₉ ON ₃ S IVa	244,27	cristale aciculate gălbuie	192 (apă)	74%	22,93	23,13
C ₁₁ H ₈ O ₂ N ₃ S Va	264,24	cristale gălbuie	254 (o-xilen)	94%	21,20	20,98
C ₁₀ H ₈ O ₂ N ₃ S VIa	264,24	cristale albe	132,5 (o-xilen)	70%	21,20	21,12

Azidele acidului 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolic (Ib - VIb): 0,02 moli hidrazida acidului 4-R-fenil-2-carboxi-tiazolic se suspendă în 50 ml acid acetic și 100 ml HCl 2N. Se picură soluția concentrată a 0,03 moli NaNO₂ în apă, iar temperatura amestecului de reacție se menține între 0-5°. După terminarea picurării se mai agită 90 min. Produsul de reacție se filtrează, se spală cantitativ cu apă (pînă la îndepărtarea completă a substanțelor anorganice). Se usucă la temperatura camerei.

Tabel 2

Azide	Greut. mol.	Starea de agregare	Temperatura de descompunere
C ₁₀ H ₆ ON ₃ S Ib	230,24	solidă alb-gălbuie	108-110
C ₁₁ H ₈ ON ₃ S IIb	244,27	solidă albă	135
C ₁₁ H ₅ ON ₃ S IIIb	209,15	solidă gălbuie	137
C ₁₁ H ₇ ON ₃ S IVb	275,24	solidă gălbuie	126
C ₁₀ H ₅ O ₂ N ₃ S Vb	275,24	solidă gălbuie	127
C ₁₀ H ₅ O ₂ N ₃ S VIb	275,24	solidă albă	130

4-R-fenil-2-acetilamino-tiazol (Ic - VIc): Se adaugă la 2 g azida acidului-4-R-fenil-2-carboxi-tiazolic un amestec format din 10 ml anhidridă acetică și 1 ml acid acetic glacial. Amestecul de reacție se încălzește la 95-100° timp de 2 ore, după care se lasă să se răcească

de la sine. După răcire se filtrează. În cazul că nu depune, se diluează cu apă apoi se filtrează. precipitatul format. Se recrystalizează din solvenți adecvați (vezi tabelul 3).

Tabel 3

4-R-fenil-2-acetil-amino-tiazoli	G.M.	Starea de agregare	P.t.	Rand.	N%	
					calc.	găsit
C ₁₁ H ₁₀ ON ₂ S Ic	218,27	solid galben	201 (n-heptan)	85%	12,84	13,03
C ₁₂ H ₁₄ ON ₂ S IIc	232,30	solid galben	198-200 (n-heptan)	82%	12,06	12,27
C ₁₁ H ₉ ON ₂ SBr IIIc	297,17	solid galben	198 (n-heptan)	65%	9,42	9,61
C ₁₂ H ₉ ON ₃ S IVc	243,28	solid alb	262° (n-heptan)	68%	17,27	17,52
C ₁₁ H ₉ O ₄ N ₃ S Vc	263,25	solid alb	298 (acid acetic) glacial	63%	15,95	15,76
C ₁₁ H ₉ O ₄ N ₃ S VIc	263,25	solid gălbui	300 (acid acetic) glacial	72%	15,95	16,12

BIBLIOGRAFIE

1. Benkő Andrei și Ioan Rotaru, *Tiazoli (V)* (Sub tipar).
2. K. A. Jensen și O. R. Hansen, *Dansk. Tids. Farm.*, **17**, 189 (1943); *Chem. Abstr.*, **39**, 2058 (1945); K. Ganapathi și A. Venkataram, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **22A**, 343 (1945); *Chem. Abstr.*, **40**, 4056 (1946).
3. F. Kunkell, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **30**, 577 (1897).
4. W. D. Langley, *Org. Synth.*, Friedr. Vieweg et Sohn, Braunschweig, Col., vol. I, 1937, p. 121.
5. W. Polaczko și colab., *Preparativnata organiceskaia himia* (traducere din I. poloneză), Gosudarstvennoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo himiceskoi literatury, Moskva, 1959, p. 821.
6. C. Naegeli și A. Tyabji, *Helv. Chim. Acta*, **16**, 349 (1933).
7. E. Ochiai, I. Tunoda, I. Nakayama și G. Maduda, *J. pharm. Soc. Japan*, **59**, 228 (1939); *Chem. Zentr.* 1941, 1807.
8. M. Aeberli și H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 470 (1948).
9. H. Erlenmeyer, W. Menigsen și B. Prijs, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1865 (1947).
10. R. Sorge, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **35**, 1069 (1902).
11. A. Reissert, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **37**, 3708, 3721 (1904).

ТИАЗОЛЫ (VI)

Курциева деградация азидов 4-R-фенил-2-карбокситиазола

(Резюме)

Получен ряд азидов 4-R-фенил-2-карбокситиазоловых кислот. Для этих веществ были установлены оптимальные условия для Курциевой деградации.

THYAZOLES (VI)

Dégradation Curtius des azides du 4-R-phényl-2-carboxy-thyazole

(Résumé)

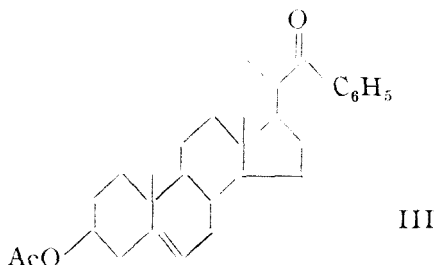
Une série d'azides des acides du 4-R-phényl-2-carboxy-thyazoliques a été préparée. On a établi pour ces substances les conditions optimales pour la dégradation Curtius.

NEW TRANSFORMATIONS OF 24-PHENYL-24-OXO STEROIDS*

F. P. HODOŞAN and ALEXANDRA GOCAN

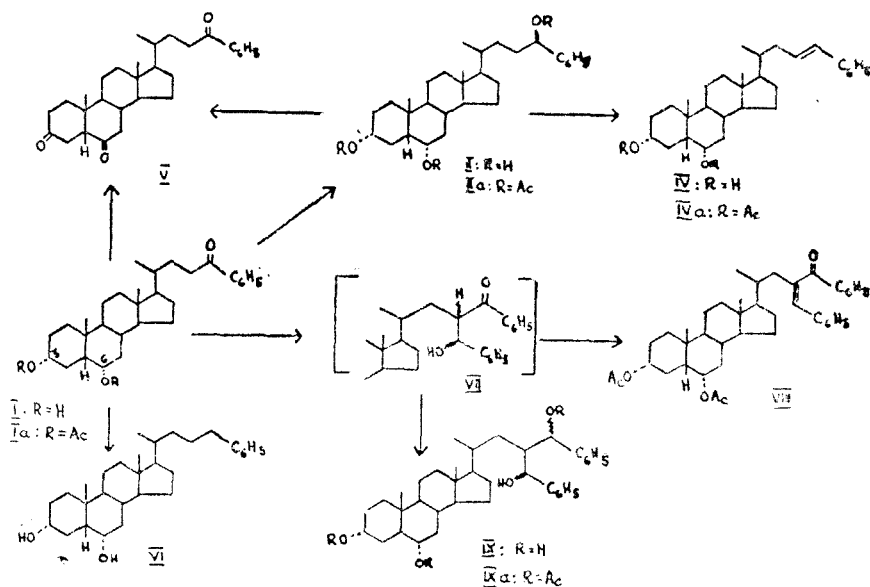
The preparation of 24-phenyl-24-oxo-3 α , 6 α -dihydroxy-5 β -cholane (I), its bromination at C-23, and the conversion of the bromo derivative into thiazole compounds were reported in a previous paper [1]. We describe here a series of new transformations at C-23 and C-24 of the same phenylketone I.

As expected, compound I was found to be readily reducible with sodium hydridoborate. The isolated triol II, m.p. 113–116°, (α)_D = +15,8°, was considered to be a mixture of two diastereomers, as in the case of reduction with the same reagent of the analogous, strongly hindered phenyl-22-ketone III [2]. The conversion of a phenyl-24-ketone under the action of lithium hydridoaluminate into the diastereomeric alcohols [3] supported also this assumption. However, attempts to resolve our reduction product as well as its triacetate (m. p. 121–123°, (α)_D = +37°) (IIa) by repeated crystallizations from various solvents or by TLC failed, contrary to the observation [4] that 24-epimeric alcohols can be easily separated by TLC even when a relatively large number of polar groups are present.



* This is part III of a series entitled „Steroids With Modified Side Chain”. Previous part see reference no. I. The authors are indebted to Dr. habil. W. Schäfer (Max-Planck-Institut für Biochemie, München) for the helpful advices concerning the interpretation of the mass spectra.

On the other hand, treatment of product II with formic acid and subsequent saponification of the crude reaction product afforded a mixture from which, besides the unsaturated diol IV, a new triol with the same formula II (m. p. 98–102°, $(\alpha)_D^{25} = +10^\circ$; triacetate, m. p. 98–101°,



$(\alpha)_D^{25} = -26^\circ$) was isolated by column chromatography. It is to be emphasized that the constants of the two pairs of products are very different, excepting the *R_f* values which are identical. From these data it is difficult to conclude whether these products are pure diastereomer pairs or mixtures with different compositions. Anyhow, we can hardly admit the formation of only one isomer during the reduction of the phenylketone I.

The absence of the molecular ion is characteristic for the mass spectrum of the triol II (Fig. 1). The peaks *m/e* 436, 418, and 400 correspond to $M - H_2O$, $M - 2H_2O$, and $M - 3H_2O$. The fragment $(C_6H_5 - CH(OH))^+$ responsible for the appearance of the base peak *m/e* 107 is due to the benzylalcohol moiety of the molecule.

The triacetate IIa exhibits analogous properties; the highest *m/e* value 520 corresponds to $M - AcOH$ (Fig. 2).

In the mass spectrum of the phenylketone diacetate Ia a very small molecular peak and two strong peaks *m/e* 120 and 105 due to $(C_6H_5 - CO - CH_3)^+$ and $(C_6H_5 - C \equiv O)^+$, respectively, are observable (Fig. 3).

As for the *trans* configuration of the unsaturated compound IV it was proved spectrometrically. The UV spectrum (λ : 252, 284, 293 nm; ϵ : 21,000, 1,800, 1,200) was found to be identical with that of *trans*-

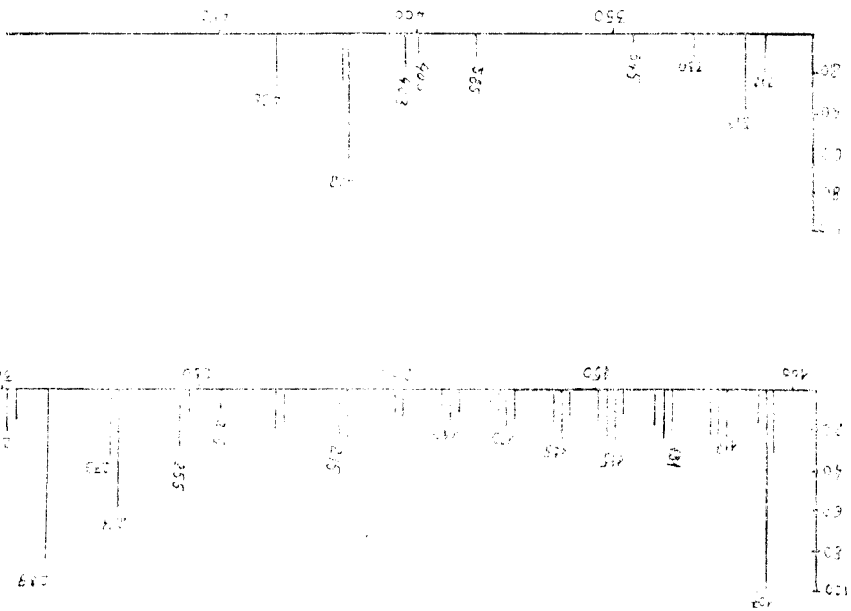


Fig. 1. Mass spectrum of 3 α ,6 α ,21-trihydroxy-24-phenyl-5 β -cholane (II).

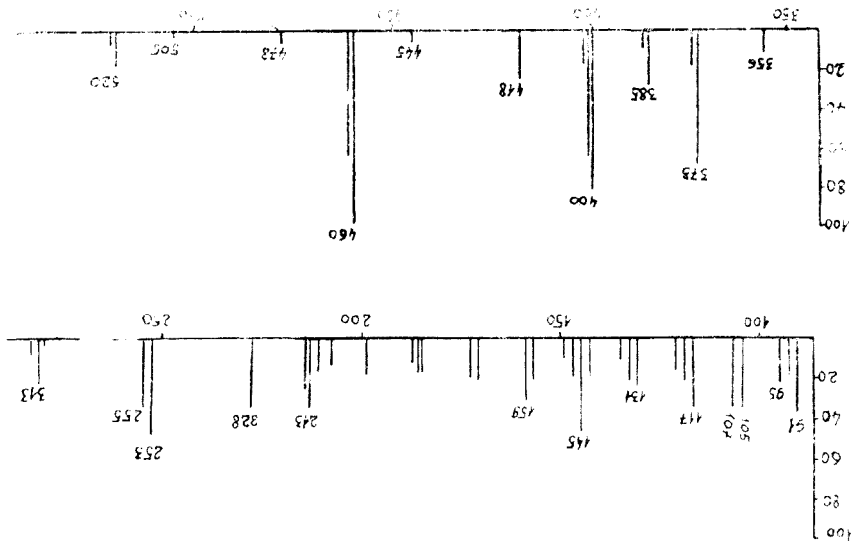


Fig. 2. Mass spectrum of 3 α ,6 α ,21-trifluoroxy-24-phenyl-5 β -cholane (III).

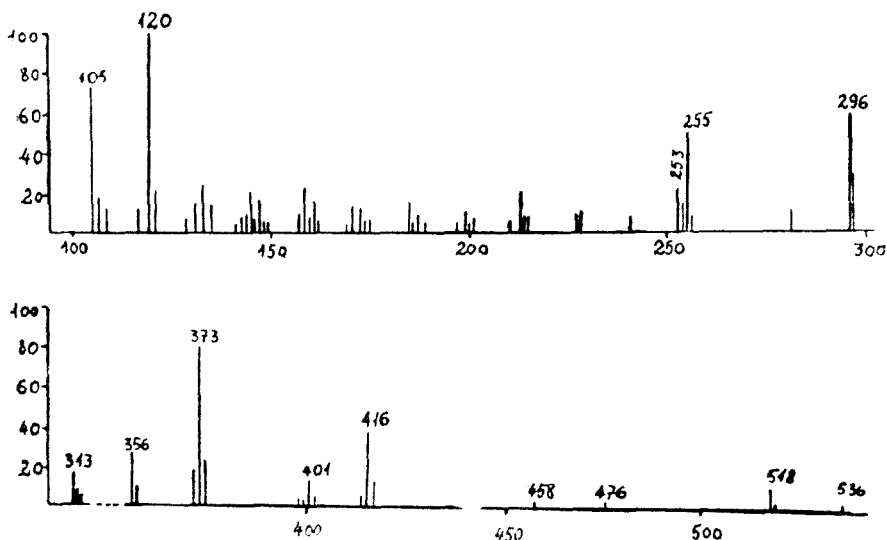


Fig. 3. Mass spectrum of 3 α ,6 α -diacetoxy-24-oxo-24-phenyl-5 ξ -cholane (Ia).

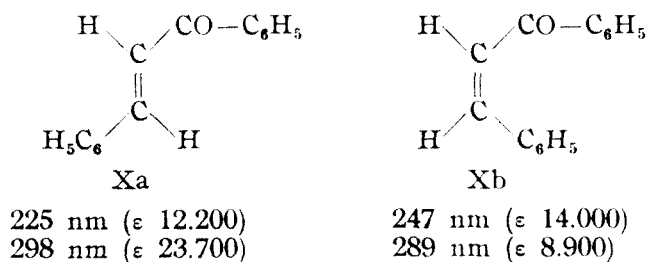
propenylbenzene [5]. In the IR spectrum a strong band at 960 cm^{-1} pointed also to a *trans*-disubstituted double bond.

The mass spectrum of the unsaturated diol IV exhibits a very small molecular peak m/e 436 (4% of the base peak). An abundant m/e 117 fragment arises very likely from an allylic fission and it should have the formula $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)^+$.

Huang-Minlon reduction of compound I yielded the 24-phenyl-cholane VI.

Bromination [1, 6, 7] and isonitrosation [8] reaction at C-23 of 24-phenylketones proceed under the usual conditions. Our attempts to carry out an aldol condensation with benzaldehyde on the phenylketone I using ethoxide anion as catalyst were unsuccessful. Only with potassium tert. butoxide in DMSO [9] a rather complex mixture was obtained from which after acetylation and column chromatography two main products could be isolated. One of them was found to be the expected 23-benzylidene derivative VIII and the other the tetrol triacetate IXa.

In the IR spectrum of compound VIII the characteristic absorption of an unsaturated, chalcone type ketone was found. In the UV spectrum a doublet at 249 nm (ϵ 13.100) and 281 nm (ϵ 12.000) pointed to the same structural feature. Comparison of these data with the spectra of *trans*- and *cis*-benzylidene-acetophenone (Xa and Xb) showed that in compound VIII the phenyl and the benzoyl groups have very probably a *cis* configuration [10].



In the mass spectrum of compound VIII (Fig. 4) besides the expected molecular ion m/e 624 two characteristic peaks m/e 223 and 222 were found. The latter is consistent with a McLafferty rearrangement (Fig. 5).

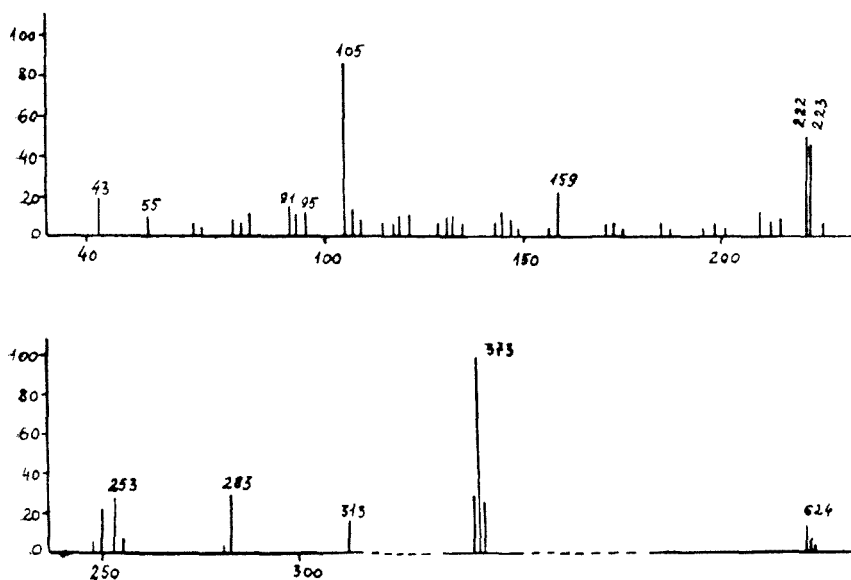


Fig. 4. Mass spectrum of 3 α ,6 α -diacetoxy-23-benzylidene-24-phenyl-24-oxo-5 β -cholane (VIII).

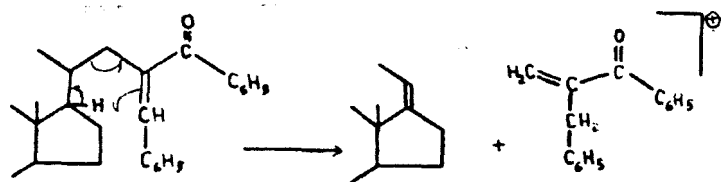
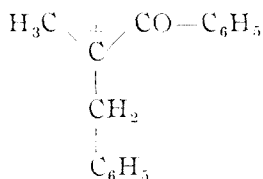


Fig. 5. McLafferty rearrangement of the molecular ion of compound VIII.

The peak m/e 223 is consistent with a C_{20} -- C_{22} bond fission accompanied by a double hydrogen rearrangement leading to the ion XI.

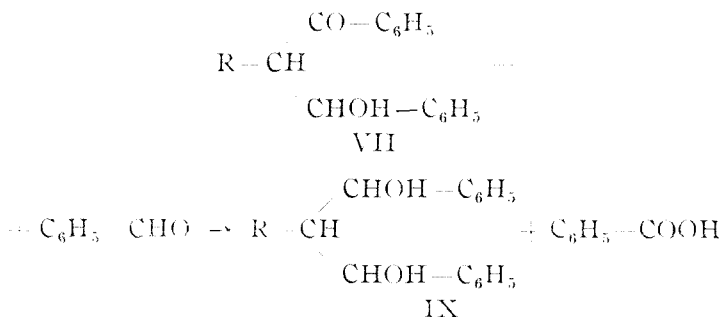


XI m/e 223

As for the structure of compound IX a, we found in its IR spectrum besides the expected acetyl bands the characteristic absorption of a hydroxyl group (3470 cm^{-1}). The absence of the molecular ion and the occurrence of a fragment $M-\text{H}_2\text{O}$ locate this free hydroxyl group at C-24. The selectivity of the acetylation reaction in the side chain is due, undoubtedly, to steric factors.

The base-hydrolysis of the triacetate IXa gave the tetrol IX. This showed analytical data suggesting a strong retention of solvent molecules.

The tetrol IX formation during the condensation of phenylketone I with benzaldehyde can be rationalized through the intermediacy of the aldol condensation product VII which is reduced by a second benzaldehyde molecule according to the equation:



Experimental** 3g, 6% 24 β -*1*-hydroxy-24-phenyl-5 β -cholane (II). Compound I (1 g dissolved in 40 ml of tetrahydrofuran) was treated with 0.5 g of sodium hydride in 5 ml of water. The solution was stirred for 8 hours at room temperature, then allowed to stand overnight, and finally poured into a mixture of 225 ml of water and 60 ml of acetic acid. After extraction with ether, washing of the organic layer with sodium bicarbonate solution and thereafter with water, drying over magnesium sulfate and evaporation to dryness, a resinous product (0.9 g) was obtained. Dissolution in boiling ethyl acetate afforded after cooling a resinous precipitate from which a first crop of a crystalline product (0.3 g) could be obtained by maceration with benzene; m.p. 113--116 (softening at 89°). A second

** All melting points were taken using a Mikroheitztisch Boettius. Rotations were determined in chloroform solutions at room temperature. IR spectra were determined in KBr pellets unless otherwise indicated. Mass spectra were measured using a direct insertion system with a Varian MAT SX-1 mass spectrometer at 70 eV and source temperature 210°.

crop (0.4) melting at 110–116° was precipitated from the ethyl acetate solution by dilution with benzene. TLC on silica gel G in dichloromethane – methanol 9:1 showed the identity of the two crops and the lack of side products. The UV spectrum exhibited no significant absorption bands. No IR absorption in the carbonyl range. $(\alpha)_D^{25} = +15.8$.

$C_{30}H_{46}O_2 \cdot H_2O$ (472.7) *Calcd.*: C, 76.22; H, 10.23

Found.: C, 76.29; H, 9.85

3 α ,6 α ,24 ξ -Triacetoxy-24-phenyl-5 β -cholestan (IIa). From compound II with acetic anhydride in pyridine under the usual conditions. Needles from methanol; m.p. 126–127°. IR spectrum: 1745 cm^{-1} ; no bands in the OH stretching region. $(\alpha)_D^{25} = +37$.

$C_{36}H_{52}O_6$ (580.8) *Calcd.*: C, 74.44; H, 9.02

Found.: C, 74.30; H, 9.03

3 α ,6 α -Dihydroxy-24-phenyl-5 β -chol-22-one (II). The crude compound II (5 g) was dissolved in formic acid 98% and allowed to stand two days at room temperature. The solution was poured into cold water, the precipitate filtered, washed with water and dried at room temperature. The crude substance (6 g) contained two main products as showed the TLC in cyclohexane – ether 3:1. Their isolation was carried out by column chromatography on 300 g of silica gel (15% H_2O), prepared with petroleum ether – benzene 1:1. The substance was dissolved in 20 ml of the same mixture. The column was washed as follows:

450 ml of petroleum ether – benzene 1:1
1500 ml of benzene
450 ml of benzene – 1% ethyl ether
500 ml of benzene – 2% ethyl ether
2000 ml of benzene – 5% ethyl ether
500 ml of benzene – 10% ethyl ether
2000 ml of ethyl ether

Fractions of 140 ml were collected and evaporated to dryness. After checking by TLC these fractions were unified as follows:

A: fractions 1–5 (120 mg)
B: .. 6–8 (11 mg)
C: .. 9–13 (56 mg)
D: .. 14–21 (352 mg)
E: .. 22–25 (127 mg)
F: .. 26–29 (2039 mg)
G: .. 30–32 (2488 mg)
H: .. 33–40 (540 mg)
I: .. 41–46 (123 mg)

Fractions A, B and I were not worked up. From the fractions D and E after unifying and saponification with potassium hydroxide in methanol a first crop of compound IV (0.1 g) was obtained; m.p. 237–239° (methanol).

Fractions F, G, H could not be purified. After unifying they were re-formulated and re-chromatographed on 325 g of silica gel (15% H_2O). The column was prepared with petroleum ether – benzene 1:1. The elution was performed with: 750 ml of petroleum ether – benzene 1:1, 2250 ml of benzene, 1800 ml of benzene – 5% ethyl ether, 600 ml of benzene – 10% of ethyl ether, and finally 1500 ml of ethyl ether. Fractions of 100 ml were collected and evaporated to dryness. After checking by TLC these fractions were unified as follows:

A': fractions 1–10 (26 mg)
B': .. 11–16 (11 mg)
C': .. 17–48 (555 mg)
D': .. 49 (13 mg)
E': .. 50–54 (2330 mg)
F': .. 55–67 (1228 mg)
G': .. 68–74 (250 mg)
H': fractions eluted with ether (500 mg)

Fraction C' unified with the fraction C from the previous chromatography afforded after saponification 120 mg of compound IV; m.p. 235–240° (methanol). UV spectrum (methanol): 252, 284, 293 nm (ϵ 21000, 1800, 1200). IR spectrum: 960 cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (436.7)	<i>Calcd.</i> :	C, 82.51;	H, 10.15
	<i>Found.</i> :	C, 82.76;	H, 10.48

Fractions D' + E' + F' + G' + H' after saponification and purification by dissolution in ether and precipitation with benzine gave 1.87 g of a compound melting at 98–102°, (α)_D = +10°. Its elemental analysis pointed to a trihydroxy derivative corresponding to the formula II

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (454.7)	<i>Calcd.</i> :	C, 79.45;	H, 10.19
	<i>Found.</i> :	C, 79.26;	H, 9.85

Triacetate; m.p. 98–101°, (α)_D = +26°. Purified from aqueous acetone.

$\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_6$ (580.8)	<i>Calcd.</i> :	C, 74.44;	H, 9.02
	<i>Found.</i> :	C, 74.77;	H, 9.22

3 α ,6 α -Diacetoxy-24-phenyl-5 β -chol-22-ene (IVa). From compound IV (50 mg) by refluxing for 2 $\frac{1}{2}$ hours in 3 ml of acetic anhydride. Crystals from methanol, m.p. 139–141°.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_4$ (520.7)	<i>Calcd.</i> :	C, 78.42;	H, 9.29
	<i>Found.</i> :	C, 78.82;	H, 9.73

3,6,24-Trioxo-24-phenyl-5 β -cholane (V). Compound I (500 mg) was dissolved in 20 ml of acetic acid. A solution of 800 mg of chromic anhydride in 10 ml of sulfuric acid 2N was added dropwise under stirring and cooling between –5° and 0°. The addition required about $\frac{1}{2}$ hour. After the addition was complete the solution was stirred for $\frac{1}{2}$ hour, then diluted with 20 ml of sulfuric acid 1N and stirred an additional $\frac{1}{2}$ hour. The reaction mixture was extracted with dichloromethane, the organic layer washed with sodium bicarbonate solution, with water, and finally dried over magnesium sulfate. After evaporation in vacuo to dryness the residue was purified by TLC on silica gel in dichloromethane. The eluted ketonic fraction was recrystallized from methanol. Yield: 0.2 g; m.p. 208–210°. UV spectrum (methanol): 242 nm. IR spectrum: 1720, 1690 cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_3$ (448.6)	<i>Calcd.</i> :	C, 80.31;	H, 8.99
	<i>Found.</i> :	C, 79.72;	H, 8.93

3 α ,6 α -Dihydroxy-24-phenyl-5 β -cholane (VI). Compound I (1 g) was dissolved in 15 ml of ethanol and 6.6 ml of diethyleneglycol and treated with 1 ml of hydrazine hydrate 85%. The solution was refluxed for 2 hours. After cooling a solution of 1.5 g of potassium hydroxide in 1.5 ml of water and 3 ml of ethanol were added. The solution was refluxed for 1 hour and the solvent was then partly removed by distillation until the temperature of the reaction mixture rose up to 170–180°. The solution was refluxed for 2 hours and after cooling poured into a diluted hydrochloric acid. The precipitate was filtered, washed with water, and dried at room temperature. Crystals from methanol; m.p. 170–173°. Yield: 0.56 g. No IR absorption in the carbonyl stretching region.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (437.7)	<i>Calcd.</i> :	C, 82.32;	H, 10.36
	<i>Found.</i> :	C, 82.46;	H, 10.46

3 α ,6 α -Diacetoxy-23-benzylidene-24-phenyl-24-oxo-5 β -cholane (VII) and 3 α ,6 α ,24 ξ -triacetoxy-23-(phenyl-hydroxymethyl)-24-phenyl-5 β -cholane (IXa). A solution of potassium tert-butoxide was prepared starting with 2 g of potassium and 66 ml of tert-butanol. The excess

alcohol was removed in vacuo at 60° and the residue was dissolved in 53 ml of DMSO and 13 ml of tert-butanol. The warm solution (60°) was treated with 2.6 ml of ethyl acetate and after 10 minutes cooled to the room temperature. Compound I (5 g) was added under stirring and, after dissolution, 14 ml of benzaldehyde in a mixture of 6.7 ml of DMSO and 1.7 ml of tert-butanol. The solution was stirred in an inert gas atmosphere for 3 hours and then poured in a cold mixture of 400 ml of water and 100 ml of conc. hydrochloric acid. The precipitate was extracted with ether, washed with a sodium bicarbonate solution, with water, dried over magnesium sulfate, and evaporated in vacuo to dryness. The unreacted aldehyde was removed by steam distillation. The resinous product thus obtained, after hardening and drying, was acetylated with 40 ml of acetic anhydride and 150 ml of pyridine. The crude product was chromatographed on 1100 g of silica gel (15% H₂O). The column was prepared with petroleum ether and the product adsorbed separately on 80 g of silica gel which was introduced in the upper side of the column. The elution was carried out as follows:

750 ml of petroleum ether
 1500 ml of petroleum ether + 2% benzene
 1000 ml of petroleum ether + 5% benzene
 1500 ml of petroleum ether + 10% benzene
 1000 ml of petroleum ether + 25% benzene
 7000 ml of petroleum ether + 50% benzene
 1500 ml of petroleum ether + 65% benzene
 49250 ml of benzene
 2000 ml of benzene + 1% ether
 2000 ml of benzene + 2% ether
 2000 ml of benzene + 5% ether
 8000 ml of benzene + 10% ether
 1500 ml of benzene + 50% ether

Fractions of 250 ml were collected and evaporated to dryness. After checking by TLC they were unified as follows:

A: fractions	1 - 24	(61 mg)
B: ..	25 - 33	(91 mg)
C: ..	34 - 39	(40 mg)
D: ..	40 - 46	(50 mg)
E: ..	47 - 67	(47 mg)
F: ..	68 - 82	(433 mg)
G: ..	83 - 90	(291 mg)
H: ..	91 - 115	(1065 mg)
I: ..	116 - 121	(140 mg)
J: ..	122 - 135	(480 mg)
K: ..	136 - 151	(284 mg)
L: ..	152 - 162	(125 mg)
M: ..	163 - 186	(305 mg)
N: ..	187 - 208	(184 mg)
O: ..	209 - 237	(140 mg)
P: ..	238 - 258	?
Q: ..	259 - 268	(112 mg)
R: ..	269 - 274	(222 mg)
S: ..	275 - 289	(2278 mg)
T: ..	290 - 298	(302 mg)
U: ..	299 - 306	?

Fraction D treated with methanol gave 25 mg of a crystalline product, m.p. 177-181°, which was not studied. Fraction E (10 mg after maceration with methanol) was found to be identical with the previous fraction.

Fractions F - I gave no crystalline products.

From fractions J - Q recrystallized from methanol - acetone 9:1 the benzylidene derivative VIII (0.14 g) was isolated; m.p. 181 - 185°. UV spectrum (methanol): 249, 281 nm (ϵ 13100, 12000); IR spectrum (CCl_4): 3065, 3035, 1750, 1663, 1610, 1250, 1035 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (624.8) *Calcd.*: C, 78.81; H, 8.40

Found: C, 78.79; H, 8.45

Fraction R macerated with methanol afforded 20 mg of an unstudied compound; m.p. 114 - 121°.

Fraction S was purified by TLC on silica gel with benzene - ether 6:1 and subsequent recrystallization from methanol. The compound IXa was thus obtained in a yield of 0.23 g; m.p. 102 - 106°. IR spectrum (KJ): 3480, 3080, 3060, 3020, 1733, 1600, 1490, 1235, 1020 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (686.9) *Calcd.*: C, 75.18; H, 8.51

Found: C, 75.56; H, 8.66

From the fractions T and U no pure substances could be isolated.

3 α ,6 α ,24 ξ -Trihydroxy-23-(phenyl-hydroxymethyl)-24-phenyl-5 β -cholane (IX). The triacetate IXa (225 mg) was stirred for 4 hours with 80 ml of methanolic potassium hydroxide 5%, and allowed to stand at room temperature for one day. The solution was concentrated in vacuo to 45 ml and poured into 200 ml of diluted hydrochloric acid. The precipitate formed was extracted with ether, the organic layer washed with water and dried over sodium sulfate. After filtration, the filtrate was evaporated to dryness and the residue purified by TLC on silica gel G with dichloromethane - methanol 9:1 and subsequent maceration with isopropyl ether; m.p. 120 - 124°. No acetate bands in IR.

$\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (?) (624.9) *Calcd.*: C, 74.96; H, 9.74

Found: C, 74.80; H, 7.45 (?)

(Received March 17, 1975)

REFERENCES

1. F. Hodoșan and A. Balogh, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 383 (1966).
2. K. Tsuda and R. Hayatsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5987 (1959).
3. H. Levin, G. B. Spero, A. V. McIntosh Jr., and D. E. Rayman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2958 (1948).
4. T. Masui and E. Staple, *Steroids*, **9**, 443 (1967).
5. R. Y. Mixer, R. F. Fleck, S. Winstein, and W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4094 (1953).
6. A. Ercoli and F. D'Alò, *Il Farmaco*, **1**, 313 (1946).
7. A. Ercoli and P. De Ruggieri, *Farm. sci. e tec.*, (Pavia), **6**, 688 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 8665 (1952).
8. A. Ercoli and P. De Ruggieri, *Farm. sci. e tec.*, **6**, 547 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 8131 (1952).
9. D. Martin, A. Weise, and H. J. Niels, *Angew. Chem.*, **79**, 340 (1967).
10. L. P. Kuhn, R. E. Lutz, and C. R. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5058 (1950).

NOI TRANSFORMĂRI ALE 24-FENIL-24-OXO STEROIDELOR

(Rezumat)

S-a studiat reducerea 24-phenyl-24-oxo-3 α ,6 α -dihidroxy-5 β -cholanului (I) la 24-alcoolul corespunzător, deshidratarea acestuia din urmă, precum și reacția de condensare a substanței I cu benzaldehida. S-a discutat structura substanțelor obținute pe baza spectrelor de masă, IR și UV.

НОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ 24-ОКСО-СТЕРОИДОВ

(Резюме)

Авторы изучали восстановление 24-фенил-24-оксо-3 α -6 α , дигидрокси-5 β -холана (I) до соответствующего 24-спирта, дегидратацию последнего, а также реакцию конденсации вещества I с бензальдегидом. Обсуждалась структура веществ, полученных на основе массовых, ИК и УФ спектров.

ÜBER α -DIOXIMINKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLE (XXXIX)*

Papier- und dünnschichtchromatographische Untersuchung
über verschiedene Chelattypen des Kobalts mit α -Dioximen

ATTILA SOÓ, CSABA VÁRHELYI und GYÖNGYI KISS-GÁLFALVI

Die papier- und dünnschichtchromatographischen Methoden können, neben der vielseitigen Anwendbarkeit in der präparativen organischen Chemie und in der Biochemie, auch zur Untersuchung einiger komplex-chemischen Problemen angewendet werden. So zum Beispiel können die relativen Mobilitäten der verschiedenen Komplexformen in Funktion der Zusammensetzung der Laufmitteln, der inneren Koordinationssphäre der Komplexe mit identischen Zentralatomen oder in Funktion der Natur der Metallionen mit gemeinsamen Komplexbildern bestimmt werden. Die relativen Mobilitäten in verschiedenen Lösungsmittelmischungen dienen zur Ausarbeitung von analytischen Trennungsmethoden für die Übergangsmetalle als Chelate mit Komplexonen [1], Ditizonaten [2, 3], Nitroso-naphtolaten [4], usw. Durch Papier- und Dünnschichtchromatographie können wir die verschiedenen Isomeren bei einigen koordinationschemischen Synthesen oder bei den Ligandaustauschreaktionen trennen und quantitativ bestimmen.

Die Papierchromatographie wurde zur Trennung von geometrisch isomeren Komplexen verwendet [5, 6]. Aus neueren Untersuchungen [7, 8] geht hervor, dass die Dünnschichtchromatographie, im Vergleich zur Papierchromatographie, wegen der kürzeren Entwicklungszeiten, zur Trennung der geometrisch isomeren Komplexverbindungen mit hoher Isomerisierungsgeschwindigkeit geeignet ist.

In früheren Mitteilungen [10, 11] wurden eine Reihe von verschiedenen Chelattypen des Kobalts mit α -Dioximen (Dimethyl-glyoxim (DH₂), α -Benzyldioxim (Dif. H₂), 1,2-Cyclopentandiondioxim (Cpdox.H₂) und 1,2-Cyclohexandiondioxim (Niox. H₂) dargestellt und charakterisiert. Die

* XXXVIII. Mitt. R. Ripan, Z. Finta und Cs. Várhegyi, Rev. Roumaine Chim., **18**, . . . (1973), im Druck.

UR-spektroskopischen und röntgenographischen Messungen bestätigen, dass diese Verbindungen eine, durch starke intramolekulare Wasserstoffbindungen (O—H...O) stabilisierte, geometrische Trans-Konfiguration haben [12].

Bei diesen Chelaten treten oft sehr feine Isomeriefragen auf; und zwar eine Stellungsisomerie (der Anwesenheit von stellungsisomeren Aminliganden in der inneren Koordinations-sphäre zufolge z.B. $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2\text{X}]$, und eine Koordinationsisomerie bei den binären Komplexsalzen: $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2^{\text{II}}(\text{Amin})_2]$, $[\text{Co}(\text{Diox.H})^{\text{II}}\text{X}]$, und $[\text{Co}(\text{Diox.H})^{\text{II}}(\text{Amin})_2]$, $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2\text{X}_2]$ mit verschiedenen Dioxim-Chelatbildern.

Bei den Chelaten mit homologen alycylischen Dioximen (Cpdox. H₂, Niox. H₂, Heptox. H₂) können wir auch eine Strukturisomerie (z.B. $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Anilin})_2]^+$ — $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Pyridin})_2]^+$ — $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]^+$) nachzuweisen. In einigen Fällen unterscheiden sich diese isomeren Komplexsalze durch Löslichkeit, Farbtönung, Kristallform, R_F-Werten, usw.

In früheren Arbeiten [13, 14] haben wir die relativen Mobilitäten (R_F-Werte) einer Reihe von $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2]\text{Br}$ -Komplexen und Koordinationsisomeren vom Typ $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2]$ — $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2^{\text{II}}(\text{NO}_2)_2]$ unter Anwendung von Methanol-n-Buthanol, bzw. Methanol-n-Buthanol-verd. Salzsäure-Mischungen als Laufmittel, auf papier- und dünn-schichtchromatographischem Wege untersucht und einige Regelmässigkeiten in der Änderung der R_F-Werte in Funktion der Zusammensetzung der Komplexsalze und jener des Laufmittels beobachtet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir in vorliegender Arbeit monobasische Komplexsäuren: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, Acidoaquo-Nichtelektrolyte: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$, Acido-ammin-Nichtelektrolyte: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{X}]$ und binäre Komplexsalze der Dicyano-säuren: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$, $\text{H}[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{CN})_2]$ und $\text{H}[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$ papier- und dünn-schichtchromatographisch untersucht, um einerseits die relative Mobilität der Komplexe in verschiedenen Laufmitteln mit Hilfe der obenerwähnten zwei chromatographischen Methoden zu bestimmen und vergleichen, andererseits einige Koordinations-, Struktur- und Stellungsisomerieerscheinungen nachzuweisen.

Experimenteller Teil. A) *Papierchromatographische Untersuchungen.* Die Komplexverbindungen wurden in Methanol, bzw. in Wasser gelöst. Volumen der untersuchenden Lösung: 0,02 ml. Laufmittel: Methanol, n-Buthanol und 0,1 n Salzsäure in Wasser in verschiedenen Volumverhältnissen. Versuchstemperatur: 20°C. Papiersorte: „Scheicher und Schüll Nr. 2043/b“. Die R_F-Werte der Komplexe wurden nach dem aufsteigenden Verfahren bestimmt. In einigen Fällen entwickelten wir die chroma-

tographischen Flecken mit Ammoniumsulfid. In den meisten Fällen mussten aber keine Reagenzien zur Entwicklung der Flecke verwendet werden, da die Dioximin-Chelate des Kobalts im allgemeinen sehr stark gefärbte Verbindungen sind. Die Versuchsdaten sind in den Tabellen 1—4 zusammengestellt.

Tabelle 1

Papierchromatographische R_F -Werte einiger Komplexsäuren des Typs $H[Co(DH)_2X_2]$

Nr.	Formel	Laufmittel				Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
		A	B	C	D	
1	$H_2Co(DH)_2Cl_2$	0,750	0,670	0,482	0,632	4,50
2	$H_2Co(DH)_2Br_2$	0,718	0,652	0,472	0,616	4,60
3	$H_2Co(DH)_2J_2$	0,700	0,625	0,418	0,600	4,60
4	$H_2Co(DH)_2(CN)_2$	0,724	0,618	0,460	0,510	4,40
5	$H_2Co(DH)_2(NO_2)(CN)$	0,660	0,652	0,496	0,470	4,50

Tabelle 2

Papierchromatographische R_F -Werte einiger Nichtelektrolyte des Typs $[Co(DH)_2(H_2O)X]$, bzw. $[Co(DH)_2(NH_3)X]$

Nr.	Formel	Laufmittel				Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
		A	B	C	D	
1	$[Co(DH)_2Cl(H_2O)]$	0,730	0,688	0,570	0,562	4,50
2	$[Co(DH)_2Br(H_2O)]$	0,616	0,600	0,364	0,557	4,40
3	$[Co(DH)_2(NO_2)(H_2O)]$	0,690	0,652	0,366	0,504	4,60
4	$[Co(DH)_2(NCS)(H_2O)]$	0,774	0,526	0,501	0,448	4,30
5	$[Co(DH)_2(NCSe)(H_2O)]$	0,648	0,564	0,450	0,370	4,32
6	$[Co(DH)_2Cl(NH_3)]$	0,656	0,552	0,456	0,430	4,30
7	$[Co(DH)_2J(NH_3)]$	0,646	0,546	0,418	0,396	4,40
8	$[Co(DH)_2(NCS)(NH_3)]$	0,612	0,606	0,382	0,464	4,24

Laufmittel: „A“: Methanol-n-Butanol-0,1 n HCl (6:1:3)
 „B“: Methanol-n-Butanol-0,1 n HCl (7:1:2)
 „C“: Methanol-n-Butanol-0,1 n HCl (7:2:1)
 „D“: Methanol-n-Butanol-0,1 n HCl (8:1:1)

B) *Dünnschichtchromatographische Untersuchungen.* Die Herstellung der Silikagel-Schichten wurde aus einer homogenen Suspension von gereinigtem Kieselgel, Gips und Wasser, nach der von Balogh [9] angegebenen Methode, durchgeführt.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden auf die Startlinie des Chromatogramms mit einer Mikropipette aufgetragen (0,01—0,02 ml-Lösung). Die Startlinie liegt 4 cm vom Plattenrand entfernt. Nachdem die Substanz auf die Startlinie aufgebracht und angetrocknet war, wurden die Platten in die Trennkammer nach dem aufsteigenden Verfahren mit einer Neigung von 30° eingesetzt. Versuchstemperatur 20°C. Versuchsdauer: 30 Min. Laufmittel: Methanol-n-Butanol-0,1 n Salzsäure in Wasser.

Papierchromatographische R_F -Werte einiger binären Salze des
 $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2 \cdot [\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{CN})_2]$

Nr.	Formel	Laufmittel				Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
		A	B	C	D	
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,850	0,510	0,708	0,700	4,28
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,804	0,790	0,762	0,633	4,16
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,858	0,586	0,778	0,712	4,04
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,814	0,560	0,650	0,644	4,16
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,797	0,670	0,600	0,623	4,08
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,834	0,718	0,774	0,649	4,08
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,780	0,556	0,509	0,709	4,18
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,710	0,752	0,672	0,621	4,10
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,810	0,780	0,798	0,718	4,20
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,876	0,730	0,504	0,509	4,08
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-Naphthylamin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,864	0,720	0,500	0,616	4,16
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,858	0,656	0,506	0,742	4,20
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,806	0,780	0,514	0,530	4,24
14	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Aethyl-anilin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,768	0,586	0,520	0,710	4,30
15	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Aethyl-anilin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,794	0,634	0,548	0,634	4,16
16	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,812	0,766	0,608	0,618	4,08
17	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,800	0,640	0,500	0,614	4,24
18	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	0,748	0,714	0,610	0,666	4,16
19	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2]_2$ $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{CN})_2]$	0,834	0,606	0,490	0,640	4,20

Stellungsisomere Verbindungen: 1,2,3 - 4,5,6 - 7,8,9 - 10,11 - 12,13 - 14,15 - 16,17.
 Strukturisomerie der Ligande bei: 16,17 - 18, 4,5,6 - 19.

Tabelle 4

Dünnschichtchromatographische R_F-Werte einiger Komplexsäuren des Typs H[Co(DH)₂X₂]

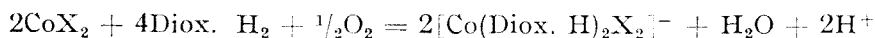
Nr.	Formel	Laufmittel		Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
		A	D	
1	H[Co(DH) ₂ Cl ₂]	0,460	0,270	4,50
2	H[Co(DH) ₂ Br ₂]	0,445	0,265	4,56
3	H[Co(DH) ₂ I ₂]	0,430	0,242	4,60
4	H[Co(DH) ₂ (CN) ₂]	0,534	0,261	4,40
5	H[Co(DH) ₂ (NO) ₂ (CN)]	0,488	0,230	4,50

Tabelle 5

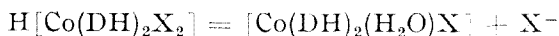
Dünnschichtchromatographische R_F-Werte einiger Nichtelektrolyte des Typs [Co(DH)₂(H₂O)X], bzw. [Co(DH)₂(NH₃)X]

Nr.	Formel	Laufmittel:	Konz. g · 10 ⁻² / 100 ml
		A	
1	[Co(DH) ₂ (H ₂ O) Cl] ⁺	0,470	4,50
2	[Co(DH) ₂ (H ₂ O) Br]	0,410	4,40
3	[Co(DH) ₂ (H ₂ O) NCS]	0,485	4,30
4	[Co(DH) ₂ (H ₂ O) NCSe]	0,418	4,32
5	[Co(DH) ₂ (NH ₃) Cl] ⁺	0,495	4,30
6	[Co(DH) ₂ (NH ₃) I]	0,437	4,40
7	[Co(DH) ₂ (NH ₃) NCS]	0,460	4,24
8	[Co(DH) ₂ (H ₂ O) NO ₂]	0,450	4,60

Darstellung der untersuchten Verbindungen. Die monobasische Komplexsäuren des Typs H[Co(Diox. H)₂X₂] entstehen durch Luftoxydation der CoX₂-Salze in Gegenwart von Dioximen in verd. Äthanol:



Die Acido-aquo-Nichtelektrolyte wurden durch die partielle Aquotisierung der Komplexsäuren erhalten:



Die Acido-ammin-Nichtelektrolyte erhielten wir aus den entsprechenden Komplexsäuren durch behandeln mit Ammoniumacetat unter Erwärmen. Die binären Komplexsalze der Dicyano-Säuren wurden durch doppelte Umsetzungsreaktionen aus H[Co(Diox. H)₂(CN)₂] [15] und [Co(Diox.H)₂(Amin)₂] acetat [10, 11] in wässrigen-alkoholischen Lösungen erhalten.

Allgemeine Darstellungsmethode: 5 mMol [Co(Diox.H)₂(Amin)₂]-acetat oder -bromid in 100 ml 50 proz. Äthanol werden mit 5 mMol H[Co(Diox.H)₂(CN)₂] oder K[Co(Diox.H)₂(CN)₂] in 50 ml Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen kristallinen Salze werden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Die in Tabelle 6 charakterisierten Substanzen sind in der Fachliteratur noch unbekannt.

Tabelle 6

Neue Komplexsalze vom Typ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{CN})_2]$

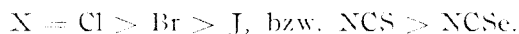
Nr.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse		
				Ber.	Get.	
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	816,6	Kleine braune Sternchen	Co	14,43	14,20
				N	20,59	20,30
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	916,7	Dunkelgelbe Dendryte	N	18,33	18,63
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	844,6	Braune Nadeln	Co	13,95	13,70
				N	19,90	19,69
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(m\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	844,6	Gelbe rhomb. Platten	N	19,90	19,67
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(p\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	844,6	Braune Prismen	N	19,90	19,75
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Toluidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox. H})_2(\text{CN})_2]$	896,7 ₄	Rhomb. braune Platten	Co	13,13	13,22
				N	18,75	18,67
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox. H})_2(\text{CN})_2]$	968,8	Gelbbraune, lange Prismen	N	17,35	17,32
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(o\text{-Äthylanilin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox. H})_2(\text{CN})_2]$	924,8	Braune Dendryte	Co	12,74	12,86
				N	18,17	17,75
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Picolin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Niox. H})_2(\text{CN})_2]$	866,7	Glänzende, quadratische Prismen	Co	13,57	13,40
				N	19,35	19,41
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-Naphthylamin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{Cpdiox. H})_2(\text{CN})_2]$	940,7	Braune unregelmässige Krist.	N	17,86	17,50

Schlussfolgerungen. 1. Es wurden die relativen Mobilitäten (R_F -Werte) von vier Typen der Kobalt(III)-dioximin-Chelaten: $\text{H}[\text{Co}(\text{Diox. H})_2\text{X}_2]$, $[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{Amin})\text{X}]$ und $[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{Amin})_2]$, $[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{CN})_2]$ unter Anwendung von Methanol-n-Butanol-0,1 N HCl (in Wasser) in vier verschiedenen Volumverhältnissen als Laufmittel auf papier- und dünn-schichtchromatographischem Wege untersucht.

2. Es wurde allgemein beobachtet, dass die relativen Mobilitäten mit der Verminderung des Wassergehaltes des Laufmittels abnehmen. Die grössten R_F -Werte wurden bei Anwendung von Laufmitteln mit dem höchstem Wassergehalt (6 Vol. Methanol, 3 Vol. n-Butanol, 3 Vol. 0,1 N Salzsäure) beobachtet.

Die auf papierschichtchromatographischem Wege erhaltenen R_F - und ΔR_F -Werte sind grösser, als diejenigen die aus dünn-schichtchromatographischen Messungen hervorgehen.

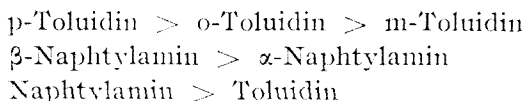
3. Die R_F -Werte der $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$ -Säuren und der Nichteletkrolyte $\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}$, bzw. $\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{X}$ fallen in der Reihe



4. Bei den untersuchten binären Salzen der Dicyano-Säuren $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]_2[\text{Co}(\text{Diox. H})_2(\text{CN})_2]$ treten durch die Koordination von isomeren aromatischen und heterocyclischen Aminen einige feine Struktur- und Stellungsisomerieerscheinungen auf.

Die R_F -Werte dieser Isomerpaaire wurden mit 4 Laufmittelmischungen papierchromatographisch bestimmt. Die ΔR_F -Werte dieser Isomeren sind 0,01–0,05.

Die R_F -Werte nehmen in den folgenden Reihen der Amine ab:



Mit identischen Aminen kann im allgemeinen eine Abnahme der R_F -Werte auch in der Reihe $\text{DH} > \text{Cpdox. H} > \text{Niox.H}$ beobachtet werden. Diese R_F -Änderungen stehen in Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der koordinierten Dioxime und Amine.

Diese Reihenfolge kann sich in einigen Fällen in Funktion der Zusammensetzung des Laufmittels ändern.

(Eingegangen am 12. April 1973)

LITERATUR

1. Tsunoda Yoshikazu und Takeuki Toshio, *Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **14**, 55, 63 (1964).
2. M. Hranicovlievic, J. Jakovic, J. Pelkovic-Tadic und J. Melnikov-Stoianovic, *Mikrochim. Acta*, **1965**, 141.
3. M. Hranicovlievic, J. Jakovic, J. Pelkovic-Tadic, *Mikrochim. Acta*, **1965**, 936.
4. H. Senf, *J. Chromatog.*, **27**, 331 (1967).
5. G. Stefanovic und T. Janjic, *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 550 (1954).
6. Y. Yamamoto, A. Nakahara und C. Tschuchida, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 232 (1954).
7. L. F. Druding und R. B. Hagel, *Analyt. Chem.*, **38**, 478 (1966).
8. H. Seiler, Ch. Biebricher und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 2636 (1963).
9. A. Balogh, Dissertation, Babeş-Bolyai Univ. Cluj, 1966, S. 101.
10. R. Ripan, Cs. Várhelyi und Mitarbeiter, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **7**, (1), 77, 89 (1962); **8**, (1), 113 (1963); **9**, (2), 63 (1964); **11**, (1), 33 (1966); **12**, (2), 133 (1967).
11. Cs. Várhelyi und S. Kövendi, *J. prakt. Chem.*, **4**, **34**, 209 (1966).
12. R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, (2), 227 (1963).
13. A. Soó, Cs. Várhelyi und A. Sipos, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **13**, (1), 57 (1968).
14. A. Soó, Cs. Várhelyi und M. Bartunek, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **17**, (2), 23 (1972).
15. Cs. Várhelyi, I. Gănescu und L. Szotyori, *Z. anorg. Chem.*, **386**, 232 (1971).

DESPRE α -DIOXIMAȚII METALELOR TRANZIȚIONALE (XXXIX)

Studiu cromatografic pe hîrtie și pe strat subțire asupra diferitelor tipuri de chelați cobaltici cu α -dioxime

(R e z u m a t)

S-a studiat comportarea diferitelor tipuri de chelați cobaltici cu α -dioxime (dimetilglioximă: DH_2 , 1,2-ciclopentandiondioximă: $\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2$, 1,2-ciclohexandiondioximă: $\text{Niox} \cdot \text{H}_2$), și anume a unor acizi complecși monobazici: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, a unor neelectroliți: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{X}]$, precum și a unor săruri binare de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2][\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{CN})_2]$, izomeri de structură și de poziție, în condițiile cromatografiei pe hîrtie și pe strat subțire.

Diferențele ΔR_F dintre izomerii studiați sînt mai mari pe cromatogramele pe hîrtie decît pe cele pe strat subțire.

S-au descris și o serie de chelați noi de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2][\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{CN})_2]$.

ОБ α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XXXIX)

Хроматографическое исследование на бумаге и на тонком слое различных типов кобальтовых хелатов с α -диоксимами

(Р е з ю м е)

Изучалось поведение различных типов кобальтовых хелатов с α -диоксимами (диметилглиоксим: DH_2 , 1,2-циклопентандиондиоксим: $\text{Cpdox} \cdot \text{H}_2$, 1,2-циклогександиондиоксим: $\text{Niox} \cdot \text{H}_2$), а именно некоторых одноосновных комплексных кислот: $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, некоторых неэлектролитов: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{X}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{X}]$, а также некоторых двойных солей типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2][\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{CN})_2]$, являющихся изомерами структуры и положения в условиях бумажной и тонкослойной хроматографии.

Разности ΔR_F между изучаемыми изомерами больше на бумажных хроматограммах, чем на тонкослойных.

Описан также ряд новых хелатов типа $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{амин})_2][\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{CN})_2]$.

EXPERIMENTAL APPROACH TO THE CHARACTERIZATION OF PRETREATED PLATINUM ELECTRODE SURFACES (IV)

E-pH Function of Pretreated Platinum Electrodes in Peroxide Stabilized
Systems*

L. KÉKEDY and L. NEMES**

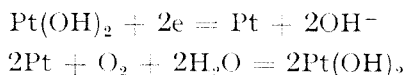
Theoretical Aspects. The use of platinum as indicator electrode in acid-base titrations dates as early as the twenties of this century based on the assumption that it works as an oxygen electrode whose potential is evidently pH-dependent [1, 2]. Although it was observed from the very beginning that the electrode is highly irreversible and its potential depends on the partial pressure of the oxygen varying with the time too, it was considered that the slow potential drift (5–10 millivolts per hour in acid solution) does not mask the trend of the titration curve, several acid-base titrations being performed [1]. During these investigations the necessity of the pretreatment of the electrode was also recognized stating that the electrode, coated with platinum black, before use had to be „seasoned” for some time to allow its potential to reach a steady-state value. It was observed that if the electrode was the anode during the previous cleaning the potential fell gradually during this „seasoning”, and, on the contrary, it rose if it was the cathode. The very important observation was also made that the titration of dilute HCl solutions could be improved by addition of hydrogen peroxide [1, p. 221].

Recently Petrákovič and co-workers [3, 4, 5] have investigated the pH-response of pretreated Pt electrodes performing different types of acid-base titrations in aqueous as well as in nonaqueous media. No uniform pH-response was obtained through the entire pH-scale, the electrode function being 42 mV/pH in the pH range 3–6 and 60 mV in the range 6–9. The sensitivity showed variations with the pretreatment as well as with the nature and concentration of electrolytes present, decrea-

* Paper presented at the Symposium on „Membranes and Electrochemical Sensors in Analytical Chemistry” held in Craiova 14–15 September 1972.

** Pedagogical Institute, Tirgu-Mureş.

sing even to 10 mV/pH. The following potential determining processes were suggested:



Apte and Dhanešwar [6] found a sensitivity of 52 mV/pH, the mechanism of the electrode process being explained by the pH-dependence of platinum oxide formation on the electrode surface. Dolezal and Stulik [7] also observed pretreatment effects as well as the influence of different salts on the shape of the titration curves. From polarization curves they concluded that by the titration of HClO_4 with NaOH the equilibrium potential is given by the reduction of air-oxygen and anodic oxidation of water which is dependent on the pH of the solution. The potential break varied even with the area of the electrode, owing to the overvoltage variation of the above mentioned irreversible reactions. In the absence of dissolved oxygen no potential break occurred at the equivalence. Dolezal and co-workers have performed acid-base titrations with two polarizable electrodes (Pt—Pt or C—C, glassy carbon) using biamperometric, bipotentiometric and a.c. potentiometric techniques [8].

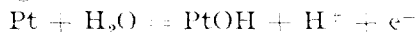
Meanwhile the problem of the rest potential of the platinum and its pH dependence were thoroughly investigated [9, 10]. Nevertheless the literature reveals sometimes conflicting data indicating that as yet not all the details are well understood. A mixed potential mechanism for the rest potential of Pt in oxygen saturated acid solutions was first proposed by Hor [11] considering the cathodic reduction of oxygen on electronically conductig Pt—O sites and PtO formation.

This mechanism is consistent with the observation that the rest potentials depend on the oxygen partial pressure, pH of the solution and electrode preparation, being conditioned on the relative area of the anodic and cathodic sites on the electrode.

H. Wroblewa and co-workers [12] analyzed the nature of the rest potentials at Pt electrodes in 1 N H_2SO_4 with various partial pressures of oxygen ranging from 0.005 to 1 atm. They also give the possible potential determining reactions.

According to these authors oxide-free Pt electrodes immersed in an aqueous solution of H_2SO_4 acquire a mixed potential due to cathodic reduction of oxygen and oxidation of impurities as the anodic component. The potential in turn determines the coverage by oxygen atoms, which arise from an equilibrium of the water discharge reaction with the Pt surface. According to this model this reaction, and not the dissociative adsorption of oxygen is the origin of oxygen coverage at the surface. Most recently Appleby [13] subjected to a thorough analysis the relevant literature data and ruled out all the possible mechanisms which were inconsistent with the experimental data. He considers that in ultra clean acid solutions (i.e. with low impurity levels) the rest potential of a phase oxide-free (prereduced) platinum electrode is a mixed potential determined by

one or two stage processes for either $-\text{OH}$ or $-\text{O}$ adsorption on platinum by the water discharge under Temkin conditions:



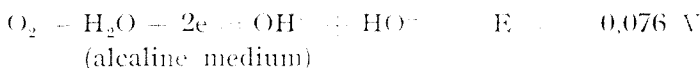
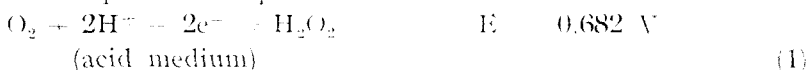
eventually followed by $\text{PtOH} \rightleftharpoons \text{PtO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

and molecular oxygen reduction, the rate determining step being: $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons (\text{O}_2\text{H})_{\text{ads}}$

On the basis of the mixed potential theory increasing coverage with adsorbed $-\text{O}$ or $-\text{OH}$ should normally be accompanied by a slow rise in mixed potential (V_{mix}) at constant p_{O_2} , except when the film reduction reaction is sufficiently slow to be neglected. It has been deduced [13] that the p_{O_2} dependence is: $dV_{\text{mix}}/d\ln p_{\text{O}_2} = RT/F \cong 60 \text{ mV}/\ln p_{\text{O}_2}$; $d\theta/d\ln p_{\text{O}_2} \cong RT/q$ (θ = coverage, q = heat of adsorption) or after long exposure time in oxygen saturated electrolyte (appearance of phase oxide) $dV_{\text{mix}}/d\ln p_{\text{O}_2} = RT/4F$ and $dV_{\text{mix}}/d\ln [\text{H}^+] = dV_{\text{mix}}/d\text{pH} = RT/F = 60 \text{ mV}/\text{pH}$.

This mechanism is consistent with the reported polarization behaviour, time-dependent O_2 partial pressure behaviour, and pH dependence of the platinum oxygen-electrode. A pple by emphasizes that the results obtained will apply only in electrolytic solutions with a very low impurity level, when impurities are present perhaps the anodic impurity oxidation will be predominant [12].

Willard and Fenwick [14] observed for the first time that addition of H_2O_2 improves the e.p. indication in acid-base titrations. Now it is well established that in oxygen-saturated acid solutions the rest potential of a Pt electrode becomes less noble as the H_2O_2 conc. in solution increases [9] until it reaches a value of about 10^{-3} mole/l after which it becomes independent of $[\text{H}_2\text{O}_2]$. This is consistent with the mixed potential mechanism proposed first time by Roiter and collab. [15] and accepted today by many workers, considering that in this case the following cathodic process is operative:



Bagotskii and co-workers [16] recently have corroborated experimentally that equilibrium (1) can be established at a reduced Pt electrode in both acid and alkaline solutions provided only small amounts of O_2 are introduced into the system so that the Pt surface does not become covered with adsorbed oxygen. The presence of adsorbed oxygen on the surface or dissolved oxygen in the metal disrupts the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ equilibrium and the usual (higher) mixed potential is observed. At H_2O_2 concentration below 10^{-3} mol/l the dependence of the rest potential on H_2O_2 conc. and p_{O_2} becomes very complicated resulting in inconstant and not reproducible potential values. Later Urbach and Bowen have found in KOH [17] a linear relationship in this region.

The aim of this paper is to investigate the influence of H_2O_2 on the E-pH function of differently pretreated Pt electrodes in a large pH-domain in order to improve their indicating properties in acid-base titrations. Constant E-pH functions are expected only if provision will be made to constant p_{O_2} , oxygen coverage and other electrode surface conditions.

Experimental, discussions. Spherical platinum electrodes (beads) with approx. 1mm \varnothing were used. The pretreatments applied are summarized in Table 1. Analytical grade reagents

Table 1

Applied pretreatments*

	Pretreatment	Experimental
<i>A. Oxidative pretreatments</i>		
1	heating	The electrode is kept in the oxidative part of a Bunsen flame (natural methane gas) 10–15 s. soaking 10–15 s idem idem the electrode is anode in 1 N H_2SO_4 , 4 V (cathode is also Pt).
2	with HNO_3 conc.	
3	with aqua regia	
4	with H_2O_2 30%	
5	anodization	
<i>B. Reducing pretreatments</i>		
1	with KI sat.	soaking 10–15 s. idem the electrode is cathode in 1 N H_2SO_4 4 V first treatment A 3 is applied, then after rinsing with bidist. water, treatment B 1.
2	with HF conc.	
3	cathodization	
4	preparation of bare surface (free of both fine platinum and oxide film).	

and doubly distilled water were used, but no special care was taken to further purification of the solutions to keep usual analytical conditions. They were air-saturated, no special care was taken to assure a constant O_2 partial pressure. In order to establish the minimum H_2O_2 concentration necessary to obtain constant E-pH functions increasing values of 3% H_2O_2 were added to 10 ml Britton-Robinson buffers of different pH.

The influence of H_2O_2 concentration on the pH-response of some reduced electrodes is represented by the plots of Fig. 1. Similar curves were obtained with electrodes treated with HF, 30% H_2O_2 or with bare ones. The same influence on oxidized electrodes is illustrated by Fig. 2. Similar responses have been obtained with other oxidized surfaces obtained by treatment with conc. HNO_3 , or aqua regia.

Using these data the E-pH curves have been constructed considering the peroxide-stabilized steady-state potential values. Some of them are represented in Figs. 3 and 4 (curves 2). In order to allow a comparison, E-pH plots in the absence of H_2O_2 are also given (curves 1). It is evident that the H_2O_2 over a certain concentration has a stabilizing effect on the rest potential of platinum electrodes indicating that process (I)

* After each treatment the electrodes were thoroughly washed with bidist. water.

becomes operative. One can see that this stabilization can be achieved with a approx. 0.05–0.15% H_2O_2 conc. in the solution, depending on pre-treatment. Electrodes oxidized electrochemically apparently needed a tenfold H_2O_2 concentration being good H_2O_2 decomposition catalysts. As far as the direction of the potential drift is concerned in the presence of H_2O_2 two cases can be distinguished. In the case of initially reduced

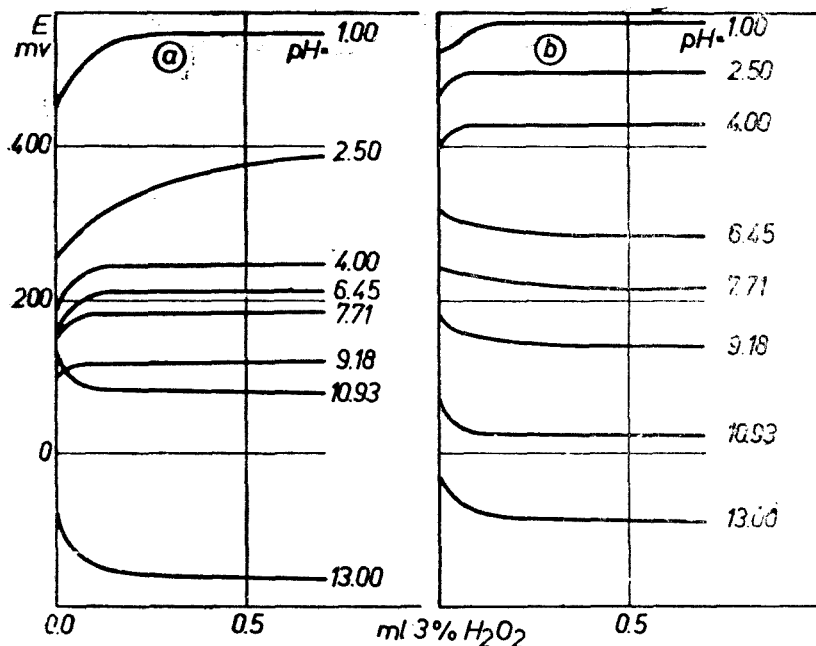


Fig. 1. Influence of H_2O_2 addition on the rest potentials of reduced electrodes at different pH values: a) soaked with KI, b) cathodized.

electrodes (KI, KF, cathodization), in acid medium the increase of the H_2O_2 concentration causes an increase in the rest potential presumably owing to the „oxidation” of the platinum surface, i.e. the formation of a uniform $(\text{O})_{\text{ads}}$ layer. The decrease of the rest potential in alkaline medium can be attributed to the reducing effect of H_2O_2 in this medium. This same explanation seems to be confirmed by the fact that the rest potential of oxidized electrodes (Fig. 2) is depressed by H_2O_2 in the entire pH-domain investigated, indicating that towards an oxidized surface the H_2O_2 behaves like a reducing agent. The highest potential drift vs. the initial (H_2O_2 free) rest potential has been observed with the electrochemically oxidized electrodes indicating in accordance with literature data that these electrodes are highly oxidized. Bare electrodes as well as those treated previously with H_2O_2 30% behaved from this point of view as being reduced ones. H_2O_2 generally improves the linearity of the

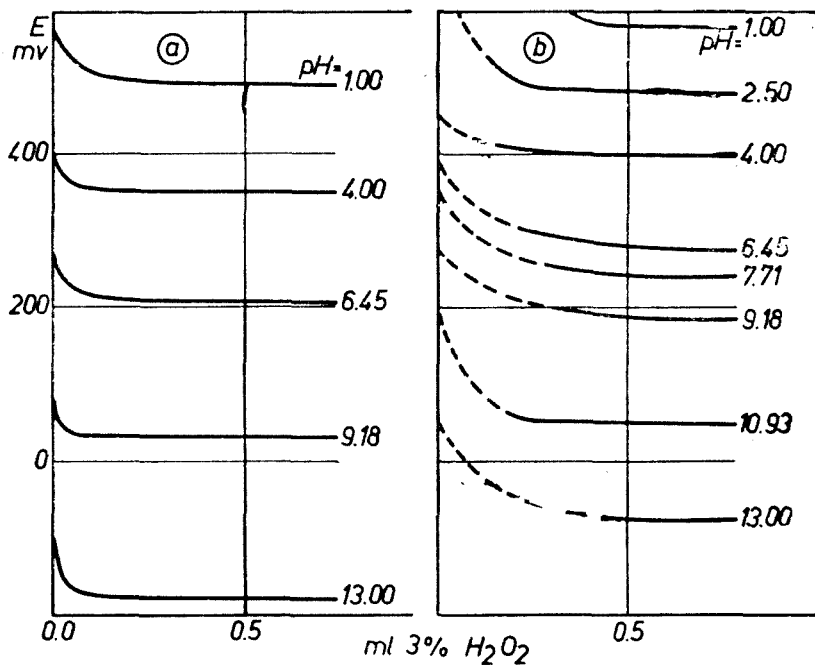


Fig. 2. Influence of H_2O_2 addition on the rest potentials of oxidized electrodes at different pH values: a) heated, b) anodized.

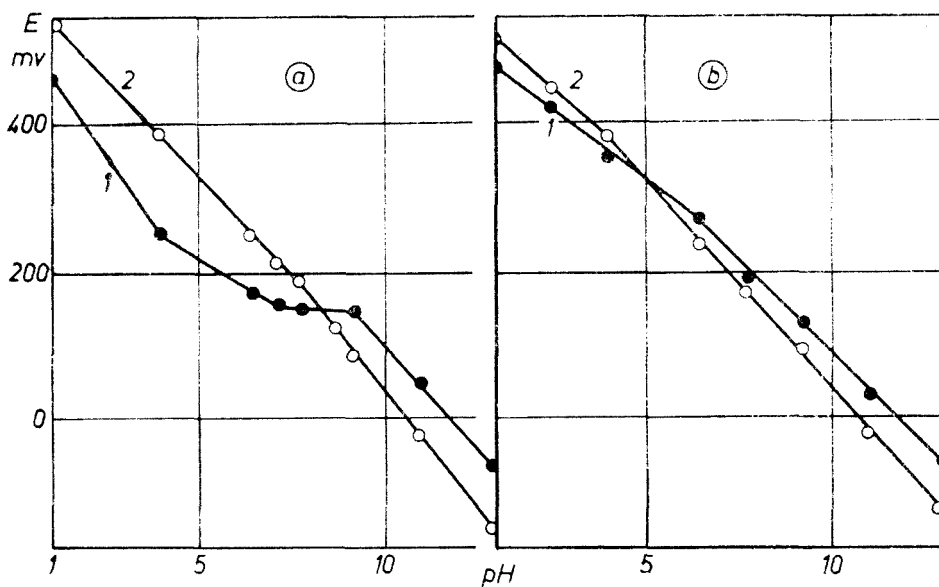


Fig. 3. E-pH curves of reduced electrodes: a) soaked with KI or HF , b) cathodized curves 1: without H_2O_2 addition, curves 2: with H_2O_2 addition (0.05%).

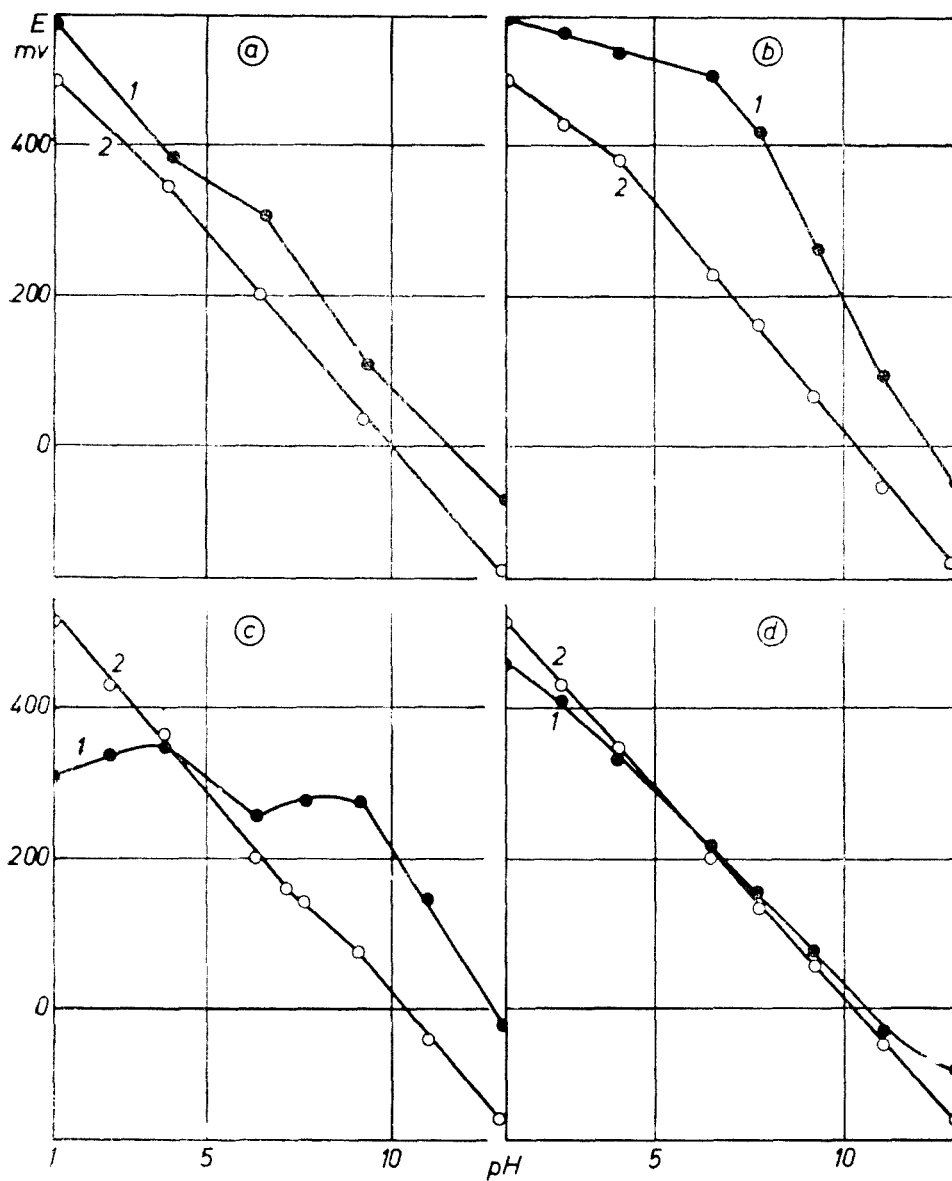


Fig. 4. E-pH curves of oxidized electrodes: a) heated, b) soaked with cc. HNO_3 or aqua regia, c) bare, d) soaked with 30% H_2O_2 , curves 1: without H_2O_2 addition, curves 2: with H_2O_2 addition (0.05%).

E-pH functions as well as their slope. The pH-response characteristics of differently pretreated Pt electrodes in the presence of H_2O_2 ($\sim 10^{-2}\text{mol/l}$) are summarized in Table 2.

Table 2

pH response characteristics of differently pretreated Pt electrodes in the presence of H_2O_2

Treatment	pH range of linear function	Slope of E-pH function in this range mV/pH
heating	1.0 – 4.0	45.0
	4.0 – 13.0	57.8
cc. HNO_3	1.0 – 4.0	36.6
	4.0 – 11.0	64.2
	11.0 – 13.0	40.0
aqua regia	1.0 – 4.0	35.6
	4.0 – 13.0	60.6
30% H_2O_2	1.0 – 13.0	55.7
anodization	1.0 – 9.2	55.7
	9.2 – 11.0	105.0
	11.0 – 13.0	40.0
sat. KI	1.0 – 7.7	53.3
	7.7 – 13.0	64.0
conc. HF	1.0 – 7.7	48.6
	7.7 – 13.0	58.0
cathodization	1.0 – 6.8	48.0
	6.8 – 13.0	63.0
bare	1.0 – 7.7	57.5
	7.7 – 9.2	48.0
	9.2 – 13.0	58.3

Close inspection of the data in Table 2 reveals that only the electrode previously treated with H_2O_2 30% showed a linear pH function over the whole pH-range investigated (1.00–13.00) with a slope of 55.7 mV/pH, indicating with good approximation a Nernstian behaviour. The other electrodes have two or more linear domains with different slopes. Those heated or treated with aqua regia showed a Nernstian response over a relative large pH interval (4.00–13.00).

Although H_2O_2 in general has a strong potential stabilizing effect this shows characteristic aspects according to the pretreatment used. Table 3 contains the observed stabilized rest potentials (vs. SCE) in the presence of H_2O_2 with differently pretreated Pt electrodes at different pH values.

Throughout the electrochemically oxidized electrode showed the highest potential values in accordance with earlier findings that electrode potential is a function of the coverage of the electrode surface with oxygen, depending on pretreatment, too (see [9, p. 35]). The smallest rest potential values have been observed by the heated electrodes, in acid medium by that treated with HF.

Further studies, concerning analytical applications, too, are in progress.

Table 3

Steady state rest potentials in the presence of 0.05% H_2O_2 as a function of pretreatment and pH (millivolts)

pH	Pretreatment							
	1.00	2.50	4.00	6.45	7.71	9.18	10.93	13.00
sat. KI	535	460	390	242	180	80	-30	-160
conc. HF	480	400	335	212	155	68	-40	-150
cathodization	510	445	375	230	165	90	-30	-142
heating	487	410	343	202	130	35	-60	-180
conc. HNO_3	512	457	400	242	170	75	-50	-125
aqua regia	498	438	390	236	170	72	-50	-157
anodization	570	485	405	280	242	190	52	-75
bare	520	432	367	205	150	80	-40	-150
30% H_2O_2	517	432	350	205	140	65	50	-150

Conclusions. 1. Pretreatment has a considerable effect on the pH-function of platinum electrodes.

2. In the absence of H_2O_2 no well defined pH-function can be obtained.

3. In the presence of small amounts of H_2O_2 (0.05–0.15%) stabilized Pt/ O_2 rest potentials can be obtained at different pH values, depending on the pretreatment of the electrodes.

4. H_2O_2 improves the linearity of E-pH functions as well as their slope. Electrodes previously treated with 30% H_2O_2 showed a Nernstian function over the whole pH range investigated (1.00–13.00).

5. The pH response observed is in agreement with the mixed-potential theory.

(Received April 16, 1973)

REFERENCES

1. I. M. Kolthoff and N. H. Furman, *Potentiometric Titrations*, 2nd Edition, New York, Wiley and Sons, 1931, p. 215.
2. N. H. Furman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 2685 (1922).
3. V. E. Petrakovich, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 1161 (1963).
4. V. E. Petrakovich, O. M. Podurovskaja and Iu. I. Turian, *ibidem*, **20**, 785 (1965).
5. O. M. Podurovskaja and V. E. Petrakovich, *Zavodskaya Lab.*, **27**, 157 (1961).
6. V. P. Apte and R. G. Dhaneshwar, *Talanta*, **13**, 1595 (1966).
7. J. Dolezal and K. Stulik, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 87 (1968).
8. E. Samcova, K. Stulik and J. Dolezal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **37**, 60 (1972).
9. J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, New York, Interscience, 1968.
10. S. Gilman, *The Anodic Film on Platinum Electrodes*, in A. J. Bard Editor, *Electroanalytical Chemistry*, vol. 2., London, New York, Edward Arnold Ltd., and Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, p. 111.
11. T. P. Hoar, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 142**, 628 (1933).

12. H. Wroblowa, M. L. B. Rao, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem., **15**, 139 (1967).
13. A. J. Appleby, Journal of Electroanal. Chem., **35**, 193 (1972).
14. H. H. Willard and F. Fenwick, J. Amer. Chem. Soc., **45**, 715 (1923).
15. V. A. Roiter, Zhur. Fiz. Khim., **4**, 461 (1933).
16. V. I. Tikhomirova, V. I. Lukyancheva and V. S. Bagotskii, Elektrochimiya, **1**, 645 (1965).
17. A. J. Urbach and R. J. Bowen, Electrochim. Acta, **14**, 927 (1969).

ABORDAREA EXPERIMENTALĂ A CARACTERIZĂRII SUPRAFETELOR DE ELECTROD DE PLATINĂ PRETRATATE (IV)

Funcția E-pH a electrozilor de platină pretratați în sisteme stabilizate cu apă oxigenată

(Rezumat)

După trecerea în revistă a concepțiilor privind potențialul de repaus al electrozilor de platină în soluții cu conținut de oxigen, se studiază influența apei oxigenate asupra funcției E-pH la electrozi de platină pretratați diferit, cu scopul de a le îmbunătăți proprietățile de electrod indicator. Un adans de H₂O₂ 0,05-0,15% stabilizează valorile de potențiale în funcție de pretratament. S-au stabilit următoarele: 1. pretratamentul are un efect considerabil asupra funcției E-pH al electrozilor, 2. în absența apei oxigenate nu se obțin funcții bine definite, 3. apa oxigenată îmbunătățește atât linearitatea acestor funcții, cât și panta, 4. valorile de potențiale observate sînt în concordanță cu teoria potențialului mixt.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (IV)

*Функция E-pH платиновых электродов, предварительно обработанных
в системах, стабилизированных перекисью водорода*

(Резюме)

После обзора воззрений, касающихся потенциала покоя платинового электрода в растворах, содержащих кислород, изучается влияние перекиси водорода на функцию E-pH у различно предварительно обработанных платиновых электродов, с целью улучшения их свойств индикаторного электрода. Добавка H₂O₂ 0,05-0,15% стабилизирует значения потенциалов в зависимости от предварительной обработки.

Установлено следующее: 1. предварительная обработка оказывает существенный эффект на функцию E-pH электродов; 2. в отсутствие перекиси водорода не получают хорошо определенные функции; 3. перекись водорода улучшает как линейность этих функций, так и уклон; 4. значения исследуемых потенциалов находятся в соответствии с теорией смешанного потенциала.

EXPERIMENTAL APPROACH TO THE CHARACTERIZATION OF PRETREATED PLATINUM ELECTRODE SURFACES (V)

A Microscopic Study*

L. KÉKEDY and S. DUŞA**

Among the many investigations concerning the characterization of pretreated platinum surfaces [1, 2] few microscopic studies are known. Davis [3] seems to be the first who published photomicrographs of oxidized (with argentic oxide in 6 M nitric acid) and of reduced (cathodization in 1 M sulphuric acid) surfaces respectively. Using 600 times magnification only a small difference could be observed, the grain boundaries on oxidized surfaces being a little darker than on reduced ones. He attributed this to the formation of PtO and PtO₂ at the grain boundaries. Chao, Costa and Tadjeddine in a series of papers [4] published further photomicrographs revealing the effect of polishing and successive heating, chemical purification and/or cyclization on platinum. They could observe a restructuration during the cyclizations manifested in the appearance of crystal boundaries. Knowing that mechanical polishing yields very impure surfaces, their results are consistent with the view that the effect of cyclization manifests simply in elimination of the impurities [5].

Concerning the incontestable possibilities of characterization of the method, we have reconsidered these experiments using a wide scale of pretreatment procedures. A metallographic microscope Reichert MeF-2 has been used (objective 80 ×, ocular 8 ×, aperture 0,85), the final magnification of the photomicrographs given below being 1600 times.

The electrodes were not new ones, they have been used before as indicating electrodes for several electroanalytical purposes. They were not polished before the pretreatments, but afterwards they were always thoroughly washed with doubly distilled water. Figures 1 and 2 show the surfaces of two different platinum foils, without special pretreatment.

* Paper presented at the Symposium on „Membranes and Electrochemical Sensors in Analytical Chemistry”, Craiova, 14–15 September 1972.

** Medical and Pharmaceutical Institute, Tirgu Mureş.

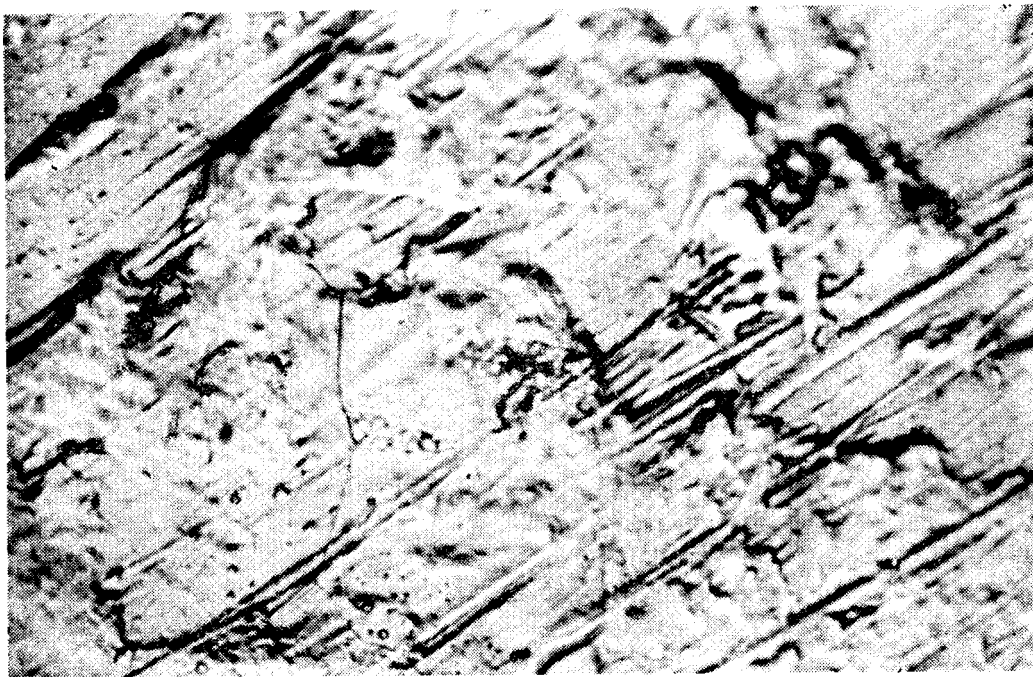


Fig. 1. Untreated surface (platinum foil).

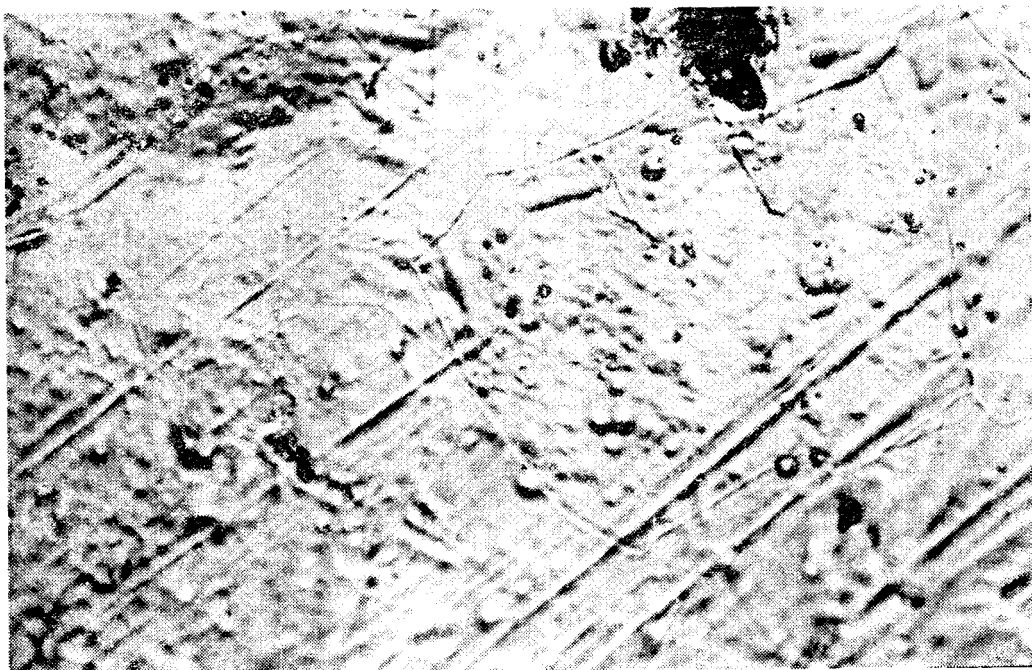


Fig. 2. Untreated surface (platinum foil).

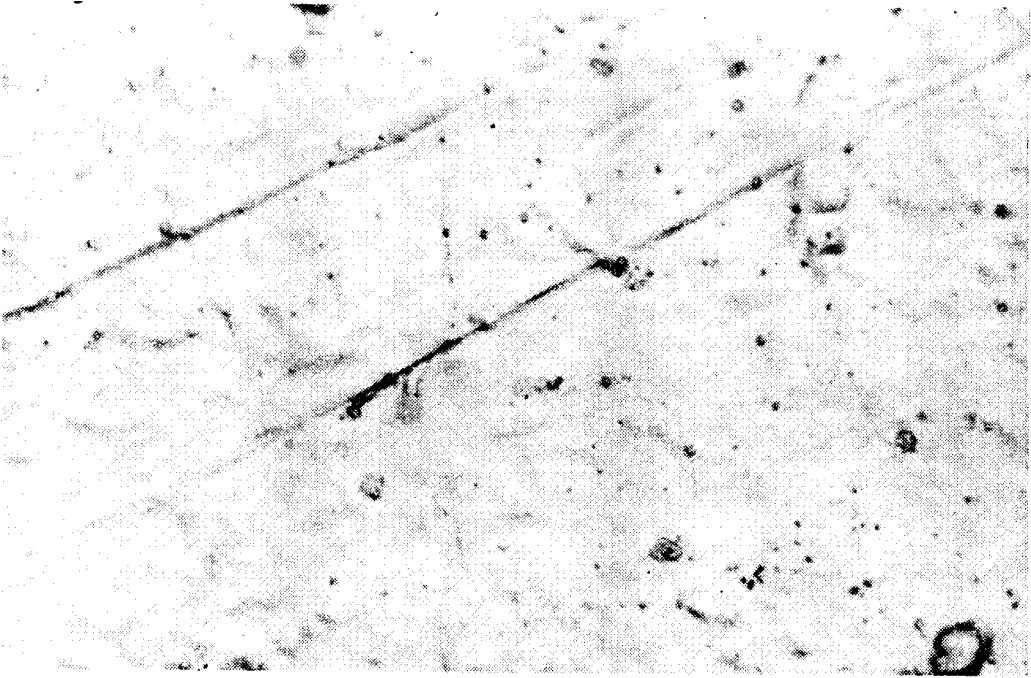


Fig. 3. Bare electrode.



Fig. 4. Heated platinum foil, immediately after heating.

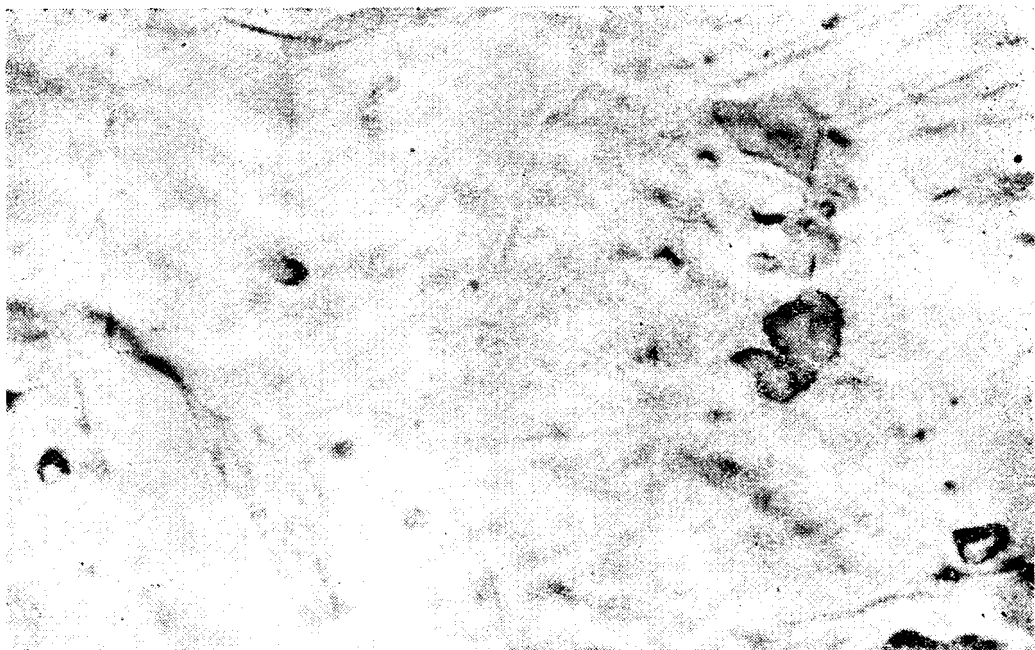


Fig. 5. Heated platinum foil 30 minutes after heating.

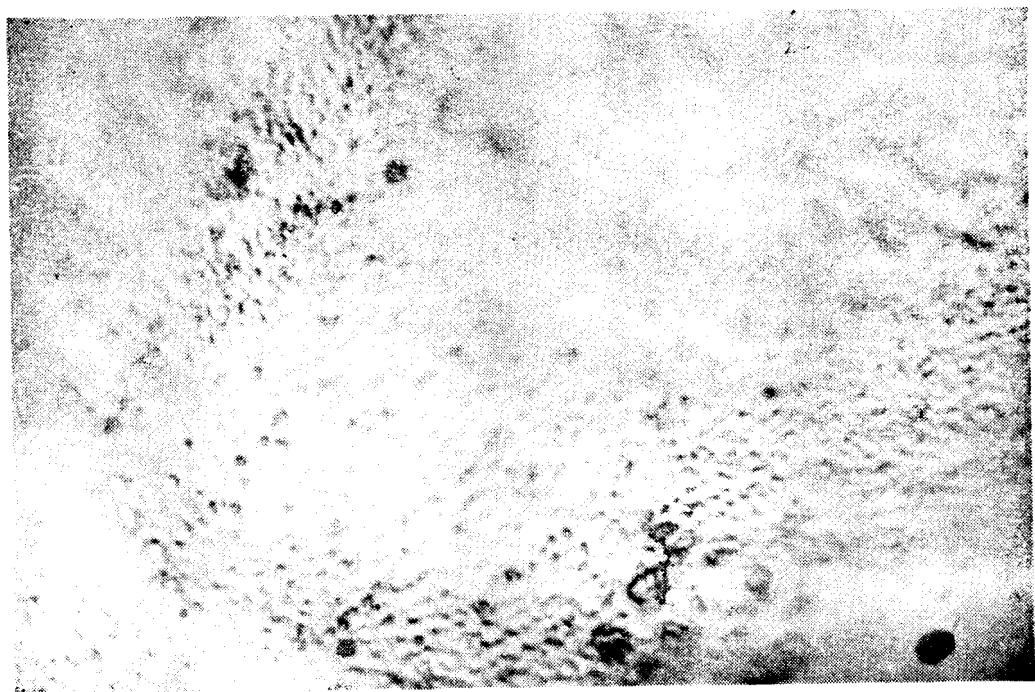


Fig. 6. Heated platinum wire.

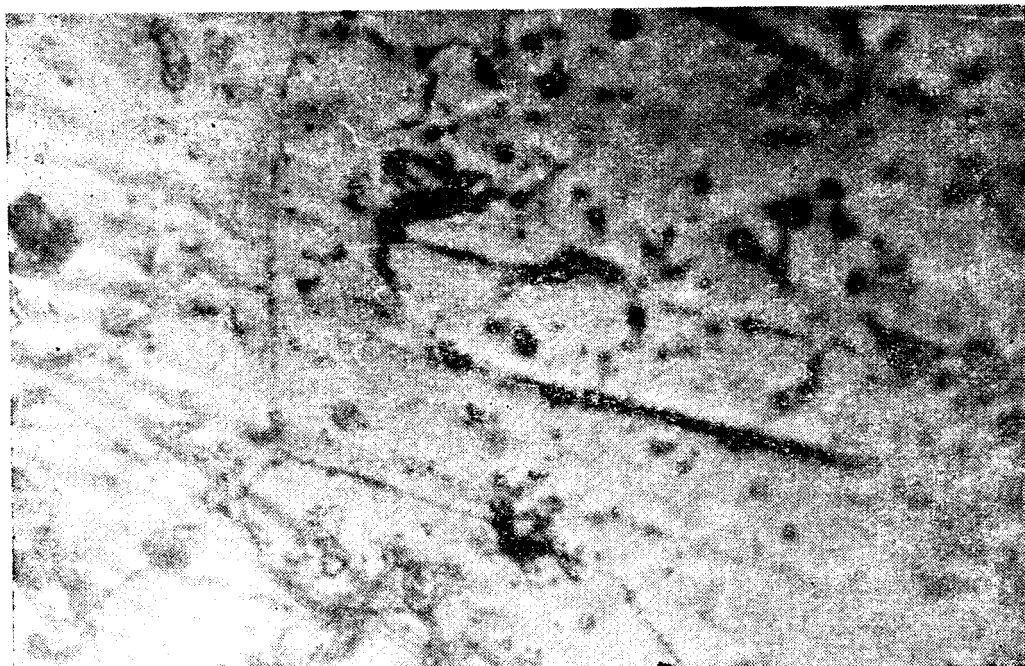


Fig. 7. Platinum foil anodized at $+1500$ mV vs. SCE in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$.

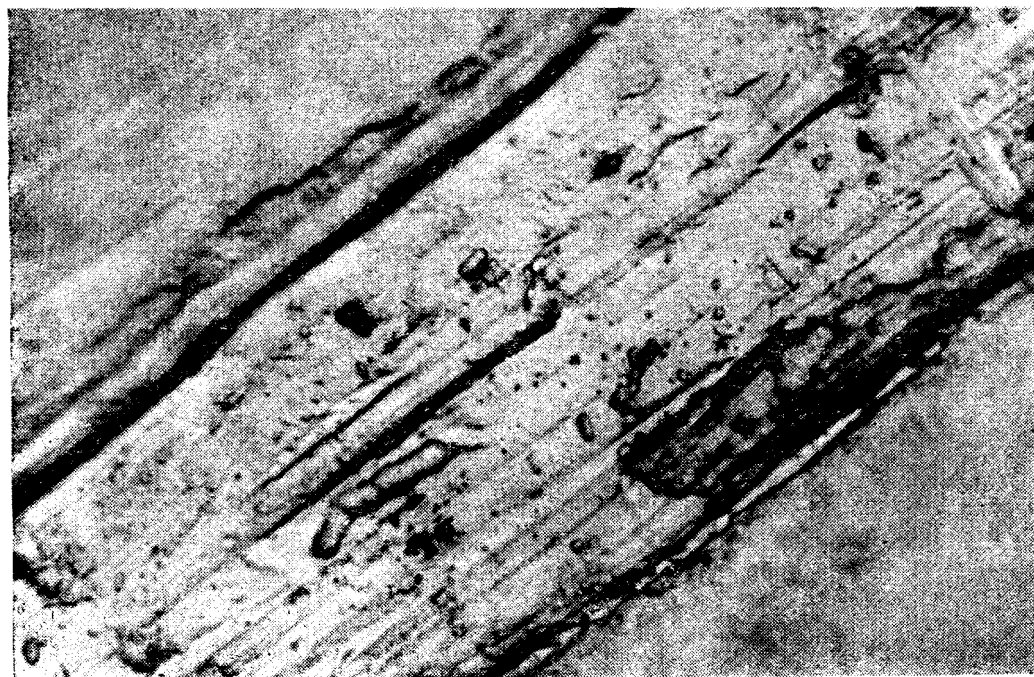


Fig. 8. Platinum wire anodized as in Fig. 7.

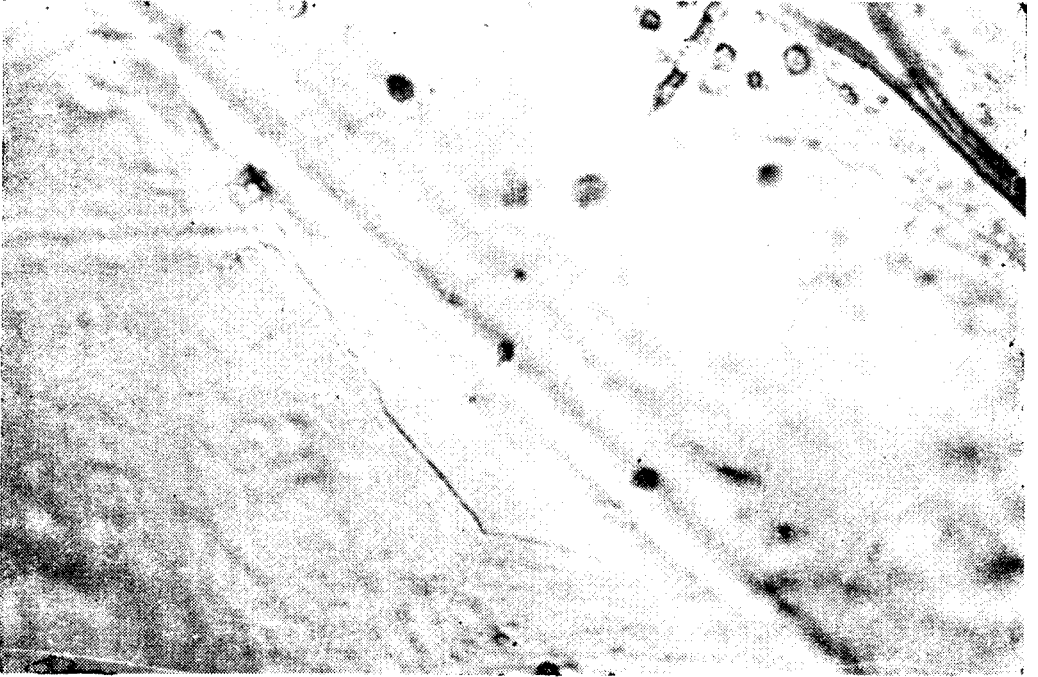


Fig. 9. Platinum foil reduced electrochemically at -600 mV vs. SCE in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$.

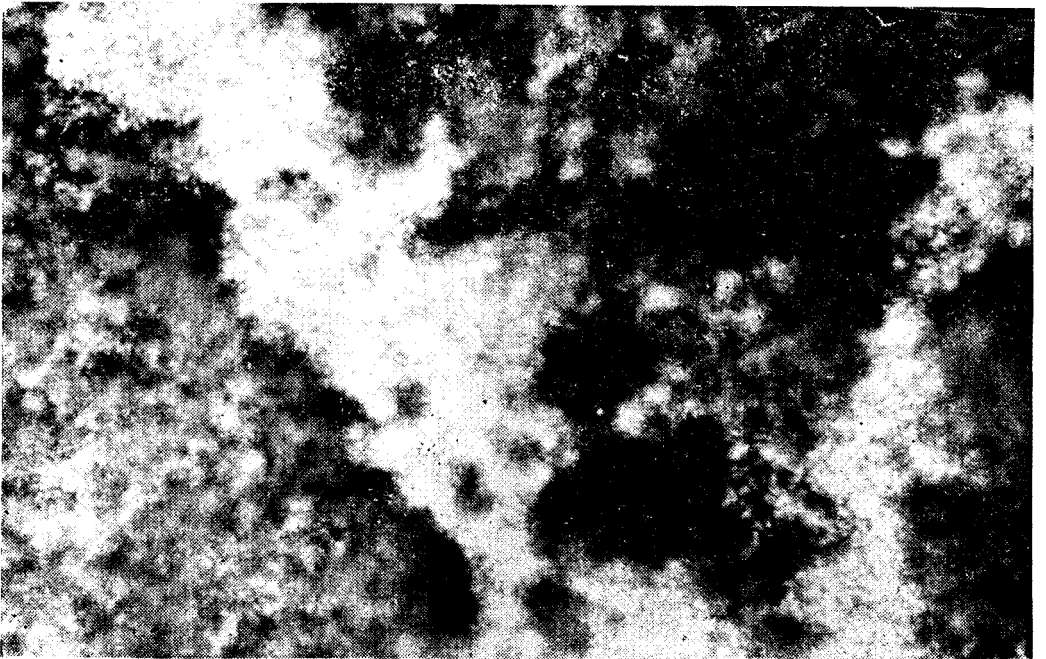


Fig. 10. The effect of cyclization, 2 volts a.c. during 30 minutes.

Their former pretreatments were unknown, too. The great final magnification used reveals first of all the nonuniformity of the surfaces, a remarkable difference in roughness being evident. The parallel lines which can be observed are due presumably to the lamination. Preparing a bare surface (6) (treatment with aqua regia, then with KI) (Fig. 3) one can observe the known solving effect on platinum of aqua regia, yielding a more smooth surface with a smaller roughness factor. The boundaries of the crystals are well recognized. The dark spots on each Figure cannot be identified with certainty, nevertheless they represent nonuniformities due either to corrosion, or to impurities. Heating yields a more uniform smooth surface (Fig. 4). On allowing to stand a pronounced recrystallization can be observed (Fig. 5) in accordance with earlier findings [7]. The persisting dark spots after heating are due presumably to former corrosion. A platinum wire after heating showed traces of superficial melting (Fig. 6).

Oxidation generally increases the number of dark grains on the surface in accordance with Davis's findings (Fig. 7). This appears evidently even on the small surface of a thin wire (Fig. 8). This dark "oxide film" disappears completely by reduction (Fig. 9). It is well known that a repeated anodic-cathodic cyclization results in the increase of the thickness of the fine platinum deposit, i.e. in the platinization of the surface [8], a progressive darkening of the electrode being observed. This is clearly seen on Fig. 10. The fine platinum deposit evidently appears, but the electrode is not uniform even after 30 minutes of cyclization (frequency 50 Hz).

Conclusions. The present study reveals the possibilities of characterization of pretreated platinum surfaces (generally of solid electrode surfaces) by microscopy. Oxidized, reduced, heated or bare surfaces can be distinguished clearly, the pictures obtained being similar with those reported earlier. Although our findings are not absolutely conclusive, because not the same part of the electrodes could be investigated, the microscopic pictures can be used for the auxiliary characterization of solid electrodes.

(Received April 16, 1973)

REFERENCES

1. J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, New York, Interscience, 1968.
2. S. Gilman, *The Anodic Film on Platinum Electrodes*, in A. J. Bard Editor, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 2, London, New York, Edward Arnold and Marcel Dekker Inc., 1967.
3. D. D. Davis, *Talanta*, **3**, 335 (1960).
4. F. Chao, M. Costa and A. Tadjeddine, *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 2465; *Compt. rend., Serie C*, **272**, 821 (1971); *ibid.*, **274**, 1613 (1972).
5. M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 230 (1964).
6. L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 739 (1968).
7. R. Thacker, *Nature*, **212 (5059)**, 182 (1966).
8. A. J. Bard, *Analyt. Chem.*, **35**, 340 (1963).

ABORDAREA EXPERIMENTALĂ A CARACTERIZĂRII SUPRAFETELOR
DE ELECTROD DE PLATINĂ PRETRATATE (V)

Un studiu microscopic

(Rezumat)

Se prezintă microfotografii ale unor suprafețe de platină pretratate. Mărirea finală este în jur de 1600 de ori. Suprafețe oxidate, reduse, goale sau calcinate se pot deosebi ușor. În urma unei ciclizări anodice-catodice se observă foarte clar formare de platină fin divizată, fapt bine cunoscut din literatură. Suprafața electrodului nu este uniformă nici după 30 min. ciclizare. Calcinarea dă o suprafață netedă, uniformă, la ședere observându-se o tendință de recristalizare.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (V)

Микроскопическое исследование

(Резюме)

Авторы приводят микрофотографии некоторых предварительно обработанных платиновых поверхностей. Конечное увеличение примерно в 1600 раз. Окисленные, восстановленные, обожженные или кальцинированные поверхности легко различаются. В результате анодо-катодной циклизации замечается очень четко образование мелко разделенной платины — факт, хорошо известный в литературе. Поверхность электрода не становится равномерной даже и после 30 минут циклизации. Кальцинация дает гладкую, равномерную поверхность; через некоторое время наблюдается тенденция к перекристаллизации.

STUDIUL RAPOARTELOR MOLARE ALE COMPONENTILOR DIN CENUȘILE PIRITOASE, ÎN PROCESUL DE PURIFICARE PRIN SUBLIMAREA CLORURILOR

CONST. GH. MACAROVICI și I. STOICOVICIU

Studii privind reacțiile de clorurare care au loc în procesul de purificare a cenușilor piritoase (folosind ca agenți de clorurare Cl_2 , NaCl și CaCl_2) au fost publicate de S o r o k i n a și colab. [1], de A k i r a Y a z a w a [2], deducînd din calcule termodinamice ordinea clorurării elementelor componente. Într-o lucrare anterioară [10], am trasat curbele variațiilor entalpiilor libere de reacție ΔG_T a NaCl și CaCl_2 cu oxizii*, sulfurile și sulfatii metalelor din cenuși pentru intervalele de temperatură 25—1 200°. În numeroase alte lucrări [3, 4, 5] sînt studiate experimental condițiile de clorurare în fază de laborator, semiindustrial [6] și industrial [7], autorii demonstrînd că purificarea poate fi realizată, impuritățile fiind îndepărtate într-o proporție de 60—90%.

Această purificare a cenușilor piritoase, urmărită în scopul valorificării lor în siderurgie, are loc datorită creșterii intense a tensiunilor de vapori a clorurilor la temperaturi mai ridicate ($> 600^\circ$), cînd, termodinamic, reacțiile se desfășoară cu degajare de căldură. La aceasta contribuie și dimensiunile mici ale granulelor (cu diametru sub 1 mm), din cenușile piritoase, care avînd o suprafață relativ mare de reacție favorizează atît viteza de reacție cît și procesul de volatilizare a clorurilor. Neexistînd faza lichidă în care clorura să se dizolve parțial, la suprafața granulelor vor exista în permanență cloruri metalice sub formă de vapori al căror echilibru termodinamic va imprima în esență un anumit grad de purificare a cenușilor piritoase. Acest echilibru va fi condiționat de temperatură și concentrație. Menținînd temperatura de lucru constantă (și ridicată), în general în domeniul în care tensiunile de vapori ale tuturor clorurilor sînt ridicate, influență hotărîtoare o va avea concentrația componentilor din cenuși. Or, se știe că masa compușilor fierului este foarte mare în

* Agenții cloruranți NaCl și CaCl_2 reacționează cu oxizii metalici, dînd cloruri, numai în prezența SO_2 , produs din sulful rămas în cenuși.

raport cu masa compușilor celorlalți componenți, acest lucru influențând procesul de purificare într-o măsură mare.

Calele termodinamice. Plecând de la presiunile parțiale ale clorurilor, obținute în urma reacției componenților metalici din cenușă cu agenții cloruranți, se poate calcula valoarea raportului molar minim la care se ajunge pentru fiecare metal față de fier, cunoscut fiind faptul că se desfășoară cu precădere acea reacție a cărei valoare negativă a entalpiei libere de reacție ΔG_T este mai mare. Acest raport este de asemenea condiționat și de presiunea aerului atmosferic și a bioxidului de sulf care trebuie să fie inferioară celei realizate de cloruri. Prezența bioxidului de sulf provine din sulful remanent în cenuși (cca. 2,5%) și din sulful introdus suplimentar pentru crearea unei atmosfere reducătoare (A. M o s c o v i c i [8]), în total cca. 4,5%. Presiunile parțiale ale O_2 și SO_2 legate de oxidarea acestui sulf au fost calculate utilizând valoarea variației entalpiei libere de reacție.

În tabelul 1 sînt prezentate presiunile parțiale ale O_2 și SO_2 .

Tabel 1

K	ΔG_T^*	lg K	P_{O_2}	P_{SO_2}
	0,15 moli			
873	14.544	3.64055	$9,4 \cdot 10^{-22}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$
973	14.469	3.25000	$1,7 \cdot 10^{-22}$	$1,1 \cdot 10^{-22}$
1073	14.427	2.93828	$2,7 \cdot 10^{-22}$	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1173	14.349	2.67356	$4,4 \cdot 10^{-22}$	$2,9 \cdot 10^{-22}$
1273	13.953	2.39536	$6,4 \cdot 10^{-22}$	$4,2 \cdot 10^{-22}$
1373	13.785	2.19400	$8,7 \cdot 10^{-22}$	$5,8 \cdot 10^{-22}$
1473	13.911	2.06394	$1,06 \cdot 10^{-21}$	$7,06 \cdot 10^{-22}$

Se poate observa că presiunile relativ scăzute ale acestor două gaze nu influențează în sens negativ procesul de sublimare a clorurilor, a căror tensiune de vapori, în intervalul de temperatură indicat, este mai ridicată [9].

Pe de altă parte, așa cum s-a arătat mai sus, valoarea raporturilor molare minime la care se ajunge prin procesul de sublimare a clorurilor se poate calcula din variația entalpiilor libere de reacție date de ecuațiile:



sau:



care sînt cunoscute [10] și care se pot exprima prin relația:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^* + RT \ln \frac{P_{MeCl_2} \cdot a_{Na_2SO_4}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot a_{MeO} \cdot a_{NaCl}} \quad (2)$$

În care ΔG_T este variația entalpiilor libere de reacție pentru ecuațiile (1a) sau (1b) și ΔG_T^* este valoarea ei pentru temperatura dată. Iar prin a s-a notat activitățile compușilor desenați ca indice. Acești compuși

păstrându-se în tot intervalul de temperatură, în care se desfășoară procesul, în stare solidă, activitățile lor pot fi confundate cu concentrațiile lor.

Pentru fiecare temperatură se stabilește un echilibru în care caz entalpiile libere de reacție trebuie să fie egale atât pentru reacția de clorurare a oxizilor de fier cât și a celorlalți oxizi, respectiv :

$$\Delta G_{T_1} \text{ (pentru formarea } \text{FeCl}_2) = \Delta G_{T_2} \text{ (pentru formarea } \text{MeCl}_2) \quad (3)$$

adică :

$$\begin{aligned} \Delta G_{T_1}^* + RT \ln \frac{P_{\text{FeCl}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{FeO}}} &= \Delta G_{T_2}^* + \\ + RT \ln \frac{P_{\text{MeCl}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{MeO}}} &\quad (4) \end{aligned}$$

separînd termenii în expresia (4) avem :

$$\ln \frac{\frac{P_{\text{FeCl}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{FeO}}}}{\frac{P_{\text{MeCl}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{MeO}}}} = \frac{\Delta G_{T_2}^* - \Delta G_{T_1}^*}{RT} \quad (5)$$

Și pentru că în procesul de clorurare concentrația Na_2SO_4 , a NaCl și presiunile SO_2 și O_2 sînt identice, se pot efectua simplificările corespunzătoare trecîndu-se totodată la logaritmi zecimali :

$$\lg \frac{P_{\text{FeCl}_2}}{P_{\text{MeCl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{FeO}}} = \frac{\Delta G_{T_2}^* - \Delta G_{T_1}^*}{4.576 T} \quad (6)$$

Separînd raportul presiunilor de ceilalți membri ai expresiei vom avea :

$$\lg \frac{P_{\text{FeCl}_2}}{P_{\text{MeCl}_2}} = \lg \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{MeO}}} + \frac{\Delta G_{T_2}^* - \Delta G_{T_1}^*}{4.576 T} \quad (7)$$

Și deoarece la fiecare treaptă de temperatură se stabilește o egalitate între presiunile clorurilor, raportul presiunilor este egal cu unu, respectiv logaritmul cu zero.

Deci :

$$\frac{\Delta G_{T_2}^* - \Delta G_{T_1}^*}{4.576 T} \cdot \lg \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{MeO}}} = 0 \quad (8)$$

Utilizînd expresia (8) se poate calcula raportul minim ce se stabilește între oxidul feros, a cărui concentrație poate fi considerată egală cu uni-

tatea**, și ceilalți oxizi metalici, a căror îndepărtare se urmărește în procesul de purificare a cenușilor, pentru diferite trepte de temperatură. Tot expresia (8) se poate utiliza luând în considerare valorile variației entalpiilor libere de reacție a reacțiilor de clorurare cu Cl_2 , NaCl și CaCl_2 . Aceste calcule indică stabilirea de raporturi absolut identice între FeO și oxizi

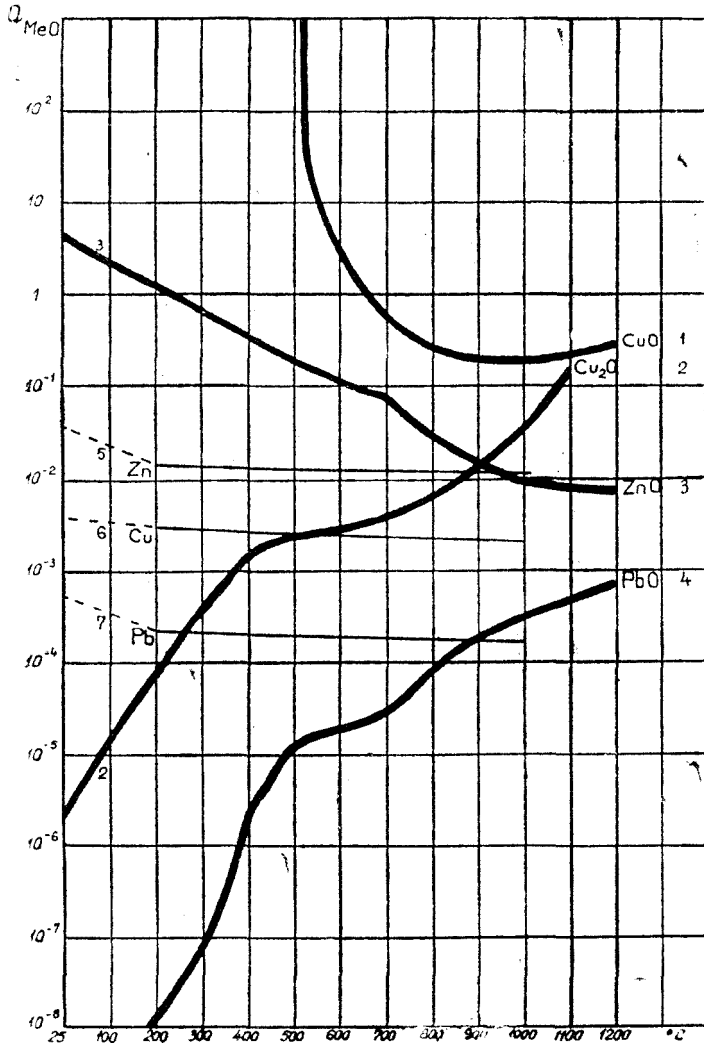


Fig. 1. Variația rapoartelor molare în funcție de temperatură ce se stabilesc în procesul de purificare a cenușilor piritoase, între CuO (1), Cu_2O (2), ZnO (3), PbO (4) și un mol de FeO . Curbele 5, 6, 7 indică scăderea conținutului de Cu , Zn , Pb în condiții experimentale.

** S-a plecat de la concentrația de 1 mol FeO , doar pentru a avea o bază de calcul. De fapt cea mai mare parte din fier se găsește sub formă de Fe_2O_3 și Fe_3O_4 și mai puțin sub formă de FeO .

de cupru, zinc, plumb, indiferent care este agentul de clorurare (Cl_2 , NaCl și CaCl_2).

În graficul 1 sînt redată curbele acestor raporturi calculate în funcție de temperatură (din o sută în o sută grade). Urmărind aceste curbe se poate spune în general că un raport minim se obține la $1\,000^\circ$. De asemenea

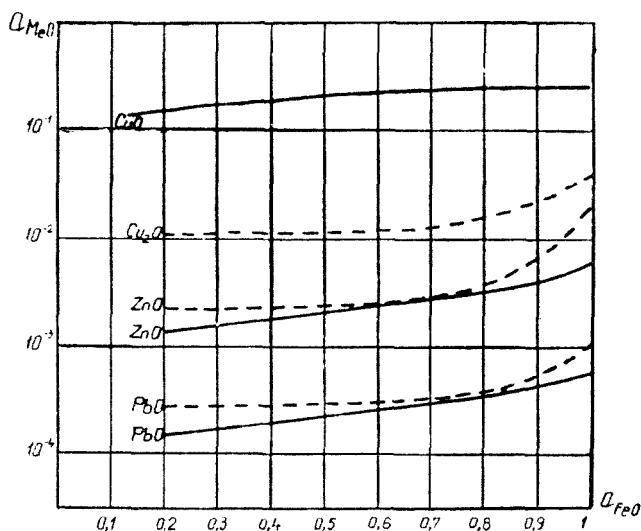


Fig. 2. Scăderea concentrației FeO în raport cu PbO, ZnO, CuO și Cu_2O pentru temperaturile de 600° (linie punctată) și $1\,200^\circ$ (linie continuă).

s-a calculat scăderea concentrației FeO în raport cu cea a celorlalți oxizi metalici, mai sus amintiți, la temperatura de 600° și respectiv de $1\,200^\circ$, în graficul 2 fiind prezentate curbele respective.

Din calculele efectuate se poate observa că o scădere relativ mică în oxizi de cupru, zinc și plumb implică o pierdere foarte mare în oxid feros. Pierderile de fier în procesul de purificare a cenușilor prin volatilizarea clorurilor sînt condiționate deci în primul rînd de ponderea de FeO existent în cenușe în raport cu ceilalți oxizi de fier, deoarece prezența unei cantități mari de oxid feros duce la o pierdere integrală prin volatilizare sub formă de clorură feroasă. Pentru a diminua aceste pierderi este necesar deci să se conducă operația de prăjire a piritelor în medii puternic oxidante care să creeze premisele formării cu precădere a Fe_2O_3 .

Experimente. S-au făcut experiențe de purificare a două tipuri de cenuși prin clorurare volatilizantă în prezența agentului clorurant clorura de var în amestec de 5% în condiții statice, proba fiind introdusă într-o nacelă de Pyrolan așezată într-un tub ceramic încălzit într-un cuptor electric. Tubul ceramic a fost pus în legătură cu o sursă de aer pentru îndepărtarea vaporilor degajați, iar controlul temperaturii s-a făcut cu un

termocuplu de Pt-PtRh. Rezultatele experiențelor au fost recalculat în moli și raportate la 1 mol de fier (FeO) trăsându-se curbele 5, 6, 7 din graficul 1 pentru intervalul 200—1000°. Prin linia punctată trasată la stînga curbelor s-a indicat descreșterea conținutului de cupru, plumb și zinc de la conținutul inițial la prima treaptă de temperatură, panta fiind mai mare pentru plumb, zinc și foarte mică pentru cupru. Iar ordinea aranjării curbelor este similară cu cele rezultate din calcule. În aceste condiții conținutul de fier a scăzut de la 0,97 moli existent inițial la 0,79 moli la 1000°, pe seama volatilizării clorurii feroase (sau ferice).

În experiențele conduse în condiții dinamice 100 g amestec tot cu 5 g agent clorurant a fost așezat pe o placă perforată într-un tub ceramic dispus vertical într-un cuptor electric încălzit la aceleași trepte de temperatură ca și în prima experiență, timp în care s-a suflat aer prin placa perforată și stratul de cenușe. Rezultatele experiențelor, cu mici abateri, sînt aproape identice cu cele din primul set.

Tabel 2

Temp. în °C	Cu · 10 ⁻³			Pb · 10 ⁻³		Zn · 10 ⁻³	
	moli față de inițial	moli	moli / mol Fe	moli	moli / mol Fe	moli	moli / mol Fe
Dezagregare în timp de 60 minute:							
200	0,957	4,50	4,70	3,70	3,86	1,35	1,41
300	0,944	4,46	4,72	3,30	3,49	1,23	1,30
400	0,935	4,37	4,67	3,09	3,30	1,20	1,28
500	0,922	4,21	4,56	2,90	3,15	1,10	1,18
600	0,830	3,90	4,69	2,76	3,25	1,06	1,27
800	0,800	3,85	4,81	2,60	3,25	0,82	1,02
1000	0,800	3,50	4,37	2,30	2,87	0,49	0,61
Dezagregare în timp de 90 minute:							
500	0,906	4,14	4,57	2,53	2,79	1,09	1,20
600	0,820	3,87	4,71	2,33	2,84	0,98	1,18
800	0,790	3,84	4,86	2,30	2,91	0,76	0,96
1000	0,790	3,10	3,92	2,20	2,78	0,42	0,55
Dezagregare în timp de 120 minute:							
500	0,906	3,87	4,27	1,52	1,67	0,97	1,07
600	0,800	3,80	4,75	1,47	1,83	0,95	1,18
800	0,790	3,70	4,68	1,40	1,77	0,71	0,79
1000	0,790	2,70	3,41	1,30	1,64	0,36	0,45

S-a urmărit apoi evoluția procesului de sublimare a clorurilor în timp de 90 și 120 min. la 500 și respectiv 1000°. Rezultatele sînt trecute în tabelul 2. Din acestea se observă că pînă la o anumită limită descreșterea conținutului de fier din cenuși este foarte accentuată, după care se observă o stagnare, probabil datorită reacției FeO prezent în cenuși cu agentul clorurant și volatilizarea acestuia, stagnarea marcînd tocmai epuizarea conținutului de oxid feros.

Concluzii. Abordînd problema purificării cenușilor piritoase prin prisma calculelor termodinamicii chimice privind raporturile molare minime ce se stabilesc între oxizi de Cu, Pb și Zn față de FeO și paralel prin efectuarea unor experimente în condiții statice și dinamice, reiese:

1. Există concordanță între calcule și experimente care atestă stabilirea unui raport molar minim între oxizii din cenușă în procesul de purificare prin clorurare volatilizantă, determinat de variația entalpiilor libere de reacție și de tensiunea de vapori a clorurilor.

2. Dat fiind masa mare de oxizi de fier față de masa celorlalți oxizi, primul părăsește cu preponderență cenușa, astfel că pierderile în fier sînt mai accentuate. La aceasta se mai adaugă pierderile ce au loc prin antrenarea de particule solide mai fine în procesul de purificare prin pat fluidizat. Acesta desigur poate fi recuperat, însă ridică problema prețului de cost.

3. Rapoartele molare ce se stabilesc în procesul studiat pînă la 1 200° sînt identice, indiferent de agentul clorurant (Cl_2 , NaCl, CaCl_2).

4. Pierderile în fier prin procesul de sublimare sînt limitate în cazul în care acesta se găsește sub formă de Fe_2O_3 și Fe_3O_4 , întrucît variațiile entalpiilor libere de reacție ΔG_T cu agenții cloruranți între 600—1 200° au valori pozitive.

Aceste concluzii conturează ideea unei relative ineficiențe a procesului de purificare a cenușilor piritoase prin clorurare volatilizantă.

Întriat în redacție la 17 aprilie 1973

BIBLIOGRAFIE

1. V. S. Sorokina și I. D. Reznik, *Tsvet. Metall.*, **42**, 34 (1969).
2. Akira Yazawa și Mitsuo Kaweda, *Can. Met. Quart.*, **6**, 263 (1967).
3. G. Drigo, C. Dufour-Berte și E. Marino, *Met. Italiana*, **59**, 852 (1967).
4. Akira Yazawa și Mitsuo Kaweda, *Nippon Kagyo Kaishi*, **41**, 35 (1968).
5. G. Johannes, D. Papenfuss, F. Pawlek, E. Reihlen, *Z. Erztbergbau Metalhuettenw.*, **21**, 9 (1968).
6. I. Reznik, I. Zaberezhnyi, V. I. Smola, E. A. Kondakov, P. I. Cherkov, D. I. Mandrik, V. S. Sorokina și O. V. Martynov, *Tsvet. Metall.*, **42**, 45 (1969).
7. Yasutake Okuba, *J. Metals*, **20**, 63 (1968).
8. A. Moscovici, A. Cornea, *Rev. Chimie (București)*, **11-12**, 661 (1963).
9. *Buletin of the Bureau of Mines* 383.
10. Const. Gh. Macarevici și I. StoicoVICIU, *Studia Univ. Babeș-Bolyai*, **17** (2), 29 (1972).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЯРНЫХ ОТНОШЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ПИРИТОСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПУТЕМ СУБЛИМАЦИИ ХЛОРИДОВ

(Резюме)

Авторы выяснили молярные отношения, установленные между FeO и Cu_2O , Sn_2O , ZnO, PbO, между 25 и 1200° C, и показали убывание первой окиси по отношению к остальным окисям в процессе очистки путем улетучивающего хлорирования пириросодержащих зол.

Присутствие большого количества FeO в золах способствует значительной потере железа в отличие от остальных окисей железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

Термодинамические расчёты, а также экспериментальные данные с хлорной известью в качестве хлорирующего агента подчеркивают тот факт, что очистка путем улетучивающего хлорирования пиритосодержащих зол не дает удовлетворительных выходов.

ÉTUDE DES RAPPORTS MOLAIRES DES COMPOSANTS DES CENDRES PYRITIQUES LORS DE LA PURIFICATION PAR SUBLIMATION DES CHLORURES

(R é s u m é)

Le travail traite des rapports molaires établis entre 1 mol FeO et CuO, Cu_2O , ZnO PbO entre 25° — 1200° ainsi que de la diminution du premier par rapport aux autres oxydes lors de la purification par chloruration volatilissante des cendres pyritiques.

La présence d'une grande quantité de FeO dans les cendres favorise une perte importante du fer, à la différence des autres oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

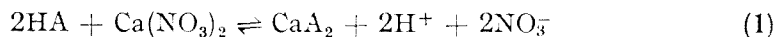
Les calculs thermodynamiques, ainsi que les données expérimentales, utilisant le chlorure de chaux comme agent chlorurant, soulignent le fait que la purification par chloruration volatilissante des cendres pyritiques ne donne pas des rendements suffisamment bons.

UTILIZAREA EFECTULUI SALIN ÎN MEDIU ORGANIC ÎN TITRAREA ACIDO-BAZICĂ (IV)

Studiul efectului salin în titrările acizilor de tipul HA
în mediu metanolic în prezența sărurilor metalelor
alcaline și alcalino-pământoase

AGNES BLAZSEK-BODÓ și C. LITEANU

La forțe ionice ridicate, obținute cu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, în cazul acizilor alifatici [1], aromatici [2], dicarboxilici și a hidroxiacizilor [3] s-a constatat o creștere a acidității relative, precum și îmbunătățirea condițiilor de titrare prin creșterea valorilor $\Delta E_{\pm 1\%}$ în jurul punctului de echivalență. Efectul $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ la tării ionice $I \geq 0,95$ este remarcabil atât în cazul acizilor grași cu catenă mai lungă, cât și în cazul hidroxiacizilor și a acizilor aromatici o-substituiți. S-a presupus că în aceste cazuri ar exista, în afară de efectul salin propriu-zis, reacții chimice, în primul rând de precipitare sau de complexare, datorită cărora se modifică aciditatea relativă a acestor soluții. Prin deplasarea echilibrului:



se mărește concentrația protonilor dissociabili.

Presupunând că efectul sării depinde atât de natura cationului, cât și de cea a anionului, s-au realizat soluții metanolice cu forță ionică ridicată, cu azotații și clorurile ionilor de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ și Li^+ .

Majoritatea acestor săruri au o solubilitate mai redusă în metanol, realizând astfel în multe cazuri tării ionice mai mici decât în cazul $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 26,0%. (Tabelul 1). Pentru a avea date comparabile, s-a studiat efectul $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și în soluții diluate (soluția de bază fiind 2,6%), realizând tării ionice între $I = 0,02$ și $I = 0,44$.

Tabel 1

Tăria ionică a soluțiilor de săruri neutre		
Sarea	Concentrația soluției de bază %	Limitele tăriei ionice folosite I
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	26,00	0,18 - 4,37
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,60	0,02 - 0,44
CaCl_2	23,50	0,25 - 5,75
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	13,08	0,11 - 2,43
KCl	0,60	0,003 - 0,07
NaNO_3	2,25	0,05 - 0,71
LiCl	4,00	0,04 - 0,92
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	7,23	0,04 - 9,94
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	6,71	0,04 - 0,73

Pentru elucidarea efectului sărurilor cercetate, s-a luat ca exemplu comportarea acidului benzoic, folosit și ca substanță standard în cazul titrărilor în metanol la forța ionică ridicată, precum și a acidului mandelic, ca reprezentant al hidroxiacizilor.

Titrările potențimetrice la diferite tări ionice au fost efectuate la un potențiomtru MULTOSKOP V, cu sistemul de electrozi: electrod de sticlă-calomel I₁. Pentru caracterizarea acidității substanțelor în soluții metanolice sub influența diferitelor săruri, s-a luat ca indice modificarea potențialului de semineutralizare ($E_{1/2}$),

care poate servi drept criteriu pentru aprecierea influenței exercitate de solvent asupra tăriei acidobazice a substanței dizolvate [4-13]. Potențialul de echivalență ($E_{1/1}$) s-a calculat după metoda Hahn-Weiller [4] iar îmbunătățirea condițiilor de titrare este reflectată prin saltul de potențial din jurul punctului de echivalență ($\Delta E_{\pm 1/1}$), calculat prin metoda grafică.

Valorile $\Delta E_{\pm 1/1}$ obținute în cazul acidului benzoic în prezența sărurilor studiate la diferite tări ionice sînt trecute în fig. 1 și în fig. 2 pentru acidul mandelic.

Discuția rezultatelor. Prin compararea curbelor de titrare și a valorilor $E_{1/2}$ rezultă că efectul salin este legat în primul rînd de natura cationului și în al doilea rînd de tăria ionică a soluției. Ca și soluțiile de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, soluțiile concentrate de CaCl_2 au un efect puternic asupra modificării acidității relative. În prezență de CaCl_2 , în cazul acidului benzoic la $I = 2,00$, $\Delta E_{\pm 1/1} = 100$ mV; folosind $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, la $I = 2,00$, $\Delta E_{\pm 1/1} = 68$ mV. Modificarea valorii $\Delta E_{\pm 1/1}$ în cazul acidului mandelic se prezintă în felul următor: la adaos de CaCl_2 , la $I = 2,00$, $\Delta E_{\pm 1/1} = 115$ mV, adăugînd $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, la această tărie ionică $\Delta E_{\pm 1/1} = 125$ mV. Efectul salin nu este atît de pregnant în soluțiile diluate ale cationilor bivalenți, exemplu soluții 2,6% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, soluții diluate de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, precum și în cazul folosirii sărurilor ionilor alcalini: K^+ , Na^+ , Li^+ . Din aceste experiențe rezultă că anionii de clorură și azotat n-au o contribuție esențială în efectul exercitat asupra acidului HA. Saltul de potențial rămîne aproape neschimbat (fig. 1 și 2).

Odată cu creșterea saltului de potențial în jurul punctului de echivalență se modifică, evident, și aciditatea relativă a acidului benzoic și mandelic la forțe ionice ridicate. Schimbarea acidității relative se oglindește prin variația potențialului $E_{1/2}$ (ac. benzoic) la $I = 0$.

Din fig. 3 rezultă că scăderea potențialului de semineutralizare $E_{1/2}$ a acidului benzoic este remarcabilă folosind soluții concentrate de ioni de calciu sau magneziu. În prezență de CaCl_2 , $\Delta E_{1/2(0-12,45)} = 147$ mV, în

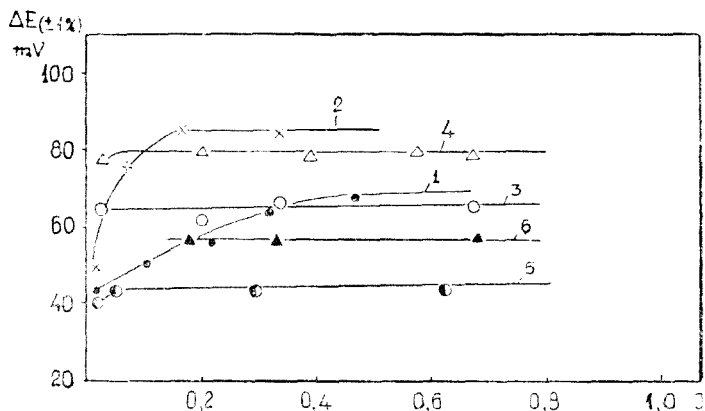


Fig. 1. Modificarea valorilor $\Delta E_{\pm 1\%}$ pentru acidul benzoic în funcție de țaria ionică, în prezență de săruri diferite: 1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 4. LiCl , 5. KCl , 6. NaNO_3 .

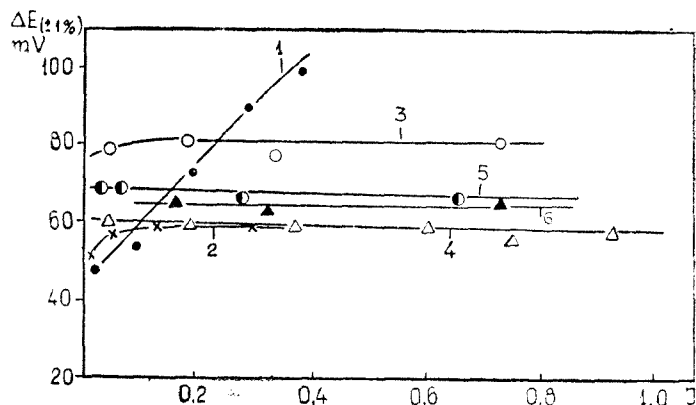


Fig. 2. Modificarea valorilor $\Delta E_{\pm 1\%}$ pentru acidul mandelic în funcție de țaria ionică, în prezență de săruri diferite: 1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 4. LiCl , 5. KCl , 6. NaNO_3 .

cazul $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\Delta E_{1,2(t_0 - t_{2,45})} = 145 \text{ mV}$. În prezența sărurilor diluate de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\Delta E_{1,2(t_0 - t_{0,73})} = 70 \text{ mV}$; în cazul soluțiilor de LiCl , $\Delta E_{1,2(t_0 - t_{0,74})} = 71 \text{ mV}$; de KCl , $\Delta E_{1,2(t_0 - t_{0,65})} \approx 11,0 \text{ mV}$; de NaNO_3 , $\Delta E_{1,2(t_0 - t_{0,71})} \approx 6 \text{ mV}$.

În fig. 4 se arată modificarea potențialului de semineutralizare $E_{1,2}$ a acidului mandelic în prezența diferitelor săruri la forță ionică variabilă.

Atât în cazul acidului benzoic, cât și al acidului mandelic, efectul sărurilor alcalino-pămîntoase este mai puternic. Solubilitatea mai redusă a $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ limitează posibilitățile de lucru la concentrații mai mari. Din datele obținute la $I = 3,0$, se poate determina seria cu acțiune

descreșcîndă a ionilor asupra creșterii acidității relative: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ pentru acidul benzoic, și $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+} \approx Ba^{2+} > Li^+$, în cazul acidului mandelic. Inversarea acțiunii ionilor din seria metalelor alcalino-pămîntoase în modificarea acidității

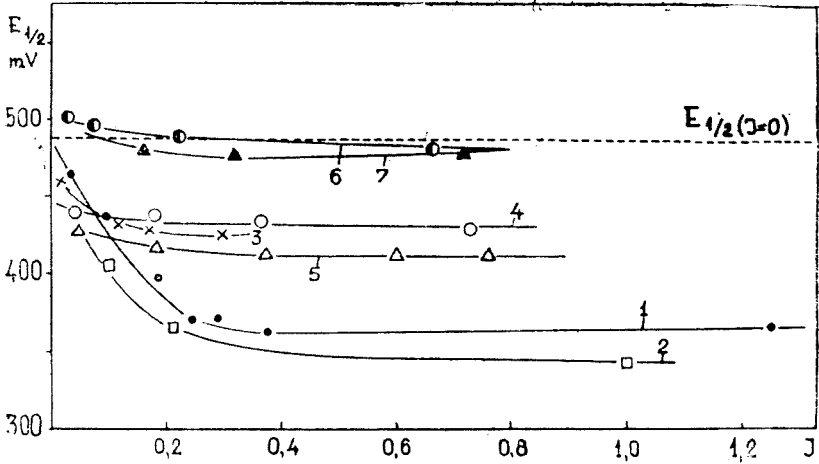


Fig. 3. Modificarea potențialului de semineutralizare în funcție de creșterea tăriei ionice în prezența sărurilor alcaline și alcalino-pămîntoase în cazul acidului benzoic. 1. $CaCl_2$ și $Ca(NO_3)_2$, 2. $Mg(NO_3)_2$, 3. $Sr(NO_3)_2$, 4. $Ba(NO_3)_2$, 5. $LiCl$, 6. KCl , 7. $NaNO_3$.

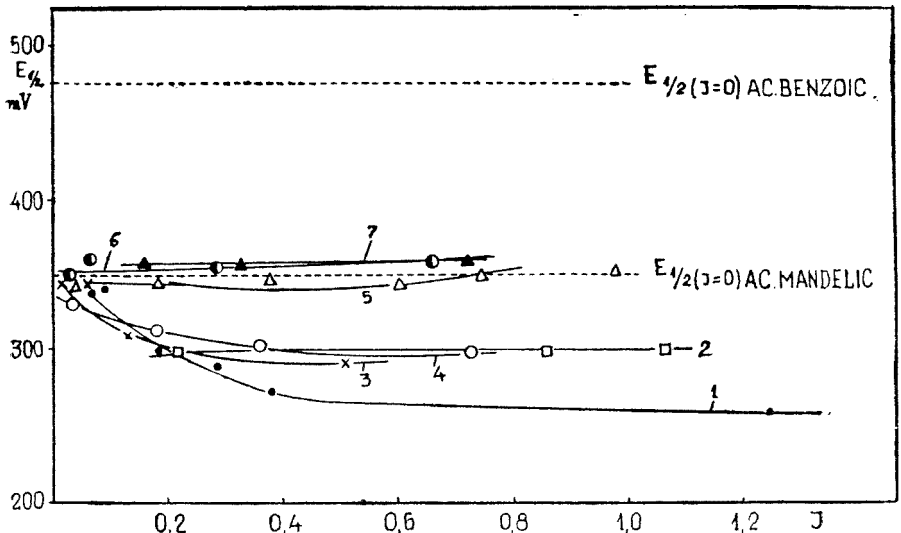


Fig. 4. Modificarea potențialului de semineutralizare în funcție de creșterea tăriei ionice în prezența sărurilor alcaline și alcalino-pămîntoase în cazul acidului mandelic. 1. $CaCl_2$ și $Ca(NO_3)_2$, 2. $Mg(NO_3)_2$, 3. $Sr(NO_3)_2$, 4. $Ba(NO_3)_2$, 5. $LiCl$, 6. KCl , 7. $NaNO_3$.

celor doi acizi studiați pledează pentru ipoteza formării unor complecși cu o stabilitate mai pronunțată în prezența ionilor de Ca^{2+} .

Influența clorurilor alcaline și a CaCl_2 asupra disocierii acidului boric în soluții apoase a fost studiată de V i n o g r a d o v și colab. [15], constatând creșterea cea mai mare a acidității relative a H_3BO_3 în prezență de CaCl_2 , respectiv LiCl , comportare similară cu cea determinată de noi în soluții metanolice.

În soluții metanolice, dintre ionii metalelor alcaline, litiul se remarcă printr-o acțiune mai puternică, fapt explicabil prin solvatarea și solubilitatea mai mare a ionilor de litiu față de ionii de Na^+ și K^+ . S h k o d i n și P o d o l i a n k o [16] studiind comportarea LiCl în alcooli, constată disocierea practic completă a LiCl în alcooli inferiori, respectiv și în metanol.

Acțiunea ionilor studiați se datorește deci atât efectului salin, cât și reacțiilor chimice existente între ionii sării și anionul acidului HA.

Efectul, care poate fi exprimat prin modificarea coeficientului de activitate, este compus din influența metanolului, pe de o parte, și de cea a sării, pe de altă parte. În soluții metanolice cu forță ionică ridicată, acțiunea solventului se exprimă prin efectul mediului (${}_M\gamma_i$), iar sarea prezintă acțiunea prin modificarea coeficientului de activitate, exprimat prin efectul concentrației, sau efectul salin (${}_{\text{sal}}\gamma_i$). Trecînd în soluții metanolice, ${}_M\gamma_i$ scade, în schimb crește valoarea lui ${}_{\text{sal}}\gamma_i$. Aceste interacțiuni contradictorii se manifestă prin creșterea acidității relative a unei specii HA față de starea în soluție metanolică la $I = 0$. Coeficientul global de activitate (γ_i^*) în aceste soluții poate fi exprimat deci prin relația:

$$\gamma_i^* = {}_M\gamma_i \cdot {}_{\text{sal}}\gamma_i \quad (2)$$

Datele valabile pentru modificarea acidității relative a unor acizi organici în soluții saline apoase tratate în literatură [17—29] sînt în bună concordanță cu experiențele noastre efectuate în soluții metanolice. Metanolul fiind un solvent asemănător cu apa, este de așteptat existența unui efect asemănător cu cel constatată în soluții apoase, diferențele existente survenind în primul rînd datorită constantei dielectrice mult mai mici a metanolului ($\varepsilon = 32,6$) decît a apei ($\varepsilon = 78,5$).

(Primit în redacție la 27 aprilie 1972.)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu și A. Blazsek, Rev. Roumaine Chim., **16**, 835 (1971).
2. A. Blazsek-Bodó și C. Liteanu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 1771 (1972).
3. C. Liteanu și A. Blazsek-Bodó, Rev. Roumaine Chim., **17**, 1465 (1972).
4. A. P. Kreshkov, Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **19**, 737 (1971).
5. J. Juillard, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 1727.
6. J. Kucharsky și L. Safarik, *Titrations in Non-Aqueous Solvents*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New-York, 1965.
7. H. B. van der Heijde și E. A. M. Dahmen, Analyt. Chim. Acta, **17**, 512 (1957).
8. J. S. Fritz, Analyt. Chem., **25**, 407 (1953).
9. H. K. Hall, J. Phys. Chem., **60**, 63 (1956).
10. C. A. Streuli, Analyt. Chem., **30**, 997 (1958).
11. C. A. Streuli, Analyt. Chem., **32**, 985 (1960).

12. R. R. Miron și D. M. Hercules, *Analyt. Chem.*, **33**, 1770 (1961).
13. N. T. Crabb și P. E. Critchfield, *Talanta*, **10**, 271 (1963).
14. F. L. Hahn, *Z. analyt. Chem.*, **37**, 263 (1931).
15. E. E. Vinogradov, E. N. Zaitsev, O. Ia. Samoilov și V. I. Iaskițev, *Zhur. fiz. Khim.*, **40**, 2519 (1966).
16. D. Rosenthal, J. T. Oiwa, A. D. Saxton și L. R. Lieto, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1588 (1965).
17. M. Lucas, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 665.
18. M. Lucas, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 3842.
19. E. Larsson și B. Adell, *Z. phys. Chem.*, **156**, 381 (1931).
20. E. Larsson și B. Adell, *Z. phys. Chem.*, **157**, 342 (1931).
21. M. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 584 (1953).
22. M. Kilpatrick și D. Eanes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 586 (1953).
23. M. Kilpatrick și D. Eanes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 587 (1953).
24. M. Kilpatrick, D. Eanes și J. G. Morse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 588 (1953).
25. M. Kilpatrick și J. G. Morse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1854 (1953).
26. J. S. Dwyer și D. Rosenthal, *Canad. J. Chem.*, **41**, 80 (1963).
27. J. S. Dwyer, și D. Rosenthal, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2687 (1962).
28. J. S. Dwyer și D. Rosenthal, *J. Phys. Chem.*, **63**, 779 (1963).
29. M. Lucas, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 2767.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЯНОГО ЭФФЕКТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ ПРИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ТИТРОВАНИИ (IV)

Исследование соляного эффекта при титровании кислот типа HA в метаноловой среде в присутствии солей щелочных и щелочно-земельных металлов

(Резюме)

Авторы провели потенциометрическое титрование бензойной и миндальной кислот в метаноловых растворах в присутствии солей: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KCl и LiCl . Титрования, проведенные при различных ионных силах, показывают, что соляной эффект связан во-первых с природой катиона и во-вторых с ионной силой раствора. Из данных, полученных при $I = 3,0$, можно определить ряд с убывающим действием ионов на рост относительной кислотности: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ в случае бензойной кислоты и $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+$ в случае миндальной кислоты. В последнем случае предполагается существование химических взаимодействий между ионами кальция и миндальной кислотой, в результате которых повышается кислотность этих растворов.

DIE VERWENDUNG DES SALZEFFEKTES IN NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN BEI ACIDO-BASISCHEN TITRATIONEN (IV)

Die Untersuchung des Salzeffektes in Titrationsen von Säuren des Typs HA in methanolischen Medium und Gegenwart von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetallen

(Zusammenfassung)

In der Voraussetzung, dass die Wirkung von Salzen auf das Verhalten einer Säure vom Typ HA in Lösungen hoher Ionenstärke, sowohl von der Natur der Kationen, als auch von der, der Anionen abhängt, wurde die potentiometrischer Titration der Benzoesäure und der Mandelsäure im methanolischer Lösung bei Gegenwart der Salze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KCl und LiCl ausgeführt. Aus den, bei verschiedenen Ionenstärke durchgeführten Titrationsen geht es klar hervor, dass der Salzeffekt in erster Reihe von der Natur der Kationen und in zweiter Reihe von der Ionenstärke der Lösung abhängt. Aus den bei $I=3,0$ erhaltenen Resultaten kann die Serie der abnehmenden Wirkung der untersuchten Ionen auf das relative Ansteigen der Acidität: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ im Falle der Benzoesäure, bzw. $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+$ für Mandelsäure bestimmt werden. In diesem letzteren Falle kann auch die Gegenwart von chemischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen des Calciums und der Mandelsäure vorausgesetzt werden, durch welche das Ansteigen der Acidität in diesen Lösungen erfolgt.

STUDII PRIVIND INFLUENȚA TEMPERATURII
ASUPRA PREȘIUNII DE VAPORI A TELURULUI
DIN UNELE SISTEME METALICE CU TELUR*

GHI. MARCU ȘI ELENA VERMEȘAN

Studiile întreprinse de autori asupra unor sisteme metalice cu telur au scos în evidență că temperatura are un rol deosebit de important în ce privește modificarea compoziției chimice a sistemului. Variația modificărilor survenite în compoziția chimică în funcție de temperatură se datorește în mare măsură tensiunii de vapori a componentilor, care devine cu atât mai mare cu cât crește temperatura.

Sistemele studiate ($\text{Te}-\text{Te}^*$; $\text{Fe}-\text{Te}^*$, $\text{Cu}-\text{Te}^*$; $\text{Pb}-\text{Te}^*$; $\text{Sn}-\text{Te}^*$, $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Te}^*$), tratate la temperaturi ridicate, prezintă fenomene de evaporare a componentilor, tocmai datorită creșterii tensiunii de vapori a elementelor cu ridicarea temperaturii.

Cunoașterea presiunii de vapori a telurului într-un sistem studiat la o anumită temperatură are o importanță deosebită, dând posibilitatea de a se stabili dinainte cantitatea de telur ce poate părăsi sistemul prin evaporare, datorită tensiunii lui de vapori la o anumită temperatură. Importanța crește și mai mult când unul din elemente se găsește în cantități mici față de ceilalți componenți ai sistemului și când se urmăresc efectele pe care acesta le are în funcție de concentrația efectivă din probă și nu față de cea introdusă inițial.

Literatura de specialitate prezintă date privind tensiunea de vapori a telurului, atunci când acesta se găsește singur sub formă de element.

Studii privind tensiunea de vapori a telurului au fost făcute încă din 1872. Gern ez A. [1] stabilește că telurul distilă la o temperatură ridicată, fără a stabili exact valoarea. H. von W a r t e m b e r g [2], D o l a n J. J., P a r t i n g t o n J. R. [3], Z w i k k e r C. [4], K r e s t o v n i k o v A. N. și S a h o v A. S. [5] determină tensiunea de vapori a

* Lucrare prezentată la A 3-a Conferință republicană de chimie, fizică generală și aplicată, 4-7 septembrie 1972, București.

telurului în funcție de temperatură stabilind valorile acesteia, care sînt trecute în tabelul I.

Tabel 1

Tensiunea de vapori în atmosferă	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$
Temperatura °C	488	578	671

Doolan J. J., Partington J. R. [3] și Kelley K. K. [6] stabilesc o relație între variația presiunii de vapori a telurului și temperatura absolută, dînd ecuația:

$$\log \cdot P_{\text{mm. col Hg}} = - \frac{6,820}{T} - 3,02 \log T - 14,466$$

Schneider A., Schlupp R. [7] studiază variația presiunii vaporilor saturați de telur printr-o metodă dinamică, stabilind în același timp o relație între presiunea de vapori și temperatura absolută:

$$\log \cdot P_{\text{mm. col Hg}} = 6,78 - \frac{5130}{T}$$

Brookes L. S. [8] determină presiunea vaporilor deasupra telurului lichid între 516° și 832°C, găsind valorile de 1,1 respectiv 164 mm col. Hg. Prin extrapolarea rezultatelor la 760 mm col. Hg. s-a obținut temperatura de fierbere a telurului ca fiind egală cu $989,8 \pm 3,8^\circ\text{C}$.

Slavinski M. P. [9], Gattow G. și Schneider A. [10] fac un studiu asupra presiunii vaporilor saturați de telur în intervalul de temperatură de 550—750°C, extrapolind rezultatele pentru 760 mm col. Hg., obținînd temperatura de fierbere a lui egală cu 943°C. Brookes L. S. [8], Slavinski M. P. [9], Gattow G. [10] obțin aceeași relație între presiunea vaporilor saturați de telur și temperatura absolută:

$$\log \cdot P_{\text{mm. col Hg}} = 7,6 \pm 0,014 - \left(\frac{5960 \cdot 14,5}{T} \right).$$

În 1961, Kudriavțeev A. A. și Ustiugov G. P. [11] determină relația între temperatura absolută și presiunea vaporilor de telur între 13 și 760 mm col. Hg., stabilind ecuația:

$$\log \cdot P_{\text{mm. col Hg}} = - \frac{5960,5}{T} + 7,5992.$$

Calculînd cu această ecuație temperatura de fierbere și căldura de vaporizare a telurului, obțin $\Delta H_v = 27,66 \text{ K cal/mol}$.

Niwa K. și Sabata Z. [12] au măsurat tensiunea de vapori a telurului solid, obținînd valori cuprinse între 0,887 și $45 \cdot 10^{-3}$ mm col.Hg.

Korneva I. V., Paşinkin A. S., Novoselova A. V. și Priselkov A. I. [13] determină presiunea vaporilor saturați de telur:

sub punctul de topire și prin prelucrarea datelor experimentale prin metoda celor mai mici pătrate, obținând ecuația :

$$\log P_{\text{mm. col Hg}} = - \frac{7599}{T} + 9,753.$$

Căldura de sublimare a telurului obținută de autori folosind această ecuație este de 34,76 Kcal/mol.

În literatura de specialitate nu se găsesc indicații privind tensiunea de vapori a telurului, când în sistem sînt prezente și alte elemente.

Cercetările prezente privind presiunea vaporilor saturați de telur în sistemele binare: Te—Te*, Fe—Te*; Pb—Te*, Cu—Te*, Sn—Te* și ternar Cu—Sn—Te* stabilesc modificările ce apar în presiunea parțială a vaporilor de telur, în funcție de temperatură, de natura elementului care-l însoțește în sistem și de legăturile pe care acesta le formează cu atomii elementului respectiv.

În sistemele studiate, telurul se găsește în concentrații mai mici de 0,1%.

La baza studiilor privind presiunea vaporilor saturați de telur în sistemele amintite a stat metoda Langmuir de urmărire a vitezei de vaporizare a elementelor de pe o suprafață deschisă în vid. Din viteza de vaporizare a elementelor în vid se poate pune în evidență presiunea de vapori și modificările ei la diferite temperaturi. Aplicînd metoda Langmuir, autorii determină cantitatea de telur ce se evaporă la diferite temperaturi din sistemele cercetate, folosind izotopi radioactivi ai telurului ($^{125\text{m}} + ^{127}\text{Te}$).

Viteza de vaporizare a elementului s-a determinat pe baza radioactivității condensatului de pe un perete rece. Cunoscîndu-se activitatea inițială a telurului din probă și activitatea telurului condensat, în urma evaporării din sistem, viteza de vaporizare (v) s-a determinat practic din raportul dintre activitatea specifică (A_s) a telurului condensat și produsul dintre activitatea specifică inițială (A_{s_0}), suprafața liberă de evaporare (s) și durata experienței (t).

$$V = \frac{A_s}{A_{s_0} \cdot s \cdot t}$$

Între viteza de vaporizare (v) a elementului exprimată în g/cm²·s, și presiunea (p) a vaporilor, s-a stabilit relația :

$$p = V \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}}$$

în care: R , este constanta gazelor în stare ideală, T — temperatura absolută în °K și M — masa moleculară.

Partea experimentală. În vederea efectuării studiilor experimentale s-a conceput și realizat un aparat special, prezentat în fig. 1.

Aparatul este confecționat din cuarț și permite vederea interioară. Proba de studiat este introdusă în creuzetul care se sprijină pe un suport (tub), lărgit la partea superioară în așa fel încât să asigure poziția verticală a creuzetului.

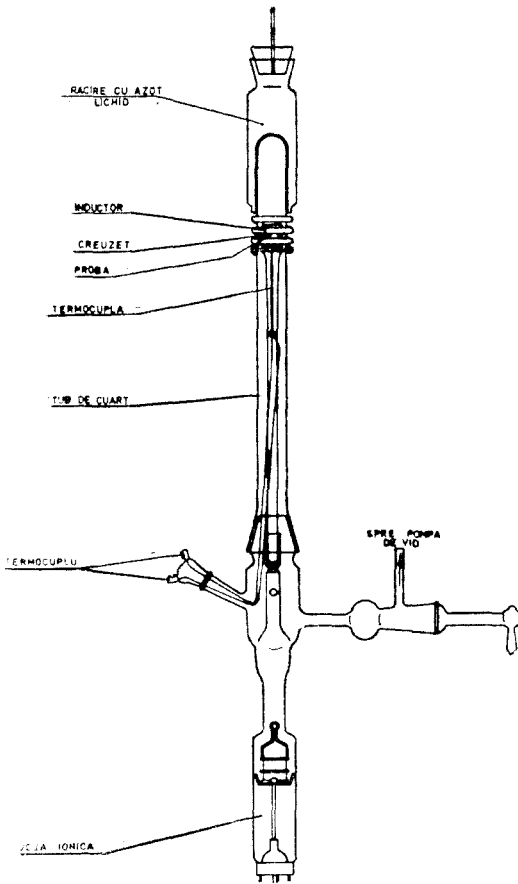


Fig. 1. Instalația.

Măsurarea temperaturii s-a făcut prin metoda compensației, la un galvanometru multi-flex cu un compensator potențiometric.

Eroarea de măsurare a temperaturii a fost de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Probele de cercetat au fost formate din pulberi metalice în care s-au introdus în cantități bine cunoscute izotopii radioactivi ai telurului ($^{125m} + ^{127}\text{Te}$), formind sistemele Me-Te*.

Amestecul de pulberi metalice și telur a fost bine omogenizat, pentru a se realiza o cât mai bună repartizare a radioizotopului în pulberea metalică utilizată.

Sistemul în stare de amestec cu activitate cunoscută este presat într-o matrită special dimensionată în raport cu dimensiunile aparatului și al nacelei. Proba sub formă de pastilă s-a format prin presare bilaterală a amestecului la forțe de compactizare cunoscute, cu aju-

Prin partea laterală a aparatului este introdus un termocuplu de Pt-PtRh. Prin interiorul tubului de sprijin termocuplul pătrunde pînă la probă prin orificiul din partea inferioară a creuzetului. Creuzetul are o conicitate spre interior în așa fel făcută în raport cu mărimea probei, încît în cazul cînd proba se topește materialul topit să curgă în partea de jos a creuzetului (între con și peretele lateral), fără a pătrunde prin orificiul din vârful conului în instalație.

Creuzetul cu proba de studiat și suportul pe care se sprijină sînt fixate de corpul aparatului printr-un alt tub din sticlă razoterm care face legătura cu restul aparatului. Deasupra suportului cu creuzetul se așază un manșon de cuarț prevăzut cu șlif la partea inferioară, care închide instalația și asigură menținerea vidului în interior.

Prin partea laterală a corpului aparatului s-a făcut o ramificație care permite vederea interioară.

Controlul gradului de vidare din instalație s-a realizat prin montarea unei joje ionice sudate în partea de jos a aparatului. Încălzirea probei la temperatura dorită s-a realizat cu un inductor, cu o instalație de curent de înaltă frecvență. Puterea maximă a instalației folosite a fost de 5 Kw. Inductorul instalației a fost confecționat după dimensiunile aparatului și montat pe partea exterioară a manșonului de cuarț. Deasupra inductorului se așază un vas cu pereți dubli în care se introduce azot lichid pentru a crea o suprafață rece în calea vaporilor izotopului radioactiv al telurului, ce rezultă în urma încălzirii sistemului studiat, dînd posibilitatea condensării rapide a lor.

torul a două ponoane, unul de formă cilindrică iar celălalt cilindric cu un con în extremitate, în așa fel încât pastila are forma reprezentind imaginea negativă a nacelei de cuarț în care se face încălzirea. S-a determinat activitatea specifică a radioizotopului înainte de introducerea lui în proba de analizat.

În instalație s-a realizat un vid de 10^{-8} mm col.Hg. și s-a menținut constant tot timpul experienței. Timpul de încălzire a probei a fost în așa fel realizat încât să fie cit se poate de scurt, pentru a nu aduce erori în rezultatele finale.

Prin încălzirea probei telurul existent în sistem se evaporă într-o anumită cantitate și se condensează pe partea interioară a manșonului de cuarț de deasupra inductorului unde întâlnește suprafața răcită. După atingerea temperaturii la care se face determinarea, se menține proba la această temperatură timp de 20 minute, după care se desface manșonul instalației. Telurul condensat pe partea interioară a manșonului se dizolvă în acid azotic concentrat. S-a avut grijă ca la toate determinările volumul final de soluție după dizolvarea cantitativă a telurului radioactiv condensat să fie același, pentru a nu se introduce erori la determinarea activității soluției prin variație de volum.

Se determină activitatea soluției la un numărător de particule și se calculează activitatea specifică a telurului condensat cu ajutorul căreia se calculează apoi viteza de vaporizare și presiunea de vapori a telurului, folosind relațiile arătate la începutul lucrării.

Suprafața probelor din sistemele studiate s-a calculat folosind dimensiunile pastilelor după formare. Toate probele din sistemele: $\text{Te}-\text{Te}^*$; $\text{Fe}-\text{Te}^*$; $\text{Cu}-\text{Te}^*$; $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Te}^*$ au fost formate la o forță de compactizare de $39,24 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$, iar probele din sistemele $\text{Pb}-\text{Te}^*$ și $\text{Sn}-\text{Te}^*$, au fost formate la o forță de compactizare de $19,62 \cdot 10^6 \text{N/m}^2$.

După răcire probele au fost recântărite la balanța analitică pentru a verifica pierderea în greutate a probei și a putea fi corelată cu cantitatea de radioizotop ce se evaporă datorită tensiunii de vapori la o anumită temperatură.

Deoarece în timpul încălzirii se evaporă și o cantitate din celălalt component al sistemului, simpla cântărire a pastilei înainte și după încălzire nu dă indicații precise și totdeauna demne de luat în considerare asupra cantității de radioizotopi ce se evaporă din sistem.

Pentru verificarea rezultatelor obținute s-a determinat prin analize cantitative conținutul (activitatea radioizotopului) de telur rămas în sistem după tratarea lui la temperatură.

Cunoscându-se cantitatea și activitatea inițială a radioizotopului introdus inițial în probă, cantitatea de radioizotop condensată pe manșon în urma evaporării și cantitatea de radioizotop rămasă în sistem după încălzire s-a calculat tensiunea de vapori a telurului la fiecare temperatură și sistem studiat, luându-se în considerare numai acele determinări a căror rezultate au fost foarte apropiate în toate cazurile.

Valorile presiunii de vapori a telurului calculate pe baza datelor experimentale obținute sînt trecute în tabelul 2. Toate valorile obținute au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate pentru a se putea vedea care este dreapta cea mai probabilă care trece prin punctele experimentale. Operațiile de calcul au fost rezolvate la un calculator tip IRIS C.R. 125, folosind limbajul FORTRAN.

Interpretarea rezultatelor. Valorile experimentale obținute în tabelul 2 sînt reprezentate sub forma variației logaritmului presiunii de vapori a telurului în funcție de inversul temperaturii absolute în fig. 2.

Din diagrame se constată că în toate cazurile presiunea parțială a vaporilor de telur variază exponențial cu temperatura.

Toate curbele tensiunii de vapori a telurului din sistemele studiate reprezintă o dreaptă cu pantă negativă ai cărei coeficienți unghiulari variază de la sistem la sistem în funcție de natura componentilor sistemului în sensul: $(\text{Cu}-\text{Te}^*) < (\text{Sn}-\text{Te}^*) < (\text{Te}-\text{Te}^*) < (\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Te}^*) < (\text{Pb}-\text{Te}^*)$.

Din studiile întreprinse se ajunge la concluzia că în toate sistemele studiate, pentru aceeași temperatură, presiunea vaporilor de telur este mai mică decît în cazul sistemului $\text{Te}-\text{Te}^*$. Toate dreptele de variație a tensiunii de vapori a telurului în funcție de inversul temperaturii absolute

Tabel 2

Sistemul	P, N/m ²	log P N/m ² K.	T	1/T · 10 ⁴	t °C
1	2	3	4	5	6
Te—Te*	1,29 · 10 ⁻⁴	4,11059	483,17	20,34	210,2
	2,12 · 10 ⁻⁴	4,32634	489,65	20,22	216,5
	1,41 · 10 ⁻³	3,14644	513,15	19,51	240
	4,56 · 10 ⁻³	3,65896	532,65	18,81	259,5
	2,25 · 10 ⁻³	2,35218	563,55	17,75	290,4
	8,29 · 10 ⁻²	2,91855	586,15	17,2	313,5
	2,28 · 10 ⁻¹	1,35793	603,95	16,59	330,8
	4,63 · 10 ⁻¹	1,66558	621,65	16,1	348,5
	9,87 · 10 ⁻¹	1,99432	639,15	15,63	366
	0,75 · 10	0,24304	655,95	15,21	382,9
	0,568 · 10	0,75435	688,15	14,51	415
	1,197 · 10	1,07809	703,15	14,21	430
	6,2 · 10	1,79546	763,65	13,1	490,5
	1,33 · 10 ²	2,12516	782,95	12,8	509,8
	6,67 · 10 ²	2,82413	874,65	11,42	601,5
	2,67 · 10 ³	3,42619	974,05	10,28	700,5
1,33 · 10 ⁴	4,12516	1 063,15	9,41	890	
1,951 · 10 ⁴	4,29026	1 098,15	9,10	825	
3,328 · 10 ⁴	4,52218	1 145,15	8,71	872	
9,356 · 10 ⁴	4,97109	1 201,65	8,31	928,5	
5,631 · 10 ⁶	5,75029	1 273,65	7,06	1 000,5	
Fe—Te*	1,824 · 10 ⁻¹	1,26102	914,5	10,93	641
	2,661 · 10 ⁻¹	1,42503	991	10,08	718
	4,286 · 10 ⁻¹	1,63205	1 040,5	9,63	763
	5,310 · 10 ⁻¹	1,72513	1 050,5	9,51	777,5
	6,097 · 10 ⁻¹	1,88519	1 105	9,0	832
	8,524 · 10 ⁻¹	1,930012	1 306	7,6	1 033
	9,852 · 10 ⁻¹	1,99791	1 403	7,6	1 130
Pb—Te*	1,998 · 10 ⁻⁵	5,30060	799	12,5	525,5
	4,096 · 10 ⁻⁵	5,61232	815	12,22	541,5
	7,241 · 10 ⁻⁵	5,86012	846	11,80	572,5
	3,238 · 10 ⁻⁴	4,51021	880	11,34	606,5
	5,022 · 10 ⁻⁴	4,70001	921	10,86	647,5
	1,075 · 10 ⁻³	3,03123	956	10,412	682,5
	4,6 · 10 ⁻³	3,66969	993	10,06	719,5

1	2	3	4	5	6
Cu—Te*	$1,362 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,13418}$	885,5	11,29	612,0
	$1,718 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,23510}$	913,5	10,94	640,0
	$1,811 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,25790}$	994	10,06	720,5
	$1,931 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,28578}$	999	10,00	725,4
	$2,001 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,30125}$	1 032	9,68	758,5
	$2,324 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,36624}$	1 056	9,47	783,0
	$2,373 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,37521}$	1 120	8,93	847
Sn—Te*	$1,996 \cdot 10^{-4}$	$\overline{4,30013}$	548	18,20	274,5
	$6,668 \cdot 10^{-4}$	$\overline{4,82504}$	596	16,70	322,5
	$8,934 \cdot 10^{-4}$	$\overline{4,95105}$	657,5	15,20	384,0
	$1,228 \cdot 10^{-3}$	$\overline{3,08920}$	726	13,73	452,5
	$1,532 \cdot 10^{-3}$	$\overline{3,18526}$	784,3	12,75	510,8
	$3,350 \cdot 10^{-3}$	$\overline{3,52504}$	901,0	11,1	627,5
Cu—Sn—Te*	$1,084 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,03513}$	834	11,99	561
	$2,057 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,31320}$	902	11,08	629
	$3,849 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,58532}$	949	10,53	676
	$6,080 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,78390}$	1 039	9,62	766
	$9,895 \cdot 10^{-2}$	$\overline{2,99542}$	1 069	9,26	796
	$3,274 \cdot 10^{-1}$	$\overline{1,51519}$	1 141	8,76	868

sînt situate la valori mult mai mici ale presiunii de vapori față de cea a sistemului Te—Te*.

Dreptele de variație a tensiunii de vapori ale telurului din sistemele Fe—Te*; Cu—Te*, Sn—Te* și Cu—Sn—Te* sînt grupate și merg destul de apropiate unele de altele, în comparație cu cea a sistemului Te—Te*, care este mult mai deplasată spre valori ridicate ale presiunii de vapori.

Modificările survenite în tensiunea de vapori a telurului în sistemele studiate la temperatură se datoresc pe de o parte legăturilor chimice ce se stabilesc între telur și elementul care-l însoțește în sistem, reținîndu-l, iar pe de altă parte proprietăților telurului de a difuza în cantitate mai mare sau mai mică în masa metalică și de a forma soluții solide cu acestea. Legăturile chimice ce se formează între telur și celălalt component al sistemului la o anumită temperatură, precum și legăturile fizice ce se stabilesc, se opun tendinței telurului de a se evapora din sistem prin creșterea tensiunii lui de vapori datorită ridicării temperaturii.

Metoda de studiu a presiunii de vapori a telurului din sistemele cercetate, prin urmărirea variației vitezei de vaporizare de pe o suprafață deschisă în vid, dă indicații prețioase în ce privesc modificările ce au loc în presiunea parțială a vaporilor de telur din aceste sisteme. Utilizarea

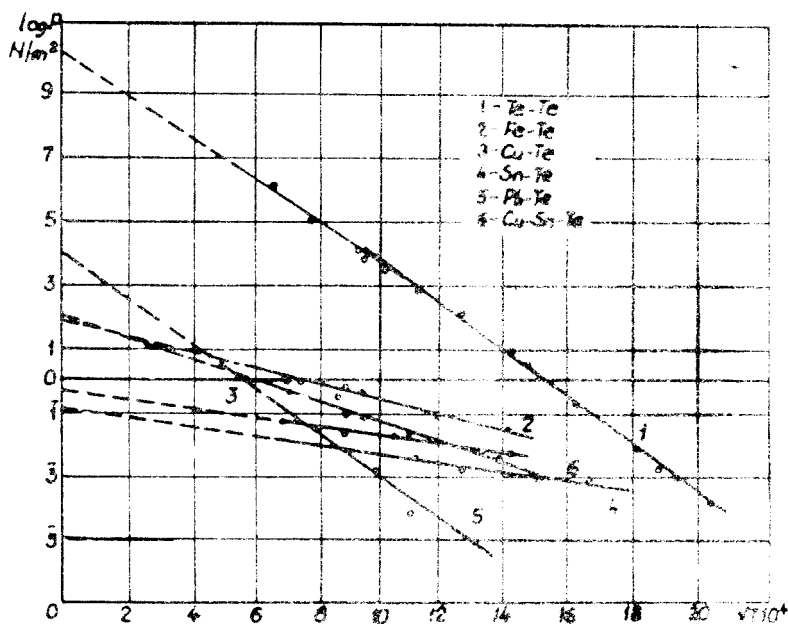


Fig. 2. Variația presiunii de vapori a telurului în funcție de temperatură, în sistemele: Te—Te*; Fe—Te*, Cu—Te*; Pb—Te*; Sn—Te*; Cu—Sn—Te*.

radioizotopilor de telur în studierea modificărilor ce apar în tensiunea de vapori a telurului în funcție de temperatură a mărit sensibilitatea și exactitatea metodei.

Instalația concepută și realizată pentru efectuarea studiilor privind tensiunea de vapori a telurului, dă posibilitatea efectuării determinărilor experimentale, reușindu-se să se obțină rezultate bune în condițiile descrise.

Concluzii.— Presiunea parțială a vaporilor de telur variază exponențial cu temperatura în toate sistemele studiate. La toate sistemele, la aceeași temperatură presiunea vaporilor de telur este mai mică decât în sistemul Te—Te*; toate dreptele de variație a logaritmului presiunii de vapori în funcție de inversul temperaturii absolute se înscriu la valori mult mai mici, față de dreapta ce reprezintă aceeași variație pentru sistemul Te—Te*.

— Instalația concepută și realizată permite utilizarea ei cu rezultate bune, nu numai în acest scop, ci și pentru studiul altor fenomene.

(Intrată în redacție la 5 mai 1973)

BIBLIOGRAFIE

1. A. Gernez, Compt. rend., **74**, 1190 (1872).
2. H. von Wartenberg, Z. Elektrochem, **19**, 482 (1913).
3. J. J. Doolan și J. R. Partington, Trans. Faraday Soc., **20**, 342 (1924/1925).
4. C. Zwicker, Physica, Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde, **8**, 246 (1928).

5. A. N. Krestovnikov și A. S. Sahov, *Proprietățile termodinamice și fizicochimice metalelor rare, Partea a II-a*, Editura-tehnică, București, 1947, p. 23.
6. K. K. Kelley, *Bul. Bureau of Mines, Washington*, Nr. 383, 102 (1935).
7. A. Scheider și R. Schlupp, *Z. Elektrochem.*, **50**, 163 (1944).
8. L. S. Brookes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 227 (1952).
9. M. P. Slavinski, *Fizikai, himiceskoi scoista elementar*, Metallurghizdat, Moskva, 1952, p. 526-529.
10. G. Gattow și A. Schneider, *Angew. Chem.*, **189**, 7 (1959).
11. A. A. Kudriavțev și G. P. Ustingov, *Tr. Khimii tehnologic, D.N. Mendeleeva, Moskva*, 1961.
12. K. Niwa și Z. Sabata, *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, **3** (3), 75 (1940).
13. I. V. Korneva, A. C. Pașinkin, A. V. Novoselova și A. I. Priselkov, *Zhur. neorg. Khim.*, **2**, 8 (1957).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ТЕЛЛУРА
В НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ТЕЛЛУРОМ

(Резюме)

Авторы изучали двойные системы Fe—Te* ; Pb—Te* ; Cu—Te* ; Sn—Te* и тройную систему Cu—Sn—Te* , в которых теллур находится в концентрации меньше, чем 0,1%. Для изучения этих систем спроектирован и осуществлён специальный прибор, при помощи которого, применяя метод Лангмуира для прослеживания скорости выпаривания на открытой поверхности в вакууме, можно выявить изменения, возникающие в частичном давлении паров теллура в этих системах. Опыты проводились при помощи теллурового радиоизотопа ¹²⁵Te и ¹²⁷Te.

Скорость выпаривания определялась из отношения между удельной активностью элемента, конденсированного в результате выпаривания, и произведением между начальной удельной активностью, поверхностью испарения и продолжительностью опыта.

STUDIES CONCERNING THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON TELLURIUM
VAPOUR PRESSION IN SOME METALLIC SYSTEMS WITH TELLURIUM

(Summary)

The paper studies the binary systems: Fe—Te* ; Pb—Te* ; Cu—Te* ; Sn—Te* and the ternary system Cu—Sn—Te* , in which tellurium is to be found in a concentration smaller than 0,1%. A special apparatus was projected and built, by means of which, using the Langmuir method of following the vapourization speed on an open surface in vacuum, there can be set off the modifications which appear in the partial pression of the tellurium vapours in this systems. The experiments were carried out with the radioisotope of tellurium ¹²⁵Te and ¹²⁷Te.

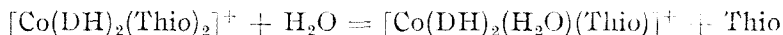
The vapourization speed was determined by the relation between the specific activity of the element condensed after vapourization and the product between the initial specific activity, the evaporation surface and the duration of the experiment.

NEUE THIOHARNSTOFFHALTIGE DIOXIMINKOMPLEXE DES KOBALTS

GEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI und GEORGETA CÎRSTOIU

Der Thioharnstoff ($S=C(NH_2)_2$) und seine N-substituierte Derivate, wie 1-Naphtyl-thio, Methyl- .. und Diphenyl-thioharnstoff koordinieren sich leicht zum Kobalt(III) in Anwesenheit von zwei- und vierzähligen Chelatbildnern, wie α -Dioxime, Polyamine, Schiff-sche Basen [1-6].

Die Bildung des $[Co(DH)_2(Thio)_2]^+$ -Kations ($Thio: S=C(NH_2)_2$) wurde von A b l o v und S a m u s [1, 2] berichtet. Dieser Komplex verliert leicht einen Thioharnstoff-Ligand. Die Gleichgewichtskonstante des Aquisitionsprozesses



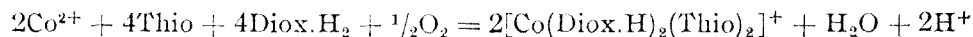
wurde von A b l o v und B o v í k i n [3] spektrophotometrisch bestimmt.

Das zweite Thioharnstoff-Molekül ist sehr stark in der inneren Koordinationssphäre gebunden und wird nur durch NCS^- SO_3^{2-} verdrängt [4, 5]. Der $[Co(DH)_2(Thio)(H_2O)]$ nimmt an Anationsreaktionen mit aromatischen Aminen ($pK < 12$) und mit einwertigen Anionen teil. Mit aromatischen Aminen entstehen Komplexsalze vom Typ $[Co(DH)_2(Thio)(Amin)]X$. Der Aminligand aus diesen Komplexsalzen kann sehr leicht durch NO_2^- , NCS^- , SO_3^{2-} verdrängt werden [4, 5].

In unserer vorhergehenden Arbeit [6] haben wir einige thioharnstoffhaltige gemischte Komplexsalze mit der Schiff-schen Base: Äthylendiiminobis-acetylaceton ($ec.H_2$) dargestellt und charakterisiert: $[Co(ec)(Thio)_2]^+$.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen beschreiben wir in der vorliegenden Mitteilung neue Thioharnstoff-Derivate mit Kobalt(III)-dioximin-Kern. Für die Synthese haben wir Dimethylglyoxim (DH_2), 1,2-Cyclohexandiondioxim ($Niox.H_2$) und 1,2-Cyclopentandiondioxim ($Cpdox.H_2$) verwendet.

Wir haben beobachtet, dass die Kobalt(II)-Salze in Anwesenheit von Thioharnstoff und von den obigen α -Dioximen sehr leicht oxydiert werden:



Bei einem kleinen Überschuss von Thioharnstoff entstehen die $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ einwertigen Chelate von zweiter Ordnung in hohen Ausbeuten.

Aus den wässrigen alkoholischen Lösungen dieser Chelate wurde eine Reihe von Komplexsalzen durch doppelten Umsetzungsreaktionen erhalten. Für diesem Zweck verwendeten wir Komplexsäuren mit voluminösen Anionen, wie die Thiocyanato-chrom(III)-Säuren und die Dimethylglyoximato-kobalt(III)-Säuren, usw.

Die Charakterisierung der dargestellten neuen Verbindungen ist in Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Die analogen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$, $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$ und $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$ verhalten sich ähnlich gegen Reagenzien und unterscheiden sich voneinander in einigen Fällen in Löslichkeit, Farbtönung und in thermischer Stabilität.

Die thermische Stabilität einiger Verbindungen von dieser Klasse wurde von uns thermogravimetrisch untersucht. Die Kristallwasserhaltigen Substanzen verlieren ihren Wassergehalt bis $130-150^\circ$. Die entwässerten Substanzen sind — in Funktion der Natur des Dioxims und jener des in äusseren Koordinationssphäre gebundenen Anions — bis $170-210^\circ$ beständig (Aufheizungsgeschwindigkeit $10^\circ/\text{Min}$).

Tabelle 1

Neue Derivate des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$

N ^o	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Acetat} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	536	70	Aggregate aus schimmernden goldenen Prismen	Co 10,95	10,45
2	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4$	718,4	80	Gelbbraune Dendryte	H ₂ O 6,71 Co 16,41	6,40 16,20
3	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_3)_2$	1297,9	50	Glänzende, gelbe Dendryte	N 27,30 Co 13,63	27,10 13,20
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})(\text{SO}_3)_2$	1309,9	40	Braune Dendryte	N 22,65 Co 13,52	22,40 13,14
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6$	1659		Glänzende, gelbe Nadeln	Co 14,21	14,34
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2$	939,9	80	Rotbraune Nadeln	N 20,39 1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 16,63	20,70 16,29
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2$	939,9	85	Rotbraune, kleine Nadeln	N 20,39 1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 16,63	20,60 16,48
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Toluidin})_2$	939,9	70	Braune kleine Nadelchen	N 20,39 1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 16,63	20,10 16,50
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$	759,3	80	Braune mikrokrist. Masse	1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 20,56	20,29

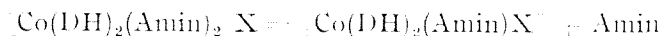
Tabelle 2

**Thioharnstoffhaltige Dioximinkomplexe des
Typs $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$ und $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{X}$**

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot \text{J}$	620,2	50	Goldgelbe Krist.	Co 9,50 J 20,46	9,25 20,04
2	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$	874,6	45	Aggregate aus kleinen, gelben Platten	Co 13,48 Co 13,80 N 19,68	13,10 13,63 20,00
3	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$	853,5	30	Gelbe Dendryte	Co 13,48 Co 13,80 N 19,68	13,10 13,63 20,00
4	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	834,1	50	Kleine, gelbe Nadeln	Co 14,45 Co 13,12 N 21,83	14,24 12,94 21,28
5	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NCS})_2]$	898,1	40	Braune Nadelchen	Co 15,30 H ₂ O 2,34	15,24 2,33
6	$[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	769,9	60	Dünne, gelbe Tafeln	Co 14,61 Co 14,61 N 24,32	14,41 14,41 24,14
7	$[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{CN})_2]$	806	45	Braune Prismen	Co 15,88 N 20,09	16,01 19,84
8	$[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	741,9	35	Unregelmässige, braune Platten	1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 20,09	19,84
9	$[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$	782,9	60	Hellbraune mikro- krist. Masse	25,17 N 21,18	24,70 20,83
10	$[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2] \cdot$ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$	934,2	55	Glänzende braune Dendryte	1/3 Co ₃ O ₄ + 1/2 Cr ₂ O ₃ 16,70	17,24

Einige Thermogramme der obenerwähnten Verbindungen sind in Abb. 1. wiedergegeben. Die Verbindungen mit einfachen Anionen (Br, J) geben wahrscheinlich $[\text{Co}(\text{Thio})_2]\text{Br}$ und $[\text{Co}(\text{Thio})_2]\text{J}$ als Abbauzwischenprodukte der Thermolyse.

Die partielle Deaminierung der Verbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$:



wurde bei den Thioharnstoff-Abkömmlingen nicht beobachtet [7, 8]. Die Zersetzung der Derivate mit Komplexanionen findet ohne Bildung von stöchiometrischen Abbauzwischenprodukten statt. Das Endprodukt der Pyrolyse um 900° ist Co₃O₄ oder ein stöchiometrisches Gemisch von Co₃O₄ und Cr₂O₃.

Die thermische Stabilität der analogen Co(Diox.H)₂(Thio)₂X-Verbindungen nimmt in der Reihe DH > Niox.H > Cpdox.H ab.

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen. Die Ultrarotspektren der $[\text{Co}(\text{Diox.H})_2(\text{Thio})_2]\text{J}$ sind wegen der Überlagerung der Absorptionsbanden der Diox.H₂ und Thio-Liganden kompliziert. Die Co-Diox.H Schwingungs-

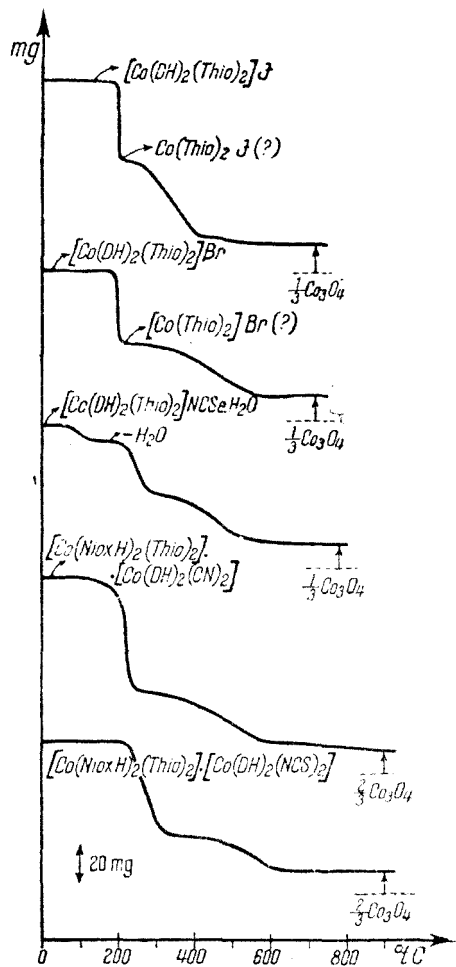


Abb. 1. Thermo-
gravimetrische Kurven einiger Kom-
plexe vom Typ $[Co$
 $(\alpha\text{-Diox.H})_2(\text{Thio})_2]$
X.

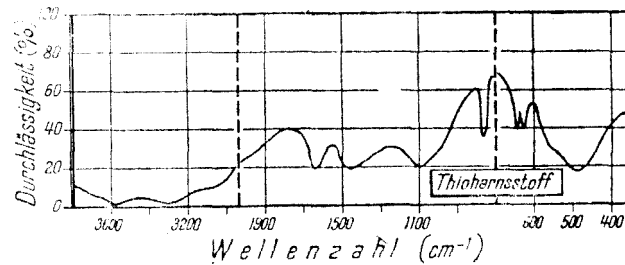


Abb. 2. Ultrarotspektrum von Thiourea.

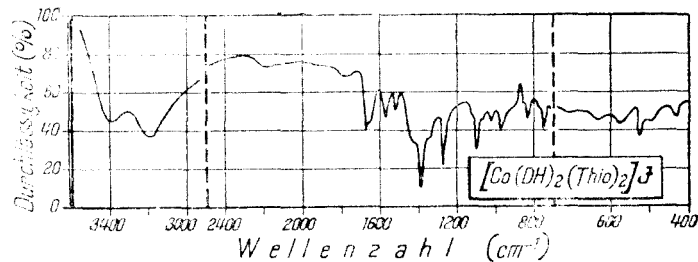


Abb. 3. Ultrarotspektrum von $[Co(DH)_2(Thio)_2]J$.

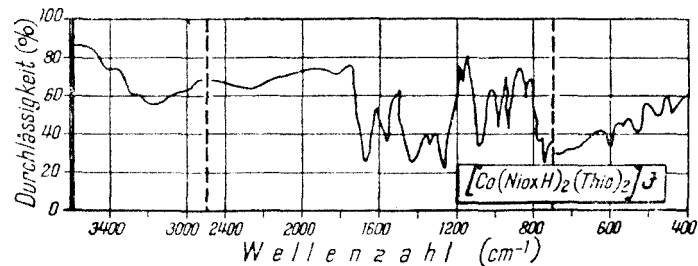
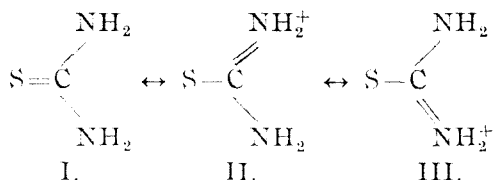


Abb. 4. Ultrarotspektrum von $[Co(Niox.H)_2(Thio)_2]J$.

frequenzen wurden im Falle von einfacheren Systemen, wie $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2]$, usw. identifiziert und erörtert.

Die UR-Spektren des freien, nichtkoordinierten Thioharnstoffs und jene der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]$ sind in Abb. 2–4 dargestellt.

Die Formel des Thioharnstoffs können wir mit den folgenden Resonanzstrukturen aufschreiben



Die Metall-Thioharnstoff-Bindungen können durch das Schwefel oder durch ein Stickstoffatom verwirklicht werden. Im Falle einer Me-S-Bindung müssen wir die II-te und III-te Resonanzstruktur mit C—S Einzelbindungscharakter und mit erheblicher Polarität in Betracht nehmen. Die Entstehung einer Me-Thio-Bindung durch eine NH_2 -Gruppe gibt eine grössere Wahrscheinlichkeit für die Struktur I. Durch Koordination verschieben sich die ${}^{\nu}\text{C}-\text{S}$, ${}^{\nu}\text{N}-\text{H}$, ${}^{\delta}\text{N}-\text{C}-\text{N}$ und ${}^{\delta}\text{N}-\text{C}-\text{S}$ -Valenz- und Deformationsschwingungen. Die Richtung und die Grösse dieser Verschiebungen zeigen die Natur der Me-Thio-Bindung [9–11].

Wie aus Abb. 2. ersichtlich erscheinen die ${}^{\nu}\text{N}-\text{H}$ Valenzschwingungen des freien, nichtkoordinierten Thioharnstoffs im Bereiche $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ als sehr breite, starke Absorptionsbanden. Dieses Phänomen ist mit dem Auftreten von intramolekularen H..N—H Wasserstoffbrückenbindungen erklärlich. In den UR-Spektren des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]$ treten wohldefinierte starke Absorptionsbanden in diesem Gebiete auf. Durch Koordination verschwinden diese H..N—H-Wasserstoffbindungen. Die ${}^{\nu}\text{N}-\text{H}$ Valenzschwingungsfrequenzen treten um $3180, 3300\text{ cm}^{-1}$ wie im Falle einiger Metall-amin-Komplexe mit Me—N-Bindungen.

Für den freien Thioharnstoff ist es charakteristisch das Auftreten einer starken Banden bei 1083 cm^{-1} (eine Überlagerung von ${}^{\delta}\text{N}-\text{C}-\text{N}$, ${}^{\delta}\text{NH}_2$ und ${}^{\nu}\text{C}=\text{S}$). In den Spektren der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]$ und $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]$ findet eine Überlagerung der obenerwähnten Banden mit jener der ${}^{\nu}\text{N}-\text{O}$ -Schwingung des koordinierten Dioxims ($1090-1100\text{ cm}^{-1}$) statt. Nach Literaturangaben schwächt oder verschwindet sich diese Bande bei Koordination des Thioharnstoffs durch das Schwefelatom (Verminderung des Doppelbindungscharakters des $\text{C}=\text{S}$). Eine andere charakteristische Bande des Thioharnstoffs, bei 1470 cm^{-1} (${}^{\delta}\text{N}-\text{C}-\text{N}$) verschiebt sich nach höheren Wellenzahlen infolge des Doppelbindungscharakters der $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe in der zweiten Resonanzstruktur, wenn Me—S-Bindung vorhanden ist. Bei den von uns untersuchten Verbindungen tritt diese Bande im Falle des Dimethylglyoximin-Derivates um 1510 cm^{-1} , beim Nyoximin-Chelate erscheint aber nur ein schwacher Schulter in diesem Gebiete.

Nach Yamaguchi und Mitarbeiter [9] ist die Verschiebung des ${}^{\circ}\text{C}-\text{S}$ Frequenzes des freien Thioharnstoffs von 730 cm^{-1} nach niederen Wellenzahlen ein Beweis für die $\text{Me}-\text{S}$ -Bindung. In den vorliegenden Spektren beobachten wir nur eine sehr kleine Verschiebung.

Diese spektroskopische Untersuchung bestätigt, dass wir das Problem der Co -Thio-Bindung in den Dioximinkomplexen nicht eindeutig lösen können. In den obenerwähnten Verbindungen sind vielleicht $\text{Co}-\text{S}$ -Bindungen vorhanden.

Experimenteller Teil. *[Co(Diox.H) $_2$ (Thio) $_2$]-acetat-Lösungen.* 5,0 g (20 mMol) Coacetat $_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser aufgelöst und mit einer Mischung von 60 mMol Thioharnstoff und 40 mMol α -Dioxim (4,6 g Dimethylglyoxim, 5 g 1,2-Cyclopentandiondioxim, bzw. 5,6 g 1,2-Cyclohexandiondioxim) in 100 ml 70 proz- em Äthanol versetzt. Die so entstandene braune Flüssigkeit wird mit einem starken Luftstrom 4–6 Std. lang oxydiert, dann von den Oxydationsnebenprodukten abfiltriert und zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Für diese Umsetzungsreaktionen verwendet man 1–2 proz- e $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Benzylamin})_2]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ in Wasser, bzw. in verd. Äthanol (1:1), Kobalt (III)-Komplexsäuren vom Typ $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, und $\text{H}_2[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XY}]$ in verd. Äthanol.

Analyse Der Kobaltgehalt der Proben wurde nach Zersetzung der organischen Bestandteile durch Kochen mit konz. Schwefelsäure und festem KNO_3 — komplexometrisch in Anwesenheit von Murexid-Indicator bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde nach Dumas ermittelt. In chromhaltigen Komplexen wurde die Summe der $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ gravimetrisch bestimmt.

Die Ultrarotspektren wurden mit einem UR-20 Spektrophotometer (Carl Zeiss, Jena) in KBr-Presslingen untersucht.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^\circ/\text{Min}$ ausgeführt. Bingenogene Problemenege: annähernd 100 mg.

(Einsendungen am 8. Mai 1973)

LITERATUR

1. A. V. Ablov und N. M. Samus, Doklady Akad. Nauk SSSR., **123**, 457 (1958).
2. A. V. Ablov, N. M. Samus und O. A. Bologa, Zhur. neorg. Khim., **6**, 2680 (1961).
3. A. V. Ablov und B. A. Bovikhin, Zhur. neorg. Khim., **10**, 53 (1965).
4. G. P. Syrzoza und N. N. Ceban, Zhur. neorg. Khim., **16**, 2471 (1971).
5. G. P. Syrzoza, N. N. Ceban und V. N. Safranski, Zhur. neorg. Khim., **16**, 3050 (1971).
6. Gh. Marcu, Cs. Várhelyi und G. Cirstoiu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **18**, (1) 117 (1973).
7. J. Zsakó, Cs. Várhelyi und E. Kékedy, J. inorg. nuclear Chem., **29**, 2637 (1966).
8. J. Zsakó, Cs. Várhelyi und E. Kékedy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51**, 53 (1967).
9. A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran und J. V. Quagliano, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 527 (1958).
10. T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. V. Quagliano, J. A. Ryan und S. Mizushima, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3824 (1959).
11. A. K. Cibisov und Ju. A. Pentin, Zhur. obshchei Khim., **31**, 11 (1961).

NOI COMPLECȘI DIOXIMINO-COBALTICI CU TIUREEA

(R e z u m a t)

S-au obținut o serie de chelați noi dioximino-cobaltici de tipul $[\text{Co}(\text{diox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ prin oxidarea cu aer a unui amestec format din acetat de cobalt (II), α -dioxime și tioureea (Thio) într-un raport molar (1:2:3) (Diox.H₂ = dimetilgloximă, 1,2-ciclohexandiondioximă, 1,2-ciclopentandiondioximă). Pentru caracterizarea chimică a cationilor $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ și $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ s-au folosit reacții de dublu schimb, în special cu acizi complecși monobazici de tipul $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$, resp. $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$.

Pe baza spectrelor infraroșii ale tioureei libere și ale unor derivați dioximino-tioureea-cobaltici s-a discutat problema legăturii Co-tioureea.

НОВЫЕ ДИОКСИМИН-КОБАЛЬТОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

(Резюме)

Получен ряд новых дioxимин-кобальтовых хелатов типа $[\text{Co}(\text{diox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ путем окисления воздухом смеси, составленной из ацетата кобальта (II), α -дioxимов и тиомочевины (Thio) в молярном отношении (1:2:3) (Diox.H₂ = диметилглиоксим, 1,2-дихлоргександиондиоксим, 1,2-циклопентандиондиоксим). Для химической характеристики катионов $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{Niox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ и $[\text{Co}(\text{Cpdox.H})_2(\text{Thio})_2]^+$ были использованы реакции двойного обмена, в особенности с комплексными одноосновными кислотами типа $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{амин})_2]$ и $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$, соответственно.

На основе ИК спектров свободной тиомочевины и некоторых дioxимин-тиомочевинно-кобальтовых производных обсуждалась проблема связи Co-тиомочевина.

ÜBER α -DIOXIMINKOMPLEXE
DER ÜBERGANGSMETALLE (XLII)*

Eine neue Anationsreaktion bei dem
Nitro-aquo-bis-dimethyl-glyoximino-kobalt (III) mit Natriumazid

CSABA VÁRHELYI, FRANCISC MÁNOK und SÁNDOR KISS

Das Verhalten des Azid-Ions aus koordinationschemischem Standpunkt wurde nur wenig untersucht. Beck und Mitarbeiter [1, 2] haben eine Reihe von $[\text{Me}(\text{N}_3)_4]^{n-}$ und $[\text{Me}(\text{N}_3)_6]^{n-}$ -Derivate (Me = Sb, Sn, Pb, Bi, Cr, Au, Pt) als Tetraphenylarsonium- bzw. Tetraphenylphosphonium-Salze isoliert. Über Azido-Salze der Metall(II), (III)-amine, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{N}_3)_3$, $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{N}_3$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2](\text{N}_3)_2$ und $[\text{Ni}(\text{Pyridin})_2](\text{N}_3)_2$ haben Streck er und Mitarbeiter [3, 4] berichtet. Es sind mehrere gemischte Azido-komplexe der Übergangsmetalle, wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ cis- und $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^+$ [5–8], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ [9] bekannt. Es wurde die Kinetik der Aquation des $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{N}_3]^{2+}$ (8, 9) untersucht und das Auftreten von protolytischen Gleichgewichten in wässrigen Lösungen der obenerwähnten Komplexe nachgewiesen.

Das Azid-Ion mit starken nukleophilen Eigenschaften tauscht leicht die Halogen-Ionen und das Wasser in der inneren Koordinationsphäre der Komplexe der Übergangsmetalle aus. Die Kinetik der Anationsreaktionen mit Azid wurde im Falle der Komplexe: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ [10], $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [11], $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [12], bzw. $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [13] verfolgt und diskutiert.

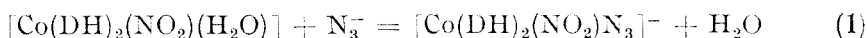
Wie aus unseren vorhergehenden Untersuchungen hervorgeht, dienen auch die Aquo-acido-bis-dimethylglyoximino-kobalt(III)-Nichteletrolyte: $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})](\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}, \text{NO}_2)$ zu leicht durchführbaren Anationsreaktionen mit verschiedenen Anionen.

Das koordinierte Wassermolekül im Nitro-aquo-Nichteletrolyt kann, leicht durch Halogen und Pseudohalogen-Ionen, durch SO_3^{2-} , HSO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ verdrängt werden. Durch diese Substitutionsreaktionen entstehen ein- oder zweibasische Komplexsäuren, bzw. ihre Salze, abhängig von der Ladung des eintretenden Anions. In einigen Fällen kann ausser dem Wasser-

* XLI. Mitt. R. Ripan, Z. Finta, Cs. Várhelyi, Rev. Chim. Minerale (Paris) im Druck.

molekül auch die Nitro-Gruppe ersetzt werden (z.B. mit überschüssigem Na_2SO_3 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Nach unseren Beobachtungen tritt das Azid-Ion leicht in das obenerwähnte Nitro-aquo-Nichtelektrolyt ein:



Das entstehende gelbe Komplexanion kann aus der wässrigen Lösung durch eine Reihe von doppelten Umsetzungsreaktionen ausgeschieden werden. Für diesem Zweck verwendeten wir Schwermetallsalze, wie AgNO_3 , TlNO_3 , Kobalt(III)- und Chrom(III)-amin-Komplexe von verschiedenen Typ. Das $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$ verhält sich analog mit den anderen $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]^-$ Komplexen.

Hexamine- und Monoacido-pentamine scheiden das $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$ aus wässrigen Lösungen nicht ab. Diacido-tetramine dagegen bilden mit diesem Anion schöne, kristalline Salze. Als Fällungsmittel erwiesen sich am zweckmässigsten die $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ Kationen (Siehe Tabelle 1)

Tabelle 1

Neue Komplexverbindungen des Typs Kation. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$

№	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse	
					Ber.	Gef.
1	$\text{Ag}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	485	80	Lichtempfindliche, gelbe, mikrokrist. Masse	Co 15,63	15,74
2	$\text{Tl}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	581,6	70	Braune, mikrokrist. Masse	Ag 22,30	22,10
3	$\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+ \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$	665,4	60	Hellgelbe Platten	Co 10,14 $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 23,49	10,19 23,57
4	$\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	823,4	90	Aggregate aus kleinen, gelben Nadeln	Co 14,31	14,00
5	$\text{K}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	434,4	30	Braunrote Prismen	Co 13,57 H_2O 4,33	13,21 3,70
6	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+ \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$	627	35	Rhomboedrische grüne Krist.	Co 18,80	18,28
7	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]^+ \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$	715,9	40	Gelbgrüne Nadeln	Co 16,45	16,97
8	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	852,5	60	Braune, lange Nadeln	Co 13,83	13,81
9	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	880,6	70	Braune, lange Prismen	Co 13,38 N 22,38	13,57 22,10
10	$\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Phenetidin})_2 \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	940,7	40	Dunkelbraune Platten	Co 12,52 N 20,95	12,53 20,45
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Xylidin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	908,7	45	Braune rhomb. Prismen	Co 12,97 N 21,75	12,92 21,30
12	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	824,5	35	Hellgelbe, glänzende Krist.	Co 14,30	14,80
13	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$	700,4	50	Gelbe kubische Krist.	Co 16,80 N 28,14	16,12 27,77

Eine Natrium-azid-Lösung fällt auch die $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]^+$ Kationen in Form schöner kristallinen Salze vom Typ $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{N}_3$. Einige Kobalt(III)-amin-Azide von diesem neuen Typ sind in der Tabelle 2 charakterisiert.

Tabelle 2

Neue Azid-Salze des Typs $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{N}_2]\text{N}_3$ bzw. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{N}_3$

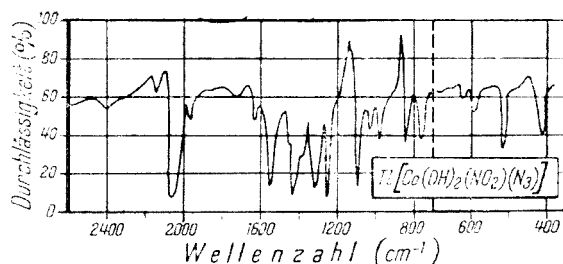
Z.	Formel	Mol. Gew. ber.	Charakteristik	Analyse		
				Ber.	Gef.	
1	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{N}_3$	291,4	Hellgrüne Dendryte	Co	20,19	20,03
2	$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{N}_3$	380,8	Gelbrüne, kurze Prismen (leicht löslich)	Co	15,84	16,20
3	$[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2]\text{N}_3$	488,3	Seidenglänzende Prismen (sehr schwer löslich)	Co	12,07	12,04
4	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	383,2	Aggregate aus gelben Prismen (leicht löslich)	N	20,08	19,65
				Co	15,20	15,00
5	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Pyridin})_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	507,4	Schimmernde hexagonale Platten	Co	11,60	11,41
				H ₂ O	3,60	3,00
6	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Anilin})_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	535,3	Lange, dünne Nadeln	Co	11,01	10,64
				N	23,54	23,14
7	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Toluidin})_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	563,5	Schimmernde, braune Prismen	Co	10,46	10,10
				H ₂ O	3,50	3,40
8	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Nylidin})_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	591,5	Kurze, braune Prismen	Co	9,96	9,23
				N	21,33	20,84
9	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Phenetidin})_2]\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	623,5	Braune, dünne, lange Nadeln	Co	9,45	9,20
				N	20,23	19,84
10	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\frac{1}{2}\text{-Naphthylamin})_2]\text{N}_3$	617,5	Rotbraune rhomb. Prismen (aus 75%igem Methanol)	Co	9,54	9,31
11	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\frac{3}{4}\text{-Naphthylamin})_2]\text{N}_3$	617,5	Aggregate aus kleinen, dünnen Nadeln (Aus 75%igem Methanol)	Co	9,54	10,00
				N	20,41	20,07

Diese Kobalt(III)amin-Azide: Kation $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3]^+$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{N}_3$ sind, in Gegensatz zu den Aziden der anderen Schwermetalle, wie $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, $\text{K}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, $\text{K}_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$, in trockenem Zustand berührungstabil und daher leicht zu handhaben. Beim Erhitzen verpuffen diese Verbindungen heftig.

Die UR-Spektren der Azido-Metallkomplexe zeigen jeweils fünf charakteristische Absorptionen bei 2050, 1300, 600, 300–400 und 200 cm^{-1} . Diese Banden können in erster Näherung als Gruppenfrequenzen einer Me-N_3 -Gruppe aufgefasst werden und der antisymmetrischen $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und symmetrischen $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ -Azid-Valenzschwingung, den N_3 -Deformationschwingung δN_3 , der Metall-N-Valenzschwingung $\nu\text{Me-N}$, sowie der $\delta\text{Me-N-N}$ -Deformationschwingung Me-N-N zugeordnet werden. Die noch zu erwar-

tenden N—Me—N-Deformationsschwingungen liegen vermutlich bei sehr kleinen Wellenzahlen ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$). [14—16].

Wir haben die IR-Spektren von zwei Azid-Salze: $\text{trans-}[\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{N}_3$ und $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{N}_3$ und jenes des $\text{Ti}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3]$ aufge-



A b b. 1.

nommen. Die charakteristischen UR-Frequenzen, im Vergleich mit denjenigen des KN_3 und NH_4N_3 , sind in Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Charakteristische UR-Absorptionsbanden einiger Metall-Azide und Azido-Komplexe

Formel	Schwingungsfrequenz (cm^{-1})							
	$\nu_{\text{as N}_3}$	$\nu_{\text{s N}_3}$	δ_{N_3}	$\nu_{\text{Me-N}}$	$\delta_{\text{O-H...O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-O}}$ (Oxim)	$\nu_{\text{N-O}}$ (NO_2)
KN_3 [16]	2041s	1344s	645s	—	—	—	—	—
$\text{NH}_4\cdot\text{N}_3$ [14]	2030s	1345s	632s	—	—	—	—	—
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{N}_3)_6]$ [2]	2100s	1348m	578m	402s	—	—	—	—
	2050	1295s						
	2022s							
$\text{K}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ [2]	2030s	1261m	578s	432m	—	—	—	—
		1251m						
$\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{N}_3$	2040-	1380ss	645s	—	—	—	—	—
	2080s		636s					
$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\cdot\text{N}_3$	2040ss	1360ss	645m	—	1760schw	—	1241ss	—
	2160ss				1680m		1090ss	
$\text{Ti}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3]$	2030ss	1320ss	590m	405ss	1730--	1585ss	1241ss	1410ss-
	2150sch		610sch	1750m				
				1570ss	1095ss			

ss = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, sch = schwach.

Die Schwingungsfrequenzen des ionogen gebundenen N_3 -Ions treten bei annähernd gleichen Wellenzahlen, wie im Falle der KN_3 , NH_4N_3 auf. Bei den Nitro-azido-Komplexen beobachten wir Verschiebungen. Die Zahl der Azido-Frequenzen des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3]^-$ ist grösser, als diejenigen

der Azid-Salze. Dies lässt auf eine Symmetrierniedrigung und damit auf



gewinkelte $\text{Co}-\text{N}_3$ -Gruppen entsprechend Co im $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$



schliessen. Die nicht lineare $\text{Me}-\text{Co}-\text{N}_3$ -Bindung, bei welcher die N_3 -Gruppe selbst linear bleibt, wurde von Forster und Horrocks [17], bzw. von Palenik [18] aus den UR-Spektren des $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und den anderen Azido-Komplexen gefolgert.

Es ist bemerkenswert, dass einige Azido-Schwingungsfrequenzen im Gebiete $700-1400\text{ cm}^{-1}$ wegen der Überlagerung mit den Frequenzen des koordinierten Dioxims und der Nitro-Gruppe nur schwer zugeordnet werden können.

Das $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]^-$ -Ion aquotisiert sich in wässrigen Lösungen wobei die Nitro-Gruppe durch Wassermoleküle ersetzt wird.

Analoge Anationsreaktionen von $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{J}]$ und N_3^- führen zur Bildung von gemischten Halogeno-azido-Komplexsäuren. Diese Azido-Säuren werden in einem künftigen Artikel beschrieben.

Experimenteller Teil. *Darstellung der $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$ -Lösung.* 100 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ werden in 400 ml Wasser mit 100 mMol NaN_3 (6,8 g) behandelt. Die Mischung wird auf dem Wasserbade 30–40 Min. digeriert. Die braunen Kristalle des Nichtelektrolytes verschwinden allmählich wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Nach Filtrierung wird diese Stammlösung zu den doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet. Je 40 ml der Lösung enthalten annähernd 10 mMol $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)\text{N}_3]$.

Für die Fällungsreaktionen verwendeten wir 30–100 mMol KCl , AgNO_3 , TI -acetat, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{Pyridin})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ in 50–100 ml Wasser, bzw. 15–20 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{Cl}$ in 100 ml verdünntem Äthanol (1:1). Die entstandenen kristallinen Niederschläge wurden nach 15–30 Min. Stehenlassen abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Darstellung der Azid-Salze des Typs $[\text{Co}(\text{Amin})_4\text{X}_2]\text{N}_3$, bzw. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{N}_3$. Die Komplexsalze wurden in wenig Wasser oder verdünntem Äthanol (1:3) gelöst und mit überssiger Natriumazid-Lösung versetzt.

Die UR-Spektren der untersuchten Verbindungen wurden mit einem UR-Spektrophotometer UR-20 (Carl Zeiss Jena) in KBr Presslinge aufgenommen.

(Eingegangen am 8. Mai 1973)

LITERATUR

1. W. Beck, E. Schuierer und K. Feld, *Angew. Chem., Intern. Ed. Eng.*, **5**, 249 (1966).
2. W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feld, *Chem. Ber.*, **100**, 2335 (1967).

3. W. Strecker und H. Oxenius, Z. anorg. Chem., **213**, 151 (1934).
4. W. Strecker und H. Schwinn, J. prakt. Chem., **152**, 205 (1939).
5. M. Linhard, M. Weigel und H. Flygare, Z. anorg. Chem., **262**, 328 (1950).
6. M. Linhard und M. Weigel, Z. anorg. Chem., **263**, 245 (1950), **267**, 121 (1951).
7. M. Linhard und W. Berthold, Z. anorg. Chem., **279**, 173 (1955).
8. P. J. Staples und M. L. Tobe, J. Chem. Soc., **1960**, 4812; **1963**, 3226.
9. C. S. Davis und G. C. Lalor, J. Chem. Soc. (A), **1970**, 445.
10. T. W. Swadle und G. Guastalla, J. Inorg. Chem., **8**, 1604 (1969).
11. P. S. S. Sheridan und F. Basolo, J. Inorg. Chem., **11**, 2721 (1972).
12. J. C. Templeton und E. L. King, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 7160 (1971).
13. W. Robb, M. M. Steyn und H. Krueger, Inorganica Chim. Acta, **3**, 387 (1969).
14. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New-York, 1963, S. 60, 120.
15. J. S. Thayer, Organometal. Chem. Reviews, **1**, 157 (1966).
16. G. Sartori, C. Furlani und A. Damiani, J. Inorg. Nuclear Chem., **8**, 119 (1958).
17. D. Forster und W. D. Horrocks, J. Inorg. Chem., **5**, 1510 (1960).
18. G. J. Palenik, Acta Crystallogr., **17**, 360 (1964).

DESPRE α -DIOXIMATIILE METALELOR DE TRANZIȚIE (XLII)

O nouă reacție de anataxie la neelectrolitul nitro-acvo-bis-dimetilglio-ximato-cobalt (III) cu acetura de sodiu

(Rezumat)

S-a constatat că ionul N_3^- cu proprietăți nucleofile pronunțate înlocuiește ușor apa coordănată din neelectrolitul nitro-acvo-bis-dimetilglio-ximato-cobalt (III): $[Co(DH)_2(NO_2)(H_2O)]^+$. Compoziția anionului complex format prin această reacție de anataxie: $[Co(DH)_2(NO_2)N_3]^-$ s-a stabilit pe cale preparativă printr-o serie de reacții de dublu schimb. S-au obținut și azoturi noi de tipul $[Co(DH)_2(amin)_2 \cdot N_3]$ din soluția acetatilor respectivi cu un exces mare de NaN_3 . Pe baza spectrelor IR s-a discutat problema legăturii $Co-N_3$ în $[Co(DH)_2(NO_2)N_3]^-$.

ОБ α -ДИОКСИМАТАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (XLII)

Новая реакция анатации неэлектролита акво-бис-диметилглиоксимато-нитро-кобальт (III) с азидом натрия

(Резюме)

Установлено, что ион N_3^- , обладающий выраженными нуклеофильными свойствами, легко замещает координированную воду из неэлектролита акво-бис-диметилглиоксимато-нитро-кобальт (III): $[Co(DH)_2(NO_2)(H_2O)]^+$. Состав комплексного аниона, образованного посредством этой реакции анатации: $[Co(DH)_2(NO_2)N_3]^-$, установлен препаративным путем рядом реакций двойного обмена. Получены также новые азиды типа $[Co(DH)_2(амин)_2 \cdot N_3]$ из раствора соответствующих ацетатов с большим избытком NaN_3 . На основе ИК спектров обсуждалась проблема связи $Co-N_3$ в $[Co(DH)_2(NO_2)N_3]^-$.

PLATINUM-GRAPHITE BIAMPEROMETRIC INDICATION FOR THE DETERMINATION OF XANTHATES

B. B. PRASAD, G. D. KHANDELWAL, M. I. QURAIMI and M. N. SHARMA*

Recent use of graphite electrode in various electrometric estimations [1-5] and its successful adoption (in combination with platinum electrode) in biampereometric determinations [6], prompted us to investigate its applicability for the direct determination of xanthates. These constitute a valuable group of sulphur compounds and are finding extensive use in vario-

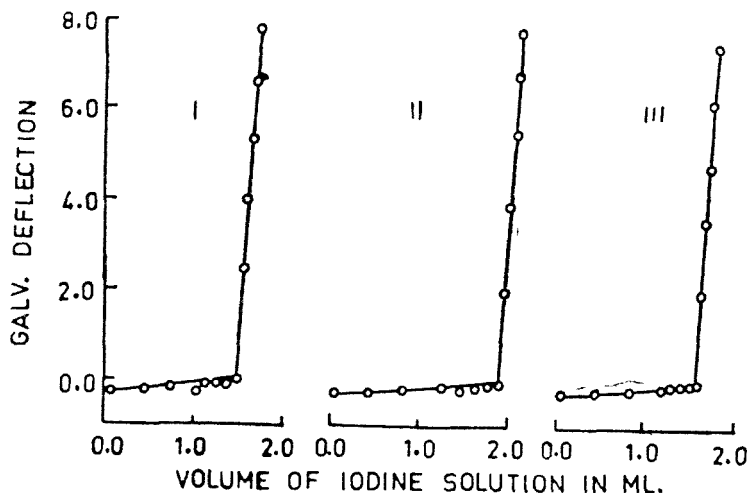


Fig. 1. Current-volume curves in the Platinum-Graphite biampereometric determination of Xanthates: I - K-ethyl xanthate (3.139 mg); II - K-butyl xanthate (4.085 mg); III - K-amyl xanthate (3.282 mg).

us quantitative estimations particularly of metals [7-10]. The present communication reports determination of potassium ethyl-, butyl-, and amyl xanthates using iodine as titrant.

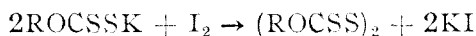
* Department of Chemistry, Faculty of Science, Banaras Hindu University, Varanasi-221005, India.

The electrode system consisted of a graphite electrode, impregnated with wax, and a platinum microelectrode — fitted suitably in a rubber stopper at fixed interspace (3 cm) and always kept in distilled water when not in use.

The xanthates mentioned above were prepared and purified as described by Vogel [11]. All chemicals used were of analytical grade and the solutions were prepared in double distilled water and standardised potentiometrically.

To a known volume of a standard xanthate solution (2.6×10^{-4} — 1.1×10^{-2} M) taken in a titration vessel, standard iodine solution was added from a 5 ml semi-microburette. The current through the cell (at a constant polarising e.m.f. with graphite electrode as positive) was measured with a sensitive galvanometer, two minutes after each addition of the titrant. The solution was stirred uniformly (a magnetic stirrer was used) throughout the titration. The requisite polarising e.m.f. (25–100 mV) was impressed from a battery-operated potentiometer.

The typical current-volume titration curves are shown in Fig. 1. The reversed L-shape as obtained here, is anticipated since the increase in cell current (due to the inception of the current-indicating couple I^-/I_3^-) occurs only after the complete oxidation of the xanthate. The oxidation taking place in the present reaction is as follows:



Further, the curves obtained with various xanthates are essentially similar to those usually encountered in the determination of irreversible by reversible couples using biamperometric indication. The additional advantage, which is associated with the dissimilarity in the present electrodes, is the indication of end points by sharp breaks.

The method suggested above is simple, avoids much instrumentation and is capable of yielding quite accurate results e.g., error found, lies within 0.1–1.5% for xanthates of low concentration range (10^{-2} — 10^{-4} M).

Our thanks are due to Prof. G. B. Singh, Head of the Department of Chemistry for providing necessary facilities, to Dr V.S.S. Rao for valuable suggestions and to M/S Union Carbide (India) Ltd. for cost-free supply of graphite electrodes.

(Received May, 15 1973)

REFERENCES

1. J. T. Stock and R. D. Pugliese, *Analyt. Chem.*, **41**, 198 (1969).
2. C. O. Huber and J. R. Sand, *Talanta*, **14**, 1309 (1967).
3. G. Thielicke, *Notizbl. Hess. Landesamtes Bodenforsch. Wiesbaden*, **96**, 281 (1968).
4. K. Stulik and F. Vydra, *Chelates in Analytical Chemistry*, Vol. 2, M. Decker, Inc., N. Y., 1969.
5. S. Klinger, *Freiberg. Forschungsh., A No.* **408**, 5 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, 39969f (1967).
6. B. B. Prasad and G. D. Khandelwal, *Z. analyt. Chem.*, **253** (1971); *Israel J. Chem.*, **9**, 281 (1971).

7. G. A. Parsadanyan, *Materialy Itog. Nauchn. Knof. Inst. Gigienr. Truda i Prof-zabolevanii, Posvyascheli. Vopr. Gigieny Truda i Prof. Patol.* 2nd, Sb., Erevan, 106 (1963); *Chem. Abstr.*, **65**, 18979e (1966).
8. L. Kékedy and F. Makkaý, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **9**, 55 (1964); *Chem. Abstr.*, **64**, 1357e (1966).
9. H. Kodama and K. Hayashi, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 209 (1967).
10. P. N. Kovalenko, Z. I. Ivanova, V. K. Chebotarev and V. D. Dionis'ev, *Zhur. analyt. Khim.*, **24**, 1810 (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 74334v (1970).
11. A. I. Vogel, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*, London, Longmans, Green Co., p. 483 (1948).

DETERMINAREA XANTATILOR PRIN INDICARE BIAMPEROMETRICĂ CU ELECTROZI PLATINĂ-GRAFIT

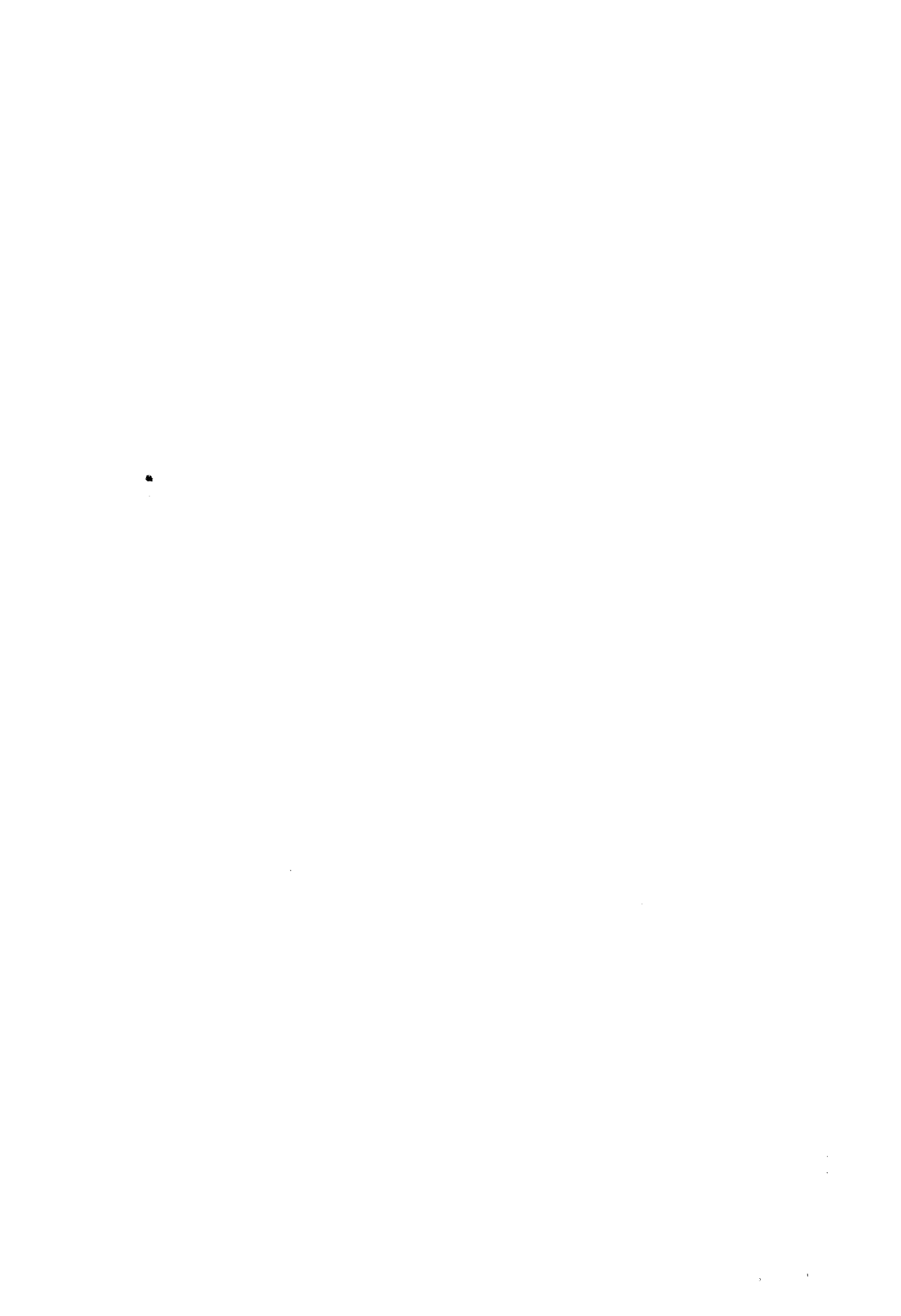
(Rezumat)

S-a determinat etil-, butil- și amilxantogenatul de potasiu prin titrare cu iod, cu indicare biampometrică folosind perechea de electrod grafit impregnat cu ceară și microelectrod de platină. Precizia este 0,1–1,5% în domeniul de concentrații 10^{-2} – 10^{-3} mol/l.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КСАНТАТОВ ПУТЕМ БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО УКАЗАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ПЛАТИНЫ-ГРАФИТА

(Резюме)

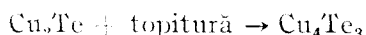
Авторы определили этил-, бутил- и амилксантогенат калия путем титрования йодом, с биамперометрическим указанием, применяя пару электродов, состоящую из графитного электрода, пропитанного воском, и из платинового микроэлектрода. Точность составляет 0,1–1,5% в области концентраций 10^{-2} – 10^{-3} моль/л.



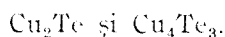
STUDIUL SISTEMULUI Cu—Te (cu 1% Te), ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE*

GHEORGHE MARCU ȘI ELENA VERMEȘAN

Cercetări sistematice asupra sistemului Cu—Te au fost făcute de Chikoshige M. [1], prin metoda analizei termice și microscopice, punând în evidență mai multe faze caracteristice: 1—o fază lichidă care se extinde de la aproximativ 1–32 atomi % Te, la temperatură de 1 033°C; 2—o fază care se topește la 875°C în care a fost pusă în evidență combinația Cu₂Te (50,10% Te în greutate). S-a stabilit că la 857°C, compusul Cu₂Te formează un eutectic cu cupru; 3— la 623°C, are loc o reacție peritectică în urma căreia se formează Cu₄Te₃, care conține 60% telur în greutate:



4—o fază stabilă la temperatura de 344°C, pentru 71% atomi telur, care formează un eutectic cu compoziția: Cu₄Te₃ + Te. În urma acestui studiu s-au pus în evidență două combinații definite:



Keymling O. [2], prin studii repetate folosind metodele de analiză termică și microscopică, reușește să stabilească diagrama de echilibru a sistemului pe baza datelor experimentale, care sînt foarte apropiate de cele obținute de Eboral R. [3].

Puskın [4], pe baza măsurătorilor de forță electromotrică și a unui studiu microscopic, semnalează existența compusului CuTe, confirmată de Keymling O. [2] prin studii metalografice și roentgenografice.

Fabre C. [5] și Chikoshige M. [1] determină căldura de formare a compusului, ea fiind egală cu 14.300 cal/mol.

Anderko K. și Schubert K. [6, 7] printr-un studiu dilatomtric a aliajelor cu 34,5% atomi telur, au arătat că Cu₂Te suferă transfor-

* Lucrare prezentată la Sesiunea de comunicări a cadrelor didactice a Universității Babeș-Bolyai Cluj, 25—26 mai 1973.

mări la 180, 305, 345 și 465°. Prin studii roentgenografice la temperaturi ridicate au demonstrat că Cu_4Te_3 suferă transformări la aproximativ 367°C, iar în cazul compusului CuTe prin studiile întreprinse nu s-au pus în evidență transformări.

Roentgenogramele obținute pentru Cu_2Te (35,0% atomi telur), la 640° (temperatură peste punctul celei mai înalte temperaturi de transformare 400—555°), au pus în evidență o rețea hexagonală, centrată cu 12 atomi, pentru o celulă elementară cu $a = 6,11 \text{ \AA}$. *N o w o t n y H.* [8] stabilește pentru aceeași combinație o rețea hexagonală cu $a = 4,245 \text{ \AA}$, $c = 7,289 \text{ \AA}$, $c/a = 1,717 \text{ \AA}$, presupunând în același timp o structură mult mai complexă decât cea hexagonală, ținând seama de existența unui număr mare de efecte termice.

M o l è e R. și *H o c a r t R.* [9, 10] ajung la concluzia că se formează compuși de tip veisit, de compoziție Cu_{2-x}Te și richeardit de compoziție $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$.

K o c i n e v a. M. I u. și *Z a i d m a n T. H.* [11], ca și *P a t z a k I.* [12], pun în evidență compusul Cu_2Te cu o structură mult mai complexă față de cea indicată de *N o w o t n y H.* [8], compusul Cu_7Te_5 , corespunzător compoziției 41,7% Te și compusul stoichiometric CuTe .

G r a w e m a n n și *W a l l b a u m* [13] determină temperatura de fuziune a compusului Cu_2Te ca fiind egală cu 1111°C. Faza X pusă în evidență de *H o c a r t R.* și *M o l è e R.* [14] este un compus care se descompune foarte ușor prin încălzire [15].

Prin studiile efectuate în lucrarea prezentă, s-au urmărit modificările ce au loc în compoziția chimică a sistemului Cu—Te în funcție de temperatură, punându-se în evidență în special variația cantității de telur din sistem.

Studiile întreprinse au la bază comportarea diferită a substanțelor, privind modificarea presiunii lor de vapori în funcție de temperatură.

Presiunea de vapori a substanțelor la o anumită temperatură este mult modificată și de condițiile în care aceasta se găsește, în stare pură sau formează anumite sisteme cu alte elemente [16].

Partea experimentală. Cercetările experimentale s-au efectuat pe probe formate din amestec de pulberi de cupru și telur, omogenizat prin rotire în vase cilindrice cu spirale interioare pînă cînd se obține cea mai bună repartiție a granulelor de telur printre granulele de cupru.

Gradul de omogenizare a amestecului a fost stabilit în urma analizei chimice și spectrale a probelor din amestec, luate la anumite intervale de omogenizare și din locuri diferite ale amestecului.

Amestecul omogenizat a fost introdus într-o matriță cilindrică și presat bilateral la forțe de compactizare de $19,62 \cdot 10^7$, $39,24 \cdot 10^4$ și $59,86 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$, obținindu-se pastile cu compactități diferite, la care s-a măsurat exact greutatea.

Prin aplicarea de forțe diferite de compactizare la formarea probelor se obțin compactități (densități) diferite în funcție de mărimea forței aplicate. Cu cît compactitatea probei este mai mare, cu atît se realizează o coeziune mai mare între granulele de pulberi.

Compactitatea probelor sub formă de pastile, pe care au fost efectuate încercările, crește în același sens cu forța aplicată la formarea lor.

Tratarea la temperatură a sistemului s-a făcut în vid de 10^{-5} col. Hg într-o instalație concepută și realizată de autori și descrisă în altă lucrare [16]. Pentru a realiza aducerea cât mai rapidă a sistemului la temperatura de studiu, încălzirea s-a făcut, prin curenți de înaltă frecvență cu o instalație cu puterea maximă de 5 KW.

Timpul de aducere la temperatura dorită a fost de maximum 5 sec. ceea ce considerăm că nu afectează rezultatele obținute. Gradul de vidare al instalației a fost menținut între 10^{-4} și 10^{-5} mm col. Hg. tot timpul determinării.

Temperatura probei a fost măsurată prin metoda compensației, la un galvanometru multiflex, cu un compensator potențiomtric. Eroarea de măsurare a fost de $\pm 0,1$ C.

Timpul de menținere la aceeași temperatură a sistemului format la aceeași forță de presare a fost de 20,30 și 40 min. pentru pastile diferite.

Concentrația în telur a sistemului a fost de 1% Te în greutate.

După tratarea sistemului Cu-Te la o anumită temperatură și într-un interval de timp stabilit, s-a determinat conținutul de telur, respectiv pierderea în telur a sistemului la temperatura și în intervalul de timp luat în considerare, prin analize chimice și analize spectrale pe baza curbelor cantitative de etalonare.

Discuția rezultatelor. Rezultatele experimentale privind variația conținutului de telur din sistem la diferite temperaturi, timpi de menținere la temperatură, forță de compactizare, sînt trecute în tabelul I.

Tabel I

Forța de compactizare N/m^2	Temperat. de tratare a sistemului C	Timp de menținere la tempera- tură în minute	% Te rămas în sistem după tratare, din 1% Te	% pierderi de telur, din 1% Te, după tratarea sis- temului
1	2	3	4	5
19,62 · 10 ⁷	400	20	99,23	0,70
	500		98,4	1,5
	600		98,3	1,5
	700		97,43	1,52
	800		95,44	4,5
	850		92,42	7,5
	900		91,01	7,02
	400	30	98,22	1,75
	500		97,80	2,75
	600		97,50	2,55
	700		96,23	3,75
	800		94,71	5,25
	850		93,40	6,5
	900		91,4	8,5
	400	40	97,71	2,25
	500		97,40	2,50
	600		97,35	2,55
	790		95,73	4,25
	800		93,70	6,25
	850		92,40	7,6
	900		90,01	9,08

(Tabel 1 continuare)

Forța de compactizare N/m ²	Temperat. de tratare a sistemului °C	Timp de menținere la tempera- tură în minute	% Te rămas în sistem după trata- re, din 100% Te	% pierderi de telur, din 100% Te, după tratarea sis- temului	
1	2	3	4	5	
39,24 · 10 ⁷	400	20	99,42	0,50	
	500		99,38	0,61	
	600		99,22	0,75	
	700		97,70	2,25	
	800		96,3	3,5	
	850		95,45	4,5	
	900		93,5	5,8	
	400	30	98,74	1,25	
	500		98,43	1,50	
	600		98,42	1,50	
	700		97,01	2,90	
	800		95,53	4,45	
	850		94,46	5,51	
	900		92,40	7,50	
	400	40	98,24	1,75	
	500		98,47	1,51	
	600		98,46	1,50	
	700		95,97	4,01	
	800		94,46	5,50	
	850		93,20	7,73	
	900		91,95	8,73	
	59,86 · 10 ⁷	400	20	99,47	0,52
		500		99,45	0,53
		600		99,23	0,57
700		97,3		2,9	
800		96,9		3,01	
850		95,0		4,8	
900		94,1		5,81	
400		30	99,0	0,98	
500			99,0	0,99	
600			98,7	1,21	
700			97,7	2,25	
800			96,2	3,75	
850			94,8	5,2	
900			93,01	6,20	
400		40	98,76	1,23	
500			98,74	1,24	
600			98,46	1,52	
700			97,21	2,76	
800			95,30	4,62	
850			93,8	6,1	
900			92,41	7,53	

Valorile privind pierderile, respectiv cantitatea de telururi din sistem se referă la cantitatea procentuală din 1% Telur în greutate existent inițial în sistem.

Rezultatele experimentale privind variația cantității de telur ce se evaporează din sistemul Cu—Te în timpul încălzirii la diferite temperaturi, sînt reprezentate în diagramele din fig. 1, 2 și 3.

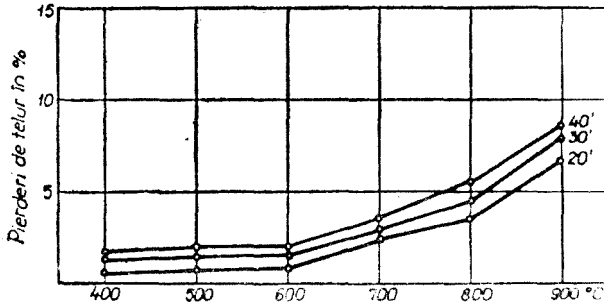


Fig. 1. Variația compoziției chimice a sistemului Cu—Te, la forța de compactizare de $19,62 \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$, în funcție de temperatură.

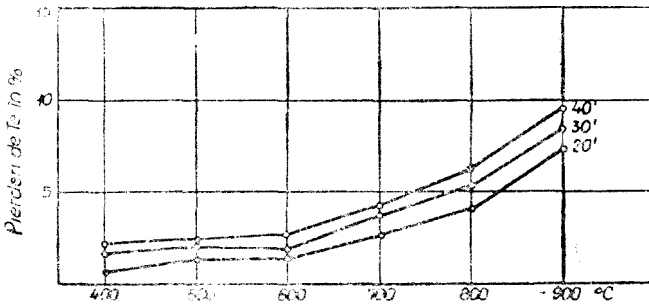


Fig. 2. Variația compoziției chimice a sistemului Cu—Te, la forța de compactizare de $39,24 \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$, în funcție de temperatură.

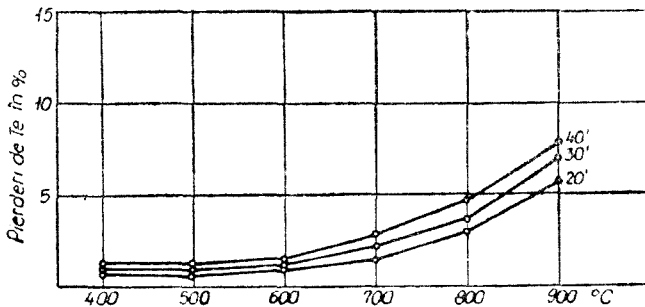


Fig. 3. Variația compoziției chimice a sistemului Cu—Te, la forța de compactizare de $59,86 \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$ în funcție de temperatură.

Se constată că prin ridicarea temperaturii, cantitatea de telur ce părăsește sistemul prin evaporare este din ce în ce mai mare. În toate cazurile studiate și prezentate în diagrame pierderile de telur nu depășesc 10% din cantitatea inițială de telur din sistem, chiar pentru temperatura cea mai ridicată la care s-a lucrat (900°C). La temperatura de studiu, cantitatea de telur ce se evaporază devine tot mai mare. Se vede deci că prin creșterea temperaturii și mărirea duratei de menținere la temperatură, o cantitate tot mai mare de telur reușește să părăsească sistemul, totuși aceasta rămânând sub 10% din cantitatea inițială de telur din sistem.

În fig. 4 este pusă în evidență influența forței de compactizare aplicată la formarea probelor, asupra cantității de telur ce poate să părăsească sistemul la o anumită temperatură, pentru un timp de menținere de 30 min.

Din diagrame se constată că atunci când sistemul se găsește într-o stare de compactizare mai înaintată, deci atunci când există o mai mare coeziune între granulele de cupru și telur, posibilitatea telurului de a părăsi sistemul este mai mică față de cazul când sistemul este într-o stare de compactizare mai mică.

Se vede deci că atunci când crește forța de compactizare a sistemului, scade cantitatea de telur ce se evaporă din sistem.

În funcție de mărirea forței de compactizare aplicată la formarea pastilelor, acestea vor fi mai mult sau mai puțin poroase. O parte din telurul ce părăsește sistemul la o anumită temperatură este cel repartizat pe suprafețele deschise ale porilor și a probei, care nu a avut timp să reacționeze cu cupru și să formeze legături chimice, înainte de a ajunge la temperatura la care tensiunea lui de vapori este deja suficientă pentru a putea părăsi sistemul. Telurul înglobat în probe, care ar putea ajunge după un anumit timp, prin difuzie, la suprafața liberă de evaporare, întârziind în vecinătatea particulelor de cupru un timp mai îndelungat reușește să formeze legătura cu acesta îngreunând sau împiedicând desprinderea lui ulterioară și părăsirea sistemului.

Deci cu cât forța de compactizare aplicată este mai mare cu atât numărul de cavități (pori) din probă este mai mic și deci suprafața liberă de evaporare mai mică, ceea ce influențează prin micșorarea cantității de telur ce părăsește sistemul.

Pierderile de telur din sistem în funcție de temperatura și forța de compactizare au fost reprezentate lângă diagrama tensiunii de vapori a telurului în fig. 4, pentru a se putea reda mai bine anumite fenomene.

Din fig. 4 rezultă că pierderile de telur nu sînt proporționale cu tensiunea de vapori a telurului în intervalul de temperatură 500–900°C. În timp ce tensiunea de vapori prezintă o creștere de la 0,01 atmosfere la 0,2 atmosfere, deci o creștere de circa 20 ori, pierderile de telur ale sistemului cresc de la 2,10 la 8,5% pentru forța de compactizare de $19,62 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$, de la 1,50 la 7,5% pentru forța de compactizare de $39,24 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$, și de la 0,99 la 6,2% pentru forța de compactizare de $59,86 \cdot 10^7 \text{N/m}^2$, deci crește de circa 5,5 ori în medie pentru toate forțele de compactizare.

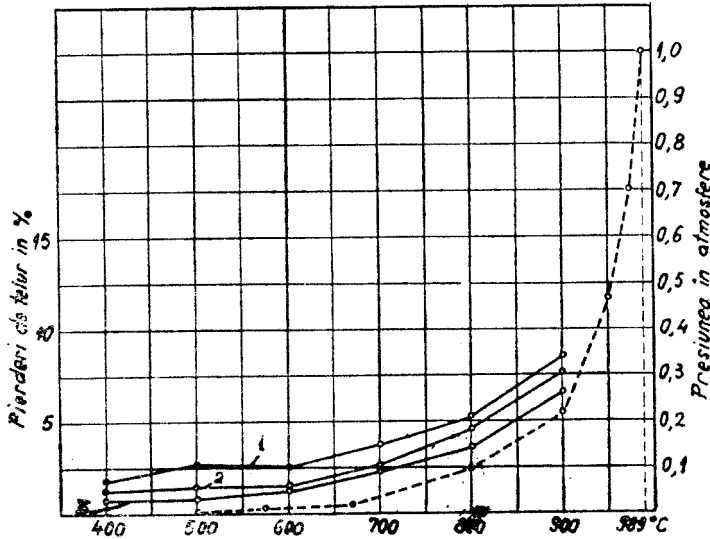


Fig. 4. Variația compoziției sistemului și a tensiunii de vapori a telurului în funcție de temperatură, pentru un timp de menținere la temperatură de 30 min. 1 — sistemul Cu—Te, la $19,62 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$; 2 — sistemul Cu—Te, la $39,24 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$; 3 — sistemul Cu—Te, la $59,86 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$

Neproportionalitatea provine pe de o parte din compactitatea diferită a probelor în studiu în funcție de forța de compactizare, iar pe de altă parte (ceea ce constituie factorul principal), la temperaturi ridicate telurul formează cu cupru legături chimice covalente dând naștere la diferiți compuși cu structuri complexe. Unii dintre acești compuși cum sînt CuTe și Cu_2Te formează împreună o soluție solidă de tipul Cu_4Te_3 . O altă parte din telur formează soluții solide cu cupru, dînd aliaje de compoziții diferite în funcție de temperatura la care se tratează sistemul. Legăturile care se stabilesc între cupru și telur în sistemul Cu—Te în condițiile experimentale, determină deci cantitatea de telur ce poate sau nu părăsi sistemul prin evaporare.

Concluzii. 1. Sistemul Cu—Te, suferă modificări a compoziției chimice datorită evaporării telurului la ridicarea temperaturii.

2. Cu cît crește temperatura, cantitatea de telur ce părăsește sistemul este tot mai mare.

3. În toate cazurile studiate, pierderile de telur nu depășesc 10%, pentru cea mai ridicată temperatură la care s-a lucrat.

4. Telurul care rămîne în sistem după tratarea la temperatură, formează cu cupru legături chimice (Cu_4Te ; Cu_2Te , CuTe) și fizice, legături care determină cantitatea de telur ce poate sau nu părăsi sistemul prin evaporare.

(*Entrat în redacție la 19 mai 1973*)

BIBLIOGRAFIE

1. M. Chikoshige, *Z. anorg. Chem.*, **54**, 50 (1907).
2. O. Keymling, *Dizertație*, Clausthal, 1952.
3. R. Eboral, *J. Inst. Metals*, **70**, 435 (1944).
4. N. A. Puskin, *Z. anorg., Chem.*, **56**, 12 (1908).
5. C. Fabre, *Compt. rend.*, **103**, (1931).
6. K. Anderko și K. Schubert, *Nature*, **40**, 269 (1953).
7. K. Anderko și K. Schubert, *Z. Metallkunde*, **45**, 371 (1954).
8. H. Nowotny, *Z. Metallkunde*, **37**, 40, (1946).
9. R. Molée și R. Hocart, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 977 (1954).
10. R. Molée, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 145, (1954).
11. M. Iu. Kocineva și T. H. Zaidman, *Doklady Akad. Nauk SSSR.*, **93**, 65 (1954).
12. I. Patzak, *Z. Metallkunde*, **47**, 418 (1956).
13. H. Grawemann, H. J. Wallbaum, *Z. Metallkunde*, **47**, 433 (1956).
14. R. Hocart și R. Molée, *Compt. rend.*, **234**, 111 (1952).
15. R. Molée și R. Hocart, *Bull. Soc. Chim. France*, **666** (1953).
16. Gh. Marcu și Elena Vermeşan, *A III-a Conferință Republicană de chimie-fizică generală și aplicată*, București, 4-7 sept. 1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Cu-Te (С 1% Te) В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДАВЛЕНИЯ

(Резюме)

Авторы изучали изменение химического состава системы Cu-Te, в зависимости от температуры, на образцах в виде таблеток, полученных при следующих силах компактизации: $19,62 \cdot 10^7$; $39, 24 \cdot 10^7$ и $59,86 \cdot 10^7$ N/cm^2 . Установлено количество теллура, покидающее систему путем испарения, благодаря упругости его паров при определённой температуре. Проведены сравнительные исследования, касающиеся потерей теллура и изменения упругости его паров в этой системе.

STUDY OF THE Cu-Te (WITH 1% Te) SYSTEM DEPENDING
ON TEMPERATURE AND PRESSION

(Summary)

The paper studies the variation of the chemical composition of the Cu-Te system, depending on temperature, on pill shaped samples formed forces of compactization of: $10,62 \cdot 10^7$; $39,24 \cdot 10^7$; $59,86 \cdot 10^7$ N/m^2 . The quantity of tellurium which leaves the system by evaporation owing to its vapour tension at a certain temperature has been established. Comparative studies have been made concerning the loss of tellurium and the variation of its vapour tension in this system.

DIE DARSTELLUNG UND DIE UNTERSUCHUNG DES INDIUMPEROXOTITANATES UND INDIUMOXALOTITANATES

CONST. GH. MACAROVICI, E. PERTE, M. BIROU und M. STRĂJESCU

In einer vorhergehenden Arbeit [1] haben wir die Ergebnisse des thermischen und röntgenographischen Studiums von In- und Ti-Hydroxyd-Kopräzipitaten bekanntgegeben. Zur Ergänzung dieser Untersuchungen, sowie für die Darstellung von pulverförmigem, reinem Titanat, haben wir folgende Substanzen synthetisiert:

- Indiumperoxotitanat;
- Indiumoxalotitanat.

Experimenteller Teil. Das Peroxotitanat des Indiums stellten wir nach einer bekannten Methode [2] dar, u.zw., durch Komplexieren des Ti-Ions mit auf 10° gekühltem H₂O₂, Versetzen mit NH₄OH und schliesslich mit In(NO₃)₃. Der gebildete Niederschlag ist sehr fein, homogen, zitronengelb. Wir versuchten diese Synthese mit verschiedenen molaren Verhältnissen der Komponenten durchzuführen doch nur ein Produkt war einheitlich u.zw., jenes aus 2In: 1Ti Verhältnis der Komponenten. Die anderen Verbindungen, enthalten neben Indiumperoxotitanat, entweder Indium, oder Titan, in Abhängigkeit vom Verhältnis der Komponenten. Diese Tatsache konnten wir durch chemische, thermische und röntgenographische Analysen nachweisen. Aus diesem Grund werden wir nur die Verbindung welche sich bei Reaktion der Komponenten in 2In: 1Ti Verhältnis bildet, besprechen. Die chemische Analyse dieser Verbindung gab folgende Ergebnisse (Tabelle 1).

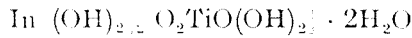
Tabelle 1

Titan wurde kolorimetrisch bestimmt, Indium als Oxyd, durch Differenz der Oxydsumme und der peroxydische Sauerstoff durch Titration mit KMnO₄. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis der Elemente in

**Ergebnisse der chemischen Analysen
für Indiumperoxotitana**

	Ti (%)	In (%)	Peroxydischer Sauerstoff (%)
Ber. :	16,09	38,59	5,37
Gef. :	16,04	38,43	5,34

er gebildeten Verbindung folgendes ist: 2In: ITi: 2O. Die entsprechende Formel wäre:



— auf Grund der Eigenschaften des Titans, in Lösung das $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ -Ion zubilden, versuchen wir das Indiumoxalotitanat auf zwei Wegen darzustellen:

1. Die wässrige TiCl_4 -Lösung haben wir mit einem kleinen Überschuss von Oxalsäure versetzt [3–5] und darauffolgend eine wässrige $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung hinzugefügt.

2. Aus der wässrigen TiCl_4 -Lösung haben wir das mikrokristalline hydratisierte Anatas, $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, gefällt, welches gut gewaschen und in einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure gelöst [6], $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ -Ion (frei von Cl^-) ergab. Zu dieser Lösung haben wir, schliesslich, eine wässrige $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zugegeben.

Alle unsere Versuche ergaben ein einziges positives Ergebnis.

Nach dem zweiten Weg erhielten wir einen leicht filtrierbaren, weissen, Niederschlag, mit folgender Elementaranalyse (Tabelle 2).

Tabelle 2

Ergebnisse der chemischen Analysen für Indiumoxalotitanat

	Ti (%)	In (%)	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (%)
Ber.:	13,60	21,72	49,97
Gef.:	13,67	21,76	49,88

Die entsprechende Formel wäre:



Zur Erläuterung des Reaktionsmechanismus haben wir folgende physikalisch-chemische Methoden herangezogen: TG und DT-Analyse und röntgenographische Analyse.

Die Thermoanalyse der synthetisierten Verbindungen wurde mit einem Derivatographen des Typs Erdely-Paulik, im Temperaturbereich 25–1000° untersucht. Die Röntgenbeugungsspektren wurden mit einem Gerät T-U-R60 (Dresden), nach dem Debye-Scherrer Verfahren, aufgenommen.

Auswertung der experimentellen Ergebnisse. Im allgemeinen zeigen die Derivatogramme (Abb. 1) des wasserhaltigen Peroxotitanates, dass das Wasser, abhängig von seiner Bindungsstärke, zwischen 50–670° abgespalten wird. Das Derivatogramm verzeichnet eine Gewichtsabnahme von 25,20%. Zwischen 50 und 670° zeigt die DTA Kurve (Abb. 1.2) einen Endothermeffekt der sich mit drei Exothermeffekten die der völligen Zersetzung der Peroxotitanates entsprechen, überlagert. Der Endothermeffekt (bei 200°) kennzeichnet das Entweichen des Kristallwassers und den Beginn der Zersetzung des Peroxotitanates. Dem ersten Exothermeffekt (bei 303°) entsprechen zwei Vorgänge: das Entweichen des Strukturwassers und des peroxydischen Sauerstoffs — endotherme Vorgänge — sowie die Bildung und Strukturierung des TiO_2 (Anatas) und In_2O_3 — ein stärker exothermer Vorgang. Der nächste Exothermeffekt (bei 675°) entspricht der Reaktion zwischen den Oxyden und der Bildung des Indiumtitanates, In_2TiO_5 ; der letzte Exothermeffekt (bei 920°) zeigt die Veränderung des Kristall-

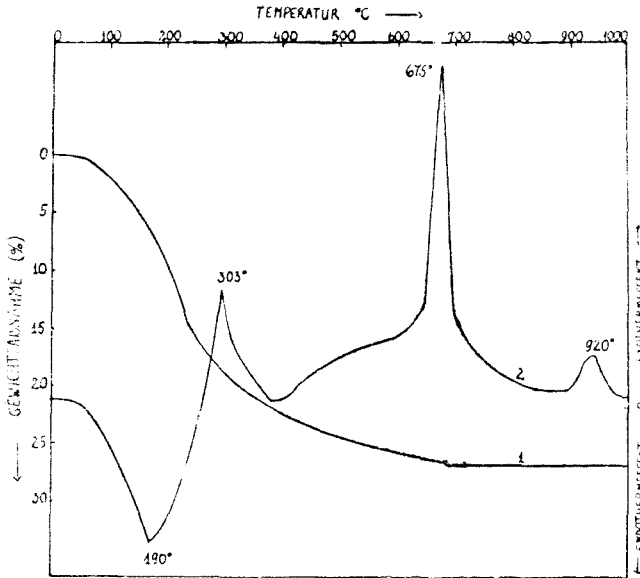


Abb. 1. TG (1) und DT (2) Kurve des Indiumperoxotitanates.

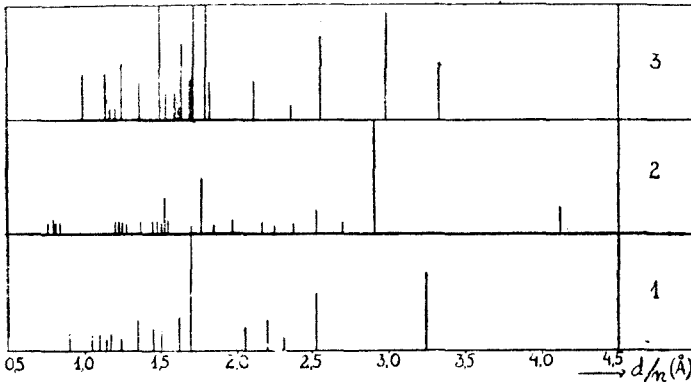
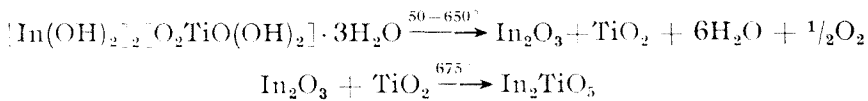


Abb. 2. Röntgenbeugungsspektren des: 1. TiO_2 , 2. In_2O_3 und 3. In_2TiO_5 .

netzes des gebildeten Doppeloxydes an. Die Gesamtreaktion der thermischen Zersetzung des Indiumperoxotitanates ist folgende:



Im untersuchten Fall bildet sich als Endprodukt ein Indiummetatitanat.

Die thermische Zersetzung wurde auch anhand der Röntgenbeugungsspektren der aus den Ausgangsverbindungen bei 1000° entsandenen Zersetzungsprodukte untersucht. Die Röntgenbeugungsspektren (Abb. 2) der durch Erhitzen des Indiumperoxotitanates bei ungefähr 1000° erhaltenen Metatitanate führen zu einer einzigen Verbindung. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, dass die Endprodukte nicht dieselben Röntgenlinien aufweisen wie die beiden Oxyde, TiO_2 und In_2O_3 .

Die thermische Zersetzung des Indiumoxalotitanates wird in Abb. 3 dargestellt.

Die Untersuchung der TG (Abb. 3.1) und DTA (Abb. 3.2) Kurven zeigte, dass das Wasser zwischen $50-240^\circ$ abgespalten wird. Diesem Vorgang wird zwischen $220-320^\circ$ die Zerestezung der Indiumoxalotitanat überlagert. Als Ergebnis der Zersetzung bildet sich ein metastabiles Oxyd-System welches kleine Mengen Kohlenstoff als Verunreinigung enthält. Dieses anfängliche Oxyd-System verändert sich mit dem Anwachsen der Temperatur durch der Kohlenstoffverunreinigung Verlust und gelangt auf diese Art zu einem stabilen System. Die wasserfreie Verbindung ist zwischen 320 und 400° stabil, doch werden bei 400° und 600° kleine Verluste aufgezeichnet. Die erwähnten Zersetzungsvorgänge werden von drei Exothermeffekten, bei 360° , 400° und 425° , begleitet. Praktisch ist diese Zersetzung bei 600° vollendet und, schliesslich, gelangen wir zu einem

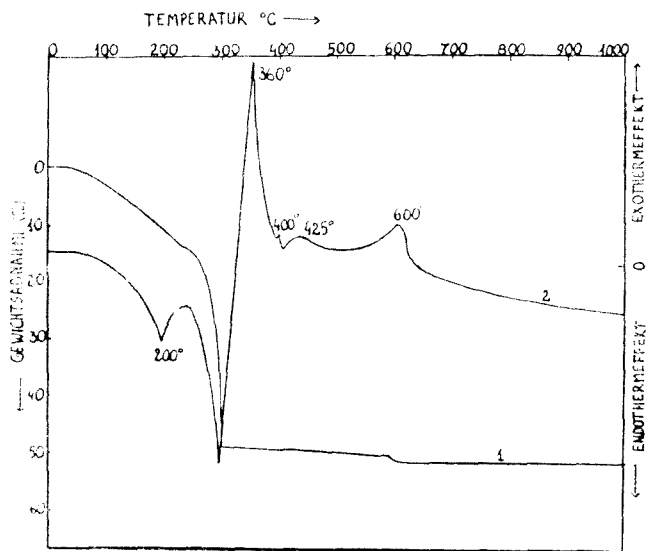


Abb. 3. Tg (1) und DT (2) Kurve des Indiumoxalotitanates.

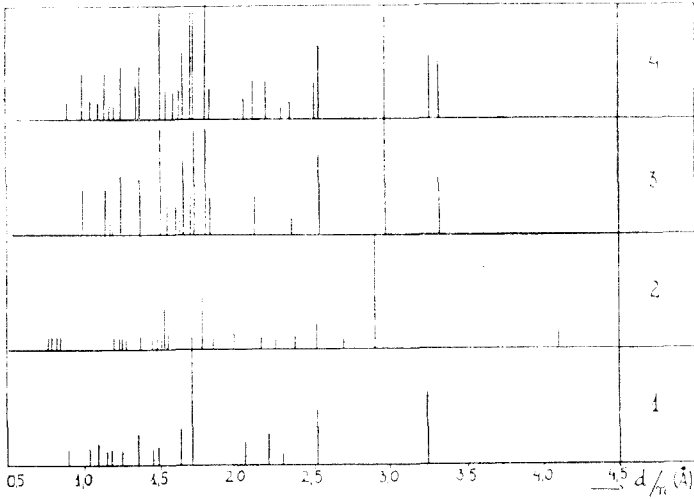
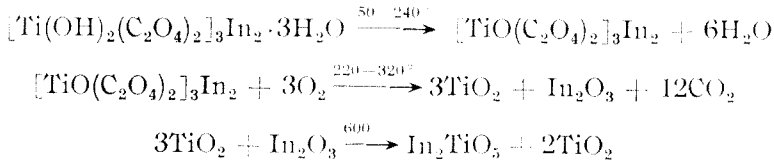


Abb. 4. Röntgenbeugungsspektren des: 1. TiO_2 , 2. In_2O_3 , 3. In_2TiO_5 und 4. $\text{In}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$.

Doppeloxyd mit gut bestimmter Kristallstruktur. Es finden wahrscheinlich folgende Reaktionen statt:



Die chemischen, thermischen und röntgenographischen (Abb. 4) Analysen lassen die gleichen Schlussfolgerungen zu, dass das System ein Gemisch folgender Zusammensetzung: In_2TiO_5 und TiO_2 .

Die Röntgenbeugungsspektren, der durch Erhitzen des Indiumoxalotitanates erhaltenen Doppeloxyde, zeigen dass neben den für In_2TiO_5 charakteristischen Linien, auch die für TiO_2 entsprechenden enthalten sind.

Das molare Verhältnis zwischen Indium und Titan, in der neuen Verbindung, ist 2:1, obwohl das Verhältnis des Ausgangs-Indiumoxalotitanates 2:3 ist.

Schlussfolgerungen. Im binären System In_2O_3 — TiO_2 wird eine chemische Verbindung, In_2TiO_5 , gebildet, unabhängig davon ob von Hydroxyd-Koprazipitaten, Indiumperoxotitanat oder Indiumoxalotitanat ausgegangen wird.

Die Bildungsreaktion des In_2TiO_5 durch thermische Analyse des Indiumoxalotitanat findet bei einer niedrigeren Temperatur (600°) statt, als in dem Fall des Kopräzipitates oder Indiumperoxotitanates (675°).

Die Ergebnisse dieser Arbeit bringen zusätzliche Beweise betreff der Bildung des Indiummetatitanates.

(Eingegangen am 6. April 1973)

BIBLIOGRAPHIE

1. Const. Gh. Macarovici, E. Perțe, M. Străjescu und M. Birou, Rev. Roumaine Chim., im Druck.
2. V. V. Klimov, V. A. Zvornik, T. T. Eostiatova, O. J. Didkovskaia und V. N. Kozakenko, Patent U.D.S.S., 159808, 14 Jan. 1964.
3. B. V. Strijkov, A. V. Lapitskii, L. G. Vlasov und A. I. Tvetkov, Doklady Akad. SSSR, **133**, 1347 (1960).
4. B. V. Strijkov, A. V. Lapitskii und L. G. Vlasov, Zhur. priklad. Khim., **33**, 2009 (1960).
5. B. V. Strijkov, A. V. Lapitskii und L. G. Vlasov, Zhur. priklad. Khim., **34**, 673 (1961).
6. P. P. Bhatnagar und T. Banerjee, J. Sci. Ind. Res., India, **15** B, 715 (1956).

OBȚINEREA ȘI STUDIUL PEROXOTITANATULUI ȘI OXALOTITANATULUI DE INDIU (Rezumat)

În lucrare se prezintă obținerea peroxotitanatului de indiu și a oxalotitanatului de indiu, precum și studiul lor prin măsurători termogravimetrice, termodiferențiale și prin analiza roentgen.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ПЕРОКСОТИТАНАТА И ОКСАЛОТИТАНАТА ИНДИЯ (Резюме)

В работе приводится получение пероксотитаната индия и оксалотитаната индия, а также их изучение путём термогравиметрических, термодифференциальных и рентгенографических анализов.

MECANISME ALE REACȚIEI DE ELECTROREDUCERE A OXIGENULUI ÎN PILE DE COMBUSTIE CU ELECTROLIT LICHID (I)

L. ONICU și E. M. SUCIU

1. INTRODUCERE. Interesul mereu mai mare manifestat în ultimii ani față de pilele de combustie a stimulat cercetări aprofundate asupra reacției de electroreducere a oxigenului, reacție de importanță covârșitoare în conversia electrochimică de energie. Se știe că oxigenul este tot atât de important pentru pilele de combustie ca și pentru arderile chimice sau pentru viață. Practic, toate pilele de combustie folosesc drept reactant catodic oxigenul (pur sau diluat sub formă de aer). Fenomenologia reacției de reducere a oxigenului în pilele de combustie este încă foarte neclară. Dificultățile ce apar în studiul mecanismului și a catalizei acestei reacții fac să persiste încă multe controverse. Principalele dificultăți ar putea fi enumerate astfel [1]:

a) Se știe că reacția de reducere a oxigenului, în mediu acid, are loc într-un domeniu de potențial cuprins între 1,0 și 0,5 V (EHN). Compararea acestui domeniu cu potențialele standard tabelate arată că numărul metalelor ce poate rezista fără a se dizolva sau pasiva este foarte mic. În soluție acidă, numărul electrozilor și a electrocatalizatorilor metalici ce pot fi deci utilizați în acest domeniu se reduce efectiv la metalele nobile și unele bronzuri. În soluție alcalină se mai adaugă, la acestea, carbonul și unii oxizi metalici.

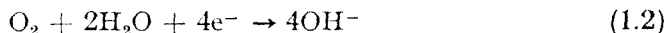
b) Reacția de electroreducere a oxigenului este o reacție lentă în comparație cu alte reacții de electrod. Datorită valorii mici a densității curentului de schimb ($\sim 10^{-10}$ A/cm²) reacția poate fi examinată numai la supratensiuni ridicate, ceea ce nu este avantajos pentru elucidarea mecanismului. (În vederea micșorării supratensiunii sînt necesare studii catalitice laborioase.)

c) În domeniul de potențial în care se desfășoară reacția pot apărea schimbări în substrat soldate cu acoperirea suprafeței cu mici cantități de oxid, oxigen adsorbit sau grupări OH. Aceasta îngreunează mult analiza datelor pentru stabilirea mecanismului [2-5].

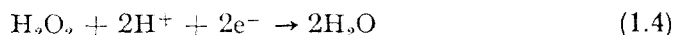
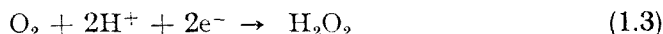
d) În conversia electrochimică de energie eficiența maximă corespunde reducerii oxigenului conform unui proces tetraelectronic :



în mediu acid, sau



în mediu alcalin. Pot avea însă loc și alte două reacții bielectronice prin care oxigenul este redus la apă prin intermediul apei oxigenate [6–8] :



Aceste două reacții pot interfera cu reacția tetraelectronică, îngreunând mult analiza mecanismului. Este posibilă chiar și desfășurarea paralelă a reacției (1.1) cu (1.3) și (1.4).

e) O altă dificultate se datorează numărului mare de intermediari ce apar în diferitele etape ale procesului global. Se cere deci elucidarea rolului fiecărui intermediar în desfășurarea reacției [9–11].

f) Sensibilitatea mare a reacției la prezența unor impurități reprezintă de asemenea o dificultate în calea stabilirii mecanismului. Impuritățile chiar și în urme, mai ales cele organice, pot influența cinetica globală. Drumul și viteza reacției sînt profund afectate de prezența impurităților în concentrații chiar mai mici de 10^{-7} M [9, 12].

2. REACȚIILE DE ECHILIBRU ALE OXIGENULUI. În electrochimie se cunosc trei reacții de echilibru la care participă oxigenul și apa oxigenată (tab. 2.1).

Tabel 2.1

Potențialele termodinamic reversibile ale reacțiilor oxigenului și apei oxigenate în mediu acid și alcalin

Reacția în mediu acid	ε_r V/EHN	Reacția în mediu alcalin	ε_r V/EHN
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,40 (2.1)
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,68	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HO}_2^-$	-0,67 (2.2)
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	0,94 (2.3)

Potențialele din tabel, ε_r , sînt calculate din date termodinamice pentru condiții standard și pH = 0 respectiv pH = 14 [13–15]. Relațiile ipotetice curent-potențial (anodic și catodic), pentru aceste reacții, sînt schițate în fig. 2.1. Fiecare dintre aceste reacții are aceeași dependență a potențialului de pH; -59,2 mV/unitate de pH. Pentru reacțiile (2.1) și (2.2), în mediu acid, panta dreptei $\varepsilon - \log p_{\text{O}_2}$ (p_{O_2} - presiunea parțială a O_2), este 14,8 respectiv 29,6 mV.

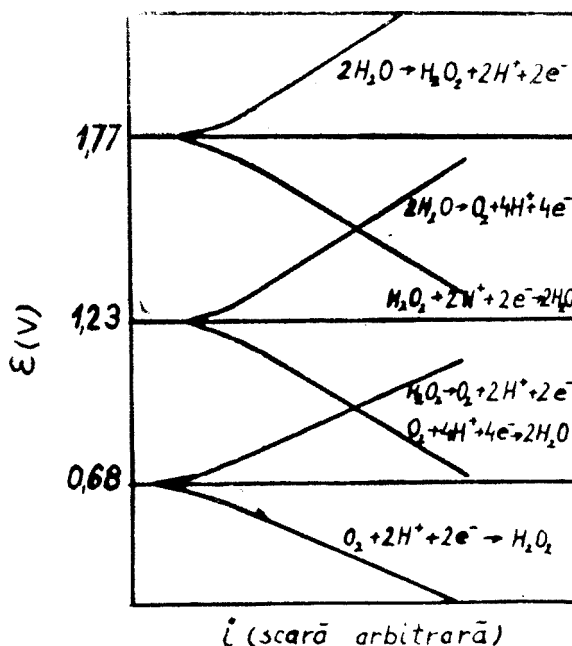


Fig. 2.1. Variația ipotetică potențial-curent pentru reacțiile de electrod a O_2 și H_2O_2 [1].

Simultan cu reacțiile (2.2) și (2.3) mai poate fi considerată și reacția de descompunere catalitică:



Dintre aceste reacții, desigur cea mai importantă este (2.1) pentru aplicații în convertizoarele de energie. Ar fi de dorit ca această reacție să se petreacă cu viteză suficientă și cu polarizare neglijabilă. Această reacție este însă puternic ireversibilă și în consecință potențialul său teoretic reversibil este atins foarte rar în practică și aceasta numai în condiții de laborator. H o a r [16] a fost primul care a demonstrat existența potențialului de 1,23 V/EHN prin extrapolarea liniilor Tafel la densitate de curent mică. B o c k r i s și H u q [17] au fost primii care au atins această valoare pe electrozi de Pt în soluție acidă, la densitate de curent mică. O dată stabilit, potențialul a putut fi menținut la această valoare aproximativ o oră. Potențialul de 1,23 V/EHN a fost observat și de alți cercetători [18--20], în soluții cu un grad de purificare ridicat.

2.1. Valori ale potențialului de electrod observate experimental și mecanisme propuse. Grove [21], care a folosit pentru prima dată un electrod de oxigen, obținea de regulă potențiale apropiate de 1,0 V/EHN; rareori se depășea această valoare, fără însă a se atinge vreodată 1,23

V/EHN. Valori apropiate de 1,0 V/EHN au fost observate și de alți cercetători [22—25]. În mod obișnuit în practică nu se depășește 0,98 V/EHN, înregistrați și pe electrozii de oxigen din convertizoarele electrochimice de energie folosite la ora actuală în diverse domenii.

Primele încercări în direcția explicării potențialelor observate la electro-reducerea oxigenului s-au grupat în jurul așa-zisei „teorii a oxidului”. Conform acestei teorii, electrodul pe care se desfășoară reacția este acoperit cu un film de oxid iar potențialul, în circuit deschis, este determinat de cuplul oxid/oxigen și nu de cuplul metal/oxigen. Această teorie a fost emisă pentru prima dată de Lorenz și Hauser [26], și a fost acceptată și susținută de un număr destul de mare de cercetători. Grube [27] sugerează că valoarea de 1,23 V/EHN poate fi determinată de formarea oxizilor superiori pe suprafața electrodului; de exemplu pe un electrod de Pt asemenea oxizi ar fi de forma PtO_3 și PtO_4 . Foerster [28] a observat că potențialul electrodului de Pt anodizat, în circuit deschis, trece prin valorile: 1,23; 1,1; 1,06 V/EHN. El consideră că valorile diferite observate sînt rezultatul diverselor combinații între așa-ziii „oxizi nestoechiometrici” PtO_x și PtO_2 . Foerster consideră deci că oxizii superiori sugerați de Grube, fiind foarte instabili, se descompun într-un amestec de PtO_x și PtO_2 . Naray-Szabo [29] în urma studiilor efectuate pe electrozi de cărbune platinat afirmă că potențialul de electrod este determinat de prezența pe suprafața negrului de platină a oxidului PtO.

Bain [30] a atras atenția asupra insuccesului înregistrat în încercările de a folosi teoria oxidului la calculul potențialului de repaos pe electrozi film de metal nobil-oxigen și compararea cu valorile experimentale.

Brislee [31], în urma măsurătorilor efectuate cu o celulă Grove, arată că potențialul electrodului de oxigen crește în timp și că în electrolit se poate decela apă oxigenată. Dacă produsul primar al reducerii oxigenului ar fi H_2O_2 în loc de H_2O , potențialul de repaos ar putea fi determinat de prezența apei oxigenate în soluție [32]. Tilley și Ralston [33] menționează că potențialul de electrod este influențat de concentrația peroxidului în soluția de electrolit. Aceste observații au condus la elaborarea unei noi teorii asupra mecanismului de electroreducere a oxigenului numită „teoria peroxidului”. Ea a fost elaborată de Tarter și Wellman [34], care afirmă că potențialul electrodului de oxigen este determinat de prezența peroxidului în soluție și nu de prezența oxidului pe suprafața electrodului. Este interesant de arătat că în experiențe recente nu s-a decelat apă oxigenată în soluția de electrolit, la electroreducerea oxigenului pe electrozi de Pt, în circuit deschis. Se ajunge la concluzia [35] că apariția apei oxigenate este foarte probabil datorată existenței unor impurități în soluția în care s-au efectuat primele determinări; ele ar fi la originea unor pile locale, pe suprafața electrodului.

O altă teorie, ce a fost emisă în legătură cu mecanismul de electroreducere a oxigenului, este „teoria potențialului mixt”. Conform acestei teorii, potențialul de repaos al electrodului de oxigen este un potențial mixt [36] între potențialul reacției (2.1) sau (2.2) și potențialul unei reacții ce implică locuri active de pe suprafața electrodului; sistemul devine un polielectrod

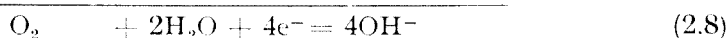
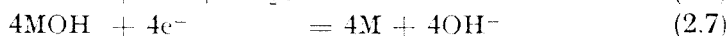
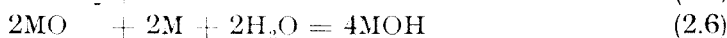
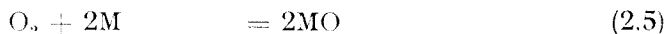
[37—39]. Primul care a propus mecanismul potențialului mixt, pentru explicarea electroreducerii oxigenului pe Pt în mediu acid, a fost Hoar [16]. El explică deviația potențialului de la valoarea de 1,23 V/EHN prin prezența pe suprafața electrodului a unui film de oxid cu fisuri, avînd o oarecare permeabilitate pentru soluție și care determină apariția unei pile locale film de oxid-substrat metalic, procesul de electroreducere desfășurîndu-se pe suprafața filmului. Din cauza acțiunii pilei locale se produce o scădere a potențialului sub valoarea reversibilă de 1,23 V/EHN.

Lewartowicz [40] sugerează că potențialul electrodului Pt/O₂, în prezența unui sistem redox apare ca un potențial mixt între potențialele a două reacții ce se desfășoară simultan pe electrod în locuri diferite. Teoria acordă o importanță deosebită prezenței impurităților, deoarece s-a observat [41—44] că rezultate reale și reproductibile se pot obține numai cu un control riguros al concentrației acestora.

Au fost elaborate trei mecanisme de reacție pornindu-se și de la ideea modificării structurale a moleculei de oxigen. În acest sens, se poate presupune (a) formarea de straturi de atomi de oxigen pe suprafața electrodului [45—49] prin interacțiunea moleculelor cu electrodul; se acceptă că molecula de oxigen se disociază în atomi în decursul unui proces anterior. Mecanismul corespunde teoriei oxidului prezentată mai sus. Se poate presupune (b) că molecula de oxigen nu se scindează [50—55] într-o primă etapă ci abea după formarea de radicali peroxidici. De asemenea se poate considera că în etapa inițială nu sînt implicați atomi de hidrogen adsorbiți pe electrod. Mecanismul corespunde teoriei peroxidului.

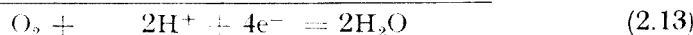
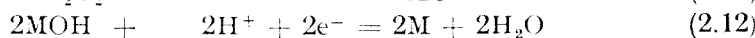
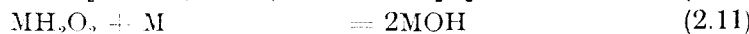
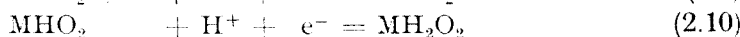
Într-o a treia variantă (c) se poate presupune că formarea peroxidului sau a radicalilor peroxidici implică atomii de hidrogen adsorbiți pe electrod.

În mediu alcalin, mecanismul de tip (a) se poate desfășura astfel:

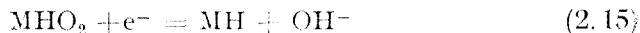


unde M reprezintă un atom de metal de pe suprafața electrodului.

Un exemplu de mecanism de tip (b) ar fi formarea peroxidului de hidrogen după succesiunea:



Mecanismul de tip (c) se poate ilustra prin succesiunea :

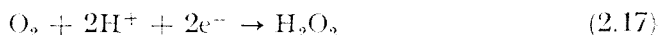
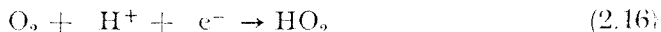


2.2. Discutarea mecanismelor propuse. 2.2.1. Observații experimentale.

În vederea discutării mecanismului de electroreducere a oxigenului în pilele de combustie trebuie să se ia în considerare câteva aspecte fenomenologice ale potențialului de repaos (staționar) măsurat pe diverși electrozi [12]. Astfel s-a observat :

- o dependență liniară a potențialului de repaos de $\log p_{\text{O}_2}$;
- în domeniul presiunilor $p_{\text{O}_2} \geq 0,5$ atm, o independență aproape totală a acoperirii cu oxigen de presiunea oxigenului;
- o variație aproximativ liniară a potențialului de repaos de acoperirea cu oxigen, liniaritatea accentuându-se în domeniul de acoperire cuprins între 25 și 110 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$;
- o variație liniară a potențialului de repaos cu pH-ul, panta avînd valoarea $-2,3 \text{ RT/F}$;
- o independență a potențialului de densitatea de curent catodică la valori $> 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ale acesteia;
- o densitate de curent anodică limită la aproximativ $10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$, această limitare dispăre treptat cu creșterea purității soluției.

2.2.2. *Interpretări teoretice.* Pentru interpretarea rezultatelor experimentale prezentate mai sus și a potențialului de 1,0 V/EHN au fost propuse mai multe modele [57—59]. Dintre acestea, așa cum s-a mai arătat, cel mai important este acela în care potențialul de electrod este atribuit apariției unor forme de peroxid ce intră în reacția de electrod, de exemplu :



Dacă însă se calculează cantitatea de peroxid ce se poate forma conform acestei teorii, ea se găsește foarte mică [$\sim 10^{-20}$ mol/l pentru reacții de tipul (2.16) și $\sim 10^{-13}$ mol/l pentru reacții de tipul (2.17)]; or, asemenea concentrații scăzute nu pot fi la baza densității de curent observate. Așadar teoriile ce presupun reacții de tipul (2.16) și (2.17) nu pot fi acceptate ca perfect valabile.

Într-o altă teorie [57], se propune un model în care interfața electrod/electrolit este privită ca polarizabilă în regiunea de potențial de 1,0 V/EHN sau mai jos. Conform acestei teorii, variația potențialului de repaos al electrodului de oxigen cu presiunea oxigenului are la origine înlocuirea dipolilor apei, de pe suprafața electrodului cu atomi de oxigen. Diferența între dipolmomentul legăturii M—O și dipolii apei ar justifica schimbarea valorii potențialului cu presiunea.

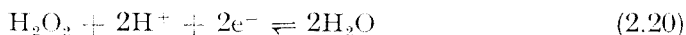
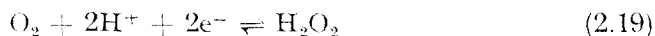
W r o b l o w a și col. [60] propun o teorie ce permite unele interpretări calitative. Ei susțin că curentul catodic ce apare la electroreducerea oxigenului este perturbat de un alt curent datorat unor procese anodice

ce au loc concomitent cu reacția catodică; în această alternativă se formează un potențial mixt (ϵ_m). Ca reacție anodică poate servi orice reacție la care participă impurități (organice) prezente în urme în electrolit, cum ar fi:



avînd un potențial reversibil de 0,2–0,3 V/EHN. Teoria are dezavantajul că substanțele organice în cauză rămîn neidentificate, dar prezintă avantajul concordanței cu rezultatele experimentale, care arată că atunci cînd soluția este bine purificată se obține valoarea de 1,23 V/EHN mai degrabă decît cea de 1,0 V/EHN și poate explica unele dependențe funcționale observate. Astfel, poate fi prezisă corect, cantitativ, dependența potențialului de pH și p_{O_2} . Relația liniară dintre acoperirea suprafeței electrodului cu oxigen și potențialul de repaos poate fi raționalizată în acest model, al potențialului mixt pe baza condițiilor de adsorbție Tëmkin. În concluzie, potențialul de 1 V/EHN se datorează unui potențial mixt ce este rezultatul reducerii tetraelectronice a oxigenului și al oxidării anodice a unor impurități din soluție, procese ce decurg la densitatea de curent limită. Purificarea soluției reduce concentrația impurităților și face potențialul de repaos al electrodului să tindă spre potențialul reversibil al reacției de reducere tetraelectronică a oxigenului.

Complexitatea reacțiilor electrodului de oxigen poate fi ilustrată prin fenomenele ce apar în prezența apei oxigenate [61]. Cînd aceasta se adaugă unei soluții în care este cufundat un electrod de oxigen se stabilește un potențial ce este dependent de pH dar independent de concentrația apei oxigenate, deși ea determină acest potențial în domeniul de concentrație 10^{-6} – 10 mol/l. Situația a fost explicată de Gerischer și Gerischer [62] ca un rezultat al unui potențial mixt ce se stabilește între reacțiile:



Concentrația apei oxigenate nu are nici un efect asupra potențialului mixt al electrodului, deoarece ea este consumată atît în reacția anodică cît și cea catodică și ordinul de reacție al fiecăreia este 1.

În fig. 2.2 sînt redată relațiile densitate de curent — potențial pentru electrooxidarea și electroreducerea apei oxigenate pe electrod de Pt în H_2SO_4 1 N, pentru două concentrații de apă oxigenată [63]. Se observă independența

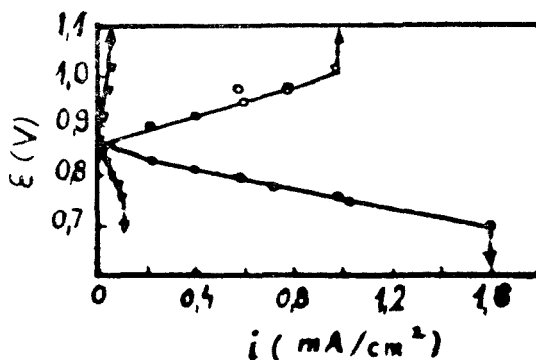


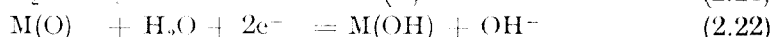
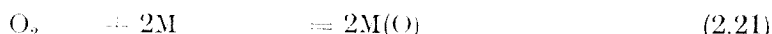
Fig. 2.2. Curbe de polarizare la electroreducerea și electrooxidarea H_2O_2 pe Pt în H_2SO_4 1N, pentru două concentrații diferite de H_2O_2 [63].

potențialului mixt de concentrația apei oxigenate; intersecția liniilor catodice și anodice are loc la 0,84 V pentru ambele concentrații.

Dificultățile întâmpinate la interpretarea teoretică a rezultatelor experimentale ale reacției de electroreducere a oxigenului, pe diverși electrozi, au condus la elaborarea unui șir de mecanisme posibile. Astfel, în urma numeroaselor cercetări efectuate atât în mediu acid cât și în mediu alcalin, au fost propuse nu mai puțin de 16 variante. G n a n a m u t h u și P e t r o c e l l i [64] au dat o listă completă a mecanismelor posibile propuse pentru electroreducerea oxigenului împreună cu pantele Tafel catodice. R i d d i f o r d [45], de exemplu, în urma cercetărilor efectuate atât în mediu alcalin cât și în mediu acid susține următoarele căi de reacție posibile:

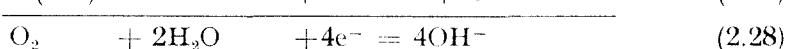
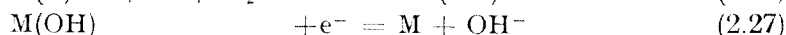
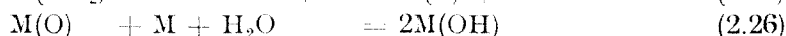
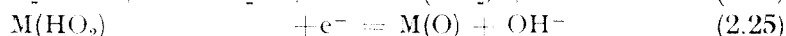
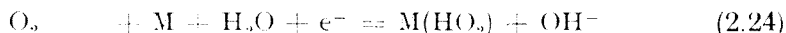
A — *mediu alcalin*

a) — calea oxidică



cu specificarea că etapele (2.22) sau (2.23) pot fi determinate de viteză pentru procesul global. Fiecare dintre aceste reacții se petrece de două ori în procesul global.

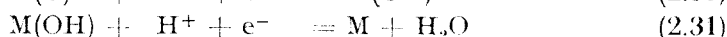
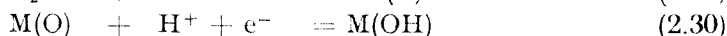
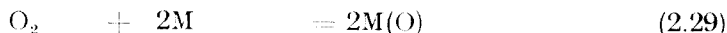
b) calea peroxidică



Etapa determinantă de viteză este etapa lentă (2.26), avînd coeficientul stoechiometric 2.

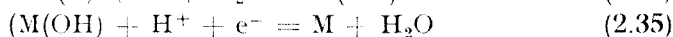
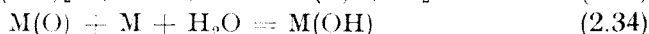
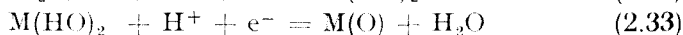
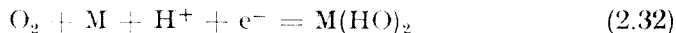
B — *mediu acid*

a) — calea oxidică



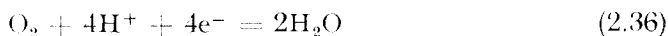
etapa lentă determinantă de viteză fiind (2.29).

b) calea peroxidică

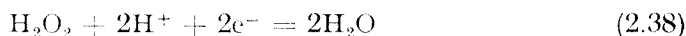
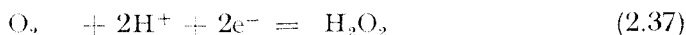


etapa lentă este (2.35).

Se observă deci că procesul global este un proces tetraelectronic reprezentat în mediu acid prin reacția :



sau o succesiune de două reacții bielectronice ce implică formarea peroxidului :



Reducerea tetraelectronică, (2.36), poate fi considerată ca decurgând printr-un mecanism similar celui ce implică reducerea O_2 la H_2O_2 și apoi reducerea H_2O_2 la H_2O . Un argument în favoarea acestei afirmații este faptul că, în multe cazuri, în soluție s-a observat prezența apei oxigenate în decursul reducerii. Recent [65–67] s-a constatat că această observație nu este esențială, deoarece la valoarea potențialului standard (0,68 V/HEN) al reacției (2.37) există posibilitatea desfășurării paralele a reacției de reducere tetraelectronică a O_2 la H_2O și de reducere bielectronică a O_2 la H_2O_2 , mai ales la supratensiuni ridicate și în soluții insuficient purificate. Această posibilitate ar explica existența apei oxigenate în soluție chiar și în cazul unui mecanism tetraelectronic [68].

Bockris și Srinivasan [69] aduc următoarele probe calitative în favoarea unui mecanism de reducere a oxigenului prin intermediul apei oxigenate :

— la reducerea oxigenului pe Hg se obțin două potențiale de semiundă ; unul corespunzător reducerii O_2 la H_2O_2 și altul corespunzător reducerii H_2O_2 la H_2O ;

— pe electrozi de carbon, în absența catalizatorilor de descompunere a H_2O_2 , potențialul de repaos urmează variația cu concentrația ionilor OH^- și HO_2^- și cu presiunea parțială a oxigenului, conform ecuației lui Nernst pentru reacția :



— în lucrările cu trasori, când s-au folosit specii de oxigen marcat, după reducerea catodică și degazarea soluției, analiza apei oxigenate a confirmat faptul că orice cale ce implică ruperea legăturii O—O nu poate fi luată în considerare ; apa oxigenată conținea oxigenul marcat [70].

2.3. Discuții asupra reacțiilor cu transfer bielectronic ce implică peroxidul de hidrogen. 2.3.1. *Reducerea O_2 la H_2O_2 .* Rolul H_2O_2 în reacția de electroreducere a oxigenului este încă viu discutat. Se știe că, în unele cazuri reducerea completă are loc prin intermediul apei oxigenate, viteza procesului global, de reducere tetraelectronică, depinzând de viteza de reducere a O_2 la H_2O_2 .

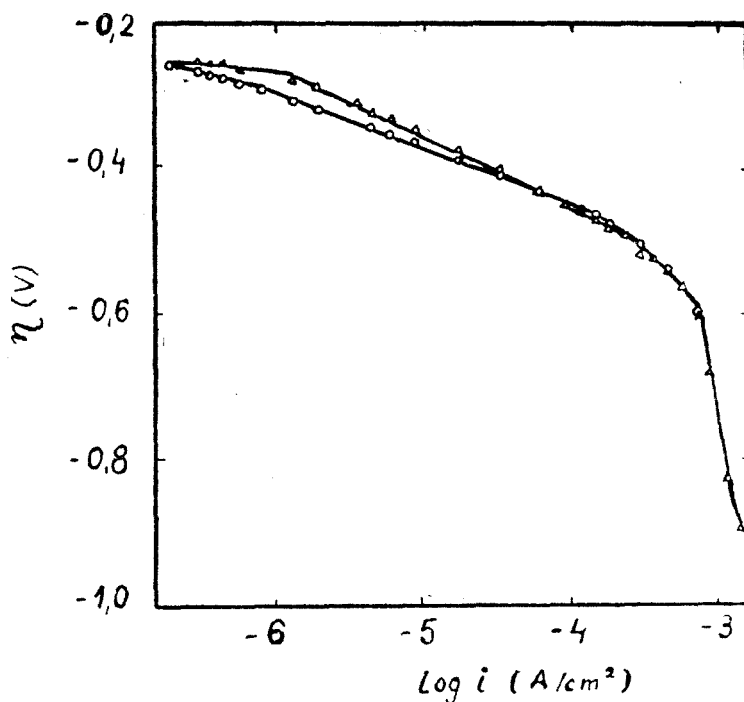


Fig. 2.3. Supratensiunea oxigenului pe catodi de Pt lucioasă în H_2SO_4 2N; o — prima polarizare, Δ — a doua polarizare [19].

Studii efectuate asupra desfășurării procesului, în condiții staționare, pe catodi de Pt și metale platinice [71—75], au condus la curbe de tipul celor schițate în fig. 2.3; din acestea se pot obține informații asupra etapei determinante de viteză. În general asemenea curbe prezintă o regiune Tafel între 10^{-6} — 10^{-3} A/cm², cu o pantă în jur de 0,1 V. Extrapolarea pantei Tafel la potențial nul, dă pentru curentul de schimb i_0 o valoare cuprinsă între 10^{-9} — 10^{-10} A/cm². S-a observat că supratensiunea (η) descrește cu creșterea temperaturii, dar că panta Tafel rămâne constantă.

Este interesant de menționat că la densitate de curent mică ($\leq 10^{-4}$ A/cm²) nu s-a decelat H_2O_2 , dar ea a fost semnalată la densitate de curent ridicată ($> 10^{-4}$ A/cm²). În urma unei polarizării catodice prelungite, concentrația de H_2O_2 s-a ridicat pînă la o valoare constantă cuprinsă între 10^{-6} — 10^{-5} M.

La densități de curent foarte scăzute s-a observat o deplasare a curbei de polarizare spre valori mai ridicate ale lui η , pe măsură ce crește numărul de polarizări efectuate pînă la obținerea unor valori reproductibile, fig. 2.4. S-a ajuns la concluzia că această deplasare se datorează scăderii potențialului de repaos cauzată de creșterea concentrației H_2O_2 produsă în electrolit la densități de curent ridicate. O dovadă în acest sens este

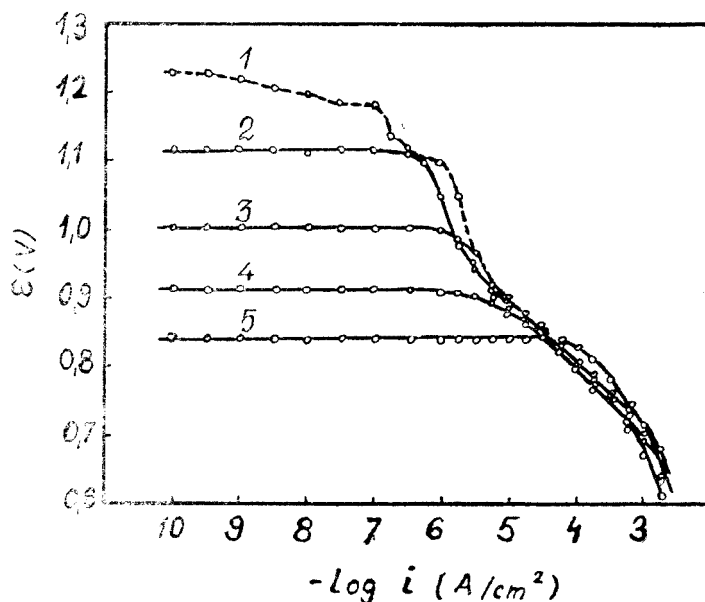
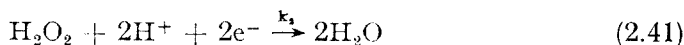
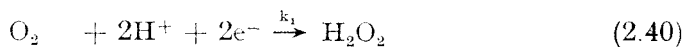


Fig. 2.4. Curbe de polarizare la electroreducerea O_2 pe Pt în H_2SO_4 [18].

faptul că la densități de curent $<10^{-6}$ A/cm² curbele η — $\log i$ sînt paralele iar la densități de curent $>10^{-6}$ A/cm² ele se unesc avînd aproximativ aceeași pantă.

După cum se observă din fig. 2.3., valorile η la densități de curent cuprinse între 10^{-6} și 10^{-4} A/cm² sînt mai ridicate în cazul primei polarizări decît în cazul următoarei. Acest fenomen se pare că este datorat existenței pe suprafața electrodului a unui film de oxigen adsorbit care, conform constatărilor lui Breiter [76], Wielstich [77] și ale lui Myuller și Nekrasov [78], inhibă reducerea O_2 . La densități de curent de aproximativ 10^{-4} A/cm², situația se schimbă; η este mai mică în cazul primei polarizări decît în cazul celei de a doua. Aparent, la densități de curent mari, cînd formarea H_2O_2 este importantă, η oxigenului este scăzută. Această constatare este un sprijin în favoarea afirmației lui Bianchi și col. [79], după care prezența unui film de oxigen pe suprafața electrodului accelerează reducerea H_2O_2 la H_2O .

Myuller și Nekrasov [80] aduc dovezi ferme în sprijinul afirmației că electroreducerea O_2 la H_2O are loc prin intermediul H_2O_2 . În urma studiilor efectuate pe electrozi disc-rotitor ei confirmă reducerea în două etape:



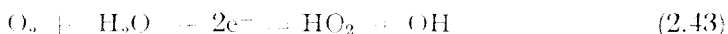
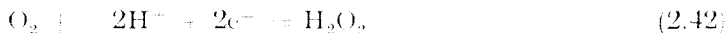
specificînd c a atunci c nd procesul se desf soar  pe electrozi acoperi i cu oxid $k_2 > k_1$, iar c nd procesul se desf soar  pe electrozi liberi de oxid $k_1 > k_2$. Faptele sînt în deplin acord cu datele ob tinite (fig. 2.3), care arată că filmul de oxigen adsorbit pe suprafața platinei mic oreaz  viteza de reducere a O_2 la H_2O_2 (crește η), în regiunea 10^{-6} – 10^{-4} A/cm², unde nu s-a acumulat H_2O_2 în electrolit, dar m re te viteza de reducere a H_2O_2 la H_2O (deci scade η)  n regiunea 10^{-4} – 10^{-2} A/cm², unde în electrolit s-a acumulat H_2O_2 .

Se poate deci spune că H_2O_2 se formează în decursul procesului global al reducerii oxigenului la orice densitate de curent. La densitate de curent mică (< 10^{-4} A/cm²), ea nu se semnalează în electrolit, deoarece în acest domeniu activitatea catalitică a platinei pentru descompunerea H_2O_2 este în acord cu densitatea de curent respectivă  i deci viteza de descompunere egalează viteza de formare. La densitate de curent ridicată (> 10^{-4} A/cm²) viteza de producere a H_2O_2 este mai mare dec t viteza de descompunere a ei  i astfel se ajunge la acumularea ei ( n cantit i mici, 10^{-6} – 10^{-5} M)  n electrolit.

Gradul de puritate al soluției influen eaz  de asemenea desf surarea procesului: s-a observat că impurit i adsorbite pe suprafața electrodului mic oreaz  activitatea catalitică a platinei în direc ia descompunerii H_2O_2 .

Propunerile conform cărora mecanismul de reducere al oxigenului se schimbă, de la unul în care H_2O_2 nu este un intermediar, la densit i de curent mici, la altul în care H_2O_2 este un intermediar, la densit i de curent mari, nu sînt considerate ca reale.

S-au efectuat numeroase experien e în vederea elucidării mecanismului de producere a H_2O_2 . Reacțiile general acceptate pentru formarea ei, în soluții acide respectiv alcaline, sînt:



Cercetări efectuate în mediu alcalin [80–82] au arătat că potențialul de repaos ε satisface relația lui Nernst cu privire la dependen a de activitatea ionilor OH^-  i HO_2^- , ca  i de presiunea parțială a oxigenului:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HO_2^-} \cdot a_{OH^-}}{p_{O_2} \cdot a_{H_2O}} \quad (2.44)$$

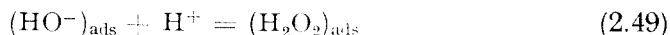
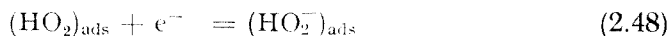
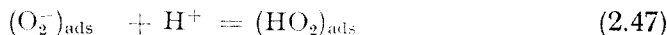
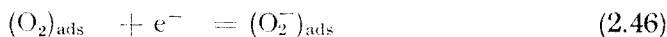
 n solu ii acide [83] este satisf cut  rela ia:

$$\varepsilon = \text{const.} - \frac{2RT}{F} \ln p_{O_2} - \frac{2RT}{F} \ln i \quad (2.45)$$

unde i reprezintă densitatea de curent.

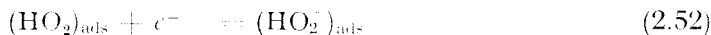
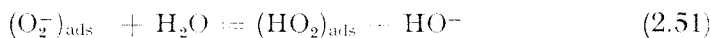
Studii efectuate pe diver i electrozi au condus la concluzia că atunci c nd panta Tafel are o valoare de 0,1 V/EHN  i η depinde de temperatură

și de presiunea parțială a oxigenului, calea cea mai probabilă de formare a H_2O_2 este următoarea succesiune de etape:



Valorile pantelor Tafel și efectele pH-ului sînt compatibile cu presupunerea că prima etapă ce implică transfer de sarcină este determinantă de viteză. Un astfel de mecanism este susținut de majoritatea cercetătorilor, [84–87], pentru formarea H_2O_2 pe electrozi de platină și metale platinice.

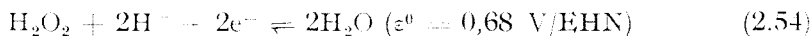
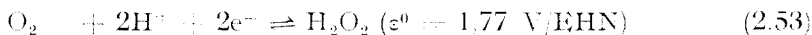
Studii efectuate pe electrozi de Ag, Ni [88–94] și cărbune [95–98] în mediu alcalin, au scos în evidență drept cea mai probabilă cale de formare a H_2O_2 următoarea succesiune:



Ambele mecanisme de producere a H_2O_2 , prezentate mai sus sînt în concordanță cu observația lui Yeager [70], potrivit căreia în decursul reducerii oxigenului legătura O—O nu se distruge.

2.3.2. *Reducerea H_2O_2 la H_2O .* În urma experiențelor lui Yeager, efectuate pe electrozi de cărbune, apa oxigenată ar putea fi considerată ca un produs final al reacției de reducere a oxigenului. Cercetările au arătat însă că procesul nu se oprește aici, în soluții semnalîndu-se o concentrație staționară de H_2O_2 . Au fost propuse mai multe variante de desfășurare în continuare a procesului de electroreducere a oxigenului.

La concentrații mari de H_2O_2 și pe suprafețe libere de oxigen adsorbit, Gerischer și Gerischer [7] susțin un mecanism de pilă locală compus din reacțiile:



Avînd în vedere că potențialul normal standard al reacției (2.54) este mai pozitiv decît potențialul normal standard al reacției (2.53), echilibrul (2.54) este deplasat în direcție catodică, pe cînd echilibrul (2.53) este deplasat în direcție anodică, astfel că procesul global este de fapt consumarea apei oxigenate:

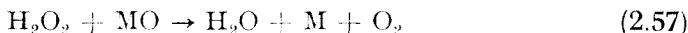


Dacă pe suprafața electrodului se presupune existența unui film de oxigen adsorbit, Bianchi, și col. [99] susțin că H_2O_2 este

descompusă chimic. Ei afirmă că suprafața electrodului este oxidată conform unei reacții de tipul:

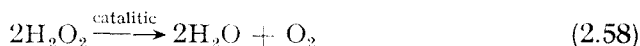


după care urmează interacțiunea dintre H_2O_2 și oxidul intermediar format:



oxigenul eliberat putînd participa la un nou proces de electrod.

Myuller și Nekrasov [100] susțin că pe electrozii pe a căror suprafață există un strat de oxigen adsorbit este favorizată descompunerea catalitică a H_2O_2 :



Se afirmă că descompunerea catalitică inițială a H_2O_2 , cînd este foarte probabil ca pe suprafața electrodului să existe un strat de oxigen adsorbit, are loc după un proces chimic (deci un mecanism Bianchi). După ce stratul de oxigen adsorbit a fost distrus complet, descompunerea catalitică continuă printr-un proces electrochimic (mecanism Gerischer).

Pe electrozii de cărbune, [101], în soluții alcaline, evoluția apei oxigenate formate este dependentă de catalizatorul încorporat. Poate avea loc o reducere chimică:

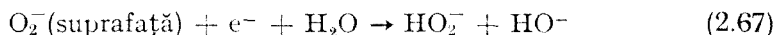
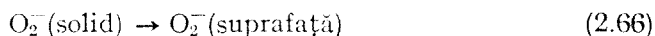
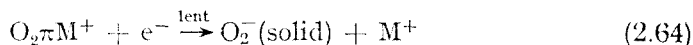
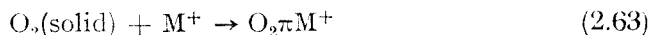
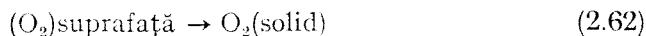
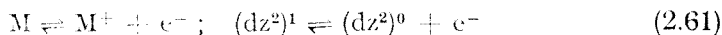


sau o reacție de descompunere chimică printr-un mecanism de autoreducere:



Recent s-au efectuat studii asupra desfășurării reacției de electroreducere a oxigenului în prezența unor chelați metalici de tipul ftalocianinelor, tetraazulenelor și tetraporfirinelor [102—105].

Se crede că mecanismul de desfășurare a procesului ar fi următorul [106]:



unde M reprezintă un metal de tranziție.

Adsorbția moleculei de oxigen are loc prin intermediul unei legături slabe π între un atom de oxigen (arbitral π^*) și suprafața de adsorbție (atom de metal, arbitral d_{xz} și d_{yz}). Ligandul intervine prin donare sau acceptare de electron (legătură π cu ionul central).

2.4. Natura suprafeței electrodului și mecanismul de reacție. Mecanismul reacției de electroreducere a oxigenului diferă mult cu natura suprafeței electrodului. Posibilitatea existenței a două suprafețe diferite — una acoperită cu oxid, la potențiale mai pozitive decât 1,0 V/EHN și alta, acoperită cu oxigen adsorbit, la potențiale mai negative decât 1,0 V/EHN constituie una din principalele dificultăți ce apar în elucidarea mecanismului de reacție.

După numeroase cercetări s-a ajuns la concluzia că atunci când activitatea catalitică este mare și supratensiunea tinde să devină mai mică decât 0,2 V/EHN substratul de reacție este oxid. Dacă supratensiunea este însă mai mare decât 0,3 V/EHN este posibil ca reacția să se desfășoare pe o suprafață liberă de oxid. Natura suprafeței electrodului depinde de pretratatamentul său.

Appleby și Boruska [107], folosind trei tipuri de electrozi de Pt, diferiți prin natura suprafeței lor, au arătat modul puternic în care este influențat mecanismul de natura suprafeței, fig. 2.5.

2.4.1. Suprafețe oxidate. Un electrod a cărui suprafață este total acoperită cu o fază de oxid produs prin anodizare la potențial înalt se consideră a fi o suprafață oxidată pe care poate să se desfășoare electroreducerea O_2 .

Exemple tipice de pante Tafel, anodice și catodice, obținute la reducerea oxigenului pe electrozi cu suprafața oxidată, în mediu acid, sînt redată în fig. 2.6. Intersecția acestor pante are loc în jurul valorii de 1,2 V/EHN, deci foarte aproape de valoarea potențialului reversibil al reacției

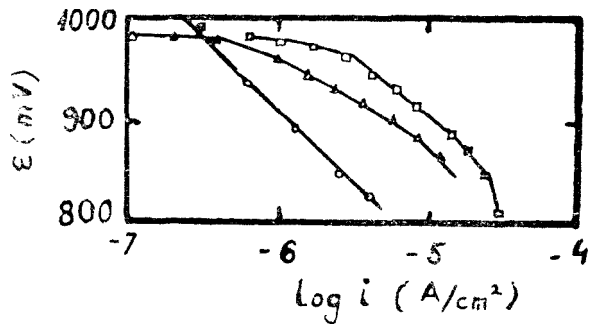


Fig. 2.5. Curbe de polarizare obținute pe electrozi de Pt; o — suprafață oxidată, Δ — suprafață liberă de oxid, \square — suprafață activă [107].

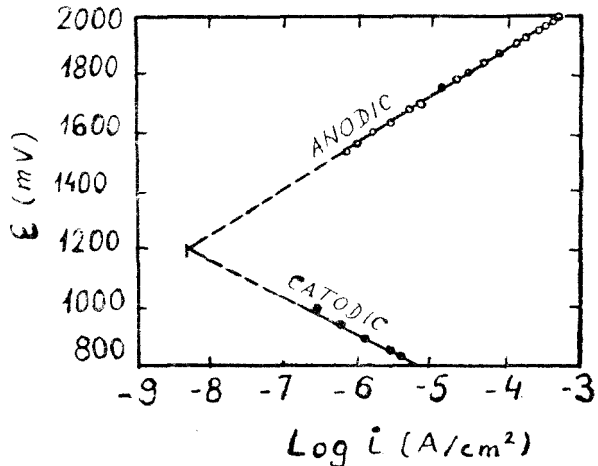


Fig. 2.6. Intersecția pantelor Tafel pe electrozi cu suprafață oxidată [16].

de electroreducere a oxigenului, ceea ce sugerează că etapa determinantă de viteză este aceeași pentru reacția anodică ca și pentru cea catodică și că viteza lor este aproximativ egală.

Folosind pentru exprimarea pantei Tafel ecuația :

$$b = 2,3 \frac{RT}{F} \cdot \alpha \quad (2.68)$$

se poate utiliza relația lui Parsons pentru determinarea numărului stocchiometric ν al reacției :

$$n/\nu = (\alpha_a - \alpha_c) \quad (2.69)$$

unde n reprezintă numărul total de electroni implicați în procesul global, iar α_a și α_c sînt coeficienții de transfer (anodic, respectiv catodic). Presupunînd cazul simplu, în care reacția de electroreducere decurge în etape consecutive și în condiții de adsorbție Langmuir, se pot scrie relațiile :

$$\alpha_a = \beta n_k + n_a/\nu \quad (2.70)$$

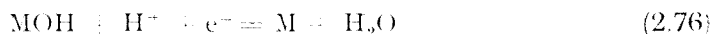
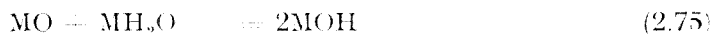
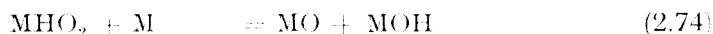
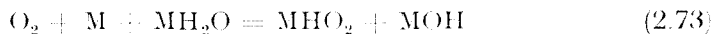
$$\alpha_c = (1 - \beta)n_k - n_c/\nu \quad (2.71)$$

unde β reprezintă factorul de simetrie anodic, n_k numărul de electroni implicați în etapa (unică) determinantă de viteză, iar n_a și n_c numărul total de electroni transferați înaintea etapei determinante de viteză în procesul anodic, respectiv catodic. Conform relațiilor (2.70) și (2.71), pentru $\nu = 4$ (valoarea observată experimental de mai mulți cercetători), în presupunerea că $\beta = 1/2$ și $\alpha_a \approx \alpha_c \approx 1/2$, se obține :

$$n_k + 1/2 n_c = 1 - n_k - 1/2 n_a \quad (2.72)$$

Se observă că singurele soluții compatibile cu această ecuație sînt : fie $n_k = 1$, cu $n_c = n_a = 0$; fie $n_k = 0$ cu $n_c = n_a = 2$. De altfel presupunerea că etapa determinantă de viteză este un transfer de sarcină este compatibilă cu prima soluție. Aceste soluții presupun că nu se transferă nici un electron înaintea etapei determinante de viteză, nici în direcție anodică nici în direcție catodică; etapa determinantă de viteză are loc ea însăși de patru ori, rezultînd un transfer de patru electroni.

Dintre cele 16 mecanisme propuse pentru electroreducerea oxigenului [64] numai trei sînt compatibile cu aceste soluții. Unul dintre acestea este mecanismul „peroxidului metalic” propus de Bockris [108] :



Datele obținute în urma studiilor asupra electroreducerii oxigenului pe suprafețe oxidate sugerează că primul transfer de sarcină poate fi considerat ca etapă determinantă de viteză în toți electroliții acizi, independent

De anioni, concentrație sau temperatură. Natura anionului influențează numai constanta de viteză a reacției și, într-o oarecare măsură, factorul de simetrie.

2.4.2. *Suprafețe libere de oxizi.* Un electrod pe a cărui suprafață există atomi de oxigen sau radicali HO^- , adsorbiți în mai puțin decît un strat monoatomic, este considerat o suprafață liberă de oxizi pe care se poate desfășura electroreducerea oxigenului. Astfel de suprafețe se obțin prin reducerea unor suprafețe oxidate la 1,3 V/EHN timp de 10–20 h.

Lucrări recente au arătat că, în condiții de puritate avansată, suprafețele libere de oxizi sînt mai active decît suprafețele acoperite cu oxizi. S-a arătat de asemenea că pe astfel de suprafețe adsorbția impurităților este asociată cu formarea apei oxigenate care se produce printr-un proces paralel cu reacția de reducere tetraelectronică a oxigenului la apă. Apa oxigenată nu s-a decelat în regiunea Tafel, dar ea s-a semnalat în regiunea unde erau adsorbite impurități. În soluții pure reducerea oxigenului pe electrozi liberi de oxizi este un proces de ordinul întâi, iar panta Tafel este de $2,3 RT/F$. Presupunînd că adsorbția are loc în condiții Langmuir, se poate folosi următoarea relație pentru coeficientul de transfer α :

$$\alpha = \beta n + \frac{n_a}{\nu} \quad (2.77)$$

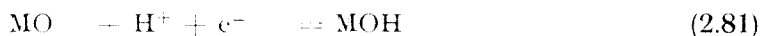
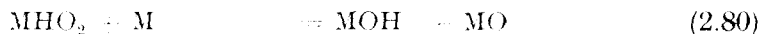
unde β este factorul de simetrie pentru etapa determinantă de viteză, ν numărul stoechiometric al etapei determinante de viteză, n numărul de electroni transferați în etapa determinantă de viteză, n_a numărul de electroni transferați înaintea etapei determinante de viteză.

Se presupune că etapa determinantă de viteză este un transfer de sarcină cu $\beta = 1/2$ și că un singur electron este transferat în etapa determinantă de viteză, valoarea experimentală a lui α este 1, deci:

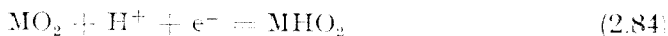
$$\frac{n_a}{\nu} = 1/2 \quad (2.78)$$

Singura soluție este $n_a = 1$ și $\nu = 2$. Deci dacă $\nu = 2$, pentru ca procesul global să aibă loc o dată, au loc două reacții identice de transfer de sarcină. Ordinul chimic al reacției de reducere a O_2 fiind $1/2$ și nu 1 cum s-a observat experimental. Deci în condiții Langmuir etapa determinantă de viteză nu poate fi un transfer de sarcină dacă ν nu are o valoare apropiată de unitate. Dacă etapa determinantă de viteză este un proces chimic, $n = 0$, $n_a/\nu = 1$; din nou pentru ordinul unitar de reacție ν poate fi 1 dacă $n_a = 1$.

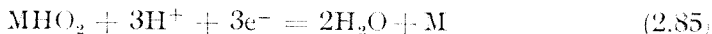
Dintre mecanismele de reacție propuse pentru electroreducerea oxigenului [64] doar trei satisfac condițiile discutate. Unul dintre acestea este cel propus de Conway și Bourgault [109]:



Damjanovic și Brusic [110] arată că datele experimentale nu se pot explica în presupunerea că adsorbția este de tip Langmuir. S-a ajuns la concluzia că în domeniul de potențial în care are loc reducerea oxigenului electrodul este acoperit cu o cantitate de fragmente de apă (HO^- și O^-), mai mică decât un strat monoatomic. Dacă se presupune că în procesul de electroreducere, intermediarii urmează aceeași izotermă ca și fragmentele de apă adsorbită, atunci este posibil să se demonstreze că datele experimentale sînt conforme cu următorul mecanism:



etapa (2.84) este determinantă de viteză și este urmată de reacția:



care se desfășoară într-o succesiune încă neelucidată. Adsorbția intermediarilor este descrisă de izoterma Tëmkin.

De curînd au fost redeterminate liniile Tafel, anodice și catodice pentru electroreducerea oxigenului pe electrozi de Pt în H_2SO_4 1 N. Valorile obținute sînt trecute în fig. 2.7. Liniile 1 reprezintă valori obținute pe electrozi acoperiți cu oxid, iar linia 2, valori obținute pe electrozi liberi de oxid. Măsurătorile efectuate pe electrozi liberi de oxid arată existența unui

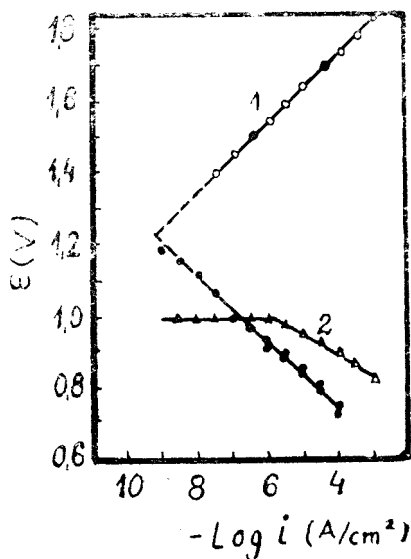


Fig. 2.7. Curbele Tafel (anodice și catodice) obținute pe electrozi cu suprafețe în stări diferite; o - suprafață oxidată, Δ - suprafață liberă de oxid

palier orizontal în jurul valorii de 1,0 V/EHN. După cum se observă liniile anodice se intersectează cu cele catodice numai pe electrozi acoperiți cu oxid. Pantele diferite ale liniilor 1 și 2 arată că la aproximativ 0,9 V/EHN viteza reacției de electroreducere a oxigenului este de aproape 100 de ori mai mare pe electrozi liberi de oxid decât pe cei acoperiți cu oxid.

2.4.3. *Suprafețe active.* O „suprafață activă” se consideră a fi un electrod pe a cărui suprafață există un film de oxid parțial redus, considerat de Schulliner și Warner [111] ca avînd atomi de oxigen adsorbiți în primele straturi ale rețelei metalice, iar de Felberg [112] pe jumătate din MO și altă jumătate din MOH.

Cercetările efectuate pe astfel de suprafețe arată că la valori de potențial mai mici decât 0,75 V/EHN acestea sînt mai puțin influențate de prezența impurităților decât suprafețele oxidice sau cele libere de oxid.

S-a sugerat că un electrod de Pt care a fost puternic oxidat și apoi redus este o „formă activă” stabilă câteva ore, care este acoperită cu un strat de PtOH. S-a constatat însă, că pentru reducerea oxidului de platină este necesară o cantitate de electricitate ce corespunde mai degrabă reducerii oxigenului „dermasorbit” decât reducerii unui strat de PtOH. Termenul de „oxigen dermasorbit” a fost introdus de Schuldiner și Warner [111], care afirmă că după anodizare și reducere se formează o rețea de atomi metalici dezordonată ce conține atomi de oxigen, „oxigen dermasorbit”.

Este de notat că suprafețe cu adevărat active se obțin numai prin anodizări repetate sau prin tratamente cu agenți puternic oxidanți.

Se poate presupune că rețeaua de oxid redus conține un număr mare de capcane de oxigen (ioni de oxid sau radicali de oxigen), radicali OH⁻, precum și protoni ce difuzează prin rețea. Straturile superioare ale electrodului sînt de asemenea dezordonate și conțin diferite vacanțe. O astfel de suprafață nu este deosebit de stabilă, dar este mai stabilă decât suprafața platinei lucioase. Energia mare de rețea, creată prin prezența radicalilor de oxigen, împiedică difuzia și deci destrămarea rețelei cristaline. Cu creșterea energiei rețelei metalice, crește tăria legăturii intermediarilor adsorbiți, ceea ce poate explica vitezele mai mari de reacție observate pe astfel de suprafețe. Adsorbția are loc conform izotermei Langmuir.

Cercetările arată că și pe suprafețe active etapa determinantă de viteză pentru electroreducerea oxigenului este primul transfer de sarcină:



care are loc în condiții Langmuir.

(Intrat în relație la 28 mai 1975)

BIBLIOGRAFIE

1. J. O'M. Bockris și S. Srinivasan *Fuel Cells: Their Electrochemistry* McGraw-Hill, N.Y. (1969).
2. A. J. Appleby, J. Electrochem. Soc., **116** (1969).
3. W. J. Asher și J. S. Batzold, *Electrocatalysis Fuel Cells* **109** (1972).
4. J. McHardy și J. O'M. Bockris, *Electrocatalysis Fuel Cells*, **223** (1972).
5. A. Blanchart, C. D. de Brandt, C. Parmentier și J. von Roy, *4th International Symposium on Fuel Cells*, RUCa, Antwerpen, Belgium (1972).
6. J. P. Hoare, J. Electrochem. Soc., **112**, 608 (1965).
7. R. Gerischer și H. Gerischer, Z. Phys. Chem. N.F., **6**, 178 (1956).
8. I. Müller și V. Sobol, *Elektrokhimiya*, **1**, 111 (1965).
9. A. Damjanovic, M. A. Genshaw și J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., **70**, 3461 (1966).
10. A. Damjanovic, M. A. Genshaw și J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., **114**, 466 (1967).
11. A. Damjanovic, M. A. Genshaw și J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., **114**, 1107 (1967).
12. H. Wroblowa, L. M. Rao, A. Damjanovic și J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem., **15**, 139 (1967).

13. W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Perntice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y., 295 (1961).
14. A. J. de Bethume și A. S. Loud, *Standard Aqueous Electrode Potentials and temperature Coefficients*, Hampel, Skokie, **111** (1964).
15. G. H. Lewis și N. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1912 (1969).
16. J. T. Hoar, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 142**, 628 (1933).
17. J. O'M. Bockris și A. K. M. S. Huq, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 237**, 277 (1956).
18. N. Wathanabe și M. A. V. Devanathan, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 615 (1964).
19. J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 849 (1965).
20. A. Damjanovic și J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **11**, 376 (1966).
21. W. R. Grove, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **4**, 463 (1843).
22. W. T. Richards, *J. Phys. Chem.*, **32**, 990 (1928).
23. N. T. M. Wilsmore, *Z. Physik Chem.*, **14**, 577 (1900).
24. J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 858 (1962).
25. A. Damjanovic și V. Brusie, *Electrochim. Acta*, **12**, 615 (1967).
26. R. Lorenz și H. Hauser, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **51**, 81 (1906).
27. G. Grube, *Z. Electrochem.*, **16**, 621 (1910).
28. F. Foerster, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **69**, 236 (1904).
29. St. V. Naray-Szabo, *Z. Electrochem.*, **33**, 15 (1927).
30. H. G. Bain, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **78**, 173 (1970).
31. F. J. Brislle, *Trans. Faraday Soc.*, **165** (1905).
32. G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 158 (1906).
33. G. S. Tilley și O. C. Ralston, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **44**, 31 (1923).
34. H. V. Tarter și V. E. Wellman, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1171 (1928).
35. J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience Publishers (1968).
36. J. P. Hoare, *J. Electrochim. Acta*, **9**, 1289 (1964).
37. C. Wagner și W. Tarud, *Z. Electrochem.*, **63**, 74 (1959).
38. E. Lange și P. van Rysselberge, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 420 (1958).
39. P. van Rysselberge, *Electrochim. Acta*, **8**, 543 (1963).
40. E. Lewartowicz, *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 11 (1963).
41. J. O'M. Bockris și L. F. Oldfield, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 249 (1955).
42. W. Bold și M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, **5**, 169 (1961).
43. A. Kozawa, V. E. Zilionis și R. J. Brodd, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1705 (1971).
44. L. D. Burke și A. Moynihan, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3550 (1971).
45. A. C. Riddiford, *Electrochim. Acta*, **4**, 170 (1961).
46. D. T. Sawyer și L. G. Interrante, *J. Electroanal. Chem.*, **2**, 310 (1961).
47. D. T. Sawyer și R. J. Day, *Electrochim. Acta*, **8**, 589 (1963).
48. G. Bianchi și T. Mussini, *Electrochim. Acta*, **10**, 445 (1965).
49. A. Danjanovic, A. Dey și J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 739 (1966).
50. W. G. Berl, *Trans. Electrochem. Soc.*, **83**, 253 (1943).
51. A. I. Krasil'shikov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **26**, 216 (1952).
52. V. S. Bagotzki și I. Z. Yablokova, *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 1663 (1953).
53. D. Winkelman, *Z. Electrochem.*, **60**, 731 (1956).
54. H. O. Davies, M. Clark, E. Yeager și F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 56 (1959).
55. M. V. Breiter, *Electrochim. Acta*, **9**, 441 (1964).
56. A. I. Krasil'shikov și V. A. Andrejeva, *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 389 (1953).
57. M. A. V. Devanathan, Private Communication (1962).
58. S. Schuldiner și R. N. Roe, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 332 (1963).
59. W. Visscher și M. A. V. Devanathan, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 127 (1964).
60. H. Wroblowa, A. Damjanovic și J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 139 (1967).
- R. R. Witherspoon, H. Urbach, E. Yeager și F. Hovorka, *Tech. Rept. No. 4*, Western Reserve Univ. (1954).

62. R. Gerrischer și H. Gersischer, *Z. Physik. Chem.*, **6**, 178 (1956).
63. E. E. Criddle, *Electrochim. Acta*, **9**, 853 (1964).
64. D. S. Gnanamuthu și J. V. Petrocelli, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1036 (1967).
65. M. A. Genshaw, A. Damjanovic și J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3722, (1967).
66. M. A. Genshaw, A. Damjanovic și J. O'M. Bockris, *J. Electroanal Chem.*, **15**, 163 (1967).
67. A. Damjanovic, M. A. Genshaw și J. O'M. Bockris, *J. Electroanal Chem.*, **15**, 143 (1967).
68. L. Myuller și L. N. Nekrasov, *Electrochim. Acta*, **9**, 1015 (1964).
69. J. O'M. Bockris și S. Srinivasan — *Fuel Cells: Thier Electrochemistry* Mc.Graw-Hill, N.Y., 444 (1969).
70. E. Yeager și A. Kozawa, *AGRADOgraph*, 1967, No. 769 (1968).
71. G. Bianchi, F. Mazza și T. Mussini, *Electrochim. Acta*, **11**, 1509 (1966).
72. A. Damjanovic, A. Dey și J. O'M. Bockris, *Catalysis*, **4**, 721 (1965).
73. T. P. Hoar și E. W. Brooman, *Electrochim. Acta*, **11**, 545 (1966).
74. J. P. Hoare, *Electrochem. Soc.*, **112**, 608 (1965).
75. A. N. Frumkin, L. Nekrasov, V. B. Levich și Yu. Ivanov, *J. Electroanal Chem.*, **1**, 84 (1959).
76. M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1969).
77. W. Vielstich, *Z. Instrumente K.*, **71**, 29 (1963).
78. L. Myuller și V. V. Sobol, *Elektrokhimiya*, **1**, 111 (1965).
79. G. Bianchi, G. Caprioglio, F. Mazza și T. Missini, *Electrochim. Acta*, **4**, 232 (1961).
80. L. Myuller și L. N. Nekrasov, *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 282 (1965).
81. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1547 (1935).
82. E. Yeager și A. Kozawa, *Combustion and propulsion*, 6th AGARD Colloquium, New York (1964).
83. I. Oniciu, *Pile de combustie*, Ed. științifică, București (1971).
84. A. J. Appleby, *Catal. rev.*, **4**, 221 (1970).
85. A. Damjanovic și M. A. Genshaw, *Electrochimica Acta*, **15**, (1970).
86. A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970).
87. W. M. Vogel, J. T. Lundquist, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970).
88. I. G. Pavlenko, *Dopovidi Akad. Nauk. USSR* (1961), C. A. 56, 261 (1962).
89. A. Damjanovic, D. Sepa și J. O'M. Bockris, C. A. 70, 73, 467 (1969).
90. N. Voinov și H. Tannenberger, *Electrocatalysis Fuel Cells*, 101 (1972).
91. M. R. Tarasevich, R. KH. Burstein și Yu. Chizmandzhev, *Advan. Chem. Ser.*, 90, 81 (1969).
92. D. Sepa, M. Voinovic și A. Damjanovic, *Electrochim. Acta*, **15**, 1355 (1970).
93. M. R. Tarasevich și F. Z. Sabirov, *Elektrokhimiya*, **5**, 643 (1969).
94. M. R. Dausheva, M. Tarasevich și S. I. Zhdanov, *Elektrokhimiya*, **7**, 1616 (1971).
95. H. Bohm, *Scientific Reports, AEG-Telefunken*, **43**, 241 (1971).
96. B. D. Ebbstein și E. Dalle-Molle, *Carbon*, **2**, 609 (1971).
97. G. Richter și G. Luft, *4th Inter. Symp. on Fuel Cells*, Belgium (1972).
98. I. Morcos și E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **15**, 953 (1970).
99. G. Bianchi și G. Caprioglio, *Electrochim. Acta*, **7**, 457 (1959).
100. L. Myuller și N. Nekrasov, *Dokl. Akad. Nauk.*, **154**, 2815 (1964).
101. E. Yeager, P. Krouse și K. V. Rao, *Electrochim. Acta*, **9**, 1057 (1964).
102. H. Janke și M. Schonborn, *3th Inter. Symp. on Fuel Cells, Bruxelles* (1969).
103. H. Halt, N. Binder și G. Sandstede, *J. Electroanal. Chem.*, **31** (1971).
104. M. Schonborn, H. Jahanke și Z. Zimmerman, *4th Inter. Symp. on Fuel Cells Antwerpen, Belgium* (1972).
105. M. Savi, P. Andro și C. Bernand, *Croatica Chem. Acta*, **44**, 107 (1972).
106. P. Andro, C. Bernand și M. Savy, *C. R. Acad. Sci.*, 272 (1971).
107. A. J. Appleby și A. Boruska, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969).

108. J. O' M. Bockris, J. Chem. Phys., **24**, 817 (1962).
109. B. E. Conway și P. L. Bourgault, Trans. Faraday Soc., **58**, 2493 (1962).
110. A. Damjanovic și V. Brusic, Electrochim. Acta, **12**, 615 (1967).
111. S. Schuldiner și T. B. Warner, J. Electrochem. Soc., **112** (1966).
112. S. W. Feldberg, C. G. Enke și C. E. Bricker, J. Electrochem. Soc., **110** 826 (1963).

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ (I)

(Резюме)

Статья представляет собой современную, исчерпывающую трактовку теорий, разработанных с целью объяснения механизма электровосстановления кислорода в топливных элементах с жидким электролитом. Обсуждаются предложенные механизмы, экспериментальные данные, полученные различными авторами, а также действие, оказанное поверхностью электрода на ход реакции.

MÉCANISMES DE LA RÉACTION D'ÉLECTRORÉDUCTION DE L'OXYGÈNE
DANS LES PILES À COMBUSTIBLE À ÉLECTROLYTE LIQUIDE (I)

(Résumé)

L'étude est une présentation exhaustive moderne des théories élaborées pour expliquer le mécanisme de l'électroréduction de l'oxygène dans des piles à combustible à électrolyte liquide. On discute les mécanismes proposés et les observations expérimentales de certains auteurs, ainsi que le rôle de la surface de l'électrode dans la détermination de la voie de la réaction.

RECENZII

Atlas of Thermoanalytical Curves, edited by G. Liptay, Akadémiai Kiadó Budapest, Heyden et Son Ltd., London., 1971 (vol. 1); 1973 (vol. 2).

Metodele termoanalitice s-au dezvoltat foarte rapid în ultimele două decenii găsindu-se aplicații largi atât în munca de rutină a laboratoarelor de analiză, cât și în cercetare. Aparatura modernă de mare productivitate permite obținerea de curbe termice complexe (TG, DTA, DTG) dintr-o singură probă în condiții diferite de lucru (mărimea probei, viteza de încălzire, etc.), permițând studiul comportării termice a unui număr mare de combinații. Editorii prezentului *Atlas* și-au propus să pună la dispoziția cercetătorilor o colecție de diagrame cu datele termoanalitice cele mai importante ale substanțelor studiate din acest punct de vedere. Fiecare substanță este caracterizată prin două seturi de curbe (luate cu derivatograful MOM). Unul se referă la o cantitate mică de probă și viteză de încălzire mică (de obicei 3 /minut pentru combinații anorganice și 1 /minut pentru combinații organice), celălalt set de diagrame a fost luat cu o probă de 5–10 ori mai mare, și o viteză de încălzire de asemenea mai mare (de obicei 10 /minut pentru combinații anorganice și 3 /minut pentru combinații organice). Pe lângă mărimea probei și viteza de încălzire, curbele de descompunere uneori sînt influențate și de alți factori (de exemplu atmosfera de lucru), semnalați de asemenea pe curbe. În unele cazuri porțiunile caracteristice ale curbelor de descompunere sînt redată și pe o scară mărită, pentru a putea urmări unele aspecte intime ale descompunerii, de exemplu eliminarea apei de cristalizare. Tot pentru acest scop scara axei ordonatelor nu este uniformă la toate diagramele, depinzînd de mărimea schimbărilor de greutate ce au loc în probă.

În vederea asigurării unei uniformități oarecare și a posibilității de comparare a diagramelor din colecție, unele condiții experimentale au fost generalizate în conformitate cu recomandările făcute de ICTA (Conferința Internațională pentru Analiza Termică) pentru standardizare, și anume: a) probele au fost uscate la aer și au fost prelucrate fără alt tratament termic, b) proba a fost trecută prin sita de 63 μm , c) substanța de referință a fost totdeauna alfa- Al_2O_3 , calcinat la 1500°. Pe lângă datele menționate se indică și originea substanței la care se referă curbele prezentate (firma producătoare sau metoda de sinteză), greutatea moleculară și gradul de puritate. Sub titlul de *Note* se rezumă pe scurt datele cele mai importante ale curbelor, eventualele interpretări, împreună cu unele observații practice utile, de exemplu în cursul descompunerii se degajă gaze nocive, etc. Sub titlul de *References* se indică cele mai importante surse de informare privind investigarea termoanalitică a combinației prezentate.

Toate aceste date sînt tipărite pe ambele părți ale unei fișe mari, aranjate în colecție după ordinea alfabetică a numelui substanței (în limba engleză). Sistemul de dosar cu șine permite rearanjarea fișelor după orice sistem, respectiv completarea colecției cu fișele ce apar ulterior. Dintre cele două volume apărute pînă în prezent primul conține 50 de substanțe (1–50), iar cel de-al doilea 75 de substanțe (51–125), de natură foarte diferită: combinații anorganice, organice, substanțe naturale (argile, cărbuni, dolomită, etc.). Lucrarea, prezentată în condiții grafice excepționale, permite documentarea rapidă asupra proprietăților termoanalitice ale substanțelor, fiind deosebit de utilă unui cerc larg de specialiști.

I. KÉKEDY



Intreprinderea Poligrafică Cluj 494/1973

112

În cel de al XVIII-lea an de apariție (1973) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* cuprinde seriile:

matematică—mecanică (2 fascicule);
fizică (2 fascicule);
chimie (2 fascicule);
geologie—mineralogie (2 fascicule);
geografie (2 fascicule);
biologie (2 fascicule);
filozofie;
sociologie;
științe economice (2 fascicule);
psihologie—pedagogie;
științe juridice;
istorie (2 fascicule);
lingvistică—literatură (2 fascicule).

На XVIII году издания (1973) *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* выходит следующие серии:

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

Dans leur XVIII-e année de publication (1973) les *Studia Universitatis Babeș—Bolyai* comportent les séries suivantes:

mathématiques—mécanique (2 fascicules);
physique (2 fascicules);
chimie (2 fascicules);
géologie—minéralogie (2 fascicules);
géographie (2 fascicules);
biologie (2 fascicules);
philosophie;
sociologie;
sciences économiques (2 fascicules);
psychologie—pédagogie;
sciences juridiques;
histoire (2 fascicules);
linguistique—littérature (2 fascicules).

43 870