

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEŞ-BOLYAI

CHEMIA

1

1978

CLUJ-NAPOCA

REDACTOR ȘEF: **Prof. I. VLAD**

REDACTORI ȘEFI ADJUNȚI: **Prof. I. HAIUC, prof. I. KOVÁCS, prof. I. A. RUS**

COMITETUL DE REDACȚIE CHIMIE: **Prof. L. KÉKEDY, prof. C. LITEANU, prof. GH. MARCU, prof. L. ONICIU, conf. Z. ANDREI (redactor responsabil), conf. S. MAGER, conf. E. VARGHA (secretar de redacție)**

STUDIA

UNIVERSITATIS BABEȘ-BOLYAI

CHEMIA

1

Redacția: 3400 CLUJ-NAPOCA, str. M. Kogălniceanu, 1 ● Telefon 13450

SUMAR - CONTENTS - SOMMAIRE - INHALT

- I. VODNĂR, Hidroperoxidarea substanțelor organice la interfața gaz/lichid (X). Cinetica hidroperoxidării inițiate a cumenului ● Hydroperoxidation of organic compounds at the liquid/gas interface (X). The kinetics of the induced hydroperoxidation of cumene 3
- R. MICU-SEMIENIUC, M. S. POP, O. FĂRCAȘ, Studiul combinațiilor complexe cu derivați diaminobifenilici (XXX). Complecși micști ai pseudohalogenurilor elementelor nd^{10} cu diamine aromatice ● Investigation of complex compounds with diaminobiphenyl derivatives (XXX). Complex pseudohalides of nd^{10} elements with some aromatic diamines 11
- R. MICU-SEMIENIUC, R. CONSTANTINESCU, Studiul combinațiilor complexe cu derivați diaminobifenilici (XXX). Complecși ai unor halogenuri de Mn(II), Co(II), Ni(II) și Cu(II) cu diamine aromatice ● Investigation of complex compounds with diaminobiphenyl derivatives (XXX). Complex halides of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with aromatic diamines 17
- GH. MARCU, CS. VĂRHELYI, M. SOMAY, A. KOCH, Neue Thiosulfato- und Sulfito-komplexe des Kobalts mit einigen Aliphatischen α -Dioximen ● Noi tiosulfato- și sulfito-complecși de cobalt cu dioxime alifatiche 23
- I. MUREȘAN, L. ZADOR, Studiul interferometric și viscozometric al poliacidului acrilic ● Interferometric and viscosimetric investigation of polyacrylic acid 29
- M. RUSU, GH. MARCU, E. PERȚE, Comportarea termică a bis-2-fosfo-17-wolframouranului de amoniu ● Thermal behavior of ammonium bis-2-phospho-17-tungstouranate 35
- H. MARCU, M. RUSU, Structura sărurilor de cesiu și talii ale heteropoli anionului bis-fosfo-11-wolframouranului ● The structure of the caesium and thallium salts of the bis-phospho-11-tungstouranate heteropoly anion 40
- I. KÉKEDY, M. OLARIU, Kinetic Study of the Ferro-Ferri-cyanide System at the Rotating Platinum Disc Electrode in 0.5 M Na_2SO_4 ● Studiul cinetic al sistemului ferocian-ferician pe electrod disc rotativ de platină 46
- S. DUȘA, L. KÉKEDY, Aplicarea bipotențiometrii în curent nul folosind doi electrozi de Pt pretratați la indicarea punctului de echivalență în titrări complexometrice. I. Titrarea Fe(III) cu EDTA ● Zero-current bipotentiometry with two pretreated platinum electrodes as indicating method in complexometry. I. Titration of Fe(III) with EDTA 52

L. LITERAT, I. GROS, Schimbători de ioni macroporoși indigeni. Caracteristici texturale Echangeurs d'ions macroporeux indigènes. Caractéristiques structureaux	58
L. LITERAT, O. NEGRU, Program de calcul al suprafeței specifice și a distribuției porilor în solidele poroase și pulverulente ● Programme de calcul de la surface spécifique et de la distribution des pores dans des solides poreux et pulvérulents.	61
C. STANISAV, A. WEISZ, Die Kinetik und der Reaktionsmechanismus zwischen dem Hexaaquochrom (III)-Ion und Trimetaphosphat-Anion in wässriger Lösung ● Cinetica și mecanismul reacției dintre ionul hexaacvocrom (III) și anionul trimetafosfat în soluție apoasă	65
I. CETEANU, Determinarea constantei de formare a complexului pirocatechină-molibdat de sodiu (1:1) prin metoda fotocolorimetrică ● La détermination de la constante de for- mation du complexe pyrocatechine-molybdate de sodium (1:1) par la méthode foto- colorimétrique	70
L. GHIZDAVU, GH. MARCU, Determinarea solubilității decawolframotodiniobosilicaților de cesiu și talii ● Détermination de la solubilité des decatungstatediniobosilicates de césium et de thallium	78

HIDROPEROXIDAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE LA INTERFAȚA GAZ/LICHID (X)

Cinetica hidroperoxidării inițiate a cumenului

I. VODNĂR

Hidroperoxidarea cumenului a fost studiată anterior [1—3] atât prin metoda clasică, cât și prin cea elaborată și brevetată de autor, numită „metodă cu peliculă activă de lichid”. În urma rezultatelor experimentale obținute și descrise în lucrările citate s-a putut constata că procesul decurge după o cinetică formală de ordinul 2 (în raport cu hidroperoxidul acumulat), care este determinată de viteza de descompunere a hidroperoxidului prezent în sistem. Această descompunere în cazul reacției inițiate cu hidroperoxid, utilizând ca adausuri de hidroperoxidare diferite săruri ale acizilor organici și aplicând metoda cu peliculă activă de lichid [4—5], este bimoleculară, contribuind la inițierea procesului de hidroperoxidare.

În scopul efectuării unui studiu referitor la hidroperoxidarea inițiată a cumenului, utilizând ca inițiator hidroperoxidul de cumen, iar ca adaus de hidroperoxidare (substanță de adaus) adipatul de sodiu [4], s-au făcut un număr mai mare de experiențe ale căror rezultate sînt cuprinse în această lucrare, stînd la baza construirii diagramelor și a interpretărilor și calculului cinetice.

În prima parte a lucrării se prezintă cîteva rezultate experimentale prin care se evidențiază avantajele pe care le prezintă hidroperoxidarea inițiată cu hidroperoxid de cumen, efectuată prin metoda cu peliculă activă de lichid, utilizînd drept adaus de hidroperoxidare adipatul de sodiu [5].

Partea experimentală. Metoda de lucru. Hidroperoxidarea cumenului s-a efectuat prin metodele clasică și cu peliculă activă de lichid, folosind aparatele descrise în articolele publicate anterior [2, 4]. Ca agent de hidroperoxidare s-a utilizat oxigenul. Celelalte amănunte referitoare la metoda de lucru au fost publicate deja [1]. În scopul asigurării unei baze reale de comparare, experiențele prin cele două metode s-au făcut utilizînd probe de aceeași mărime (25 ml).

Rezultatele experimentale. Primele experiențe s-au făcut prin metoda clasică la 125,5°C, rezultatele fiind ilustrate de fig. 1.

Se poate vedea că inițiatorul și mai ales adausul de hidroperoxidare au un efect deosebit de favorabil asupra vitezei de hidroperoxidare. Astfel, dacă după 4 ore de reacție concentrația hidroperoxidului ajunge la numai 0,95 mol/l în absența inițiatorului, în prezența lui ajunge la 1,45 mol/l, iar dacă alături de inițiator se mai folosește și adaus de hidroperoxidare, în aceleași condiții se ajunge la 3,2 mol/l.

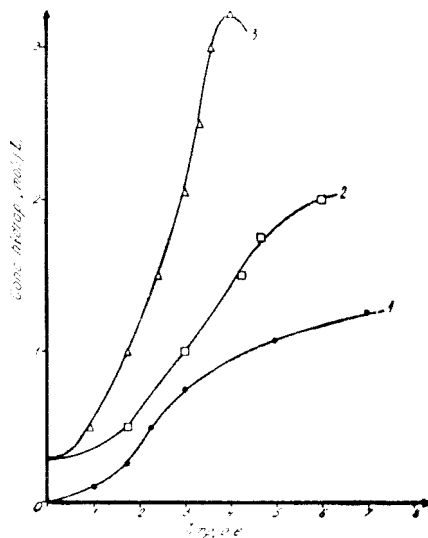


Fig. 1 Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la 125,5°C: 1 — fără inițiator; 2 — cu 0,3 mol/l inițiator; 3 — cu 0,3 mol/l inițiator și 0,05% adaus de hidroperoxidare.

În fig. 2. se redau curbele cinetice a trei experiențe efectuate la 120°C în aparatul clasic [2], precum și în cel cu peliculă activă de lichid [1], utilizând inițiator cu și fără substanță de adaus. Reprezentările grafice din această figură ne arată că aparatul cu peliculă activă de lichid oferă posibilitatea pentru executarea hidroperoxidării cu viteze foarte mari, în comparație cu viteza clasică, putându-se realiza concentrații mari de hidroperoxid. De exemplu, după 5 ore de reacție se ajunge la concentrația de $3,8 \text{ mol/l}$ (vezi curba 5).

În figurile 3, 4 și 5 sint redată curbele cinetice ale experiențelor efectuate prin metoda cu peliculă activă de lichid, utilizând numai inițiator ($0,300 \text{ mol/l}$), sau numai substanță de adaus ($0,05\%$) și respectiv inițiator împreună cu substanță de adaus ($0,32 \text{ mol/l}$ și $0,05\%$).

Una dintre constatările cele mai semnificative care se pot face este aceea că utilizând substanță de adaus fără inițiator, în proporție de $0,05\%$, după 3 ore de reacție concentrația probei în hidroperoxid ajunge la aceeași valoare (1 mol/l) ca în experiența în care se utilizează inițiator (la $t = 120^{\circ}\text{C}$). În scopul de a se evidenția și mai mult această latură a procesului de hidroperoxidare, a fost construit graficul din fig. 6, în care se reprezintă concentrația hidroperoxidului de cumen în funcție de tipul aparatului folosit și de componența probei luate în lucru, din oră în oră, la 120°C . Se poate vedea că dacă condițiile de lucru permit să se ajungă la un timp de reacție de 3 ore, atunci este rentabil să se lucreze fără inițiator, utilizând numai substanță de adaus. În schimb, dacă se poate utiliza același hidroperoxid care apare și în procesul dat, atunci este mai avantajos să se lucreze cu inițiator și substanță de adaus, deoarece în felul acesta viteza de hidroperoxidare și concentrația de hidroperoxid realizabilă sint mai mari, iar amestecul de reacție nu se impurifică cu substanțe străine de cele care se formează în proces.

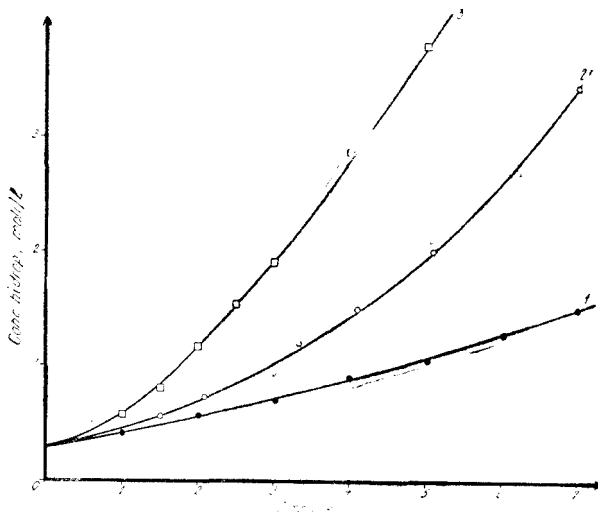


Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen, în funcție de timp, la 120°C : 1 — cu aparatul clasic și $0,3 \text{ mol/l}$ inițiator; 2 — cu aparatul cu peliculă activă de lichid și $0,3 \text{ mol/l}$ inițiator; 3 — cu aparatul cu peliculă activă de lichid, $0,3 \text{ mol/l}$ inițiator și $0,05\%$ adaus de hidroperoxidare.

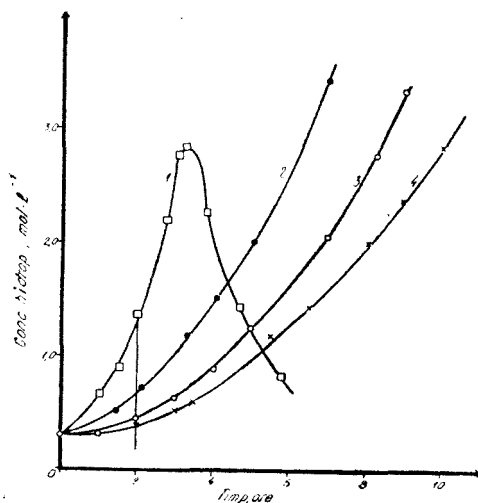


Fig. 3. Curbele cinetice ale hidroperoxidării cumenului prin metoda cu peliculă activă de lichid, utilizând $0,3 \text{ mol/l}$ inițiator; 1 — $125,8^{\circ}\text{C}$; 2 — 120°C ; 3 — 114°C ; 4 — 110°C .

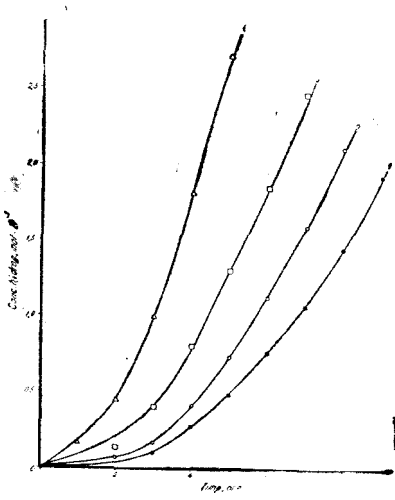


Fig. 4. Curbele cinetice ale hidroperoxidării cumenului prin metoda cu peliculă activă de lichid, utilizând 0,05% adaus de hidroperoxidare: 1 - 108°C; 2 - 112°C; 3 - 116°C; 4 - 120°C

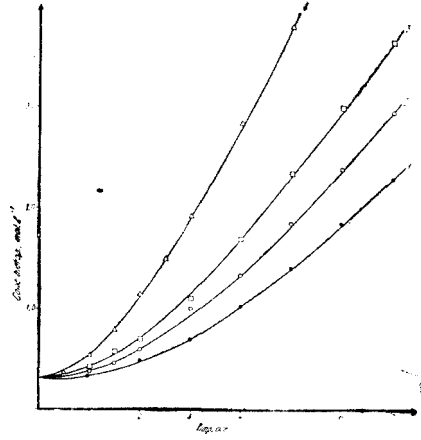


Fig. 5. Curbele cinetice ale hidroperoxidării cumenului prin metoda cu peliculă activă de lichid, utilizând 0,32moli/l inițiator și 0,05% adaus de hidroperoxidare: 1 - 108°C; 2 - 112°C; 3 - 116°C; 4 - 120°C.

Pentru a se putea descrie cinetica hidroperoxidării inițiate a cumenului, mai întâi trebuie arătat că, în cadrul procesului global de hidroperoxidare în fază lichidă a hidrocarburilor, au loc următoarele reacții [6]:

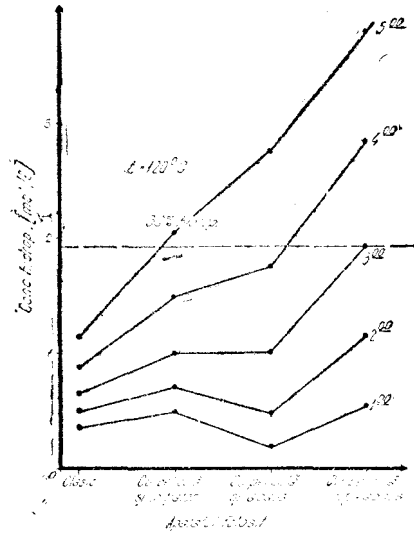
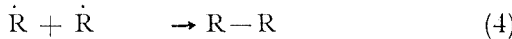
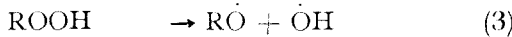
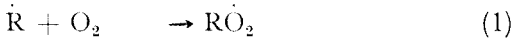


Fig. 6. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de tipul aparatului folosit și a componentei inițiale a probei, din oră în oră (între 0 - 5 ore), la 120°C.

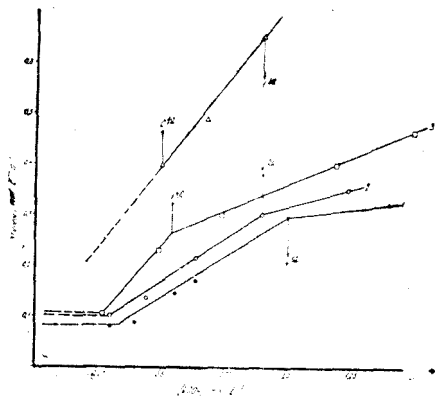


Fig. 7. Variația vitezei de hidroperoxidare, în funcție de concentrația de hidroperoxid, utilizând 0,3 moli/l inițiator: 1 - 110°C; 2 - 114°C; 3 - 120°C; 3 - 125,8°C.

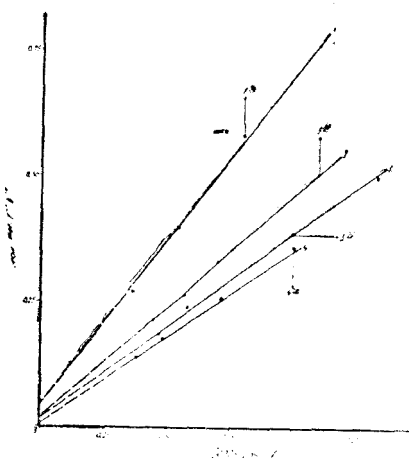


Fig. 8. Variația vitezei de hidroperoxidare, în funcție de concentrația de hidroperoxid, utilizând 0,32 moli/l inițiator și 0,05% adaus de hidroperoxidare: 1 - 120°C; 2 - 116°C; 3 - 112°C; 4 - 108°C.

Viteza globală a reacției se dă de obicei sub forma vitezei cu care se consumă hidrocarbura sau cu care se absoarbe oxigenul. În schimb, dacă condițiile de lucru sînt astfel alese încît reacțiile de descompunere a ROOH (degenerarea reacției în lanț) pot fi neglijate, atunci viteza de hidroperoxidare poate fi dată și prin viteza de acumulare în sistem a hidroperoxidului, aplicîndu-se relația:

$$w = k[\text{ROOH}] + w_0$$

unde w este viteza de hidroperoxidare:

w_0 - viteza inițială de hidroperoxidare.

Pentru a se putea calcula cu aproximație valoarea lui w_0 , mai întii s-au reprezentat grafic valorile lui w (calculate grafic), în funcție de $[\text{ROOH}]$ pentru experiențele care sînt ilustrate în figurile 3, 4 și 5. Pe această cale s-au obținut diagramele din figurile 7, 8 și 9.

Porțiunile drepte cu diferite unghiuri de înclinație, care apar la una și aceeași experiență, ne dovedesc caracterul complex al procesului de hidroperoxidare și ne arată etapa în care degenerarea reacției în lanț capătă pondere mai mare. Porțiunea dreaptă cu unghiul de înclinație mai mare (prima etapă a fiecărei experiențe) ne marchează domeniul în care hidroperoxidarea decurge cu o mai slabă degenerare a lanțului radical. În această etapă este recomandabil să se lucreze și la scară industrială.

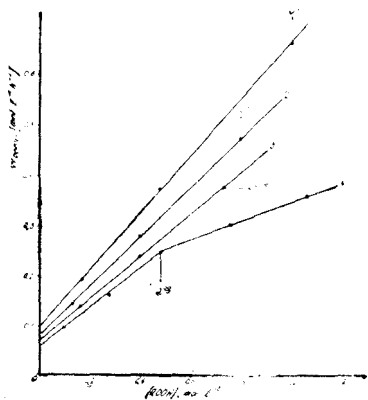


Fig. 9. Variația vitezei de hidroperoxidare, în funcție de concentrația de hidroperoxid, utilizînd 0,05% adaus de hidroperoxidare (fără inițiator): 1 - 120°C; 2 - 116°C; 3 - 112°C; 4 - 108°C.

Se poate constata și cu această ocazie că un factor important în procesul de hidroperoxidare este timpul de ședere a probei în spațiul de reacție. Astfel, experiența ilustrată de curba 4 din fig. 9 ne arată că, deși se folosește numai substanță de adaus (care conferă puritate probei, putînd fi separată ușor) și se lucrează la temperatura relativ joasă de 108°C, după 5 ore de hidroperoxidare viteza de reacție crește mai puțin odată cu acumularea în sistem a hidroperoxidului decât în prima etapă de 5 ore.

Dacă se urmărește dependența dintre viteza de hidroperoxidare și concentrația hidroperoxidului în probă, la domenii în care concentrația hidroperoxidului este mai mare decît 1,0 – 1,2 mol/l (figurile 10, 11 și 12), se ajunge la concluzia că este rentabil să se lucreze la început la temperaturi mai înalte (de ex. 125,8°C), la care în timp relativ scurt se poate ajunge la concentrații mari de hidroperoxid, fără să se modifice dependența liniară dintre viteza de reacție și concentrația de hidroperoxid, după care amestecul va trebui să fie răcit și eliminat din spațiul de reacție. În acest sens merită să fie urmărită experiența ilustrată de dreapta 4 din fig. 10, care ne arată că după 2 ore și 20 min de hidroperoxidare concentrația în hidroperoxid a probei ajunge la 25%, iar dependența liniară dintre viteza

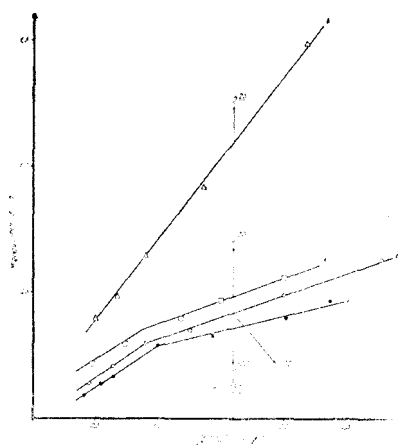


Fig. 10. Variația lui w , în funcție de ROOH, 0,3 mol/l inițiator: 1 – 110°C; 2 – 114°C; 3 – 120°C; 4 – 125,8°C.

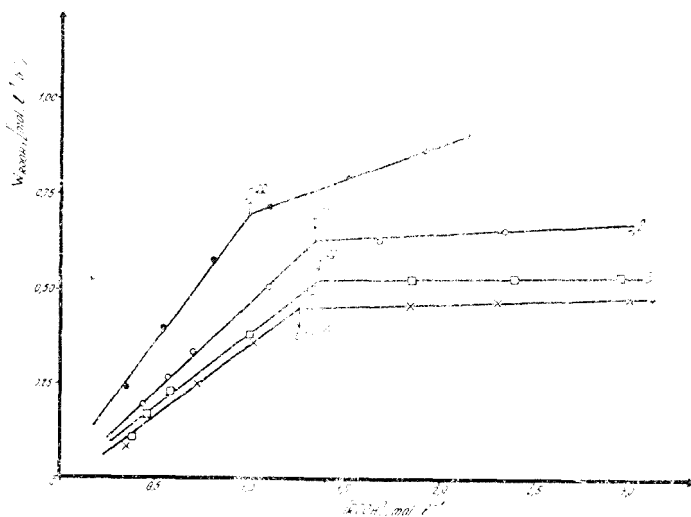


Fig. 11. Variația lui w , în funcție de ROOH, utilizînd 0,32 mol/l inițiator și 0,05% adaus de hidroperoxidare; 1 – 120°C; 2 – 116°C; 3 – 112°C; 4 – 108°C.

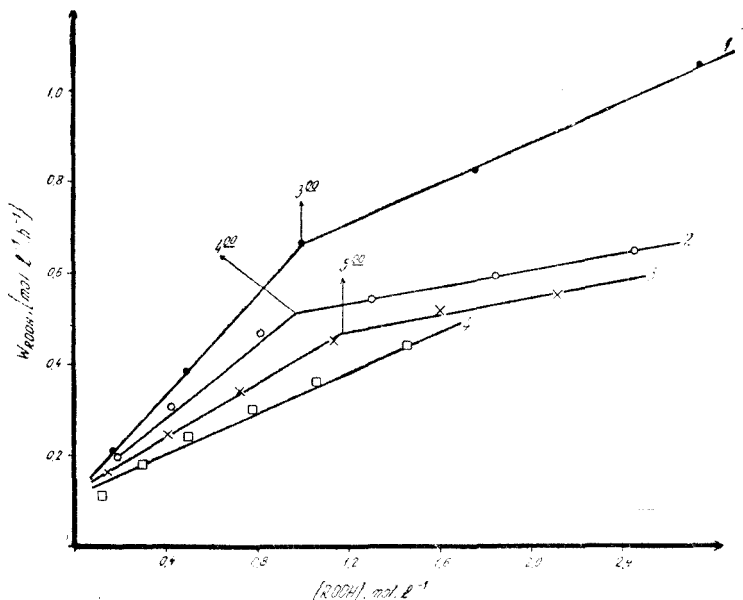


Fig. 12. Variația lui w , în funcție de $[\text{ROOH}]$, utilizând 0,05% adaos de hidroperoxidare: 1 – 120°C; 2 – 116°C; 3 – 112°C; 4 – 108°C.

de hidroperoxidare și concentrația de hidroperoxid a probei se menține pînă peste 2 mol/l (cca 33%) hidroperoxid în probă.

În domeniul concentrațiilor mari de hidroperoxid în care s-au făcut experiențele, după presupunerea lui *B a t e m a n* în afară de reacția (3) mai are loc și o altă reacție de degenerare a lanțului radicalic al reacției care trebuie să fie luată în considerare:



Radicalii liberi care se formează astfel participă la inițierea, dar în același timp și la ruperea lanțului radicalic. *A l t e s și B e r g* [8] consideră că în aceste condiții procesul global de hidroperoxidare mai cuprinde și următoarele reacții:



Din lucrarea lui *J u n g e r s* [9] putem afla că:

$$k_7 = \sqrt{k_6 \cdot k_8}.$$

Pe baza celor de mai sus se poate deduce următoarea relație:

$$[\text{RH}][\text{ROOH}]/w = 1/k_2 \cdot \sqrt{k_6/k_{3a}} + 1/k_2 \cdot k_7/k_{2a} \cdot [\text{ROOH}]/[\text{RH}] \quad (9)$$

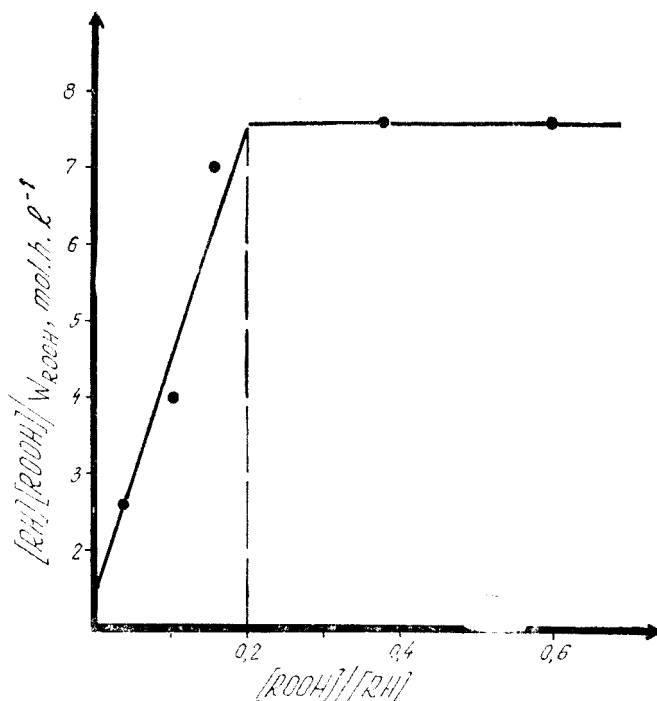


Fig. 13. Dependența dintre $[RH][ROOH]/w_{ROOH}$ și $[ROOH]/[RH]$, la 125°C, utilizând 0,209 moli/l inițiator, 0,05% adaos de hidroperoxidare și oxigen ca agent de hidroperoxidare.

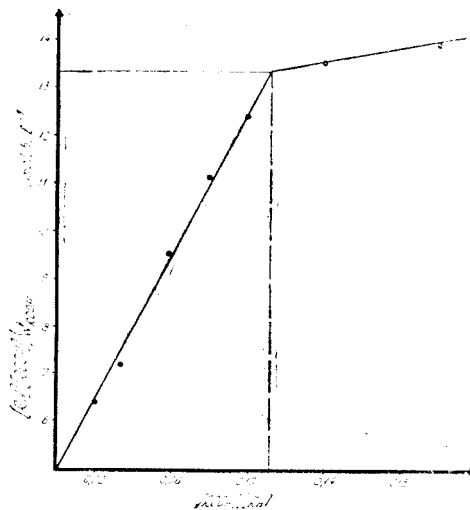


Fig. 14. Dependența dintre $[RH][ROOH]/w_{ROOH}$ și $[ROOH]/[RH]$, la 125°C, utilizând 0,05% adaos de hidroperoxidare și aer ca agent de hidroperoxidare.

Relația (9) este valabilă pentru condițiile în care s-au efectuat experiențele cuprinse în această lucrare. Reprezentind grafic $[RH][ROOH]/w$ în funcție de $[ROOH]/[RH]$ obținem drepte din ale căror coeficienți unghiulari se poate calcula valoarea termenului:

$1/k_2 \cdot k_7/k_{2a}$, iar prin intersecția dreptelor cu ordonata se pot obține valorile corespunzătoare termenului: $1/k_2 \cdot \sqrt{k_6/k_{2a}}$. Spre exemplificare în fig. 13 se ilustrează diagrama experienței efectuate la 125°C, utilizând 0,209 mol/l hidroperoxid de cumen ca inițiator, 0,05% adipat de sodiu ca substanță de adaus și oxigen drept agent de hidropoxidare. În urma calcului grafic se obține:

$$1/k_2 \cdot k_7/k_{2a} = 36,11 \text{ mol} \cdot \text{h} \cdot \text{l}^{-1} = 1,299 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$1/k_2 \cdot \sqrt{k_6/k_{2a}} = 7,5 \text{ mol} \cdot \text{h} \cdot \text{l}^{-1} = 2,7 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}.$$

iar în fig. 14 se ilustrează diagrama experienței efectuate la 125°C, utilizând 0,05% adaus de hidropoxidare (fără inițiator); ca agent de hidropoxidare s-a utilizat aerul (în loc de oxigen). În urma calculului grafic se obțin următoarele valori:

$$1/k_2 \cdot k_7/k_{2a} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$1/k_2 \cdot \sqrt{k_6/k_{2a}} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Din calculele efectuate reiese că, atunci când se lucrează cu oxigen, reacțiile (2a) și (6) au o pondere mai mare decât atunci când oxigenul este înlocuit cu aer. În schimb, în același timp și concentrațiile de hidropoxid sînt incomparabil mai mari în primul caz, ceea ce înseamnă că impuritățile apar în concentrații mai mici în hidropoxidul format. În concluzie, dacă condițiile tehnologice concrete permit, este rentabil să se utilizeze ca agent de hidropoxidare oxigenul ca atare și nu aerul.

(Intrat în redacție la 30 octombrie 1976)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Vodnár, Rev. Chim. (București), **22**, 321 (1971).
2. I. Vodnár și D. Costin, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (1), 55 (1970).
3. I. Vodnár, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15** (2), 91 (1970).
4. I. Vodnár, Brevet de Invenție al R. S. R., nr. 51 928 (1969).
5. I. Vodnár, Brevet de Invenție al R. S. R., nr. 56 057 (1973).
6. D. Gál, E. A. Bljumberg, A. Ya. Valenda și N. M. Emanuel, Magy. Kém. Folyóirat, **76**, 485 (1970).
7. L. Bateeman, Quart. Rev., **3**, 147 (1954).
8. F. W. K. Altes și P. J. Van den Berg, Rec. Trav. Chim., **85**, 538 (1966).
9. J. C. Jungers, *Cinétique Chimique Appliquée*, Editions Technip., Paris, 1957, p. 614.

HYDROPEROXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS AT THE LIQUID/GAS INTERFACE (X)

The kinetics of the induced hydroperoxidation of cumene

(Summary)

The paper presents the experimental results obtained by induced hydroperoxidation of cumene, using purified technical oxygen as hydroperoxidizing agent, cumene hydroperoxide as initiator (inducing substance) and sodium adipat as adding substance. On the basis of the experimental results obtained, the maximum and the practically advantageous concentration of cumene hydroperoxide and the kinetics of the process were discussed.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIAMINO-BIFENILICI (XXIX)

Complecși micști ai pseudohalogenurilor elementelor nd^{10} cu diamine aromatice

RODICA MICU-SEMIENIUC, MARIA-SUSANA POP și OLGA FĂRÇAȘ

Introducere. În continuarea studiului asupra capacității coordinative a pseudohalogenilor și a derivaților diaminobifenilici cu unele metale tranzitionale [1–5] s-a abordat studiul comportării acestor liganzi față de elementele nd^{10} , Zn(II), Cd(II) și Hg(II).

În literatura de specialitate există numeroase indicații cu privire la studiul unor pseudohalogenoacido complecși de tipul $[M(NCX)_4]^{2-}$, unde M = Zn(II), Cd(II), Hg(II), iar X = O [6–8], S [7, 9–12] și Se [7; 9; 13] și a unor pseudohalogenuri complexe mixte ale aceluiași metale, cu diferiți liganzi neutri [14–17]. Nu s-au studiat însă compuși în care liganzii neutri să fie derivați diaminici de tipul amintit mai sus. În lucrarea de față se comunică rezultatele obținute în studiul efectuat asupra unor noi compuși micști ai elementelor nd^{10} , conținând ca liganzi pseudohalogeni (NCO^- , NCS^- și $NCSe^-$) și derivați diaminici (o,o' –, m,m' – și p, p' – DABF și 2,7-diaminofluoren (2,7–DAF)).

Partea experimentală. S-au obținut combinații complexe de tipul $M(NCX)_2L_n$, cu M = Zn(II), Cd(II), Hg(II); L = o,o' –DABF, p,p' –DABF și 2,7–DAF, iar X = O, S, Se. Sinteza acestor compuși este – în general – simplă, similară cu a altora din aceeași clasă, descrise în literatură [1–5; 18]. Parte din substanțele de plecare au fost sintetizate de noi (KSeCN [19], o,o' –DABF [20] și 2,7–DAF [21]), după indicațiile din literatură, celelalte fiind procurate din comerț. Datele experimentale privind raportul de combinare, analiza elementară și unele proprietăți, sînt trecute în tabelul 1.

S-au înregistrat spectrele IR ale compușilor sintetizați de noi pe pulberi policristaline, în pastile de KBr, cu un aparat UR–10. C. Zeiss-Jena, în domeniul $3600–400\text{ cm}^{-1}$. Atribuirea benzilor din complecși comparativ cu cele ale aminelor și anionilor liberi, se dă în tabelul 2.

Rezultate și discuții. S-au stabilit raporturile de combinare între componenții combinațiilor complexe sintetizate și s-au determinat unele din proprietățile lor. Astfel, pentru toți compușii care conțin o,o' –DABF, raportul de combinare este 1M:2L, cu excepția tio- și selenocianatului de Hg(II), pentru care raportul de combinare este 1M:1L. În general, pentru complecșii care conțin p,p' –DABF și 2,7–DAF s-a obținut raportul de combinare 1M:1L (tabelul 1). Complecșii cu o,o' –DABF sînt greu solubili, iar cei cu p,p' –DABF și 2,7–DAF sînt insolubili în solvenți uzuali. Compușii se dizolvă în solvenți cu proprietăți donoare accentuate, ca piridina și dimetilformamida. Combinațiile complexe cu o, o' –DABF au aspect cristalin și puncte de topire nete, pe cînd cei cu p,p' –DABF și 2,7–DAF sînt cu aspect necristalin și se descompun fără să se topească. Compușii mercurului și unii selenocianati complecși se descompun înainte de a se topi (tabelul 1).

Cu ajutorul spectrelor IR s-a urmărit apariția și deplasarea benzilor caracteristice ale anionilor pe de o parte, și ale diaminelor coordinate, pe de altă parte, comparativ cu liganzii liberi. Valorile frecvențelor atribuite sînt trecute în tabelul 2. S-au urmărit în special două domenii spectrale: $3400–3100\text{ cm}^{-1}$ pentru frecvențele vibrațiilor de alungire simetrică și asimetrică ale grupărilor $-NH_2$ și $2300–2000\text{ cm}^{-1}$ pentru vibrația de alungire asimetrică a grupărilor NX^- . În unele cazuri s-au pus în evidență și frecvențele vibrațiilor de deformare ale anionilor, dar ele sînt diagnostice numai în cazul ionului cianat.

Benzile caracteristice ale diaminelor coordinate suferă deplasări spre numere de undă mai mici comparativ cu liganzii necoordonați. Spectrele compușilor prezintă în domeniul $3400–3100$

Analiza elementară și unele proprietăți fizice ale compuşilor

Compusul	%M calc/exp	%N calc/exp	%Se(NCS) calc/exp	Culoare	Aspect fizic	P.t. °C (D)
1. $Zn(NCO)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	12,63/12,39	16,22/16,30		bej	necristalin	188—97
2. $Zn(NCS)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	11,89/11,78	15,28/14,90	21,11/21,28	alb	cristalin	279
3. $Zn(NCSe)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	10,16/ 9,83	13,05/13,16	34,50/34,90	alb	cristalin	172
4. $Cd(NCO)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	18,83/18,61	14,07/14,18	19,45/19,57	alb	cristalin	223
5. $Cd(NCS)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	19,90/19,88	14,87/14,92		alb	cristalin	211
6. $Cd(NCSe)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	16,23/16,54	12,16/12,05	22,90/23,40	alb	cristalin	122
7. $Hg(NCO)_2 \cdot 2 o,o' - DABF$	30,72/30,32	12,86/12,72	2	alb	cristalin	113—115
8. $Hg(NCS)_2 \cdot o,o' - DABF$	40,05/40,43	11,18/11,43	23,17/23,50	galben	cristalin	(220)
9. $Hg(NCSe)_2 \cdot o,o' - DABF$	33,34/33,01	9,41/ 9,39	26,42/25,89	bej	necristalin	(181)
10. $Zn(NCO)_2 \cdot p,p' - DABF$	19,60/20,01	15,90/15,78		gri/verde	necristalin	(300)
11. $Zn(NCS)_2 \cdot 3 p,p' - DABF$	8,90/ 8,99	15,96/16,04	15,81/15,66	bej	cristalin	
12. $Zn(NCSe)_2 \cdot p,p' - DABF$	14,61/14,20	12,19/12,31	24,60/24,78	bej	necristalin	(181)
13. $Cd(NCO)_2 \cdot p,p' - DABF$	29,53/29,29	14,68/14,32		bej	necristalin	(270)
14. $Cd(NCS)_2 \cdot p,p' - DABF^*$	27,10/26,92	13,56/13,86	28,12/28,01	alb-bej	necristalin	(140)
15. $Cd(NCSe)_2 \cdot p,p' - DABF$	22,13/22,53	11,05/11,17	31,20/31,80	alb	necristalin	(235)
16. $Hg(NCS)_2 \cdot p,p' - DABF$	40,05/40,52	11,18/11,32	23,17/23,82	galben	necristalin	
17. $Zn(NCO)_2 \cdot 2,7 - DAF$	18,84/18,51	16,22/16,55		bej	necristalin	(260)
18. $Zn(NCS)_2 \cdot 2,7 - DAF$	17,24/17,44	14,84/14,79	30,76/31,41	bej	necristalin	(245)
19. $Cd(NCO)_2 \cdot 2,7 - DAF$	28,57/29,04	14,27/14,39		alb	necristalin	(209)
20. $Cd(NCS)_2 \cdot 2,7 - DAF$	26,41/26,72	13,19/13,08	27,35/27,11	bej	necristalin	(190)
21. $Hg(NCO)_2 \cdot 2,7 - DAF$	41,78/42,12	11,75/11,83		alb-verzui	necristalin	(174)
22. $Hg(NCS)_2 \cdot 2,7 - DAF$	39,18/39,80	10,92/10,87	22,60/22,31	muștar	necristalin	(210)

* Sintetizat de alți autori [17].

Tabel 2

Spectrele IR ale complexelor sintetizați (cm⁻¹)

Combinăția	ν_{aNH_4}	ν_{sNH_2}	ν_{CN}	δ_{NCX}
$o,o'-DABF$	3395	3280		
1. $Zn(NCO)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3360 3330	3265 3245	2230 2213	620
2. $Zn(NCS)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3348 3320	3275 3238	2105	468
3. $Zn(SeCN)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3340 3315	3260 3230	2100	450
4. $Cd(NCO)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3350 3320	3265 3230	2250	620
			2200 2180	
5. $Cd(SCN)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3350 3320	3280 3230	2100	463
6. $Cd(SeCN)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3350 3330	3275 3245	2108	442
7. $Hg(NCO)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$	3410 3335	3225 3125	2254 2181	628 608
8. $Hg(SCN)_2 \cdot o,o'-DABF$	3330	3260	2125	470
9. $Hg(SeCN)_2 \cdot o,o'-DABF$	3360	3276	2134	450
$p,p'-DABF$	3390	3320		
10. $Zn(NCO)_2 \cdot p,p'-DABF$	3305	3245	2250	624 618
11. $Zn(SCN)_2 \cdot 3 p,p'-DABF$	3410 3330	3305 3270	2098	470 465
12. $Zn(SeCN)_2 \cdot p,p'-DABF$	3317	3250	2135	448
13. $Cd(NCO)_2 \cdot p,p'-DABF$	3340	3280	2218 2180	626
14. $Cd(SCN)_2 \cdot p,p'-DABF^*$	3330	3260	2125	—
15. $Cd(SeCN)_2 \cdot p,p'-DABF^*$	3335	3262	2138	—
16. $Hg(SCN)_2 \cdot p,p'-DABF^*$	3400 3320	3290 3225	2135 2112	460 415
$2,7-DAF$	3380	3305		
17. $Zn(NCO)_2 \cdot 2,7-DAF$	3305	3215	2246	620
18. $Zn(SCN)_2 \cdot 2,7-DAF$	3320	3212	2125	—
19. $Cd(NCO)_2 \cdot 2,7-DAF$	3350	3288	2215 2185	625 603
20. $Cd(SCN)_2 \cdot 2,7-DAF$	3352	3280	2125	—
21. $Hg(NCO)_2 \cdot 2,7-DAF$	3305	3235	2180	633 612
22. $Hg(SCN)_2 \cdot 2,7-DAF$	3335	3245	2152	—

cm⁻¹ benzi care se pot atribui aminelor coordonate sau/și libere. Deplasările benzilor din acest domeniu sînt însoțite de modificări similare în domeniul 1 300–1 200 cm⁻¹, unde s-au localizat frecvențele vibrațiilor de alungire ν_C fenilic-N aminic, aceste deplasări fiind cuprinse între 20–70 cm⁻¹. Poziția acestor benzi este în acord cu modificarea densității de electroni pe atomul de azot ca urmare a participării sale la coordonare [22].

În general, combinațiile care conțin două molecule de $o,o'-DABF$ prezintă patru benzi bine conturate, corespunzînd frecvențelor ν_{NH_2} . Deplasările suferite de benzi sînt cuprinse între 30–70 cm⁻¹ [ν_s] și între 15–50 cm⁻¹ pentru ν_s , (tabelul 2). Compusul $Hg(OCN)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$ arată două tipuri de benzi, atît pentru amina liberă (3 410 și 3 335 cm⁻¹), cit și pentru amina legată (3 225 și 3 185 cm⁻¹) (tabelul 2).

Prezența celor două perechi de benzi semnalate în domeniul 3 400–3 100 cm⁻¹ pentru complecșii cu $o,o'-DABF$ se poate corela cu o poziție neechivalentă a atomilor de azot față de ionul central, ca urmare a distorsiilor impuse prin coordonare de molecula organică, deoarece în acest mod se micșorează libertatea de rotire a ciclurilor bifenilului; o consecință posibilă a acestui fapt este apariția unor lungimi diferite a legăturilor M–N, ceea ce indirect cauzează apariția unor frecvențe diferite pentru legăturile N–H.

Toți compușii cu p,p'-DABF și 2,7-DAF prezintă în acest domeniu doar două benzi, evident, deplasate la energii mai mici, ceea ce atestă coordinarea ambelor funcții aminice și o poziție echivalentă a atomilor de azot în raport cu ionii metalici centrali. Acest fapt indică totodată formarea unei punți organice între doi ioni metalici, deoarece cele două funcții aminice nu pot închide cicluri chelatice la un ion metallic. Doi din compușii cu p,p'-DABF posedă, pe lângă benzele funcțiilor aminice legate și benzi indicând prezența aminei necoordinate: $Zn(NCS)_2 \cdot 3 p,p'-DABF$ și $Hg(NCS)_2 \cdot p,p'-DABF$. În primul caz ($Zn(NCS)_2 \cdot 3 p,p'-DABF$), amina liberă pare să fie inclusă în rețeaua cristalină a complexului, așa cum se presupune că există și în compușii similari ai metalelor tranzitionale [1; 5], fiind, probabil, un compus de tip clatrat. În compusul $Hg(NCS)_2 \cdot p,p'-DABF$ benzidina se leagă cu o singură funcție aminică, cealaltă rămânând necoordinată; funcțiile aminice nefiind echivalente în spectrul IR al compusului apar benzi caracteristice ambelor tipuri de grupări $-NH_2$ (tabelul 2).

Proprietățile coordinative difuncționale ale pseudohalogenilor sau/și capacitatea lor de a forma punți între doi ioni metalici sînt bine cunoscute în literatură [8; 13; 23-25]. Deoarece domeniul de apariție al benzii $\nu_3(\nu_{CN})$, care este banda cea mai sensibilă la tipul de legătură realizat de pseudohalogen, este mascat de benzi intense ale ligandului organic, atribuirea modului de legare al anionilor NCS^- s-a făcut în acord cu deplasările suferite de $\nu_a(\nu_{CN})$ și, uneori, de banda corespunzătoare vibrației de deformare (δ_{NCO}) (tabelul 2).

În cianato complexii sintetizați de noi banda ν_{CN} prezintă o structură fină, cu mai multe componente, umere grefate pe banda principală, sau benzi satelit secundare. În cazul unor compuși de cadmiu și mercur se găsesc două benzi bine rezolvate, situate la valori energetice diferite (tabelul 2), indicînd moduri diferite de coordinare a ionului cianat. Se constată că în primul caz δ_{NCO} apare sub forma unei singure benzi sau are loc o ridicare a degenerării vibrației, cu o scindare a benzii de aproximativ 6 cm^{-1} , ceea ce indică coordinarea ionului NCO^- prin atomul de azot. În cazul compușilor care au două benzi nete ν_{CN} , scindarea benzii δ_{NCO} este cuprinsă între $20-40 \text{ cm}^{-1}$ ceea ce sugerează prezența unei punți (probabil monoatomice, prin atomul de azot al anionului), așa cum s-a găsit și pentru alți cianaiți metalici simpli [26] sau complexi [24], (tabelul 2).

Tio- și selenocianatul au o comportare similară atît în modul de a se lega, cit și prin apariția benzii ν_{CN} . Pentru toți compușii studiați de noi apare, în acest domeniu, o singură bandă; pentru unii compuși ea este situată la aproximativ 2100 cm^{-1} indicînd o coordinare prin atomul de sulf, respectiv de seleniu, în timp ce pentru alți compuși banda este cuprinsă în domeniul $2170-2125 \text{ cm}^{-1}$, ceea ce indică formarea unei punți triatomice între doi ioni metalici [9; 23; 25] (tabelul 2).

Corelînd datele oferite de spectrele IR se pot face aprecieri cu privire la structura probabilă a compușilor cercetați de noi, (fig. 1). Astfel, toți compușii care conțin două molecule de o,o'-DABF sînt hexacoordinați, cu atomii de azot ai aminelor situați în plan și pseudohalogenul în trans, coordinat prin atomul de azot în cazul cianaiților și prin atomul de sulf, respectiv seleniu, pentru tio- și selenocianaiți (fig. 1a).

Compusul $Hg(NCO)_2 \cdot 2 o,o'-DABF$ prezintă benzi aminice atît legate cit și libere (prin urmare nu se închid ciclurile heptaatomice așteptate); pe de altă parte se găsesc două benzi ν_{CN} care atestă prezența grupărilor NCO^- neechivalent legate: ionul cianat formează o legătură prin atomul de azot ($\nu_{CN} = 2254 \text{ cm}^{-1}$ și $\delta_{NCO} = 627 \text{ cm}^{-1}$) și o legătură în punte ($\nu_{CN} = 2181 \text{ cm}^{-1}$ și $\delta_{NCO} = 608$ și 585 cm^{-1}). Pe baza acestor indicații se poate formula o structură de tipul 1b, cu atomul de mercur tetracoordinat.

Tio- și selenocianatul de $Hg(II)$ cu o,o'-DABF conține fiecare cite o moleculă de amină, cu toate funcțiile aminice legate și pseudohalogenul coordinat prin sulf, respectiv seleniu. Atomul de mercur apare tot tetracoordinat, cu o structură de tipul 1c.

Aceste structuri monomere sînt în acord cu proprietățile termice observate ale complexelor: ei prezintă puncte de topire nete.

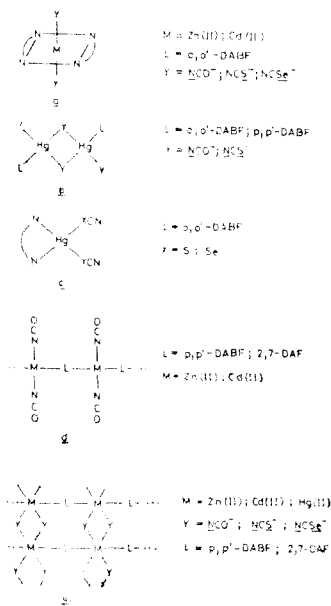


Fig. 1. Structurile propuse pentru pseudohalogenurile complexe ale elementelor nd^{10} , cu diaminele studiate.

Combi-națiile complexe care conține p,p'-DABF și 2,7-DAF sînt polimeri realizați prin legarea în punte a moleculei de amină sau/și a ionului pseudohalogen (tabelul 2). În compușii cu pseudohalogenul legat terminal (monofuncțional) banda ν_{CN} se află la valori mai mici (2 115–2 100 cm^{-1}) și ionul metalic este tetracoordinat (fig. 1d), iar în compușii cu pseudohalogenii legați în punte, banda ν_{CN} este situată la valori cuprinse între 2 170–2 125 cm^{-1} ionul central este hexacoordinat (tabelul 2 și fig. 1e).

Pe baza datelor experimentale prezentate în această lucrare s-a determinat că pseudohalogenii adoptă o gamă variată de posibilității de coordinare: ei se pot lega printr-un singur atom (de azot, în cazul cianatului și de sulf sau seleniu, în cazul tiocianatului și selenocianatului), sau în punte (monoatomică la cianat și triatomică la tio- și selenocianat). S-a dovedit că aminele coordinează atît prin ambele funcții aminice, cit și prin una singură: în ultimul caz în spectrele IR apar benzi pentru fiecare tip de amină — legată și liberă. Funcții aminice libere apar, de obicei, în compușii mercurului, cînd tetracoordinarea se realizează pe seama legării în punte a pseudohalogenului, indicînd preferința acestuia de a forma legături coordinative cu pseudohalogenii. Se apreciază că o,o'-DABF favorizează formarea compușilor monomeri, pe cînd p,p'-DABF și 2,7-DAF generează lanțuri polimere realizînd punți voluminoase între doi ioni metalici.

(Intrat în redacție la 1 decembrie 1976;

BIBLIOGRAFIE

1. C. Gh. Macarovici și R. Micu-Semeniuc, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1367 (1971).
2. C. Gh. Macarovici și R. Micu-Semeniuc, Rev. Roumaine Chim., **14**, 357 (1969).
3. R. Micu-Semeniuc și C. Gh. Macarovici, Rev. Roumaine Chim., **17**, 981 (1972).
4. R. Micu-Semeniuc, C. Gh. Macarovici și D. Lupu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 993 (1972).
5. R. Micu-Semeniuc, C. Gh. Macarovici, și M. Bossany, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1157 (1974).
6. D. Forster și D. M. L. Goodgame, J. Chem. Soc., **1965**, 262; **1964**, 2790.
7. D. Forster și H. D. Horrocks, Inorg. Chem., **6**, 339 (1967).
8. G. V. Tsintsadze, A. M. Tsivadze și Ts. L. Makhataдзе, Svobshch. Akad. Nauk Gruz. SSSR, **56**, 301 (1969); C.A., **72**, 9485.
9. D. Forster și D. M. L. Goodgame, Inorg. Chem., **4**, 715; 1712 (1965).
10. J. Dick, A. Maurer și Z. Szabadi, Rev. Roumaine Chim., **12**, 269 (1967); J. Dick, R. Bacaloglu și A. Maurer, Rev. Roumaine Chim., **15**, 917 (1970).
11. Yu. Ya. Kharitonov, Y. V. Tsintsadze și A. Yu. Tsivadze, Zhur. neorg. Khim., **15**, 710; 1513 (1970).
12. J. Dick, A. Lupea și Z. Szabadi, Rev. Roumaine Chim., **14**, 1143; 1246 (1969).
13. F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame și T. E. Hass, Inorg. Chem., **1**, 565 (1962).
14. R. Ripan, Bull. Soc. Sci. Cluj, **2**, 73 (1924); **3**, 45; 176 (1926); **4**, 3 (1928).
15. G. Spacu și C. Gh. Macarovici, Bull. Soc. Sci. Cluj, **6**, 171 (1931); **7**, 227 (1933).
16. G. Spacu, Bull. Soc. Sci. Cluj, **3**, 171 (1926).
17. Ya. Ya. Kharitonov și V. V. Skopenko, Zhur. neorg. Khim., **10**, 1803 (1965).
18. C. Gh. Macarovici și R. Micu-Semeniuc, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **8**(1), 151 (1963).
19. K. Huttner și S. Knappe, Z. anorg. Chem., **190**, 33 (1930).
20. St. Niementowski, Ber. dtsh. Chem. Ges., **34**, 3327 (1901).
21. J. Schmidt și W. Hinderer, Ber. dtsh. Chem. Ges., **64**, 1793 (1931).

22. G. Schmidt, Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj, 1964.
23. A. Tramer, J. Chim. phys., **59**, 232 (1962).
24. J. Nelson și S. M. Nelson, J. Chem. Soc., A, **1969**, 1597.
25. Yu. Ya. Kharitonov și G. V. Tsintsadze, Zhur. neorg. Khim., **10**, 1191 (1965).
26. D. Britton și I. D. Dunitz, Acta Cryst., **18**, 424 (1965).

INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS WITH DIAMINO-BIPHENYL DERIVATIVES
(XXIX)

Complex pseudohalides of nd^{10} elements with some aromatic diamines

(S u m m a r y)

The authors report the results obtained in the synthesis and structural investigation of complex cyanates, thio- and selenocyanates of Zn(II), Cd(II) and Hg(II), with diamino derivatives. Compounds of the following type were obtained: $M(NCX)_2 \cdot nL$, where L = o,o'-DABF (o,o'-diaminobiphenyl), n = 1 and 2; L = p,p'-DABF (p,p'-diaminobiphenyl) and 2,7-DAF (2,7-diaminofluorene), n = 1.

Infrared spectra were recorded of some of the synthesized compounds. The experimental data show that the metallic ions are in tetra- and hexacoordinate configurations.

The compounds with o,o'-DABF are usually monomeric, with amine coordinated in the plane of the molecule and the pseudohalide in trans, while the compounds with p,p'-DABF and 2,7-DAF are polymeric, with organic ligand and/or the anions forming bridges between two metallic ions.

STUDIUL COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU DERIVAȚI DIAMINO-BIFENILICI (XXX)

Complecși ai unor halogenuri de Mn(II), Co(II), Ni(II) și Cu(II) cu diamine aromatice

RODICA MICU-SEMIENIUC și RODICA CONSTANTINESCU

Anterior s-au studiat proprietățile coordinative ale diaminelor aromatice în raport cu pseudohalogenurile elementelor bivalente din prima serie de tranziție [1; 2] și cu halogenurile corespunzătoare [3; 4].

În prezenta lucrare se discută rezultatele obținute în studiul efectuat asupra halogenurilor complexe de Mn(II), Co(II), Ni(II) și Cu(II), cu derivați diamino-bifenilici (o,o'-, m,m'- și p,p'-diaminobifenil (DABF)) și 2,7-diaminofluoren (2,7-DAF).

Partea experimentală. O parte din substanțele utilizate la sinteza combinațiilor complexe s-au procurat din comerț, fiind de puritate p.a., altele (o,o'- și m,m'-DABF) s-au sintetizat după indicațiile din literatură [5]. Bromurile și iodurile metalice au fost preparate de noi prin metode de laborator [6].

Sinteza combinațiilor complexe este simplă, constind în amestecarea la temperatura camerei sau de fierbere a solventului, a soluțiilor conținând cantități stoechiometrice de halogenuri metalice și diamine. Rezultatele privind rapoartele de combinare și unele proprietăți fizice ale compuşilor sint trecute în tabelul 1. Unii compuşii au fost sintetizați și de alți autori [3], fiind însă incomplet caracterizați.

S-au efectuat măsurători de susceptibilitate magnetică, la temperatura camerei, cu o balanță de tip Faraday calibrată cu $Hg(SCN)_4Co$. Momentele magnetice obținute sint trecute în tabelul 2.

S-au înregistrat spectrele IR ale compuşilor cu un aparat UR-15 C. Zeiss, Jena, în domeniul $3600-400\text{ cm}^{-1}$, în pastile de KBr. Valorile benzilor și atribuirile făcute sint date în tabelul 2.

Specrele de microunde s-au înregistrat pe pulberi policristaline, la temperatura camerei, cu un aparat JEOL-JES-3B. Datele experimentale sint redată în fig. 1 și tabelul 3.

S-au înregistrat și spectrele electronice de reflexie difuză cu un spectrofotometru de tip VSU-2G, C. Zeiss, Jena, pe pastile presate, avind ca standard MgO. Forma spectrelor și atribuirile făcute pentru unii din compuşii sint redată în fig. 2 și tabelul 4.

Rezultate și discuții. Compușii obținuți de noi au rapoartele de combinare uzuale pentru complecșii din această clasă; toți cei trei izomeri formează compuşii de tipul $1M:3L$; o,o'- și m,m'-DABF realizează raportul de combinare $1M:2L$, iar m,m'- și p,p'-DABF dau naștere și unor compuşii cu raport de combinare $1M:1L$. Pentru ionii de Co(II) și Ni(II) nu s-au putu însă separa combinații de tipul $1M:1L$ ($L = m,m'$ -DABF), cum s-au obținut în cazul pseudohalogenurilor corespunzătoare [2], indiferent de condițiile de lucru (tabelul 1). S-au sintetizat însă compuşii de forma $MX_2 \cdot p,p'$ -DABF ($M = Mn(II), Co(II)$ și $Ni(II)$, iar $X = Cl^-, Br^-$ și J^-) care prezintă proprietăți diferite în funcție de condițiile de sinteză [7].

Combinațiile obținute de noi prezintă o stabilitate termică ridicată; unii compuşii au puncte de topire nete, alții se descompun înainte de a se topi sau fără să se topească, la temperaturi mai mari de $250^\circ C$ (tabelul 1).

Proprietățile magnetice. Momentele magnetice ale compuşilor metalelor tranziționale depind de simetria locală a ionului metalic. Valorile momentelor magnetice pentru complecșii sintetizați de noi indică existența unor compuşii cu spin înalt (tabelul 2).

Pentru ionul de Mn(II) valorile momentului magnetic efectiv se află în jurul valorii numai de spin ($\mu_s = 5,92\text{ MB}$).

Din tabelul 2 se vede că momentele magnetice ale compuşilor de Mn(II) se apropie de valoarea numai de spin, fără să putem preciza numai din aceste determinări configurația locală a

Compoziția și proprietățile compuşilor sintetizați

Compus	%M calc/găsit	%Hal calc/găsit	P.t.°C (D)	Culoare
1. $MnCl_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	8,10/ 8,31	10,46/ 9,98	(283)	alb-gălbui
2. $MnBr_2 \cdot 2 o,o'$ -DABF	9,42/ 9,32	27,42/27,75		alb
3. $MnBr_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	7,16/ 7,60	20,84/21,04	(304)	galben-roz
4. $MnBr_2 \cdot m,m'$ -DABF	13,77/13,21	40,07/40,16	(296)	bej-marò
5. $MnI_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	6,38/ 5,87	29,48/29,88	(265)	bej-marò
6. $MnI_2 \cdot 3 m,m'$ -DABF	6,38/ 6,14	29,48/29,78	(310)	marò
7. $MnI_2 \cdot 3 p,p'$ -DABF	6,38/ 6,57	29,48/30,04	(286)	gri
8. $CoBr_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	7,64/ 7,25	20,73/20,48	335-38	roz-violet
9. $CoI_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	6,81/ 6,78	29,35/29,55	(360)	verde-gri
10. $CoBr_2 \cdot 2 m,m'$ -DABF	10,04/ 963,	27,23/27,57	(340)	albastru
11. $CoI_2 \cdot 2 m,m'$ -DABF	8,65/ 8,89	37,28/37,01	(262)	marò
12. $CoI_2 \cdot 3 p,p'$ -DABF	6,81/ 6,67	29,35/29,30	(280)	bej
13. $NiBr_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	7,61/ 7,52	20,74/20,50	295	verde
14. $NiBr_2 \cdot 3 m,m'$ -DABF	7,61/ 7,31	20,74/20,66	(255)	verde
15. $NiI_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	6,79/ 6,32	29,35/28,85	(303)	verde-albastru
16. $NiI_2 \cdot 3 m,m'$ -DABF	6,79/ 6,38	29,35/28,91	(285)	verde-gri
17. $NiI_2 \cdot 3 p,p'$ -DABF	6,79/ 6,49	29,35/29,01	(245)	verde
18. $CuBr_2 \cdot 2 o,o'$ -DABF	10,74/10,60	27,01/27,41	239	verde-muştar
19. $CuBr_2 \cdot m,m'$ -DABF	15,59/15,61	39,23/38,86	(172)	marò

ionului metalic. Pentru compusul $MnBr_2 \cdot m,m'$ -DABF valoarea μ_{ef} este mai mică decât valoarea numai de spin, așa cum s-a găsit și pentru $MnCl_2 \cdot m,m'$ -DABF [8], prin urmare se poate presupune existența unei interacțiuni antiferomagnetice între ionii metalici, prin intermediul punților realizate de liganzi. Momentul magnetic pentru $MnCl_2 \cdot m,m'$ -DABF este 5,43 MB [8], deci mai mic decât al compusului similar cu brom. Aceasta se poate corela cu o diluție magnetică mai avansată în cazul bromurii complexe, ca urmare a prezenței unei punți mai voluminoase, dacă acceptăm ideea că ionul de brom formează o punte între doi ioni metalici. În cazul iodurii de mangan nu s-a obținut un compus cu același raport de combinare, probabil datorită incapacității iodului de a realiza astfel de punți.

Pentru ionii de Co(II) și Ni(II) momentele magnetice iau valori care depind apreciabil de configurația locală a ionului metalic. Pentru complecși tetraedrici de cobalt (II) sînt uzuale valori ale momentelor magnetice cuprinse între 4,30-4,70 MB [9], iar pentru cei octaedrici - valori cuprinse între 4,80-5,30 MB [10; 11]. Se observă că $CoBr_2 \cdot 2 m,m'$ -DABF are μ_{ef} în limita valorilor pentru un compus tetraedric (tabelul 2), în timp ce momentele magnetice ale celorlalți compuşii ai cobaltului se înscriu în domeniul valorilor pentru compuşii hexacoordinați.

În cazul compusului $CoI_2 \cdot 2 m,m'$ -DABF momentul magnetic este 5,19 MB (tabelul 2), ceea ce sugerează o hexacoordinare a ionului de Co(II). Acest lucru se poate realiza numai dacă acceptăm că ionul iodură participă la coordinare.

Pentru complecșii de Ni(II) valorile momentelor magnetice sînt cuprinse între 2,83-3,12 MB, ceea ce indică existența unor compuşii hexacoordinați, pentru care μ_{ef} se află între 2,83-3,30 MB [11; 12].

Cu ajutorul spectrelor IR s-a urmărit deplasarea benzilor din aminele coordonate comparativ cu liganzii liberi. S-au urmărit trei domenii spectrale: frecvențele vibrațiilor de alungire ν_a și ν_s a funcțiilor aminice (3 400-3 200 cm^{-1}), frecvența vibrației de alungire $\nu_{Cfeuile-N aminic}$ (1 300-1 200 cm^{-1}) și domeniul dintre 1100-900 cm^{-1} unde apar benzi de intensitate remarcabilă care nu se întîlnesc în spectrele aminelor libere, sau, dacă există, au intensitate foarte mică. În acest domeniu apare frecvența vibrației de deformare simetrică δ_{sNH_2} , care se comportă diferit de alte vibrații proprii aminelor, anume, prin coordinare suferă o deplasare spre numere de undă mai mari [13].

Tabel 2

Momentele magnetice (MB) și spectrele IR (cm^{-1}) ale compușilor sintetizați

Compus	μ_{ef} (MB)	ν_{aNH_2}	ν_{sNH_2}	ν_{CN}	δ_{NH_2}
<i>o,o'</i> -DABF		3395	3280	1290	
1. $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{ o,o}'\text{-DABF}^*$	5,81	3345	3252	1240	1006
		3315	3232	1260	
2. $\text{MnCl}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	5,87	3332	3240	1238	1067
3. $\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{ o,o}'\text{-DABF}$		3330	3250	1255	1011
		3305	3220	1239	
4. $\text{MnBr}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$		3318	3235	1238	1058
5. $\text{MnI}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	5,82	3312	3240	1275	1011
6. $\text{CoBr}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	5,02	3306	3230	1238	1052
7. $\text{CoI}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	5,12	3280	3210	1230	1050
8. $\text{NiBr}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	3,12	3299	3233	1236	1052
9. $\text{NiI}_2 \cdot 3 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	2,99	3285	3220	1238	1058
10. $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{ o,o}'\text{-DABF}$	1,80	3270	3168	1279	1058
		3195	3110	1240	1045
<i>m,m'</i> -DABF					
11. $\text{MnBr}_2 \cdot \text{m,m}'\text{-DABF}$	5,53	3325	3254	1240	1080
12. $\text{MnI}_2 \cdot 3 \text{ m,m}'\text{-DABF}$	6,20	3348	3280	1245	992
13. $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ m,m}'\text{-DABF}$	4,53	3285	3239	1256	998
14. $\text{CoI}_2 \cdot \text{m,m}'\text{-DABF}$	5,19	3332	3270	1242	1019
15. $\text{NiBr}_2 \cdot \text{m,m}'\text{-DABF}$	2,83	3335	3273	1244	1020
16. $\text{NiI}_2 \cdot 3 \text{ m,m}'\text{-DABF}$	2,98	3329	3256	1242	1029
17. $\text{CuBr}_2 \cdot \text{m,m}'\text{-DABF}$	1,75	3315	3245	1222	1007
<i>p,p'</i> -DABF		3390	3320	1280	
18. $\text{MnI}_2 \cdot 3 \text{ p,p}'\text{-DABF}$	5,91	3425	3385	1271	1082
		3290	3245	1250	1050
19. $\text{CoBr}_2 \cdot 3 \text{ p,p}'\text{-DABF}$	4,89	3355	3258	1263	1111
20. $\text{CoI}_2 \cdot 3 \text{ p,p}'\text{-DABF}$	5,23	3340	3270	1262	1072
21. $\text{NiI}_2 \cdot 3 \text{ p,p}'\text{-DABF}$	3,03	3355	3270	1261	1070

* Sintetizat de alți autori [3].

În domeniul frecvențelor ν_{NH_2} se observă următoarele comportări particulare ale liganzilor: în compușii cu *o,o'*-DABF, care conțin două molecule de ligand, atît cei sintetizați de noi, cît și de alți autori [1-3; 4; 8], apar patru benzi, de obicei bine rezolvate (tabelul 2). Pe de altă parte, compușii care conțin trei molecule din același ligand prezintă numai două benzi, situate la valori ce aproximează media a cîte două benzi aparținînd compușilor de tipul $\text{MX}_2 \cdot 2\text{o,o}'\text{-DABF}$. Deplasările suferite de benzi în compuși atestă, în ambele cazuri, coordinarea celor două funcții aminice cu închiderea unui heptacielu. Existența a patru benzi în prima grupă de compuși se corelează cu prezența unor legături M-N neechivalente, determinate de distorsiile impuse ligandului pentru a putea coordina [14]. În compușii cu trei molecule de *o,o'*-DABF pare să aibă loc o medie-re a acestor distorsii și în spectru apar numai două benzi ν_{NH_2} .

În combinațiile care conțin *m,m'* și *p,p'*-DABF apar numai două benzi, indiferent de raportul de combinare, ceea ce înseamnă că amina coordinează echivalent comparativ cu ionii metalici. Deoarece *m,m'*-DABF — ca și *p,p'*-DABF — nu poate închide un ciclu chelatic [2; 3], înseamnă

că ligandul realizează o punte între doi ioni metalici. În moleculele ce conțin trei diamine asemenea punți asigură realizarea numărului de coordinare șase, fără participarea la coordinare a anionilor. Atomii donori din jurul ionului metalic fiind identici, densitatea de sarcină negativă este echivalentă în toate direcțiile, prin urmare benzile ν_{NH_2} apar la valori mai ridicate decât în compuși în care două puncte coordinative sînt ocupate de ionii de halogen (tabelul 2).

S-au înregistrat spectrele RES pentru compușii ai căror ioni dau semnal la temperatura camerei, adică pentru combinațiile manganului(II) și cuprului(II). Liniile RES pentru compușii de mangan nu prezintă structură hiperfină (shf), spre deosebire de pseudohalogenurile complexe de Mn(II) cu aceleași amine [2], care au o linie largă cu shf. Spectrele compușilor cercetați în lucrarea de față au o valoare mai mică a semilățimii de undă ($\Delta H_{1/2}$) (tabelul 3) și un grad de covalență mai ridicat, comparativ cu pseudohalogenurile corespunzătoare.

Intensitatea semnalului diferă după anionul conținut: la cloruri se constată o creștere a intensității semnalului pe măsură ce scade numărul de liganzi conținuți în molecula complexă; la bromuri, intensitatea semnalului este mică, forma liniei sugerează prezența unei interacțiuni spin-spin prin intermediul punților existente între ionii metalici. Aceste punți nu favorizează diluția magnetică necesară pentru o rezolvare bună a spectrelor, în consecință interpretarea lor este dificilă. Pentru iodurile complexe se constată că intensitatea liniilor RES crește după conținutul de ligand organic, în ordinea o,o' -DABF < m,m' -DABF < p,p' -DABF.

Valorile factorilor g sînt cele uzuale pentru ioni complecși ai metalelor cu starea fundamentală 6S și sînt apropiate de valoarea cunoscută pentru electronul liber ($g = 2,0023$).

Tabel 3

Parametrii spectrelor RES

Compus	H_0 gss	H_{11} gss	$\nu_{MC} \cdot 10^6$	g	$\Delta H_{1/2}$ gss	$I_{ }/I_{\perp}$ mm
1. $MnCl_2 \cdot 2 o,o'$ -DABF*	3274	3283	9393	2,05	174	88/87,5
2. $MnCl_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	3274	3280	9396	2,05	120	88/25
3. $MnCl_2 \cdot m,m'$ -DABF*	3274	3280	9396	2,05	84	89/84
4. $MnBr_2 \cdot m,m'$ -DABF	3270	3299	9399	0,035	123	6/24
5. $MnI_2 \cdot 3 o,o'$ -DABF	3274	3283	9396	2,046	177	22/13
6. $MnI_2 \cdot 3 m,m'$ -DABF	3274	3274	9396	2,05	168	69/71
7. $MnI_2 \cdot 3 p,p'$ -DABF	3274	3304	9396	2,00	120	99/125
8. $CuBr_2 \cdot 2 o,o'$ -DABF	3274	3124	9395	2,15	197	92/108
9. $CuBr_2 \cdot m,m'$ -DABF	3274	3248	9395	2,02	64	80/77

* Sintetizați de alți autori [3].

Spectrele RES ale complecșilor de cupru (tabelul 3 și fig. 1) se deosebesc de cele ale complecșilor de mangan și diferă între ele. În spectrul compusului $CuBr_2 \cdot 2 o,o'$ -DABF se rezolvă parțial structura hiperfină ceea ce conduce la creșterea valorii $\Delta H_{1/2}$ comparativ cu valoarea pentru $CuBr_2 \cdot m,m'$ -DABF, pentru care se înregistrează o linie simplă a semnalului.

Ambele spectre prezintă o singură valoare g a semnalului, caracteristică ionilor de cupru(II) implicați în complecși cu un oarecare grad de covalență [15]. Absența mai multor valori g pe semnalul RES al compușilor de cupru(II) indică faptul că moleculele nu posedă distorsii avansate.

Spectrele RES ale compușilor de mangan sînt compatibile cu o structură hexacoordinată a ionului metalic (compuși 1—3 și 5—7 din tabelul 3) și una tetracoordinată, cu amina legată în punte, pentru compusul 4 (tabelul 3). Nu este exclusă nici o structură hexacoordinată dacă acceptăm că ionul de brom participă la formarea unei punți, așa cum indică și valoarea μ_{ef} (tabelul 2). Pentru ceilalți compuși hexacoordinarea se realizează prin legarea a trei molecule de o,o' -DABF — cînd se obține un monomer —, sau prin formarea punților organice pentru celelalte amine.

Combinațiile complexe ale cuprului sînt cu număr de coordinare șase ($CuBr_2 \cdot o,o'$ -DABF), avînd cele două molecule de o,o' -DABF coordonate în plan și ionul de brom în poziția *trans*, și cu număr de coordinare patru ($CuBr_2 \cdot m,m'$ -DABF), cu amina legată în punte și ionii bromură completînd tetracoordinarea.

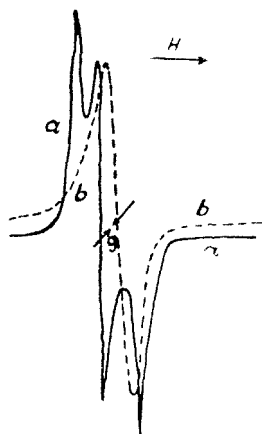


Fig. 1. Forma spectrelor RES pentru a) $\text{CuBr}_2 \cdot 2$ o,o'-DABF și b) $\text{CuBr}_2 \cdot 2$ m,m'-DABF.

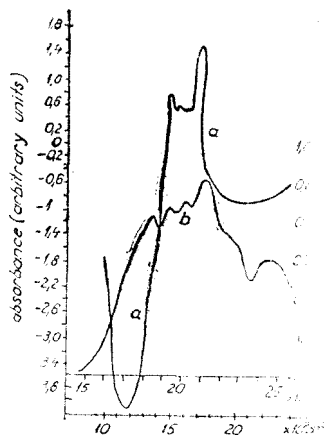


Fig. 2. Spectrele electronice (de reflexie difuză) pentru a) $\text{CoBr}_2 \cdot 2$ m,m'-DABF și b) $\text{CoI}_2 \cdot 3$ p,p'-DABF. (Pentru compusul a — scara din partea stângă a diagramei, iar pentru compusul b, scara din partea dreaptă a diagramei.)

Pentru unii compuși s-au înregistrat și spectrele electronice de reflexie difuză, pentru a aduce dovezi suplimentare privind configurația locală a ionilor centrali. Din tabelul 4 și fig. 2 se vede că forma spectrelor și valorile benzilor corespund atribuirilor făcute pe baza momentelor magnetice. Astfel, spectrul compusului $\text{CoBr}_2 \cdot 2$ m,m'-DABF (fig. 2a) este caracteristic unei configurații tetraedrice, având banda $\nu_3(^4T_1(P) \leftarrow ^4A_2(F))$ scindată în trei componente, datorită ridicării parțiale a degenerării termenului $^4T_1(P)$. Spectrul compusului $\text{CoI}_2 \cdot 3$ p,p'-DABF este diferit de primul (fig. 2b) și este caracteristic unui ion de Co(II) hexacoordinat, pentru care se rezolvă două din cele trei tranziții permise de spin: $\nu_3(^4A_{2g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F))$ și $\nu_3(^4T_{1g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F))$. Ultima bandă apare scindată tot în trei componente ca urmare a scindării termenului triplet provenit din termenul P.

Spectrele compușilor de Ni(II) sînt caracteristice unor compuși hexacoordinați, avînd două din cele trei tranziții permise de spin rezolvate (tabelul 4).

Tabel 4

Valorile benzilor din spectrele de reflexie difuză (cm^{-1})

Compusul	Tranziția	Poziția benzilor
1. $\text{CoBr}_2 \cdot 2$ m,m'-DABF	$^4T_1(P) \leftarrow ^4A_2(F)$	17.600
		16.650
		15.400
2. $\text{CoI}_2 \cdot 3$ p,p'-DABF	$^4A_{2g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F)$ $^4T_{1g}(F) \leftarrow ^4T_{1g}(F)$	18.500
		21.200
		20.100
		19.200
		24.700
3. $\text{NiBr}_2 \cdot 3$ o,o'-DABF	$^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$ $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$	10.800
		15.800
		17.100 u
4. $\text{NiI}_2 \cdot 3$ p,p'-DABF	$^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$ $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$	10.100 u
		14.700

Pe baza datelor experimentale se constată că majoritatea combinațiilor sintetizate de noi sînt hexacoordinate, cu simetria locală O_h avînd diferite grade de distorsie. Doi dintre compuși sînt tetracoordinați: $CoBr_2 \cdot 2m,m'$ -DABF are o simetrie locală T_d a ionului metalic, pe cînd $CuBr_2 \cdot m,m'$ -DABF este, probabil, plan-pătrat.

*

Autorii mulțumesc tov. dr. D. Lupu pentru măsurătorile de susceptibilitate magnetică și tov. dr. Silvia Barbu pentru înregistrarea spectrelor electronice.

(Intrat în redacție la 8 decembrie 1976)

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

1. R. Micu-Semeniuc, C. Gh. Macarovici, și M. Bossany, Rev. Roumaine Chim., **19**, 1157 (1974).
2. R. Micu-Semeniuc, Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj, 1972.
3. G. Schmidt, Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj, 1964.
4. B. J. A. Kakazai și G. A. Melson, Inorg. Chim. Acta, **2**, 186 (1968); **4**, 360 (1970).
5. St. von Niementowski, Ber. dtsh. Chem. Ges., **34**, 3325 (1901).
6. L. Vanino, *Handbuch der Präparativen Chemie*, I band, Verl. von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1913.
7. R. Micu-Semeniuc și R. Constantinescu, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **7**, 399 (1977).
8. C. Gh. Macarovici și R. Micu-Semeniuc, Rev. Roumaine Chim., **16**, 1367 (1971).
9. F. A. Cotton și M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1777 (1961); R. J. H. Clark și C. S. Williams, J. Chem. Soc., A, **1966**, 1425.
10. B. N. Figgis și R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., **1954**, 12; **1959**, 338.
11. E. K. Barefield, D. H. Busch și S. M. Nelson, Quart. Rev., **22**, 457 (1968).
12. A. B. P. Lever, Inorg. Chem., **4**, 763 (1965).
13. A. V. Babaeva și O. N. Evstafieva, Zhur. neorg. Khim., **6**, 61 (1961).
14. J. C. Bailar și L. F. Dempsey, Rev. Chim. Mineral, **3**, 1072 (1966).
15. R. Micu-Semeniuc, C. Gh. Macarovici și D. Lupu, Rev. Roumaine Chim., **17**, 993 (1972) și literatura citată.

INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS WITH DIAMINOBIPHENYL DERIVATIVES (XXX)

Complex halides of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with aromatic diamines

(S u m m a r y)

The authors report the results obtained in the synthesis and structural investigation of complex Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) halides with aromatic diamino derivatives. Compounds of the following type were obtained: $MX_2 \cdot nL$, where $CX = Cl^-, Br^-, J^-$; $L = o,o'$ -DABF ($n = 2; 3$); m,m' -DABF ($n = 1; 2; 3$) and p,p' -DABF ($n = 3$). The compounds obtained are high spin complex having tetra- and hexa-coordinated configuration. Electronic spectra (diffuse reflectance), ESR and IR spectra, as well as magnetic moments were recorded. The data show that the compounds are monomeric or polymeric, depending upon the coordination ability of diamine. The ligands used here coordinate in two ways: monodentate and/or bidentate, forming — in the last case — bridges between two metallic ions. Other properties of compounds confirm the structural assignments done.

NEUE THIOSULFATO-UND SULFITO-KOMPLEXE DES KOBALTS MIT EINIGEN ALIPHATISCHEN α -DIOXIMEN

GHEORGHE MARCU, CSABA VÁRHELYI, MAGDA SOMAY und ANTAL KOCH

Von den Oxoanionen des Schwefels sind die SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$ ($x = 2-6$) wegen Fehlen von Schwefeldonoratomen, bzw. wegen sterischen Hindernisse zur Koordination ungeeignet.

Zahlreiche Sulfito-komplexe und einige Thiosulfato-derivate der Übergangsmetalle wurden beschrieben. Die IR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen bestätigen, dass das SO_3^{2-} - Ion in einigen Fällen durch das Sauerstoffatom ($\text{Na}_6[\text{OsO}_2(\text{SO}_3)_4]$ [1], $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ [2], $[\text{Cr}(\text{SO}_3)_2]^-$ [3]) und in anderen Fällen durch das Schwefelatom ($[\text{Ir}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{SO}_3)]$ [4], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_4]^{5-}$ [5]) zu Metalle koordiniert werden kann.

Was die Sulfito- und Thiosulfato-komplexe des Kobalts(III), betrifft, es wurden eine Reihe von Derivaten des Monoacidopentanamin-, und Diacido-tetraamin-Typs, wie z.B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$, usw. isoliert und durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert [6, 7].

Ablov und Syrova [8] haben beobachtet, dass diese beiden Oxosäuren leicht in die innere Koordinationssphäre der Dimethylglyoximin- und Benzyl-dioximinchelate des Kobalts eintreten. Die Substitutionsreaktion der $[\text{Co}(\text{diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{diox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Y}]^+$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$) mit den obenerwähnten Oxoanionen führen zur Bildung von verschiedenen Sulfito-, bzw. Thiosulfato-komplexen. [9-12].

Mit asymmetrischen α -Dioximen wurden keine Verbindungen von diesem Typ erhalten. Wir haben beobachtet, dass das Methyl-isopropyl-dioxim (Propoxim) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bildet leicht $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$,

$$\text{HO}-\overset{\parallel}{\text{N}}-\overset{\parallel}{\text{N}}-\text{OH}$$

bzw. $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ durch eine Anatisationsreaktion aus $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$, bzw. durch die Luftoxydation einer Mischung von $\text{Co}^{2+} - \text{Propoxim} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{SO}_3^{2-})$.

z.B. $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}] + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Cl}^-$
 $2\text{Co}^{2+} + 4 \text{Propox.H}_2 + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 1/2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
 Diese Reaktionen verlaufen sich analog auch mit Na_2SO_3 .

Wenn die Alkalisalze: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Na_2SO_3 durch die entsprechenden Ammoniumsalze: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ersetzt werden, entstehen in der Synthese bei stöchiometrischen Molarverhältnissen (1:1) die Aquo-sulfito und Aquo-thiosulfato-derivate: $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_3]^-$, $[\text{Co}(\text{Propox.H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$. Diese Aquo-acido-verbindungen können zur Anatisationsreaktionen mit Halogenen, Pseudohalogenen (NCS^- , NO_2^- , N_3^- , usw.) und mit organischen Aminen ($\text{pK}_b = 5-11$) verwendet werden.

Tabelle 1

Neue Sulfito- und Thiosulfato-Komplexe des Kobalts(III) mit Propoxim

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse		
					Ber.	Gef.	
1	[Co(NH ₃) ₆]. [Co(Propox·H) ₂ (SO ₃) ₂] · 8 H ₂ O	810,6	75	Gelbe mikrokrist. Masse	Co	14,54	14,22
					S	7,91	7,61
2	[Co(NH ₃) ₆ (H ₂ O)]. [Co(Propox·H) ₂ (SO ₃) ₂] · 8 H ₂ O	811,6	75	Hellbraune mikrokrist. Masse	H ₂ O	17,78	17,10
					Co	14,52	14,10
3	[Co(en) ₃]. [Co(Propox·H) ₂ (SO ₃) ₂] · 2 H ₂ O	780,4	80	Gelbe mikrokrist. Masse	S	7,89	7,66
					H ₂ O	17,76	17,25
4	[Co(NH ₃) ₆]. [Co(Propox·H) ₂ (S ₂ O ₃) ₂] · 8 H ₂ O	874,7	60	Gelbe Dendryte	Co	15,10	14,90
					S	8,21	7,90
5	[Cr(en) ₃]. [Co(Propox·H) ₂ (S ₂ O ₃) ₂] · 8 H ₂ O	945,6	50	Lange, gelbe Prismen	H ₂ O	4,61	4,15
					Co	13,47	13,05
					S	14,66	14,48
					H ₂ O	16,47	16,10
					Co+		
					Cr	11,73	11,40
					S	13,56	13,16
					H ₂ O	15,24	15,70

Tabelle 2

Neue Thiosulfato-Komplexe des Types Amin._{II}[Co(DH)₂(S₂O₃)(Amin)]

No.	Formel	Mol. Gew. ber.	Ausb. (%)	Charakteristik	Analyse		
					Ber.	Gef.	
1	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(Pyridin)] · 2 H ₂ O	534,4	25	Aggregate aus braunen Nadeln	Co	11,02	10,87
					S	12,00	11,70
2	Pyridin·H [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(Pyridin)] · 4 H ₂ O	632,5	30	Kleine gelbbraune Nadeln	H ₂ O	6,74	6,50
					Co	9,31	9,06
3	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(Anilin)] · H ₂ O	530,4	35	Braune quadratische Plättchen	S	10,14	10,20
					H ₂ O	11,39	11,15
4	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(o-Toluidin)] · H ₂ O	544,5	30	Braune Prismen	Co	11,11	10,97
					S	12,09	11,75
5	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(γ-Picolin)] · H ₂ O	530,4	40	Braune unregelmässige Krist.	H ₂ O	3,39	3,60
					Co	10,82	10,74
6	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(Thioharnstoff)]	495,45	25	Braune unregelmässige Krist.	S	11,78	11,60
					H ₂ O	3,31	3,54
7	(NH ₄) [Co(DH) ₂ (S ₂ O ₃)-(NH ₃)] · 2 H ₂ O	472,3	40	Gelbe Prismen	Co	11,11	10,90
					S	12,09	11,68
					H ₂ O	3,39	3,25
					Co	11,90	12,08
					S	19,41	19,66
					Co	12,48	12,15
					NH ₃	7,22	7,50
					H ₂ O	7,62	7,95

Die $\text{Amin.H}[\text{Co}(\text{diox}\cdot\text{H})_2(\text{Amin})(\text{S}_2\text{O}_3)]$ sind im allgemeinen sehr leicht löslich im Wasser und im Gegensatz zu den $[\text{Co}(\text{diox}\cdot\text{H})_2(\text{Amin})(\text{SO}_3)]^-$ -Derivaten können nicht aus wässrigen Lösungen durch Aceton ausgeschieden werden. Die gebundenen Aminliganden können aus den Komplexen wegen des starken Trans-effektes der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppe durch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, bzw. durch SO_3^{2-} ersetzt werden. Infolge dieser Substitutionsreaktionen entstehen $[\text{Co}(\text{diox}\cdot\text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$, bzw. $[\text{Co}(\text{diox}\cdot\text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Die dreiwertigen Komplex-anionen scheiden sich als Luteo-salze beim Behandeln mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, usw.

Die Thiosulfato-komplexe zersetzen sich leicht beim Ansäuern ihrer wässrigen Lösungen unter freierwerden von SO_2 und elementares Schwefel. Andere Anationsprodukte, wie $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)\text{Y}]^{2-}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3$), könnten wir nicht aus konzentrierten wässrigen Lösungen im festen Zustand isoliert.

Die Elektronenspektren der Thiosulfato-amino-komplexe wurden in Methanol aufgenommen. (Siehe Abb. 1).

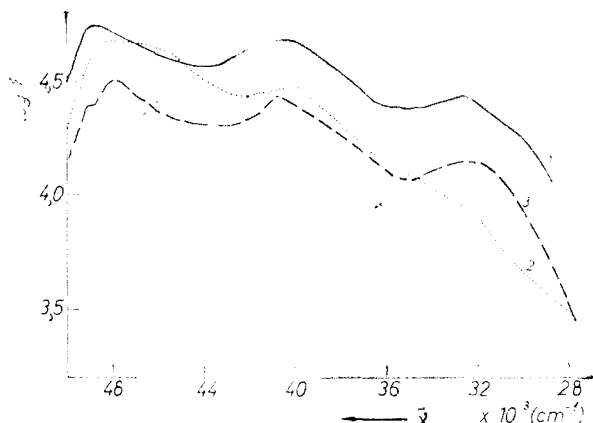


Abb. 1. Die Elektronenspektren einiger Komplexe des Typs $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{Amin})]$.

- Pyridin · $\text{H}[\text{Co}[(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{Pyridin})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\gamma\text{-Picolin})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(o\text{-Toluidin})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{Amin})]$ -Salze zeigen 3 Absorptions-maxima bei 48,4–48,9, 40,2–40,6, bzw. bei 32,3–32,5 kK Wellenzahlen, bei annähernd gleichen Werten, wie im Falle der $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{X}$ -Komplexe. Es ist bemerkenswert, dass sich eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen im Falle der analogen $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{SO}_3)(\text{Amin})]^-$ auftritt. Die Absorptionskurven folgen in allen Teilen dem Lambert-Beer-schen Gesetz in einem erheblichen Konzentrationsbereiche. Die Infrarotspektren der Sulfito- und Thiosulfato-komplexe wurden in Kaliumbromid-Presslinge untersucht.

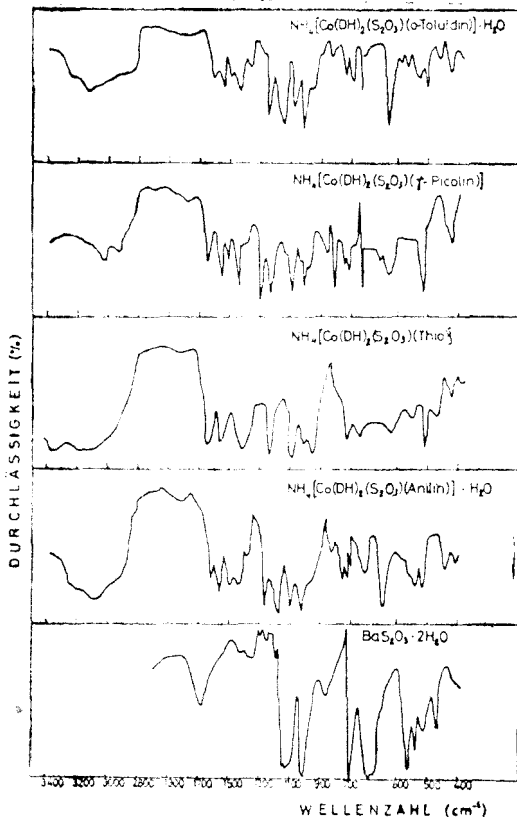


Abb 2. Infrarotspektren von einigen Thiosulfat-derivaten.

Bindung [13, 14]. Die S—O—Banden der Sulfito-Gruppe sind von den N—O .. — und N—OH— Banden der Oximgruppen überlagert.

Experimenteller Teil. Darstellung von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H}_2)(\text{SO}_3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 50 mMol $\text{Co}(\text{CH}_3-\text{COO})_2$ und 100 mMol Propoxim in 500 ml verdünntem Äthanol (1:1) werden mit Luft-sauerstoff oxydiert (2–3 Stunden). Die braune Flüssigkeit wird mit 100 mMol $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ behandelt und die Oxydation noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Die entstehende gelbe Lösung wird dann mit 3/4 Lit Aceton versetzt. Es scheiden sich schön gebildete gelbe Nadeln. Ausb. 75%.

Analyse: Gef. Co 7,70, S 8,75, H_2O 21,30

Aus $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mol. Gew. ber. 736,5)

Ber. Co 8,00, S 8,71, H_2O 22,03

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ -Lösung. Analoge Darstellungsmethode. Die braune, filtrierte Lösung wird zur doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Die Thiosulfato-Gruppe gehört zu der C_{3v} -Symmetrieklasse und besitzt sechs IR — und Raman-aktive Schwingungsfrequenzen:

$$\nu_1(\text{S—S}) : 447 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(\text{S—O})$$

$$1004 \text{ cm}^{-1}, \nu_3(\text{SO}_2) 670 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_4(\text{S—O}) 1106 \text{ cm}^{-1}, \nu_5(\text{SO}_2)$$

$$538 \text{ cm}^{-1}, \nu_6 : 339 \text{ cm}^{-1}.$$

In den untersuchten Thiosulfato-komplexen erscheinen die ν_2 und ν_4 -Valenzschwingungsfrequenzen bei höheren Wellenzahlen: ν_2 : 1010—1020 cm^{-1} und ν_4 : 1140—1180 cm^{-1} . Diese Erscheinung bestätigt, dass sich die Symmetrie der Thiosulfato-Gruppe bei der Komplexbildung erniedrigt, (C_1 -Symmetrie) und die Koordination durch das Schwefelatom (Co—S—SO_3) verwirklicht wird. Die Verschiebung der $\nu_{\text{S—O}}$ -Valenzschwingungen der Sulfito-Gruppe nach höheren Wellenzahlen ($\nu_{\text{S—O}}$: 1090—1130, bzw. 960—980 cm^{-1}) spricht für eine Co—SO_3 -

Tabelle 3

Ultrarotspektraldaten einiger Sulfito- und Thiosulfato-derivate (cm^{-1})

Schwingungs- frequenz	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\nu\text{O}-\text{H}$	3500— 3300ss	—	3500— 3200m	—	—	—
$\nu\text{N}-\text{H}$	—	3080— 3150 m	—	3230 Sch 3140*m	—	3330—60m 3070— 3220 m
$\nu\text{C}-\text{H}$	2950— 2980 ss	2950— 2980 ss	—	—	—	—
$\delta\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$	1730— 1760 sch	—	—	1780— 1860 sch	1780— 1820 sch	1740— 1850 sch
$\delta\text{H}_2\text{O}$	1630— 1660 s	—	1670 s	—	—	—
δNH_2	—	—	—	1620 s	1630 ss	1630— 1660 ss
$\nu\text{C}=\text{N}$	1570 ss	1580 ss	—	1580 s	1570 ss	1570 ss
δNH_2	—	1380 s	—	1380 s	—	1400 ss
$\nu\text{N}-\text{OH}$	1240 ss	1240 ss	—	1245 ss	1245 ss	1240 ss
$\nu\text{S}-\text{O}$	1080—	1130—	1130—	1180 ss	1140*	1180 ss
$\nu\text{N}-\text{O} \dots$	1125 ss	1210 ss	1215 ss	—	—	—
$\gamma\text{O}-\text{H}$	970—	980 m	—	980 m	980 m	980 ss
$\nu\text{S}-\text{O}$	985 ss	1010 s	1085 ss 1005 ss	1022 ss	1020 ss	1020 m
νNH_2	—	880 m	—	850 m	—	860 m
δOSO	630— 635 s	630 ss	680 ss	640 ss	635 ss	630 s
δOSO	460 m 435 m	565 s 585 m	560 ss 540 ss	545 m	—	575 m
$\nu\text{S}-\text{S}$	—	445 i 480 m	470 s 450*	470 s 445 s	445 m 430 ss	480 m 445 ss

ss — sehr stark, s — stark, m — mittelstark, schw schwach, x — Schulter

I. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; II. $[\text{Cr}(\text{en})_3] \cdot [\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$;

III. $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; IV. $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{o-Toluidin})] \cdot \text{H}_2\text{O}$;

V. $\text{HN}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma - \text{Picolin})(\text{S}_2\text{O}_3)]$; VI. $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)]$ (Thioharnstoff).

Hexaminsalze der $[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{propox. H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Je 10 mMol Luteo-salze des Kobalts(III) und Chroms(III) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 10 mMol $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{SO}_3)_2]$, bzw. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{Propox. H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ in 25 ml Wasser behandelt. Die ausgeschiedenen kristallinen Massen werden mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{O}_3)]$ Lösung. 100 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ werden in 100 ml Wasser mit 100 mMol $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 20 ml Lösung tropfenweise, unter mehrmaligem Umschütteln behandelt. Das Chloro-aquo-nichteletrolyt löst sich allmählich und entsteht eine dunkelbraune Lösung. Nach Filtrierung wird diese zur Anationsreaktionen verwendet.

Das $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wurde aus $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durch doppelte Umsetzung erhalten.

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (\text{Amin})]$ -Salze. 10 mMol $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ in 10–15 ml Lösung werden mit 15–20 mMol Amin in 5–10 ml Äthanol behandelt. Die Thiosulfato-amino-komplexe kristallisieren sich nach 2–4 Tagen Stehenlassen.

(Eingegangen am 22 Februar 1977)

L I T E R A T U R

1. A. Rosenheim und E. A. Sasserath, *Z. anorg. allg. Chem.*, **21**, 122 (1899).
2. R. N. Shchelokov, V. J. Belonestyki und J. M. Orlova, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **186**, 623 (1969).
3. E. L. King, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **9**, 2333 (1970).
4. I. B. Baranovskii, G. S. Kovalenco und A. V. Babaeva, *Zhur. neorg. Khim.*, **15**, 954 (1970).
5. I. M. Pikareva und I. B. Baranovskii, *Zhur. neorg. Khim.*, **17**, 3374 (1972).
6. H. Siebert und G. Wittke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **406**, 282 (1974).
7. P. Rây und N. K. Dutt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **234**, 65 (1937).
8. A. V. Ablov und G. P. Syrzoza, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**, 1221 (1960).
9. G. P. Syrzoza und L. N. Korletyanu, *Zhur. neorg. Khim.*, **11**, 2302 (1966); **13**, 2161 (1968).
10. Hung Chi Chiang und W. K. Wilmarth, *J. inorg. Chem. (Washington)*, **7**, 2535 (1968).
11. G. P. Syrzoza und N. N. Ceban, *Zhur. neorg. Khim.*, **16**, 2471 (1971); **18**, 749 (1973).
12. Cs. Várhelyi, M. Somay und I. Kozma, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **19**, (2), 66 (1974).
13. B. Nyberg und R. Larsson, *Acta Chem., Scand.*, **27**, 63 (1973).
14. E. P. Bertin, R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 382 (1959).

NOI TIOSULFATO- ŞI SULFITO-COMPLECŞI DE COBALT CU DIOXIME ALIFATICE

(Rezumat)

S-au obţinut tiosulfato- şi sulfito-complecşi de cobalt(III) cu metil- izopropil-glioximă (propoximă) şi cu dimetilglioximă.

Prin sinteze directe s-au obţinut derivaţi ai anionilor $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ şi $[\text{Co}(\text{Propox} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$. Reacţiile de anatajie ale $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ cu amine ($\text{pK} = 5-11$) au dus la formarea amină. $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})(\text{S}_2\text{O}_3)]$.

Pentru rezolvarea unor probleme structurale s-au efectuat măsurători spectrofotometrice în UV şi IR.

STUDIUL INTERFEROMETRIC ȘI VISCOZIMETRIC AL POLIACIDULUI ACRILIC

IUDITA MUREȘAN și LUCIA ZADOR

Cercetările noastre anterioare [1] au arătat că soluțiile apoase de poliacid acrilic (PAA) prezintă particularități potențiometrice interesante la grade mici de neutralizare (α). Aciditatea PAA crește la început cu α . Numai după ce pK a atins o valoare minimă la $\alpha \sim 0,1$ se constată comportamentul clasic de creștere a pK cu gradul de neutralizare, determinat de încărcarea electrostatică a poliacidului. Particularitățile constatate la $\alpha < 0,1$ se pot atribui pe de o parte unor interacțiuni de natură neelectrostatică a căror modificare cu α fie mărește entalpia liberă a formei neionizate, fie o reduce pe cea a formei ionizate. Pe de altă parte, ele pot fi cauzate de eventuale transformări de conformație.

Pentru a primi informații cu privire la natura fenomenelor ce au loc la grade de neutralizare mici, am întreprins un studiu interferometric și viscozimetric. Măsurătorile interferometrice efectuate în paralel și pentru acidul monomeric vizau urmărirea dependenței de α a variației volumului molar parțial care însoțește neutralizarea și în special rolul structurii catenare în această dependență. Determinările viscozimetrice care permit urmărirea directă a dimensiunilor moleculare în soluție erau menite să aducă dovada hotărâtoare în privința existenței sau lipsei modificărilor conformaționale.

Datele semnalate în literatură privitoare la PAA se referă ori la soluții cu adaus de electrolit mic molecular, ori la grade de neutralizare mai mari decât cele la care apar particularitățile menționate [2, 3].

Principiul metodei interferometrice. Pe baza aditivității refracțiilor molare și relației de definiție a volumului molar parțial al solvatului (V'_2) se poate arăta că

$$V'_2 = - \frac{6n10^3}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \frac{\partial n}{\partial c} \quad (1)$$

unde n reprezintă indicele de refracție al soluției măsurat față de al solventului, iar c concentrația molară a substanței disolvate. Variația volumului molar parțial al poliacidului prin neutralizarea unui mol de mer aflat la concentrația c și gradul de neutralizare α , notată $\Delta V'_\alpha$, va fi dată de relația

$$\Delta V'_\alpha = - \frac{6n}{(n^2 + 2)(n^2 - 1)} \frac{10^3}{c} \frac{\partial \Delta n}{\partial \alpha} \quad (2)$$

Ea rezultă din formula (1) prin înlocuirea derivatei $\frac{\partial n}{\partial c}$ cu $\frac{\partial \Delta n}{\partial \alpha} = \frac{\partial \Delta n}{c \partial \alpha}$; αc reprezintă concentrația ionilor, iar Δn variația indicelui de refracție în cursul neutralizării. În relația (2) indicele de refracție al soluției se poate înlocui cu acela al solventului, eroarea fiind sub precizia determinărilor experimentale. S-a luat din literatură $n_0 = 1,33398$ corespunzător condițiilor de lucru (25°C , $\lambda = 5461 \text{ \AA}$).

Variația de volum molar parțial care însoțește neutralizarea la α constant reprezintă de fapt

$$\Delta V'_\alpha = V'_{H_2O} + V'_{RCOO^-} - V'_{OH^-} - V'_{RCOOH} \quad (3)$$

Dacă acceptăm pentru ionizarea apei variația de volum molar parțial 28,4 l/mol și pentru volumul molar parțial al protonului $V'_H = -5$ l/mol [4], contracția de volum ce însoțește ionizarea $-\Delta V'_h = V'_{RCOOH} - V'_{RCOO^-}$ va fi dată de ecuația

$$-\Delta V'_h = 23,4 - \Delta V'_\alpha \quad (4)$$

Tehnica experimentală. Polimerizarea și caracterizarea PAA a fost descrisă anterior [5]. Acidul acrilic (AA) liber de inhibitor s-a obținut prin distilare la presiune scăzută. Măsurătorile interferometrice s-au făcut la concentrații constante de $1,1 \cdot 10^{-2}$ și $2,2 \cdot 10^{-2}$ moli mer/l la PAA și $1,1 \cdot 10^{-2}$ moli/l la monomer. Determinarea indicilor de refracție a fost efectuată cu un interferometru Carl Zeiss Jena, la 25°C. Din deplasarea benzilor de interferență ale soluției față de solvent s-a calculat n folosind formula

$$n = \frac{\lambda}{D} \Delta h \quad (5)$$

λ reprezintă lungimea de undă a liniei spectrale la care s-a etalonat interferometrul (5461 Å), iar D grosimea cuvei utilizate (80 mm). Dacă admitem că indicele de refracție al soluției alcaline variază liniar cu cantitatea de KOH, Δn - variația indicelui de refracție al soluției de PAA în cursul neutralizării - va fi

$$\Delta n = (n_{PAA})_\alpha - (n_{PAA})_{\alpha=0} - \alpha(n_{KOH})_{\alpha=1} \quad (6)$$

Pentru măsurarea viscozității soluțiilor de concentrație cuprinsă între 0,03–0,8 g/100 ml s-a utilizat viscosimetrul Ubbelohde cu nivel suspendat, având constanta capilare 0,1. Temperatura s-a menținut la $25 \pm 0,1$ °C. Corecția de energie cinetică a fost neglijabilă. Frecvența determinărilor pînă la $\alpha = 0,1$ a corespuns unor intervale $\Delta\alpha = 0,025$.

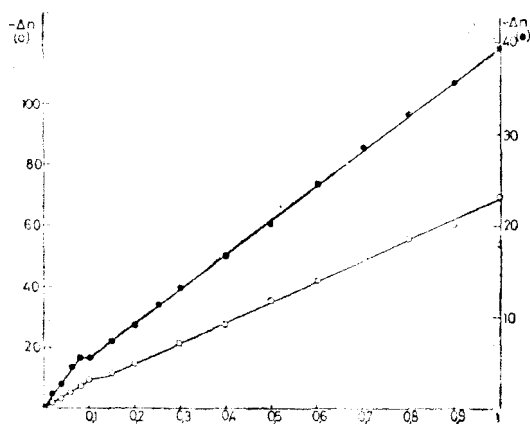


Fig. 1. Variația indicelui de refracție al soluțiilor de PAA de concentrație $1,1 \cdot 10^{-2}$ moli mer/l (●) și $2,2 \cdot 10^{-2}$ moli mer/l (○) cu α .

Rezultate și discuții. *A. Studiul interferometric.* Valorile obținute pentru Δn sînt negative. Modificarea lor cu gradul de neutralizare în cazul PAA este redată în figura 1.

Se remarcă o stagnare a creșterii lui $-\Delta n$ în jur de $\alpha \sim 0,1$. În vederea calculării mărimilor

$\Delta V'_\alpha$ și $-\Delta V'_h$, derivarea $\frac{\partial \Delta n}{\partial \alpha}$ s-a

făcut analitic pînă la $\alpha = 0,15$ și grafic între $\alpha = 0,2$ și 1. Figura 2 arată că atât $\Delta V'_\alpha$ cît și $-\Delta V'_h$ variază cu gradul de neutralizare prin salt, trecînd printr-un punct extrem. Aceste fapte indică modi-

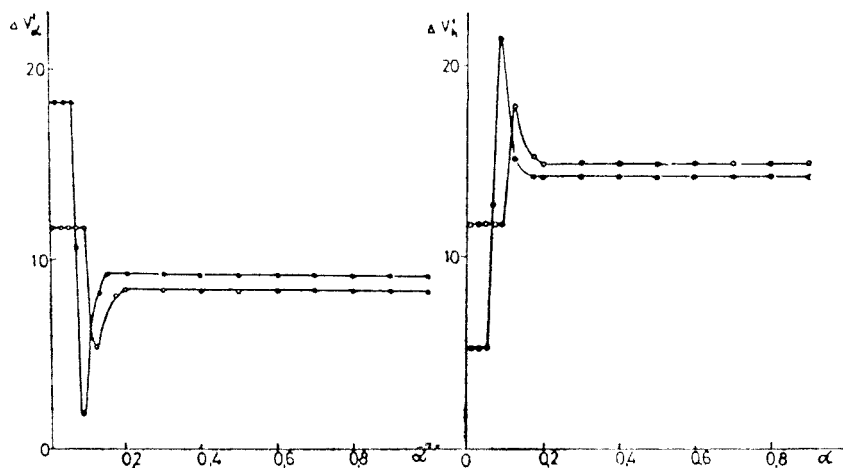


Fig. 2. Dependenta mărimilor $\Delta V'_\alpha$ și $-\Delta V'_h$ de α la PAA (semnele corespund pentru aceleași concentrații ca în fig. 1).

ficarea unor interacțiuni într-un interval îngust al gradelor de neutralizare mici.

La acidul acrilic $-\Delta n$ crește cu α după o curbă (vezi fig. 3). Ea poate fi descrisă de ecuația

$$-\Delta n = a\alpha^b \text{ unde } b < 1 \quad (7)$$

deoarece conform figurii 4 se poate liniariza în coordonate logaritmice. Parametrii dreptei au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate. S-a obținut $a =$

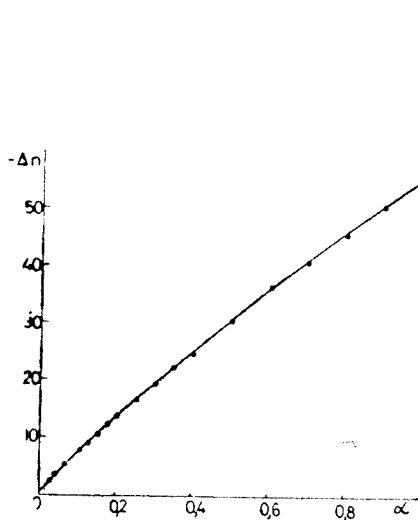


Fig. 3. Valorile $-\Delta n$ la diferite grade de neutralizare pentru acid acrilic de concentrație $1,1 \cdot 10^{-3}$ moli/l.

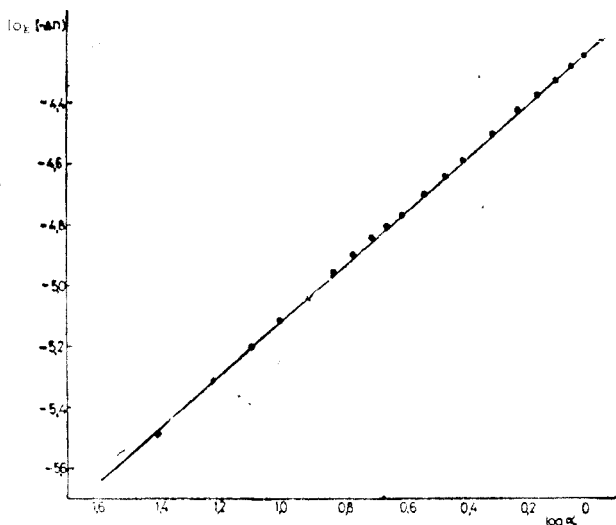


Fig. 4. Reprezentarea de liniarizare $\log(-\Delta n) = f(\log \alpha)$ la acidul acrilic.

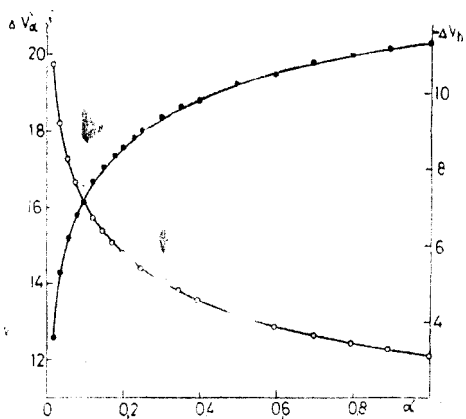


Fig. 5. Variația mărimilor $\Delta V'_\alpha$ (○) și $-\Delta V'_h$ (●) cu α la AA.

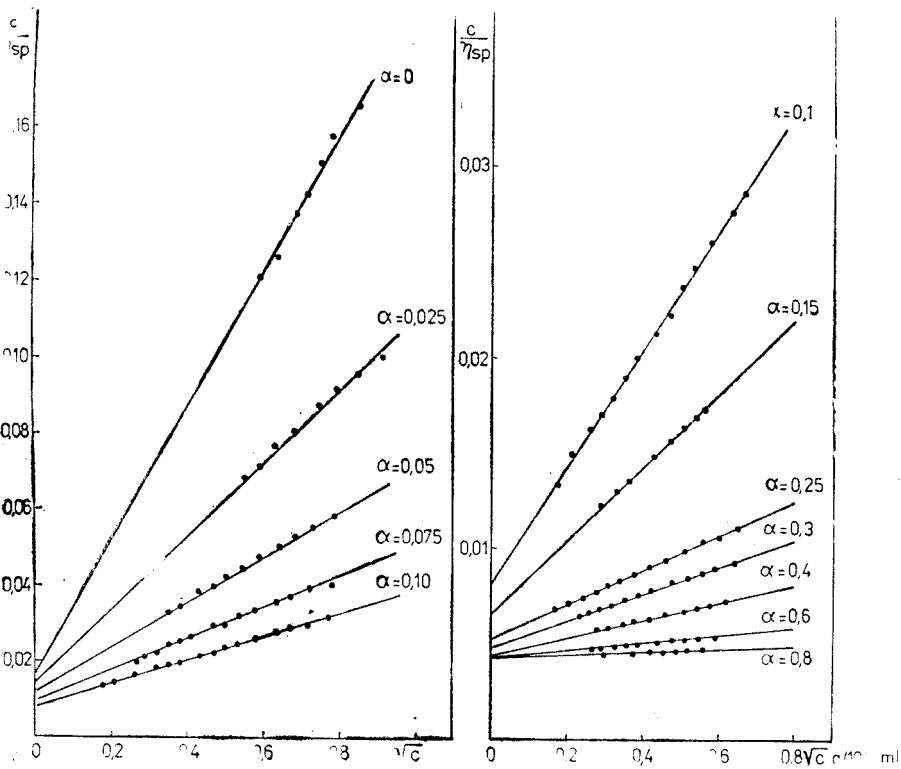


Fig. 6. Determinarea lui $1/[\eta]$ la soluții de PAA.

$= 5,649 \cdot 10^{-5}$ și $b = 0,873$. Valorile $\Delta V'_\alpha$ și $-\Delta V'_h$ la diferite grade de neutralizare sînt prezentate în figura 5.

Se constată că ambele mărimi variază monoton cu α .

Analiza datelor experimentale arată că: a) gradul de neutralizare influențează variația volumului molar parțial la α constant ($\Delta V'_\alpha$) cît și contracția de volum ($-\Delta V'_h$) în același sens la polimer și monomer; b) variația înregistrată de $\Delta V'_\alpha$ și $-\Delta V'_h$ crește cu diluția la polimer, iar pentru aceeași concentrație exprimată în unități de monomer este mai mare la PAA decît la AA; c) creșterea contracției de volum în cursul neutralizării nu este un fenomen specific macromolecular. Structura catenară aduce particularități față de comportamentul monomerului în sensul că variațiile nu decurg monoton, ci prin salt și sînt mai mari.

B. *Studiul viscozimetric.* Indicele de viscozitate $\frac{\eta_{sp}}{c}$ al soluțiilor de PAA scade cu concentrația, respectînd comportamentul tipic al polielectroliților. Ecuația lui Fuoss

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 + k\sqrt{c}} \quad (8)$$

se verifică în intervalul de concentrație la care s-a lucrat. Astfel, prin extrapolarea la $c = 0$ a reprezentărilor în coordonate de liniarizare $\frac{c}{\eta_{sp}} = f(\sqrt{c})$, din figura 6, se obține $1/[\eta]$.

Indicele de viscozitate limită la diferite grade de neutralizare este redat în figura 7.

Creșterea lui liniară pînă la $\alpha = 0,15$ exclude posibilitatea vreunei modificări de conformație în acest domeniu. Scăderea pantei la $\alpha > 0,15$ trebuie atribuită reducerii sarcinii efective a poliionului în urma legării contraionilor.

Concluzii. Creșterea bruscă a contracției de volum în jur de $\alpha = 0,1$ confirmă comportamentul neobișnuit constatat prin măsurătorile potențiometrice, conștînd în modificarea cu α a interacțiunilor de natură neelectrostatică semnificative în domeniul $\alpha \rightarrow 0$. Corelarea rezultatelor interferometrice și viscozimetrice duc la concluzia că particularitățile prezentate de PAA la grade mici de neutralizare nu sînt cauzate de transformări conformaționale. Ele se datoresc modificării unor interacțiuni de natură neelectrostatică, care însă nu sînt determinate exclusiv de structura macromoleculară. Asemenea modificări răspunzătoare pentru comportamentul PAA la α mic ar putea fi: desfacerea legăturilor de hidrogen intramoleculare $-\text{COOH} \dots \text{HOOC}-$ existente la $\alpha = 0$, creșterea interacțiunilor dintre grupările COO^- și moleculele de apă, ambele favorizate de descolăcirea ghemurilor macromoleculare, precum și înlocuirea parțială a legăturilor $-\text{COOH} \dots \text{HOOC}-$ cu $-\text{COOH} \dots -\text{OOC}-$.

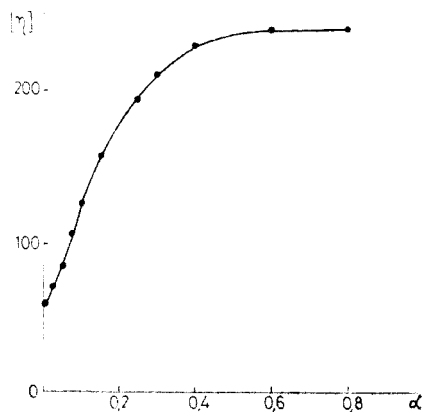


Fig. 7. Variația indicelui de viscozitate limită la PAA cu gradul de neutralizare.

(Intrat în redacție la 25 ianuarie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Mureșan, L. Zador, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **21**, 21(1976).
2. G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitagliano, Ric. sci., **36**, 6, 477 (1966).
3. A. Ikegami, Biopolymers, **6**, 431 (1968).
4. A. Ikegami, J. Polymer Sci., Part A **2**, 907 (1964).
5. L. Zador, I. Mureșan, Rev. Roumaine Chim., **19**, 353 (1974).

INTERFEROMETRIC AND VISCOSIMETRIC INVESTIGATION OF POLYACRYLIC ACID

(Summary)

In order to investigate the phenomenon responsible for the potentiometric peculiarities of polyacrylic acid (PAA) at low degrees of neutralization (α), an interferometric and viscosimetric study was carried out. The measurements performed for PAA and its monomeric acid AA, allowed to establish the effect of α on the partial molal volum change accompanying the neutralization process ($\Delta V'_\alpha$) so as the part played by the macromolecular structure in this effect. For PAA the value of $\Delta V'_\alpha$ diminishes suddenly while in the case of AA it decreases continuously. The viscosimetric study proves a monotonous increase of molecular sizes with α . The obtained results lead to the conclusion that the unusual behaviour of PAA at low degrees of neutralization has to be attributed not to conformational transitions but to the modification of some nonelectrostatic interactions.

COMPORTAREA TERMICĂ A BIS-2-FOSFO-17-WOLFRAMOURANATULUI DE AMONIU

MARIANA RUSU, GH. MARCU și EUGENIA PERȚE

Generalități. Heteropoli combinațiile aparținând seriei 1:2:17 wolframică adoptă ca structură o modificare a bine cunoscutei structuri Dawson. Prin structură Dawson modificată înțelegem o structură care păstrează în ansamblu toate caracteristicile structurii Dawson, modificarea constând în faptul că în centrul unuia din cei 18 octaedrii liganzi se găsește un ion metalic M^{m+} în locul ionului de W^{6+} .

Structura heteropoli combinațiilor seriei 1:2:18, sugerată inițial de Pauling [1], a fost precizată mai târziu de Dawson [2] prin studiile de difracție cu raze X efectuate asupra monocristalului de $K_6[(PO_4)_2W_{18}O_{54}] \cdot 14 H_2O$.

În esență, structura Dawson constă din două tetraedre de PO_4 plasate într-un gol format de cele 18 octaedre care-l înconjoară. Întreaga unitate poate fi privită ca fiind formată din două jumătăți de unitate (1P și 9W); fiecare jumătate de unitate obținându-se prin simpla îndepărtare a trei octaedre de WO_3 din structura Keggin [3].

Baker [4] efectuează un studiu de difracție cu raze X pe sarea de potasiu a heteropoli anionului $P_2Co^{2+}W_{17}O_{61}^{8-}$ și atribuie acestui compus o structură romboedrică cu următorii parametri: $a = 12,5 \text{ \AA}$, $\alpha = 104,9^\circ$, $Z = 1$.

Peachock [5] arată că legăturile dintre heteropoli liganzii $P_2(As_2)W_{17}O_{61}^{10-}$ și metalele lantanidice (ca atomi centrali) se efectuează numai prin intermediul celor patru atomi de oxigen externi ai fiecăruia dintre cei doi liganzi, fără ca oxigenii interni din legăturile P—O sau As—O să ia parte la legarea metalului lantanidic în anionul complex.

Lucrarea de față prezintă rezultatele obținute în studiul combinației $(NH_4)_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 25 H_2O$ în fază solidă, utilizând în acest scop metoda termogravimetrică și termodiferențială completată de analiza cu raze X în pulbere și spectroscopia în infraroșu.

Partea experimentală. Măsurătorile termogravimetrice și termodiferențiale au fost efectuate cu ajutorul unui derivatograf Paulik-Erdelyi tip OD-102, până la temperatura de 800° , fără menținere în condiții izoterme, cu o viteză de încălzire de $4^\circ/\text{minut}$, greutatea probei de 770 mg și sensibilitatea balanței de 100 mg.

Debyegrammele s-au efectuat cu un aparat TUR-M-60 Dresden, cu o cameră Debye-Scherrer având diametrul de 57,5 mm. S-a lucrat cu anticatodă de Co ($\lambda_{Co} K_\alpha = 1,788896 \text{ \AA}$), filtru de Ni, la 50 kW și 7 mA. Durata de expunere a fost de 8 ore.

Difractogramele s-au efectuat cu un Goniometru tip PW-1050, cu anticatodă de Cu, filtru de βNi și un baleiaj de $1^\circ \pm 0/\text{minut}$.

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat la un aparat UR-10 Karl Zeiss-Jena, prepararea probelor efectuându-se după tehnica pastilării în KBr. Densitatea s-a determinat picnometric în orto-diclorbenzen p.a. la 20° .

Compusul $(NH_4)_{16}[U(P_2W_{17}O_{61})_2] \cdot 25 H_2O$ a fost obținut prin adăugarea unei cantități calculată de NH_4Cl (soluție apoasă saturată), în continuă agitare, la 70° , a unei soluții proaspăt prepa-

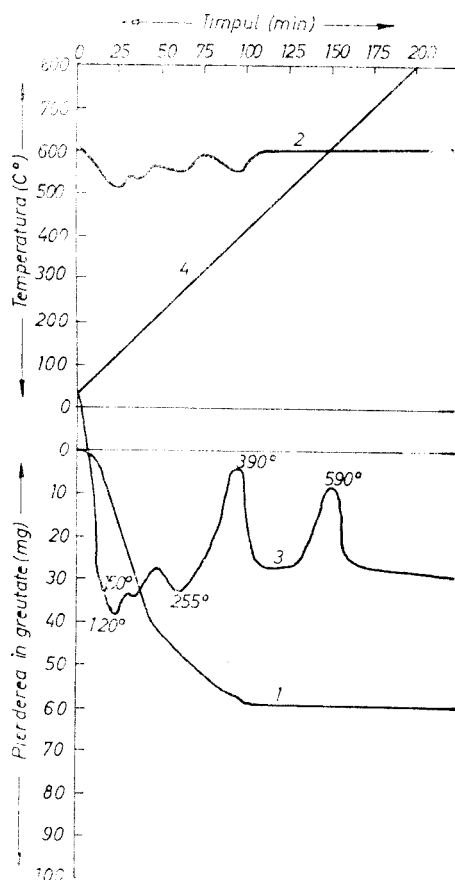


Fig. 1. Termograma compusului $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$; 1. ATG; 2-DTG; 3-ATD; 4- T° .

heteropoli compusul seriei 2:18 saturată, comportare ce s-a constatat și în soluție [7].

Noua fază amorfă formată este stabilă termic între 400° și 580° , descompunerea ei fiind marcată prin efectul exoterm de la 590° .

Pierderea totală în greutate, calculată prin însumarea pierderilor în greutate în cele 3 etape, este de 7,97% și corespunde celor 25 molecule de apă de cristalizare. Din acestea primele 24 molecule sînt de natură zeolitică, fiind legate prin punți de hidrogen într-o unitate bine determinată iar eliminarea lor făcîndu-se ușor fără să afecteze structura rețelei cristaline inițială.

Ultima moleculă este de natură nezeolitică, fiind legată atît de grupul primelor 24 molecule de apă de cristalizare cît și de heteropoli anion, eliminarea ei ducînd la distrugerea edificiului cristalin și la o reorganizare structurală. Sistemul rezultat este alcătuit dintr-un amestec heterogen de oxizi.

rată și concentrată de $\text{K}_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [6]. După trei recristalizări din apă distilată la 70° și $\text{pH} = 4,5$, s-au obținut cristale pure de $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, avînd culoarea brun închis.

Rezultate și discuții. Analiza termică. În figura 1 sînt redate: pierderea în greutate ATG (fig. 1.1), derivata ei DTG (fig. 1.2.), temperatura diferențială ATD (fig. 1.3) și variația temperaturii cu timpul T° (fig. 1.4).

Începutul procesului de deshidratare termică este remarcat la 40° și se desfășoară în trei etape:

1. Între $40^\circ - 132^\circ$, se elimină un pachet de 18 molecule de apă de cristalizare, fenomen înregistrat prin efectul endotermic de la 120° și printr-o scădere în greutate de 3,44%.

2. Între $132^\circ - 165^\circ$, se elimină un grup de 6 molecule de apă de cristalizare, fenomen înregistrat prin efectul endotermic de la 150° și printr-o scădere în greutate de 1,235%.

3. Între $165^\circ - 390^\circ$, se elimină ultima moleculă de apă de cristalizare, în paralel cu procesul de dezamonzare. Această reacție dublă înregistrată în ultima etapă a procesului de deshidratare, este marcată pe curba temperaturii diferențiale prin două efecte endotermice: la 255° și 390° , cît și printr-o scădere în greutate de 3,309%.

Deshidratarea și dezamonzarea sînt însoțite în partea finală a acestei etape de trecerea compusului din starea cristalină în starea amorfă (proces ilustrat prin efectul exoterm de la 390°). Această transformare se datorează probabil tranziției heteropoli compusului 1:2:17 în

Difracția roentgen. În tabelul 1 sint redade rezultatele experimentale obținute pentru compusul $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ la temperatura camerei. Valorile obținute pentru distanțele interplanare (d) reprezintă media aritmetică calculată pe o debyegramă și o difractogramă.

Indexind prin metoda analitică [8] cele 27 linii, s-au obținut pentru sistemul hexagonal valorile $a_{\text{H}} = 11,63 \text{ \AA}$, respectiv $c_{\text{H}} = 18,06 \text{ \AA}$. Faptul că sistemul nostru este hexagonal s-a dovedit de asemenea prin aceea că în șirul de valori ale lui $\sin^2 \theta$ unele sînt divizibile cu 3. Deoarece în cazul nostru se aplică relația $-h + k + l = 3n$, putem deduce că heteroplăia compusul studiat corespunde unei subclase a hexagonalului și anume grupeii trigonală cu simetrie romboedrală. În acest caz relația dintre axe devine: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$.

Din datele roentgenostructurale obținute pentru compusul $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ la temperatura camerei, și cuprinse în tabelul 1, s-au calculat mărimile $a = 9,018 \text{ \AA}$, $\alpha = 80^\circ 40'$ și $Z = 1$. Aceste mărimi situează compusul studiat în sistemul hexagonal, grupa trigonală cu simetrie romboedrală.

Compusul avînd dimensiunea celei elementare apropiată de cele obținute de alți autori pentru compușii din seria 1 : 2 : 17 wolframică [4], considerăm că prezintă o structură de tip Dawson modificată, ionul central de U(IV) fiind legat prin patru atomi de oxigen exteriori ai fiecăruia din cei doi liganzi.

În figura 2 este redată intensitatea relativă a liniilor de difracție în funcție de distanțele interplanare (d), atît pentru compusul $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ la 20° , cit și pentru compușii calcași la 380° , 480° și 800° , pentru etalonul format din amestecul de oxizi de wolfram, fosfor și uraniu și pentru WO_3 tetragonal.

Spectrele de difracție sint deosebite, ilustrînd diferitele faze de transformare termică. La 20° se înregistrează reflexele structurii romboedrice care se păstrează și la 380° . La 480° spectrul este alb așa cum s-a prevăzut din datele studiului termic, la această temperatură apare un domeniu amorf din punct de vedere structural. Abia la 800° , după a doua schimbare de rețea (590°), sint prezente în spectru reflexe noi aparținătoare unui sistem heterogen de oxizi.

Concluzia este justificată de identitatea acestui spectru cu cel al amestecului etalon și al WO_3 tetragonal, ultimul dominînd întreg spectrul.

Prin corelarea valorilor a și α obținute din datele analizei roentgen cu densitatea ρ determinată picnometric și aplicînd relația [8]:

$$M = \frac{\rho a^3 (1 - \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)^{1/2}}{1,6604 \cdot Z}$$

unde: ρ = densitatea în g/cm^3 ($\rho = 21,97 \text{ g/cm}^3$);
 a = dimensiunea celei elementare ($a = 9,018 \text{ \AA}$);

Tabel 1

Valorile $\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$, $\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$ și d pentru compusul $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$

Int*	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$d/n(\text{Å})$
3	0,0177	0,0177	5,788
2	0,0201	0,0202	5,435
4	0,0217	0,0222	5,228
1	0,0233	0,0234	5,051
6	0,0244	0,0248	4,931
2	0,0257	0,0252	4,806
6	0,0304	0,0307	4,418
3	0,0347	0,0350	4,138
5	0,0394	0,0398	3,883
2	0,0408	0,0410	3,816
3	0,0430	0,0430	3,714
4	0,0452	0,0455	3,625
3	0,0470	0,0470	3,557
3	0,0484	0,0482	3,502
2	0,0512	0,0513	3,406
6	0,0525	0,0526	3,362
5	0,0550	0,0545	3,291
9	0,0631	0,0631	3,068
2	0,0657	0,0655	3,006
2	0,0694	0,0690	2,925
5	0,0782	0,0779	2,756
2	0,0817	0,0818	2,695
2	0,0830	0,0831	2,674
2	0,0870	0,0866	2,617
3	0,0936	0,0936	2,518
6	0,0994	0,0993	2,444
1	0,1103	0,1099	2,320

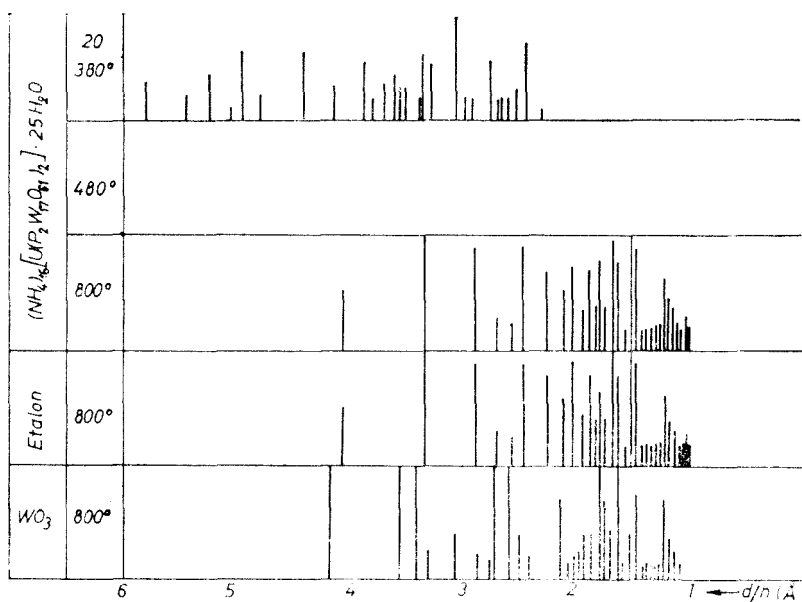
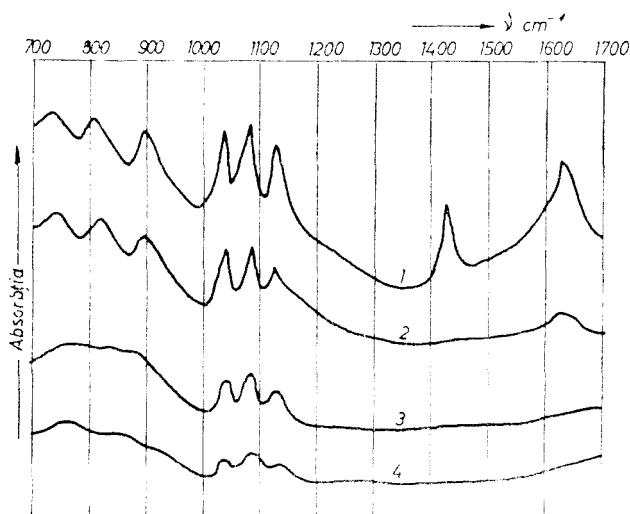


Fig. 2. Spectrele de difracție roentgen pentru compusul $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ și pentru produșii calcinați la diferite temperaturi.

$\alpha = 80^\circ 40'$; $Z = 1$; 1,6604 este masa în grame a unui atom ipotetic de masă atomică 1,0000; s-a determinat masa moleculară a compusului și s-a găsit valoarea 9308, în foarte bună concordanță cu valoarea teoretică de 9303.

Studiul spectrelor de absorbție în IR. Figura 3 cuprinde spectrele în IR ale compusului $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ la 20° și ale produșilor calcinați la 480° și 800° .



La temperatura camerei și la 480° spectrele în IR prezintă trei benzi de absorbție în domeniul $700-1000\text{ cm}^{-1}$, datorate vibrațiilor de valență ale legăturilor $\text{W}-\text{O}$ și $\text{W}-\text{O}-\text{W}$, caracteristice tuturor heteropoli wolframaților [9].

La 1040 și 1085 cm^{-1} se înregistrează două maxime de absorbție atribuite vibrațiilor de valență ale legăturii $\text{P}-\text{O}$ [5]. Banda de la 1120 cm^{-1} se datorează vibrației specifică legăturii $\text{U}(\text{IV})-\text{O}$, maximum de la 1620 cm^{-1} este generat de vibrația de deformare HOH iar cel de la 1430 cm^{-1} este caracteristic legăturii $\text{N}-\text{H}$.

Fig. 3. Spectrele de absorbție în IR ale compusului $(\text{NH}_4)_{16}[\text{U}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ și ale produșilor calcinați la diferite temperaturi.

La 480° apar toate maximele de absorbție specifice compusului cu excepția celui de la 1430 cm⁻¹, cel de la 1620 cm⁻¹ fiind mult mai atenuat.

Pe spectrul compusului calcinat la 800°, și care este identic cu cel al etalonului, apare o bandă de absorbție largă între 700 și 1000 cm⁻¹ caracteristică sistemelor chimice heterogene, dar se păstrează maximele de absorbție ale legăturii P—O, precum și ale legăturii U—O.

Concluzii. 1. S-a stabilit că compusul (NH₄)₁₆[U(P₂W₁₇O₆₁)₂]·25 H₂O cristalizează cu 25 molecule de apă de cristalizare, dintre care primele 24 sînt de natură zeolitică, ultima fiind de natură nezeolitică.

Produsul anhidru, amorf, rezultat în urma deshidratării și dezamonizării este stabil în domeniul de temperatură cuprins între 400° și 580°.

2. Heteropoli compusul studiat cristalizează în sistemul hexagonal, grupa trigonală cu simetrie romboedrală.

3. Greutatea moleculară calculată cu ajutorul datelor experimentale indică apartenența compusului la seria 1 : 2 : 17 wolframică, formulare atestată și de datele de absorbție în IR.

(Intrat în redacție la 9 martie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., **51**, 2868 (1929).
2. H. Dawson, Acta Cryst., **6**, 113 (1953).
3. J. P. Keggin, Proc. Roy. Soc. **144A**, 75 (1934).
4. L. C. W. Baker, V. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang and L. L. Koh, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2329 (1966).
5. R. D. Peacock, J. Chem. Soc. (A), **1971**, 2028.
6. Gh. Marcu, M. Rusu și A. V. Botar, Rev. Roumaine Chim., **19**, 827 (1974).
7. Gh. Marcu și M. Rusu, Stud. Univ. Babeș-Bolyai Chem., **22**(2), (1977).
8. R. D'Eye and E. Wait, *X Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry* Butterworths Scientific Publication, London, 1960, p. 177.
9. O. Glemser, W. Holznapel, W. Hopfe und E. Schwarzmann, Z. Naturforsch., **20b**, 725(1965).

THERMAL BEHAVIOR OF AMMONIUM BIS-2-PHOSPHO-17-TUNGSTOURANATE

(Summary)

The thermal behavior of the heteropoly compound (NH₄)₁₆[U(P₂W₁₇O₆₁)₂]·25 H₂O with the aid of TG analysis, DT analysis, IR spectroscopy and powder X-ray diffractometry was studied.

The studied compound is crystallised in the hexagonal crystalline system, trigonal group with rombohedral symmetry.

The experimental value of the molecular weight determined by the X-ray data and from the measurement of the pycnometric density and the IR absorption spectra revealed 1 : 2 : 17 tungstate formula for the studied compound.

STRUCTURA SĂRURILOR DE CESIU ȘI TALIU ALE HETEROPOLI ANIONULUI BIS-FOSFO-11-WOLFRAMOURANATULUI

GH. MARCU și MARIANA RUSU

Tourné și colab. [1] explică formarea heteropoli anionilor nesaturați de tipul $XW_{11}O_{39}^{6-}$ ca derivând din anionii saturați de tipul $XW_{12}O_{46}^{6-}$, prin apariția unui gol în locul unui atom de wolfram și al oxigenului său neparticipant în același octaedru WO_6 .

Ionii nesaturați de tipul $XW_{11}O_{39}^{6-}$ sînt deosebit de reactivi ca urmare a faptului că anionii poliwolframici sînt constituiți prin coordonarea octaedrică a ionilor W^{6+} de către ionii O^{2-} . În acești compuși un ion de W^{6+} poate fi substituit de ionii metalici M^{m+} susceptibili la hexacoordinare, rezultînd în acest fel anionii micști de tipul $XMW_{11}O_{39}^{6-}$.

Baker și colab. [2, 3] efectuînd studii roentgenografice pe monocristalul de $[(H_2O)Co^{2+}O_4Co^{3+}O_4W_{11}O_{36}]^{8-}$ atribuie acestui compus o simetrie cubică, modificăția cub cu fețe centrate, cu opt molecule pe unitatea structurală.

Izomorfismul cu această combinație determină pe Pușcașiu și Stănescu [4-6] să atribuie 2-11-wolframaților studiați același tip de rețea, cub cu fețe centrate, aparținînd structurii Keggin modificată.

Cationul W^{6+} avînd raza 0,64 Å, poate fi substituit în heteropoli compușii seriei 11 nesaturată, cu ioni de rază apropiată, iar distorsiunea puternică a octaedrelor poate facilita o organizare structurală chiar și pentru ionii cu raze diferite.

Atît reacția rapidă a heteropoli anionilor 11-wolframici cu cationii metalici, cît și structura cunoscută pînă în prezent pentru compușii studiați, confirmă presupunerea că aceștia se aseamănă cu anionii 12-wolframici originali, cu excepția acelei lacune cauzată de plecarea atomilor de wolfram și oxigen din heteropoli structură [3-7].

Peacock și colab. [8] consideră că heteropoli liganzii de tipul $XW_{11}O_{39}^{6-}$ formează cu lantanidele legături numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori ai fiecărui ligand, spre deosebire de complecșii cu metalele tranzitionale, în care atomii de coordonare sînt cei care mărginesc cavitatea și anume: patru oxigeni aproape coplanari ce sînt asociați cu atomii de wolfram și un oxigen intern din gruparea centrală XO_4 . Cel de al doilea colț al octaedrului de coordonare este ocupat de o moleculă de apă sau de un ligand monodentat (Py, NH_3 , pirazină, ioni de halogen).

Raza ionului U^{4+} fiind egală cu 0,89 Å, depășește cu mult raza ionului W^{6+} care este egală cu 0,64 Å și deci nu poate intra în golul provocat prin plecarea din heteropoli structură a unui singur ion de wolfram și al oxigenului său neparticipant. Acest motiv determină legarea ionului U^{4+} în heteropoli compușii studiați de două grupări nesaturate $PW_{11}O_{39}^{6-}$.

Prin analogie cu lantanidele, noi presupunem că și actinidele (în cazul nostru uraniul) se leagă de cei doi heteropoli liganzi numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori, deoarece este puțin probabil ca o cavitate creată prin plecarea unui ion de wolfram și a oxigenului său neparticipant să admită un cation de uraniu +4 fără deformare, pe de o parte, iar pe altă parte un model de sferă sugerează ideea că în compușii studiați oxigenul exterior al fiecărei cavități din ligand este prea departe de ionul de uraniu pentru a produce o coordonare efectivă.

Lucrarea de față se ocupă cu studiul structurii sărurilor de cesiu și talii ale heteropoli anionului bis-fosfo-11-wolframouranatului, utilizându-se metodele următoare: analiza cu raze X în pulbere, determinarea ponderii moleculare și spectroscopia în infraroșu.

Partea experimentală. Înregistrările roentgen s-au realizat cu un aparat TUR—M—60—Dresda, cu o cameră Debye Scherrer cu $\Phi = 57,5$ mm, anticatodă de cobalt și filtru de vanadiu, la o tensiune de 50 kV, o intensitate de 7 mA și o durată de expunere de 8 ore.

Densitatea ρ s-a determinat picnometric cu o precizie de $\pm 0,05$ g/cm³, lucrându-se în orto diclorobenzen p.a. la 20°.

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat cu un aparat de tipul UR—10—Karl Zeiss Jena, apelându-se la tehnica pastilării în KBr.

Interpretarea rezultatelor. Studiul roentgenografic cu raze X în pulbere. În scopul determinării sistemului de cristalizare a compușilor studiați s-a apelat la metoda analitică [9] și, prin indexarea celor 23 linii obținute pentru compusul Cs₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 20 H₂O și a celor 25 linii obținute pentru compusul Tl₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 21 H₂O, s-a constatat apartenența compușilor la sistemul cubic-modificația cub centrat intern.

Pe baza datelor experimentale cuprinse în tabelele 1 și 2, s-au calculat valorile dimensiunilor celulelor elementare cubice $a = 10,77 \pm 0,04$ Å, pentru sarea de cesiu, și $a = 10,57 \pm 0,07$ Å, pentru sarea de talii, cu opt molecule pe unitatea structurală în ambele cazuri.

Tabel 2

Tabel 1
Valorile $\sin^2\theta_{\text{obs.}}$, $\sin^2\theta_{\text{calc.}}$ și d pentru compusul Cs₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 20 H₂O

Int.*	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$	$d/n(\text{Å})$
2,3	0,0180	0,0179	5,750
3	0,0204	0,0205	5,396
3	0,0259	0,0256	4,785
4	0,0358	0,0358	4,071
4	0,0438	0,0435	3,685
3	0,0464	0,0461	3,578
2	0,0489	0,0486	3,451
10	0,0512	0,0512	3,405
5	0,0533	0,0537	3,337
3	0,0561	0,0563	3,252
3	0,0591	0,0589	3,169
2	0,0616	0,0614	3,104
3	0,0636	0,0640	3,054
6	0,0689	0,0691	2,935
3	0,0741	0,0742	2,830
2	0,0770	0,0768	2,778
2	0,0822	0,0819	2,689
4	0,0945	0,0947	2,507
3	0,1103	0,1101	2,320
2	0,1284	0,1280	2,150
3	0,1872	0,1869	1,781
3	0,2129	0,2125	1,670
3	0,2816	0,2816	1,451

Valorile $\sin^2\theta_{\text{obs.}}$, $\sin^2\theta_{\text{calc.}}$ și d pentru compusul Tl₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 21 H₂O

Int.*	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$	$d/n(\text{Å})$
2	0,0186	0,0186	5,645
2	0,0240	0,0239	4,972
4	0,0262	0,0265	4,763
2	0,0294	0,0293	4,495
3	0,0322	0,0319	4,295
2	0,0346	0,0346	4,142
3	0,0402	0,0399	3,845
5	0,0480	0,0479	3,516
9	0,0521	0,0522	3,376
3	0,0561	0,0599	3,252
2	0,0587	0,0585	3,179
2	0,0615	0,0612	3,108
5	0,0694	0,0692	2,926
5	0,0880	0,0878	2,596
4	0,0956	0,0958	2,492
3	0,1140	0,1142	2,283
3	0,1305	0,1303	2,132
3	0,1408	0,1410	2,053
2	0,1539	0,1542	1,964
2	0,1914	0,1915	1,761
2	0,2020	0,2022	1,714
3	0,2179	0,2181	1,650
2	0,2494	0,2496	1,543
3	0,2695	0,2696	1,484
2	0,2871	0,2873	1,438

În figurile 1 și 2 sînt redată intensitățile relative ale liniilor de difracție roentgen în funcție de distanțele interplanare (d) pentru compușii Cs₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 20 H₂O, respectiv Tl₁₀[U(PW₁₁O₃₉)₂] · 21 H₂O.

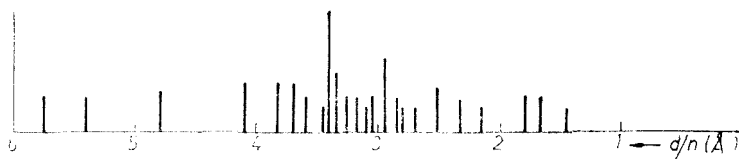


Fig. 1. Spectrele de difracție roentgen pentru compusul
 $\text{Cs}_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$.

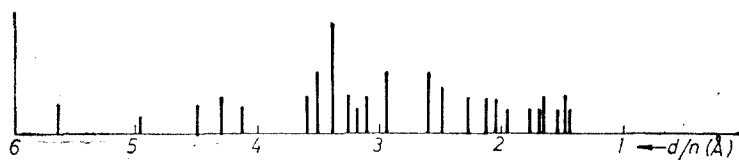


Fig. 2. Spectrele de difracție roentgen pentru compusul
 $\text{Tl}_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$.

Măsurătorile roentgenostrutturale indică pentru sărurile de cesiu și talii ale heteropoli anionului bis-fosfo-11-wolframo-uranatului o structură izomorfă. Pe baza rezultatelor experimentale s-a atribuit pentru compușii studiați apartenența la simetria cubică-modificația cub cu centrare internă. Cu ajutorul acestor măsurători s-au calculat distanțele interplanare, precum și latura celulelor elementare.

Determinarea maselor moleculare ale sărurilor de cesiu și talii ale heteropoli-anionului $[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ - din date roentgenostrutturale și picnometrice. Masele moleculare ale sărurilor de cesiu și talii ale heteropoli anionului bis-fosfo-11-wolframouranatului s-au determinat pe baza următoarei relații roentgenografice:

$$M = \frac{\rho \cdot a^3}{n \cdot 1,6604}$$

unde: ρ = densitatea în g/cm^3 ;

a = dimensiunea celulei elementare în Å;

n = numărul de molecule pe unitatea structurală (în cazul rețelei cubice centrată intern $n=2$); 1,6604 este o constantă ce exprimă greutatea în grame a unui atom ipotetic de greutate atomică 1,0000.

Valorile densităților obținute picnometric ca și valorile constantelor rețiculare, redate în tabelul 3, se încadrează în limitele de exactitate impuse pentru a servi la determinarea maselor moleculare.

Concordanța bună între valorile maselor moleculare calculate pe baza formulării bis-fosfo-11-wolframice a heteropoli compușilor studiați, constituie un argument sigur în favoarea acestei formulări.

Spectrele IR. Spectrele IR înregistrate pe sărurile de cesiu și talii ale heteropoli anionului $[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ prezintă trei benzi de absorbție în domeniul lungimilor de undă cuprins între 700 și 1 000 cm^{-1} și anume ele sînt situate la 800, 900 și 990 cm^{-1} . Aceste benzi de absorbție se datorează vibrațiilor de valență

ale legăturilor $W = O$ sau $W-O-W$ (fig. 3 și 4). Conform datelor din literatură [10], pozițiile benzilor de absorbție din spectrele compușilor studiați sînt caracteristice heteropoli wolframaților cu structură Keggin.

Tabel 3

Valorile greutăților moleculare ale sărurilor de Cs^+ și Tl^+ ale heteropoli anionului $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ obținute din date roentgenostructurale

Combinăția complexă	$M_{teor.}$	$M_{exp.}$	$a(\text{Å})$	(g/cm^3)
$Cs_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 20 H_2O$	7282	7294	10,77	19,40
$Tl_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 21 H_2O$	8014	8026	10,57	22,61

Spectrele IR înregistrate pe heteropoli compușii ce conțin fosfor, posedă o bandă proeminentă între $1\ 030$ și $1\ 100\ cm^{-1}$, care în cazul $H_3PW_{12}O_{40}$ este situată la $1\ 080\ cm^{-1}$.

Această bandă de absorbție este atribuită vibrației de alungire a legăturii $P-O$ și apare despicată în două benzi distincte la $1\ 038$ și $1\ 084\ cm^{-1}$ în compușii cu fosfor ai seriei 11-wolframice [11]. Pe spectrele IR ale heteropoli compușilor studiați maximele de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență ale legăturii $P-O$ se înregistrează la $1\ 060$, respectiv $1\ 095\ cm^{-1}$.

Pe același spectru găsim maximul de absorbție al legăturii $U(IV) - O$ la $1\ 120\ cm^{-1}$, precum și maximul de absorbție caracteristic vibrațiilor de deformare HOH , la $1\ 640\ cm^{-1}$.

Datele obținute din spectrele IR înregistrate pe compușii studiați arată că legăturile între ionul de $U(IV)$ și cei doi heteropoli liganzi de tipul $PW_{11}O_{39}^{7-}$ se fac numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori aproape coplanari ai fiecăreia din cele două molecule de liganzi, fără ca oxigenul interior din legătura $P-O$ să participe la legarea uraniului în heteropoli compuși.

În sprijinul acestei afirmații este scindarea benzii de la $1\ 080\ cm^{-1}$ specifică alungirii legăturii $P-O$ în două benzi distincte și bine rezolvate la $1\ 038$, respec-

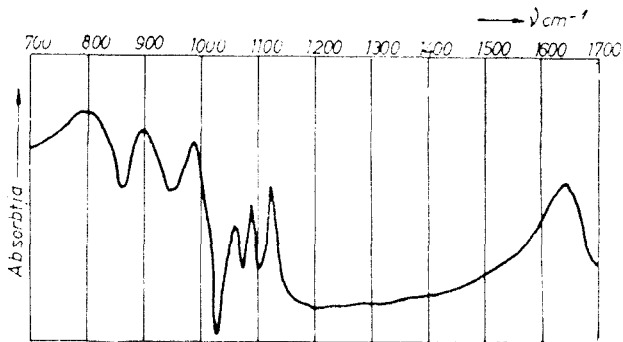


Fig. 3. Spectrele de absorbție în IR ale compusului $Cs_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 20 H_2O$.

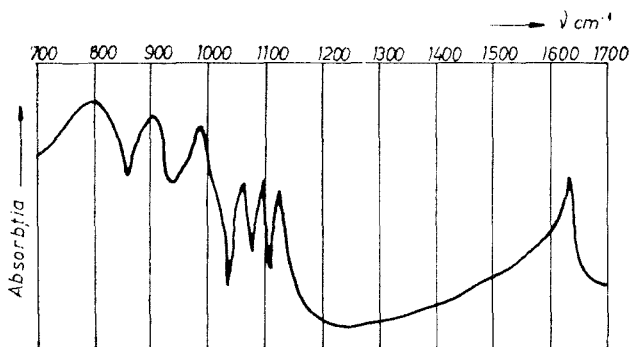


Fig. 4. Spectrele de absorbție în IR ale compusului $Tl_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 21 H_2O$.

tiv 1084 cm^{-1} în sărurile de cesiu și talii ale heteropoli anionului bis-fosfo-11-wolframic. Aceasta s-a constatat și în heteropoli wolframații lantanidelor cu ligandul nesaturat de tipul $PW_{11}O_{39}^{7-}$, spre deosebire de complexii manganului și cobaltului unde cele două benzi în care s-a scindat banda de absorbție de la 1080 cm^{-1} , specifică legăturii P—O, sînt rezolvate foarte slab, ceea ce sugerează că un oxigen interior al grupului PO_4 interacționează cu atomul metalic în complexii de mangan și cobalt dar nu și în complexii lantanidici.

Concluzii. Compușii studiați cristalizează în sistemul cubic-modificația sub centrat intern. Pe baza studiului roentgenografic s-a atribuit compușilor studiați o structură Keggin modificată.

Valorile experimentale ale greutateților moleculare determinate din corelarea datelor roentgenografice cu valorile densităților obținute picnometric ne îndreptățesc să atribuim compușilor studiați formularea bis-fosfo-11-wolframică.

Spectrele de absorbție în IR atestă faptul că legarea ionului de U(IV) de cei doi heteropoli liganzi în compușii studiați se realizează numai prin cei patru atomi de oxigen exteriori, aproape coplanari, ai fiecărui ligand.

(Intrat în redacție la 5 aprilie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. C. M. Tourne și G. F. Tourne, *Bull. Soc. chim. France*, **4**, 1124 (1969).
2. L. C. W. Baker, V. Baker, E. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. F. Fang și L. L. Koh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2329 (1966).
3. L. C. W. Baker, V. E. Baker, S. V. Wasfi, G. A. Candela și A. H. Kahn, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4917 (1972).
4. R. Ripan, M. Pușcașiu, D. Stănescu și P. Boian, *Z. anorg. Chem.*, **391**, 1835 (1972).
5. R. Ripan, D. Stănescu și M. Pușcașiu, *Z. anorg. Chem.*, **391**, 187 (1972).
6. R. Ripan, M. Pușcașiu și D. Stănescu, *Z. anorg. Chem.*, **397**, 63 (1973).
7. S. A. Malik și T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. (A)*, **1958**, 2647.
8. R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2028.
9. R. D'Eye și E. Wait, *X Ray Powder Photographie in Inorganic Chemistry*, Butterworths Scientific Publication, London, 1960, p. 177.
10. O. Glemser, W. Holznagel, W. Hoppe și E. Schwarzmann *Z. Naturforsch.*, **20b**, 725 (1965).
11. G. Lange, H. Hahn și K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1498 (1969).

THE STRUCTURE OF THE CAESIUM AND THALLIUM SALTS OF THE
BIS-PHOSPHO-11-TUNGSTOURANATE HETEROPOLY ANION
(S u m m a r y)

The $\text{Cs}_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Tl}_{10}[\text{U}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, respectively were studied by powder X-Ray diffraction techniques, picnometrical density measurements and by IR absorption spectrometry.

These compounds are crystallised in a cubic system and have an internally centered cubic structure, and thus presenting a modified Keggin-structure.

The experimental values of the molecular weights were determined from the X-Ray data, from the picnometrically measured densities, and from the IR absorption spectra, and they are a good evidence for a bis-phospho-11-tungstate formulation of these compounds.

KINETIC STUDY OF THE FERRO-FERRICYANIDE SYSTEM AT THE ROTATING PLATINUM DISC ELECTRODE IN 0.5 M Na₂SO₄

L. KÉKEDY* and M. OLARIU**

The voltammetry of the ferro-ferricyanide system has been the subject of many previous investigations. Some of them aimed at the determination of kinetic parameters in different media using different methods [1–8] (Table 1). The

Table 1

Kinetic data for the ferro-ferricyanide reaction [4,8]

Supporting electrolyte	Electrode material	Temp. °C	$k_s \cdot 10^2$ cm s ⁻¹		i^0 A cm ⁻² mol ⁻¹	Ref.
0.5 M K ₂ SO ₄	Graphite	20	0.6±1	0.5	—	1
	Pt	20	13	—	—	2
	Pt	25	7.3	0.56	—	3
1 M KCl	Pt	25	2+1	0.5	—	4
	Pt	20	9	—	—	2
	Pt	25	5.2	0.61	—	3
	Pt	25	9.5	0.45	0.92×10 ⁴	5
	Pt	25	13	0.50	1.0×10 ⁴	5
	Pt	25	8.0	—	—	6
	Pt, red.	—	24	0.5	—	7
Pt, ox.	—	2.8	0.5	—	7	

system is well suited for the experimental determination of the collection efficiency of ring-disk electrodes [9, 10]. Strong influence of electrode surface condition on the rate of electron exchange has been noticed [7]. The influence of various cations on the exchange current density has been investigated as well, using rotating graphite [11] or gold disk [12] electrodes respectively.

This paper aims at the study of the kinetics of the ferro-ferricyan system in 0.5 M Na₂SO₄ at different pH values not yet investigated, in order to test the rotating disk electrode constructed, opening thus a series of investigations concerning the influence of electrode pretreatment on the kinetics of the above mentioned system.

Experimental. The active platinum disk area of 1.4×10^{-2} cm² resulted from soldering a platinum wire onto a machined brass shaft fixed on the rotation axis of an a.c. electrical motor. The outer insulating mantle consisted of epoxy resin. The rotation speed has been varied by the input voltage. Rotation rate was controlled stroboscopically and/or by measuring the frequency of the impulses induced in a coil. Electrical contact between the rotating and fixed parts was made via a bronze friction contact. Before use the electrode surface was polished with fine emery, and finally with paper, followed by repeated, careful washing. No special pretreatments were applied. A 10 cm \varnothing glass cell with plexiglass lid was used with holes for the rotating, auxiliary, (platinum gauze) and reference electrodes (S.C.E., Luggin capillary) respectively, as well as for the inert

* To whom correspondence should be addressed.

** Medical and Pharmaceutical Institute Tirgu-Mureș.

gas dispersing tube. On the inside of the lid two plexiglass plates were fixed on both sides of the rotating electrode, according to Grambow et al. [13], in order to assure correct hydrodynamic conditions. The solutions were prepared by direct solving reagent grade chemicals in triply distilled water without further purification. The 1 mM K ferrocyanide and 1 mM K ferricyanide containing solutions in 0.5 M Na_2SO_4 were adjusted to pH = 5 with H_2SO_4 or to pH = 10 with KOH respectively. The investigations were performed at 28°C, the current-voltage curves being registered with a Radelkis-type OH-102 polarograph, with a voltage scan of 25 mV s⁻¹.

Results and Discussion. In all cases well formed anodic-cathodic *i*-E curves were obtained with distinct limiting current plateau. The correct functioning of the rotating system was tested by the i_d vs. $\omega^{1/2}$ dependence. According to the Levich equation [14]:

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}C\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (1)$$

(*C* in mol litre⁻¹, *i_d* in mA). This relation is linear for a diffusion controlled current. The diffusion character both of the reduction of ferricyanide and the oxidation of the ferrocyanide being known from earlier work [4,7] the linear relationship obtained (Fig. 1) is a proof of satisfactory hydrodynamic conditions. The relation between current and rotation speed at constant electrode potential depends upon the order of reaction. For the reaction



the relation

$$\frac{1}{i} = \frac{10^{-3}}{nFA(k_1c_{\text{ox}} - k_2c_{\text{red}})} \left[1 + \left(\frac{k_1\gamma_{\text{ox}}}{D_{\text{ox}}} + \frac{k_2\gamma_{\text{red}}}{D_{\text{red}}} \right) \omega^{-1/2} \right] \quad (3)$$

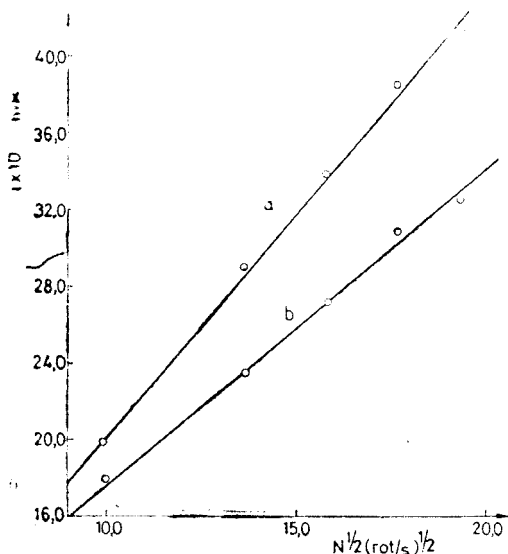


Fig. 1. $i_1 - N^{1/2}$ ($N = \text{rot} \cdot \text{s}^{-1}$) relationship for the: a — reduction of ferricyanide; b — oxidation of ferrocyanide.

1 mM K ferro- and ferricyanide in 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 5 (H_2SO_4)

holds if it is of first order [15] ($\gamma = = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}$). Figures 2 and 3 show plots of $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ for the cathodic and anodic reactions respectively in 0.5 M Na_2SO_4 at pH = 10. The plots are linear, reflecting a first order kinetics. Similar results were obtained with the same electrolyte but at pH = 5. Substitution of the slopes of the i_d vs. $\omega^{1/2}$ plots into eqn. (1) enables us the calculation of the diffusion coefficients, the following values being obtained: ferrocyanide $D = 1.07 \times 10^{-5}$, and $1.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (pH = 5 and 10 respectively); ferricyanide $D = 0.71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (both at pH = 5 and 10) respectively. The pH independence of the *D* values obtained indicates the absence of association-dissociation equilibria, as well as of structural modifications. Comparing our diffusion coefficient data with

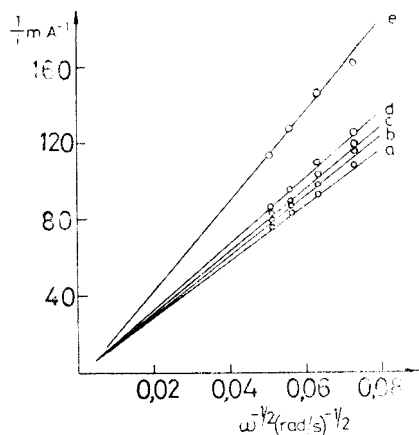


Fig. 2. $i^{-1} - \omega^{1/2}$ relationship for the reduction of ferricyanide at different overpotentials η : a — limiting current i_l^2 ; b — -200 mV; c — -150 mV; d — -100 mV; e — -50 mV. 1 mM K ferro- and ferricyanide in 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 10 (KOH).

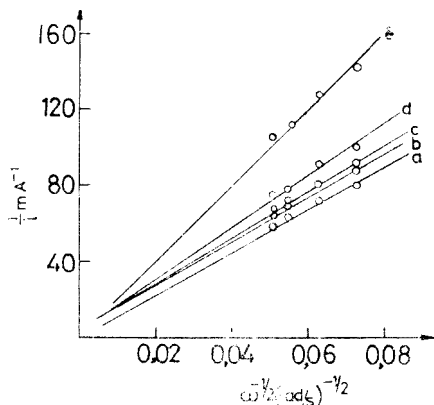


Fig. 3. $i^{-1} - \omega^{-1/2}$ relationship for the oxidation of ferrocyanide at different overpotentials η : a — limiting current i_l^2 ; b — 200 mV; c — 150 mV; d — 100 mV; e — 50 mV. 1 mM K ferro- and ferricyanide in 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 10 (KOH).

those reported by previous workers (Table 2) it is revealed that our data are in satisfactory agreement. The slight higher values are presumably due to the fact that D being proportional to $i_d^{3/2}$ the method is very sensitive to differences in electrode surface condition.

Table 2

Diffusion coefficient data for the ferro- and ferricyanide ions

Medium	°C	pH	$D \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		Ref.
			Ferrocyanide	Ferricyanide	
—	—	—	0.634 ± 0.002	—	16
—	—	—	0.632 ± 0.003	—	17
1N NaOH	25	14	0.89	0.74	18
	25		0.581	0.677	19
	30		0.56	0.65	18
	50		0.83	0.98	18
	70		1.15	1.33	18
	90		1.49	1.73	18
0.5 M K_2SO_4	—	4.5	0.8	0.89	4
	25		—	0.661	20
0.5 M Na_2SO_4	28	5	1.07	0.71	This work
	28	10	1.04	0.71	This work

The current-potential curves were analysed using the so-called extended Tafel plots derived by Randles [21]. This relates the overpotential to the current by the equation:

$$\alpha n F \eta / RT = \ln i^\circ + \ln Y \quad (4)$$

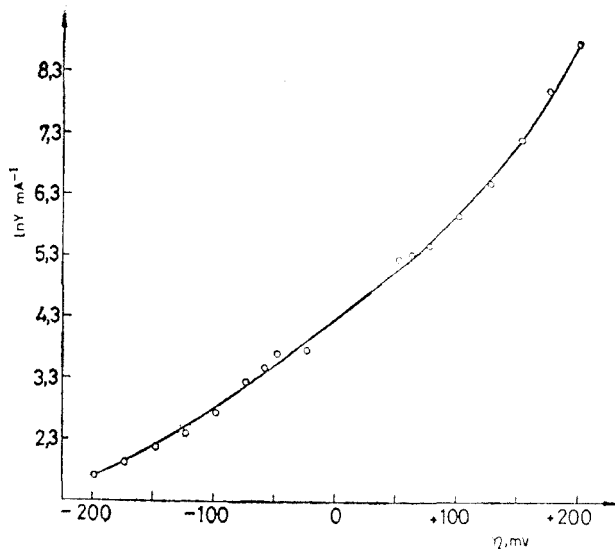


Fig. 4. Extended Tafel plots for the ferrocyan \rightleftharpoons ferricyan reaction.

1 mM K ferro- and ferricyanide in 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 5 (H_2SO_4) Rotation speed 66 $\text{rot} \cdot \text{s}^{-1}$

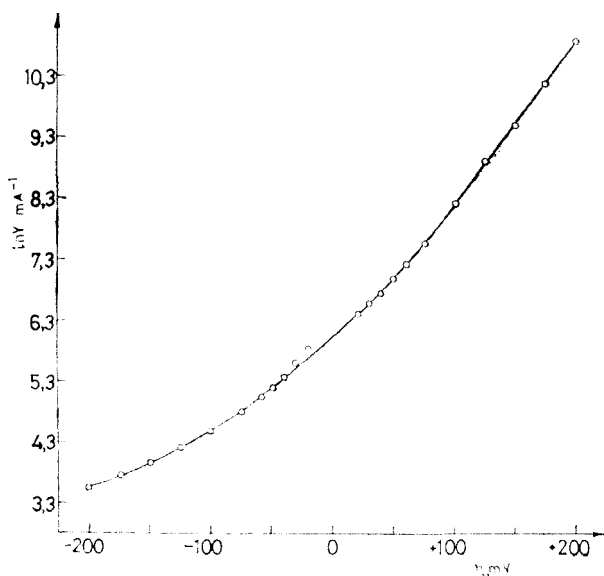


Fig. 5. Extended Tafel plots for the ferrocyan \rightleftharpoons ferricyan reaction.

1 mM K ferro- and ferricyanide in 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 10 (KOH) Rotation speed 60 $\text{rot} \cdot \text{s}^{-1}$.

Where

$$Y = \frac{1 - \exp(nF\eta/RT)}{i} + \frac{\exp(nF\eta/RT)}{i_d^a} - \frac{1}{i_d^c} \quad (5)$$

i° being the apparent exchange current. Unless the original (restricted) Tafel plot, eqn. (5) holds for all values of overpotential, showing that a plot of $\ln Y$ vs. η is linear. From the slope αn and thus α can be calculated (n being generally known), and the intercept gives i° . Two representative Tafel plots are given in Figs. 4 and 5. From these plots the following transfer coefficient values could be calculated, $\alpha = 0.42$ at pH = 5 and $\alpha = 0.36$ at pH = 10 respectively. Knowing i° , the apparent standard rate constant of the ferrocyan/ferricyan reaction could be calculated using the equation:

$$k_s = i^\circ 10^{-3} / nFA(C_{ox})^{(1-\alpha)}(C_{red})^{(\alpha)} \quad (6)$$

All the above-mentioned calculations have been made using data from four parallel runs and a computer with FORTRAN program. i° and k_s values obtained are given in Table 3. k_s values (Pt) published in the literature range between 2 and $24 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ (Table 1). Our data obtained in acid medium are in good agreement with the most recent values given by Angell and Dickinson [4], those obtained in alkaline

Table 3

Exchange current densities (i^0) and heterogeneous rate constant (k_s) values for the ferrocyan-ferricyan system in 0.5 M Na_2SO_4 at pH = 5 and 10 respectively

Rotation speed rot. \cdot s $^{-1}$	pH = 5		pH = 10		
	i^0 A cm $^{-2}$ mol $^{-1}$	k_s cm s $^{-1}$	Rotation speed rost. s $^{-1}$	i^0 A cm $^{-2}$ mol $^{-1}$	k_s cm s $^{-1}$
16	4.184×10^4	43.3×10^{-2}	30	0.840×10^4	8.7×10^{-2}
30	4.161×10^4	43.1×10^{-2}	40	0.687×10^4	7.1×10^{-2}
40	3.406×10^4	35.4×10^{-2}	50	0.535×10^4	5.5×10^{-2}
66	2.932×10^4	30.4×10^{-2}	60	0.492×10^4	5.2×10^{-2}

medium are considerably lower than those obtained in acid medium. Generally, in previous works exact pH values are not indicated. The decrease of the k_s and i^0 values with the increase of the rotation speed reflects the increase of the irreversible character of the system owing to the increase of the mass transfer. Non-linearity of the extended Tafel plots has been extensively analysed by Angell and Dickinson [4]. They concluded that it may be attributed to the variation of the transfer coefficient with the electrode potential.

(Received March 14, 1977)

REFERENCES

1. A. Regner and J. Balej, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 237 (1961).
2. J. E. B. Randles and K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., **48**, 937 (1952).
3. D. Jahn and W. Vielstich, J. Electrochem. Soc., **109**, 849 (1962).
4. D. H. Angell and T. Dickinson, J. Electroanal. Chem., **35**, 55 (1972).
5. M. D. Wijnen and W. M. Smit, Rec. Trav. Chim., **79**, 289 (1960).
6. J. Jordan and R. A. Javick, Electrochim. Acta, **6**, 22 (1962).
7. P. H. Daum and C. G. Enke, Analyt. Chem., **41**, 653 (1969).
8. N. Tanaka and R. Tamamushi, Electrochim. Acta, **9**, 963 (1964).
9. C. Bruckenstein, Elektrokhemiiia, **2**, 1085 (1966).
10. J. Margarit, G. Dabosi and M. Levy, Bull. Soc. Chim. France, **1972**, 2096.
11. R. Sohr and L. Müller, Electrochim. Acta, **20**, 451 (1975).
12. J. Kuta and E. Yeager, J. Electroanal. Chem., **59**, 110 (1975).
13. L. Grambow, B. Fassbender, A. Heindricks and Th. Klemmer, Messtechnik, **3/74**, 71.
14. V. G. Levich, Fizikokhimicheskaya Gidrodinamika, Moscow, 1959.
15. A. C. Riddiford, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay editor, Vol. 4, Interscience, New York, 1966, p. 47.
16. M. L. Hitchman and W. J. Albery, Electrochim. Acta, **17**, 787 (1972).
17. M. Stackelberg, M. Pilgram and V. Toome, Z. Elektrochem., **57**, 342 (1953).
18. J. Wojtowicz and B. E. Conway, J. Electroanal. Chem., **13**, 333 (1967).
19. J. C. Bazan and A. J. Arvia, Electrochim. Acta, **10**, 1025 (1965).
20. K. J. Kretschmer, C. H. Hamann and B. Fassbender, J. Electroanal. Chem., **60**, 231 (1975).
21. J. E. B. Randles, Canad. J. Chem., **37**, 238 (1959).

STUDIUL CINETIC AL SISTEMULUI FEROCIAN-FERICIAN PE ELECTROD DISC
ROTATIV DE PLATINĂ

(R e z u m a t)

Se prezintă date cinetice privind sistemul ferocian-ferician, determinate cu un electrod disc rotativ de platină în Na_2SO_4 , 0,5 m, la pH = 5 și 10. Valorile obținute pentru coeficienții de difuzie (D), constantele de viteză eterogenă (k_s) și curenții de schimb (i°) (tabelele 2 și 3) se încadrează bine în seria datelor similare din literatură. Aceste date, împreună cu rezultatele testării valabilității ecuației lui Levici, denotă existența de condiții hidrodinamice corecte.

APLICAREA BIPOTENȚIOMETRIEI ÎN CURENT NUL, FOLOSIND DOI ELECTROZI DE Pt PRETRATAȚI LA INDICAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRĂRI COMPLEXOMETRICE

1. Titrarea Fe(III) cu EDTA

S. DUȘA* și L. KÉKEDY

Aplicarea metodelor instrumentale la indicarea punctului de echivalență în cazul titrării Fe(III) cu EDTA este bine cunoscută și discutată în literatura de specialitate.

Štrafelda și colab. [1] aplică potențiomtria cu un electrod de Pt la indicarea punctului de echivalență a Fe(III) într-un domeniu de pH = 1,35–5,5. Potențialul electrodului fiind dat de relația :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_{FeY^-}}{K_{FeY^{2-}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[FeY^-]}{[FeY^{2-}]} \quad (1)$$

unde K_{FeY^-} și $K_{FeY^{2-}}$ sînt constantele de stabilitate ale celor doi ioni, schimbările termenului $\frac{[FeY^-]}{[FeY^{2-}]}$ determinind și schimbarea potențialului de electrod.

Pribil și colab. [2, 3, 4] indică condițiile de titrare potențimetrică a Fe(III) cu EDTA în prezența altor cationi precum și folosirea soluției de Fe(III) la retitrarea altor ioni. Belcher și colab. [5, 6] descriu aplicabilitatea analitică a sistemului FeY^-/FeY^{2-} iar Hulanicki și Karwowska [7] au arătat că la titrarea Fe(III) cu EDTA pentru obținerea unui punct de echivalență net este necesar ca în soluție să fie prezenți ioni de Fe(II) în concentrație de 100 de ori mai mică decît a ionilor Fe(III). După autori, curbele de titrare obținute cu un electrod inert pot fi descrise printr-o ecuație similară cu cea dată la electrozi de argint și mercur. Van der Linden și Scheila Bejer [8] titrează cu rezultate bune Fe(III) în cantități de 10^{-5} M; mai recent ca electrozi indicatori sînt folosiți electrozi de oxizi metalici [9, 10]. Astfel, Kainz și Sontag [10] folosind un electrod de Pt ca și catod și un electrod Pt acoperit cu MnO_2 ca anod, polarizați la un curent constant de 2–10 μA , titrează Fe(III) la un pH = 1,5–2 cu rezultate bune, datorită faptului că anozii din oxizi metalici își schimbă rapid potențialul la un exces de EDTA.

Metoda amperometrică și biamperometrică este de asemenea mult aplicată la indicarea punctului de echivalență în cazul titrării Fe(III) cu EDTA.

Vydra și Štulík [11] folosesc doi electrozi de Pt aplicînd între ei o tensiune cuprinsă între 0–1,2 V și titrează cu rezultate bune Fe(III). Metoda lor este preluată de Martiny și Stresko [12, 13] la determinarea fierului din roci.

Vorliček și Vydra [14] folosesc doi electrozi de cărbune, și obțin rezultate satisfăcătoare alegînd o tensiune între cei doi electrozi, de 0,6 – 2 V.

* Institutul de medicină și farmacie Tg. Mureș.

Ke m u l a și colab. [15] titrează Fe(III) cu EDTA folosind doi electrozi de Pt rotativi, alegînd o tensiune între 0,5 — 1 V.

Indicarea bipotențiomtrică în curent nul [16, 17] folosind doi electrozi de Pt pretratați diferit nu a fost aplicată la titrările complexometrice, de aceea prezenta lucrare cuprinde rezultatele cercetărilor privind aplicarea acestei metode la titrarea Fe(III) cu EDTA.

Pentru prima oară K o l t h o f f și N i g h t i n g a l e [18] observă că sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} este mai reversibil pe un electrod de Pt oxidat decît pe unul neoxidat. K é k e d y și M a k k a y [16, 19—24] studiind aplicațiile analitice ale efectului de pretratament au observat de asemenea o creștere a reversibilității sistemului pe un electrod de Pt oxidat, descrescînd pe electrozi reduși, fiind cel mai ireversibil pe un electrod gol. S-au determinat și parametrii cinetici ai reacției de electrod în funcție de pretratament [21, 25].

În prezenta lucrare s-a urmărit variația potențialului electrozilor de Pt pretratați în cazul titrării Fe(III) cu EDTA. Prin complexarea Fe(III) cu EDTA concentrația acestuia descrește, producînd totodată și o schimbare a potențialului electrodului indicator (ec. 1). Sistemul redox Fe^{3+}/Fe^{2+} s-a realizat prin adăugarea unei mici cantități de $FeSO_4$.

Partea experimentală. S-a folosit o instalație bipotențiomtrică obișnuită cu doi electrozi de Pt cu aceeași arie geometrică 0,315 cm², diferența de potențial fiind măsurată cu un pH-metru MV 84, potențialele individuale ale electrozilor de Pt fiind măsurate cu E.S.C.

Pretratamentele aplicate celor doi electrozi sînt cele indicate în lucrări anterioare [24].

Soluția de complexon $5 \cdot 10^{-2}$ m s-a preparat din complexon III (Merck), iar factorul soluției s-a determinat cu $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, recristalizat, în prezență de erio T.

Soluția de $FeCl_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ m s-a preparat din sare Mohr. pH-ul soluțiilor a fost controlat cu pH-metru MV 84. S-a folosit apă bidistilată.

Rezultate și discuții. În scopul alegerii cuplului de electrozi cel mai adecvat s-a efectuat mai întîi titrarea potențiomtrică a Fe^{3+} folosind electrozi de Pt pretratați diferit și un electrod saturat de calomel.

S-a titrat 10 ml Fe^{3+} $5 \cdot 10^{-2}$ m în mediu de HCl pH = 1,5 (volumul fiind 50 ml) cu complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m, urmărind diferența de potențial dintre cei doi electrozi. Pentru realizarea sistemului redox Fe^{3+}/Fe^{2+} la soluția de titrat s-a adăugat Fe^{2+} în raport de 100 : 1.

Curbele de titrare obținute sînt redată în figura 1.

Saltul cel mai mare de potențial între $f = 0,98$ și 1,02 s-a înregistrat pe electrodul redus electrochimic la -600 mV (curba 4), acest salt fiind de 455 mV, iar saltul minim pe electrodul tratat în curent alternativ (curba 2). Salturi de potențial identice s-au înregistrat pe electrodul calcinat (435 mV), electrodul gol (440 mV) sau pe cel redus chimic (430 mV) (curba 5).

Se poate concluda că în cazul titrărilor bipotențiomtrice cea mai mare diferență de potențial se va înregistra între un electrod redus electrochimic și un electrod acoperit cu negru de Pt (în curent alternativ) respectiv, între un electrod oxidat cu $KMnO_4$ și unul calcinat. Salturi mai mici se vor înregistra pe celelalte cupluri de electrozi.

Acest lucru reiese din curbele de titrare bipotențiomtrice reprezentate în figura 2.

În continuare, atenția noastră s-a fixat mai ales la cuplul de electrod oxidat cu $KMnO_4$ și calcinat (curba 1) din următoarele motive :

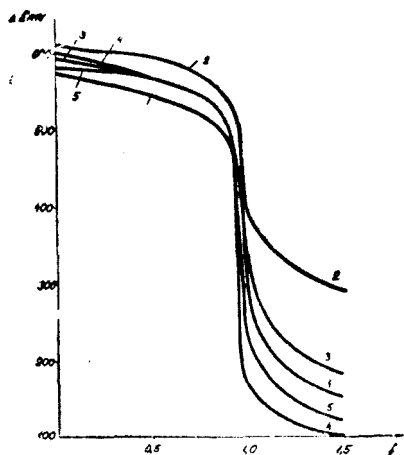


Fig. 1. Curbe de titrare potențiometrică; 10 ml Fe^{3+} $5 \cdot 10^{-2}$ m cu complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m. Electrode indicator Pt pretratată diferit: 1 — oxidat electrochimic +1500 mV (ESC); 2 — în curent alternativ (H_2SO_4) (acoperit cu negru de Pt); 3 — oxidat cu KMnO_4 ; 4 — redus electrochimic -600 mV (ESC); 5 — calcinat sau redus cu FeSO_4 sau gol; f = gradul de avansare al titrării.

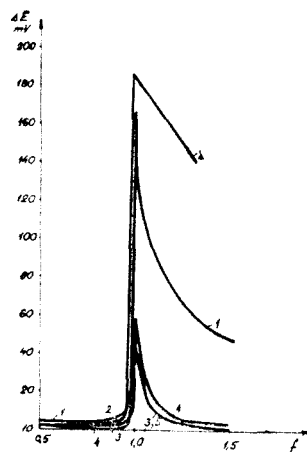


Fig. 2. Curbe de titrare bipotențiometrică în curent nul; 10 ml Fe^{3+} $5 \cdot 10^{-2}$ m cu complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m. Perechi de electrozi de Pt pretratați diferit: 1 — un electrod calcinat, celălalt oxidat cu KMnO_4 ; 2 — unul redus la -600 mV (ESC) celălalt tratat în curent alternativ; 3 — unul gol, celălalt calcinat; 4 — unul redus cu FeSO_4 , celălalt calcinat; 5 — unul oxidat la +1500 mV (ESC), celălalt redus -600 mV.

1. Curba bipotențiometrică prezintă un pic mai pronunțat, evaluarea volumului de echivalență fiind mai ușoară și exactă. Porțiunea curbei de titrare obținută cu acest cuplu (curba 1, figura 2) în jurul punctului de echivalență este reprezentată pe scară lărgită în figura 3.

2. Simplitatea și ușurința aplicării pretratamentului.

Titrrarea s-a efectuat cu volume de soluție corespunzătoare mai mici. Punctul de echivalență a fost stabilit ca fiind volumul de soluție ce corespunde maximumului de pe curba bipotențiometrică.

Efectuând 100 de titrări paralele fără reînnoirea pretratamentului, volumele de echivalență obținute experimental s-au încadrat în intervalul de $10 \pm 0,02$ ml (teoretic 10,00 ml). Rezultă, deci, că perechea de electrozi aleasă mai prezintă și avantajul de a nu necesita reînnoirea tratamentului în intervale mici de timp. În asemenea condiții variază doar înălțimea picului curbelor de titrare. La început crește treptat rămânând constant în decurs de 3 zile, apoi scade treptat pînă la valoarea inițială (figura 4). În intervalul indicat pe figura 4 s-au efectuat 12 titrări paralele.

Pentru elucidarea acestor variații s-a urmărit în timp comportarea fiecărui electrod în parte (fig. 5). Se observă că saltul de potențial al electrodului tratat cu KMnO_4 la început scade în timp (fig. 5, curba 1), crescînd apoi. Se poate

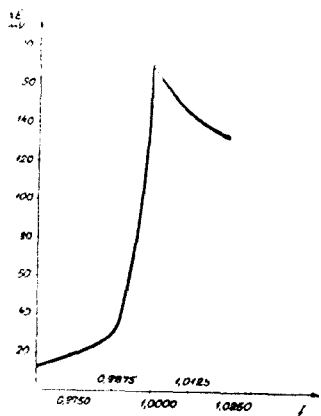


Fig. 3. Curba de titrare bipotențiometrică a sistemului reprezentat în figura 2 (curba 1); porțiunea din jurul punctului de echivalență la scară lărgită.

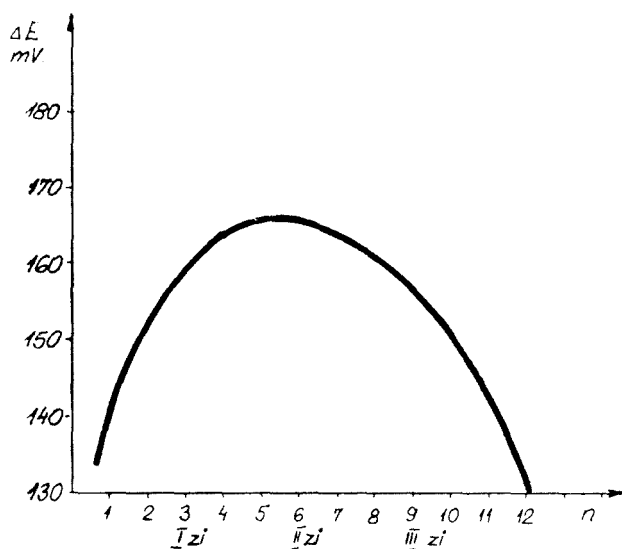


Fig. 4. Variația înălțimii picului în funcție de timp la curbele de titrare bipotențiometrică. Titarea din figura 2 (curba 1) fără repetarea pretratamentului. n - numărul titrărilor.

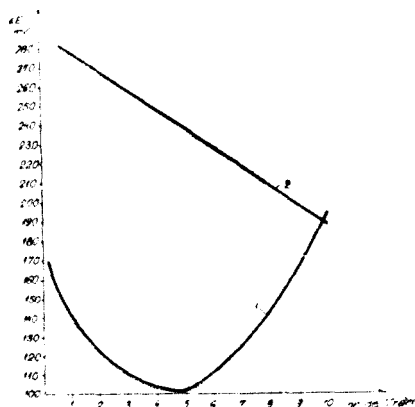


Fig. 5. Variația potențialului de electrod în funcție de timp. Titarea din fig.1: curba 1 - electrod tratat cu KMnO_4 ; curba 2 - electrod calcinat

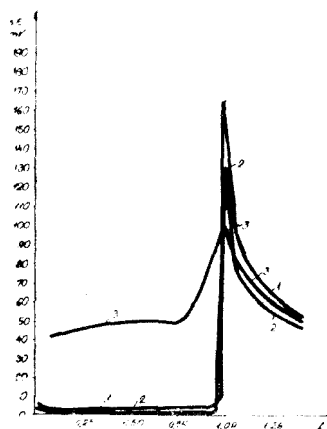


Fig. 6. Titarea bipotențiometrică în curent nul a Fe^{3+} cu complexon III: 1 - $\text{Fe}^{3+} 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$; 2 - $\text{Fe}^{3+} 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; 3 - $\text{Fe}^{3+} 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

presupune că oxidarea cu permanganat ar produce o inhibare a activităţii electrodului, prin acoperire cu MnO_2 , activitatea revenind prin dispariţia stratului. Aceste concluzii sînt în concordanţă cu microfotografiile publicate anterior [26].

Potenţialul electrodului calcinat scade treptat (fig. 5, curba 2) prin relaxarea structurii cristaline a platinei, respectiv prin echilibrarea treptată cu speciile din soluţie. Studiul microscopic [26] al acestor suprafeţe a indicat că pe un electrod proaspăt calcinat limitele reţelei cristaline sînt foarte puţin vizibile, după cîtva timp putîndu-se distinge net formele cristalelor de Pt.

Reproducînd pretratamentele după fiecare titrare nu se observă o descreştere a picului bipotenţiometric. În cazul a 30 de titrări cu cuplul de electrozi ales am reuşit să obţinem, prin respectarea cu stricteţe a condiţiilor de pretratament, o deviaţie de la volumul de echivalenţă de $\pm 0,01$ ml.

În cursul titrărilor s-a folosit un raport de $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 100 : 1$; studiind influenţa variaţiei raportului Fe^{3+}/Fe^{2+} asupra curbei de titrare se observă o creştere a înălţimii picului pentru valori ale raportului $100 : (0,5 - 1,5)$; peste această valoare concentraţia ionilor de Fe^{2+} nu mai poate fi crescută deoarece intervin modificări în volumul de echivalenţă.

Studiul sensibilităţii metodei de indicare bipotenţiometrică în curent nul indică aplicabilitatea cu succes a acestuia în domeniul de concentraţii $1 \cdot 10^{-4}$ m — $1 \cdot 10^{-2}$ m Fe^{3+} (fig. 6).

După cum se poate observa, la concentraţii de $1 \cdot 10^{-4}$ m Fe^{3+} curba bipotenţiometrică încă prezintă un salt apreciabil, punctul de echivalenţă corespunzător înălţimii picului de pe curba de titrare putîndu-se fixa cu exactitate.

(Intrat în redacţie la 11 mai 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. F. Strafelda, M. Karlik şi J. Matunsek, Collect. Czech. Chem. Comm., **30**, 2 327 (1965).
2. R. Pribil şi J. Horaček, Talanta, **16**, 6, 750 (1969).
3. R. Pribil şi B. Matyska, Collect. Czech. Chem. Comm., **16**, 139 (1951).
4. R. Pribil, Z. Koudela şi B. Matyska, Collect. Czech. Chem. Comm., **16**, 80 (1951).
5. R. Belcher, D. Gibbons şi T. S. West, Analyt. Chim. Acta **13**, 226 (1955).
6. R. Belcher, D. Gibbons şi T. S. West, Analyt. Chim. Acta, **12**, 107 (1955).
7. A. Hulanicki şi R. Karwowska, Talanta, **18**, 239 (1971).
8. W. E. Van der Linder şi S. Beijer, Analyt. Chim. Acta, **58**, 427 (1972).
9. G. Kraft, Z. analyt. Chem. **238**, 5, 321 (1968).
10. G. Kainz şi G. Sontag, Microchim. Acta, **2-3**, 171 (1975).
11. F. Vydra şi K. Štulík, J. Electroanalyt. Chem., **16**, 375 (1968).
12. E. Martiny şi V. Stresko, Z. analyt. Chem., **231**, 17 (1967).
13. E. Martiny şi V. Stresko, Acta. Geol. Geogr., **6**, 421 (1968); C.A. **72**, 38548j (1970).
14. J. Vorliček şi F. Vydra, Talanta, **12**, 377 (1965).
15. W. Kemula, A. Hulanicki şi W. Jedral, Chem. analyt., **14**, 225 (1969); A.A. **19**, 182 (1970).
16. L. Kékedy şi F. Makkay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **14**, (2), 95 (1969).
17. L. Kékedy, Reviews in Anal. Chem., **3**, 27 (1973).
18. I. M. Kolthoff şi E. R. Nightingale, Analyt. Chim. Acta., **17**, 329 (1957).
19. L. Kékedy şi F. Makkay, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **1**, 69 (1971).
20. L. Kékedy şi F. Makkay, Talanta, **16**, 1212 (1969).

21. L. Kékedy și F. Makka y, Rev. Roumaine Chim., **16**, 221 (1971).
22. L. Kékedy și F. Makka y, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **15**, (1), 129 (1970).
23. I. Kékedy și F. Makka y, Rev. Roumaine Chim., **14**, 613 (1969).
24. L. Kékedy și F. Makka y, Rev. Roumaine Chim., **13**, 739 (1968).
25. D. H. Angell și T. Dickinson, J. Electroanalyt. Chem., **35**, 55 (1972).
26. L. Kékedy și S. Duș a, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **18**, (2), 65 (1973).

ZERO-CURRENT BIPOTENTIOMETRY WITH TWO PRETREATED PLATINUM ELECTRODES AS INDICATING METHOD IN COMPLEXOMETRY

1. *Titration of Fe(III) with EDTA*

(S u m m a r y)

The potentiometric Fe(III) titration with EDTA (in the presence of Fe(II) 100:1) has been investigated using differently pretreated platinum electrodes. Two differently responding electrodes (one treated with KMnO_4 , the other heated) have been used for the zero-current bipotentiometric indication of the same titration. Thirty titrations in the $10^{-2} - 10^{-4}$ m range yielded a ± 0.01 ml deviation from the theoretical equivalence volume.

SCHIMBĂTORI DE IONI MACROPOROȘI INDIGENI. CARACTERISTICI TEXTURALE

L. LITERAT și I. GROS

Informațiilor privind influența condițiilor de sinteză asupra structurii copolimerilor stiren-divinilbenzen [1] și a modificărilor ce intervin la grefarea funcțiilor de schimb ionic [2, 3], le adăugăm rezultatele unui studiu privind caracterizarea texturii macroporoase a acestora, deduse din măsurători de distribuție a volumului porilor efectuate cu un porozimetru cu mercur tip Carlo Erba. Eșantioanele au fost supuse aceluiași condiții de uscare și pregătire prealabilă [4].

Rezultate experimentale. Interpretare. Aportul volumului porilor redat prin curbele integrale în funcție de rază (fig. 1), arată deosebiri semnificative între copolimer și cationiți, ca și între cele două forme ionice cercetate.

Copolimerul și cationitul $896 \cdot \text{NH}_4^+$ se aseamănă într-o oarecare măsură, ambii având majoritatea porilor sub 500 Å, ponderea (60%) revenind celor cu dimensiuni între 200 și 500 Å. Sub 200 Å mersul curbelor arată însă aport și structură distinctă a porilor. Copolimerul are porozitate uniform distribuită între 50 și 200 Å, curba integrală avînd practic aliura unei drepte cu pantă lentă în tot acest interval.

Pentru cationitul 896 NH_4^+ , începutul curbei este mult deplasat spre porii mari, iar panta, sensibil mai abruptă, indică aport important de volum doar pentru porii cu rază de peste 100 Å.

Peste 200 Å mersul ambelor curbe este aproape identic și ca atare se pot surprinde puține deosebiri în domeniul porilor mari.

Se remarcă totuși faptul că volumul total al porilor pentru cele două forme ionice este apropiat și mult inferior celui pentru copolimer (fig. 1).

Forma ionică $896 \cdot \text{Ca}^{2+}$ prezintă comportare mult diferită. Funcția $V = f(R)$ este practic o dreaptă cu pantă domoală în intervalul 50–1000 Å, ceea ce denotă porozitate polidispersă, relativ uniformă, pe întregul domeniu al porilor fini și mari [5].

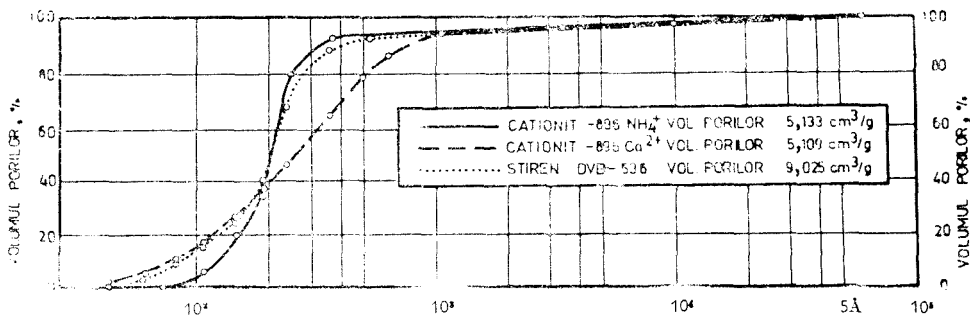


Fig. 1. Curbele integrale $V = f(R)$ pentru copolimer și cationiți 896 Ca^{2+} și 896 NH_4^+ .

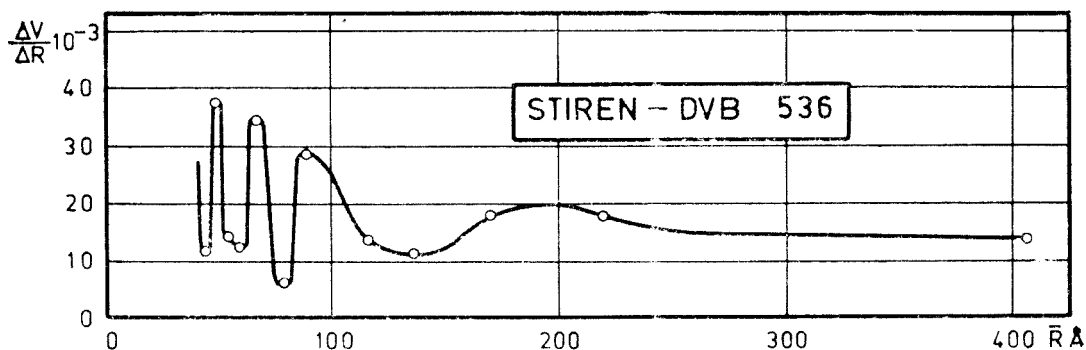


Fig. 2. Funcția $\Delta V/\Delta R = f(R)$ pentru copolimer macroporos stiren-divinilbenzen.

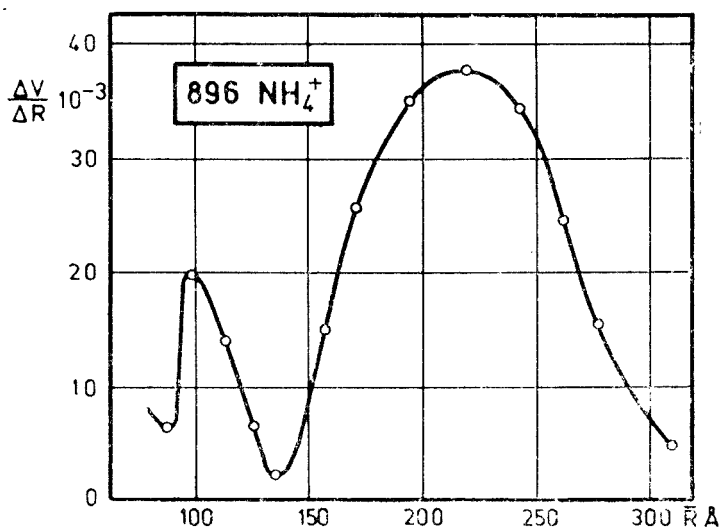


Fig. 3. Distribuția volumului porilor funcție de rază pentru cationit 896 NH_4^+ .

Precizări suplimentare aduc curbele diferențiale de distribuție a porilor. Astfel, copolimerul (fig. 2) confirmă existența preponderentă a microporilor cu raza sub 60 Å, după care un maxim îngust în domeniul 80–110 Å încheie contribuția porilor fini. În rest curba indică aportul puțin important al porilor largi, cu excepția maximumului prelung în jur de 200 Å. Datele confirmă și completează concluziile măsurărilor de sorbție [3].

Cationitul 896 $\cdot \text{NH}_4^+$ (fig. 3) are distribuția porilor total distinctă. Lipsesc porii sub 100 Å, iar peste, apar două domenii de porozitate monodispersă: unul îngust la 100 Å și altul larg, cu aport important de volum, în intervalul 150–300 Å. Prin urmare această formă ionică prezintă porozitate exclusiv în domeniul porilor intermediari (100–300 Å) (fig. 4).

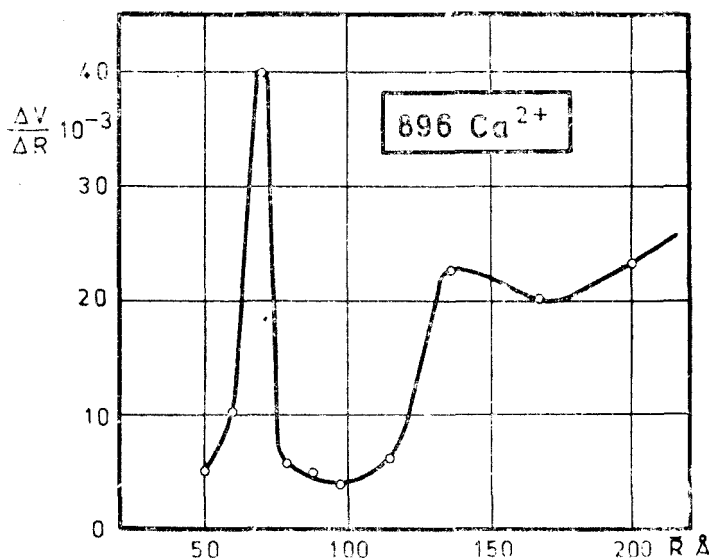


Fig. 4. Funcția $\Delta V/\Delta R = f(R)$ pentru cationit 896 Ca^{2+} .

În sfârșit, și forma ionică 896-Ca^{2+} (fig. 4) prezintă unele particularități distincte, curba de distribuție indicând existența unei porozități fine într-un domeniu îngust de rază (60 Å) alături de un altul extins, peste 120 Å.

Deosebirile între formele ionice, sub acest aspect, nu pot fi privite direct ca o consecință a volumului sau sarcinii ionilor de schimb întrucât dimensiunea mică și influența sarcinii acestora n-a putut fi evidențiată prea pregnant nici chiar în cazul porilor foarte fini [3], a căror obturare ar putea explica într-o oarecare măsură micșorarea de suprafață specifică [3, 4].

Concluziile concordă și în acest caz cu măsurătorile de sorbția azotului și completează imaginea cu privire la textura copolimerilor și schimbătorilor de ioni macroporoși.

(Intrat în redacție la 26 martie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. I. Gros, A. Knall, D. Florea și L. Sava, *Schimbători de ioni*, Ministerul Industriei Chimice, București, 1972.
2. E. Bortel, *Przemysl Chem.*, **47**, 557 (1968).
3. L. Literat și I. Gros, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **22** (1), 3 (1977).
4. E. Bortel, *Przemysl Chem.*, **46**, 723 (1967).
5. Z. G. Szabó și D. Kalló, *Contact Catalysis*, vol. 2, Akadémiai Kiadó Budapest, 1976, p. 260.

ECHANGEURS D'IONS MACROPOREUX INDIGÈNES. CARACTÉRISTIQUES STRUCTURAUX

(Résumé)

L'investigation des pores larges et intermédiaires par mesurages pénétrométriques de Hg, conduit à la conclusion que la distribution du volume des pores dans les copolymères et dans les résines échangeuses d'ions est tout distincte. Le copolymère possède des pores fins, tandis que les résines ont des pores intermédiaires et larges.

PROGRAM DE CALCUL AL SUPRAFEȚEI SPECIFICE ȘI A DISTRIBUȚIEI PORILOR ÎN SOLIDELE POROASE ȘI PULVERULENTE

L. LITERAT și O. NEGRU

Caracterizarea solidelor, sub aspectul mărimii suprafeței specifice, al formei și distribuției volumului porilor, pe baza măsurătorilor de sorbție [1, 2] comportă un volum considerabil de calcule, fapt ce limitează aria de aplicabilitate a metodologiilor respective [3, 4].

În sensul evitării acestor inconveniente și pentru a permite extinderea posibilităților de caracterizare chiar în cazul determinărilor de rutină și control al fabricației am încercat o programare în fortran a diverselor etape de calcul pe care le-am verificat pentru câteva cazuri concrete.

Elemente de calcul. Programare. Evaluarea suprafeței specifice a fost efectuată după Brunauer, Emmett și Teller [1].

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} x \quad (1)$$

Calculul razei porilor (r) și a grosimii peliculei de adsorbție (l) a fost condus după relațiile (Kelvin) [1].

$$r = r_k + l(x) \quad (2)$$

în care

$$r_k = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln x} \quad (3)$$

și

$$l(x) = \gamma \left[\frac{5}{2.303 \lg 1/x} \right]^{1.3} \quad (4)$$

cu semnificațiile σ , γ , R , T , V_M și x cunoscute [1,4].

Evaluarea funcției de distribuție $\Delta V/\Delta r = f(r)$ a fost particularizată după Barrett, Joinder și Halenda [4, 5]

$$\Delta V = R[\Delta V(r) - S(r)\Delta t + 2\pi l(r)\bar{l}\Delta t] \quad (5)$$

în care

$$R = \left[\frac{\bar{r}}{\bar{r} - (\bar{l} + \Delta t/2)} \right]^2 \quad (6)$$

Semnificația \bar{r} , \bar{l} , $\Delta V(r)$, $S(r)$ și $l(r)$ sînt respectiv de rază și grosime medie, volum, suprafață și lungime a porilor în intervalul unei etape de sorbție date [3].

Schema logică (fig. 1) a programului de calcul prevede trei etape de prelucrare a datelor primare x_i și V_i [6]. În prima etapă se calculează mărimile (r , r_k , l , R) univoc dependente de x și de natura adsorbatului [2].

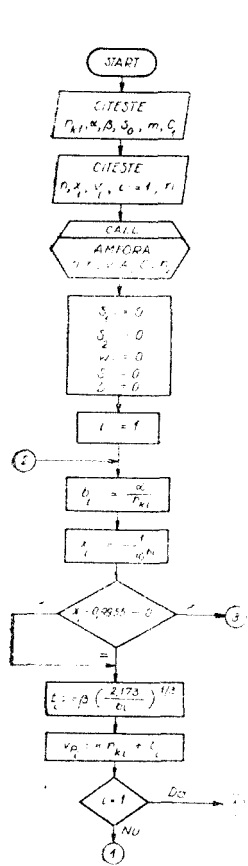


Fig. 1a

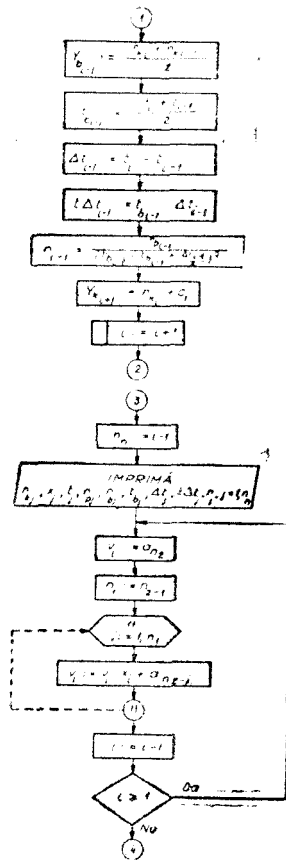


Fig. 1b

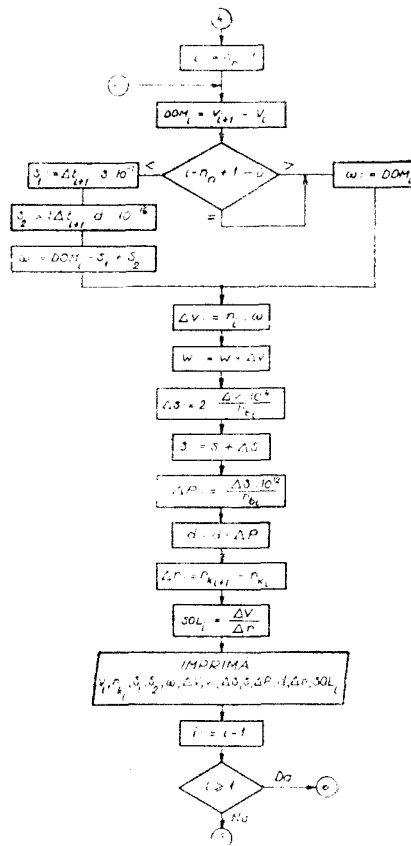


Fig. 1c

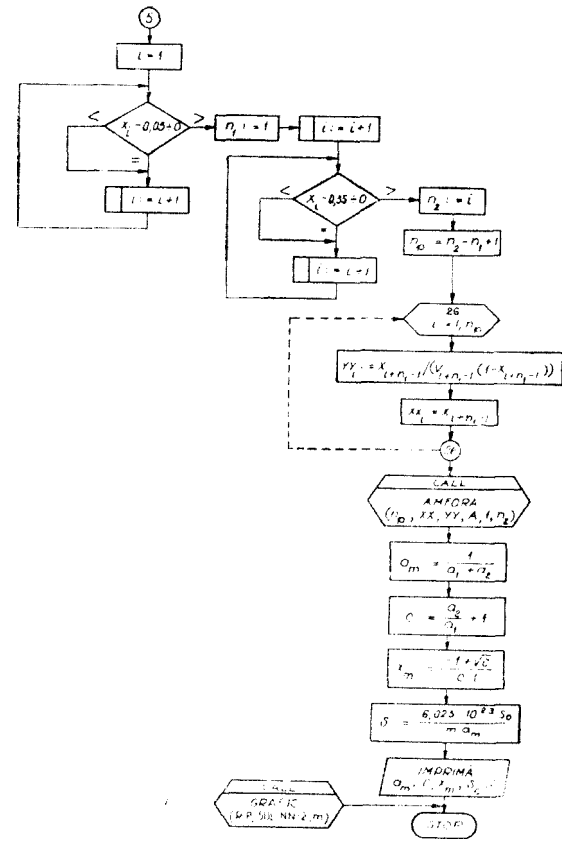


Fig. 1d

A doua etapă, calculul funcției de distribuție a porilor, este concepută în două variante. O primă variantă caută prin intermediul subrutinei AMFORA ecuația cea mai probabilă a izotermei din datele experimentale, după care recalculază în conformitate cu instrucțiunea unor pași de incrementare (c_1, c_2, \dots) valorile volumelor V_i , corespunzătoare anumitor raze Kelvin date. Se asigură astfel o explorare programată ca precizie și domeniu a izotermelor în privința contribuției porilor la structura acestora.

A doua variantă prelucrează direct datele experimentale cu propriile erori de determinare.

În ambele cazuri se efectuează calculele și corecțiile fiecărei etape de sorbție (ΔV) iar funcția $\Delta V/\Delta r$ corespunzătoare este raportată la raza medie (\bar{r}). Operația se face pe baza schemei Horner cu ajutorul ciclului DØ cu etichetă finală 11.

Valorile se imprimă pentru fiecare etapă de calcul, numărul etapelor fiind dat de pașii de adsorbție — desorbție (varianta II-a) sau de valorile alese pentru r_k (varianta I).

Spre deosebire de partea primă a programului, aceste valori nu se memorează în matrice.

Ultima etapă a programului calculează suprafața specifică

$$S = s_0 \cdot N \cdot a_m \quad (7)$$

după o prealabilă linearizare BET. Pentru aceasta un nou apel la subrutina AMFORA deduce dreapta cea mai probabilă din valorile experimentale x_i și y_i în intervalul $0,05 < x_i < 0,35$. Calculul ordonatelor (y_i) se efectuează cu ajutorul ciclului DØ cu eticheta finală 26.

În final, listingul prezintă valoarea suprafeței specifice (S), volumul porilor (V) și distribuția ($\Delta V/\Delta r$) în funcție de rază, valorile razei porilor (r), razei Kelvin (r_k) și a grosimii stratului (t) de adsorbție pentru fiecare din etapele de sorbție. Totodată se înscriu rezultatele parțiale, valoarea corecțiilor și calculele etapelor parcurse.

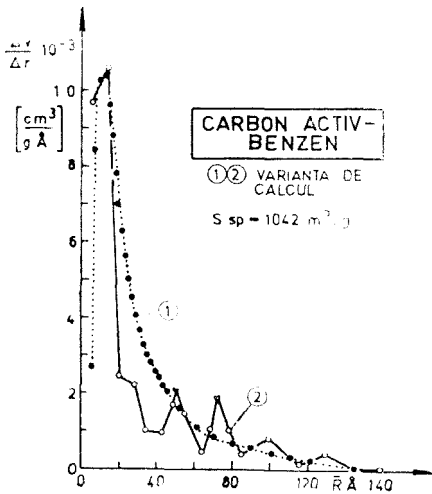


Fig. 2.

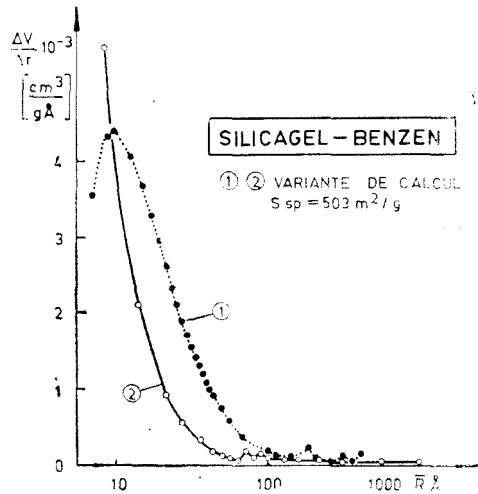


Fig. 3.

Printr-o instrucțiune suplimentară se poate înregistra funcția de distribuție $f(r)$ ca și izoterma BET.

Programul astfel alcătuit rezolvă în aproximativ 30 secunde toate aspectele sus menționate.

În fig. 2 și 3 sînt redată funcțiile de distribuție a porilor deduse din izotermele de desorbție ale benzenului pe cărbune activ și silicagel folosind ambele variante de calcul.

Se observă că în varianta directă (II) curbele de distribuție prezintă sinuozi-tăți datorate erorilor experimentale ce afectează izotermele. În varianta programată (I) calculul funcției celei mai probabile după Gauss-Jordan duce la anularea acestor efecte.

Concluzii. Programarea calculului suprafeței specifice și a distribuției porilor îngăduie caracterizarea rapidă a oricărui solid pe baza izotermelor sale de sorbție.

Variantele propuse permit alegerea preciziei de calcul a funcției de distribuție. Aplicarea procedurii oferă posibilitatea de extindere a metodelor de sorbție la caracterizarea diferitor solide poroase (catalizatori, suporturi ceramice, pămînturi coloidale, schimbători de ioni etc) și la controlul fabricației acestora.

(Intrat în redacție la 26 martie 1977)

BIBLIOGRAFIE

1. S. I. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1967, p. 215.
2. J. H. de Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, Ed. Butterworth-London, 1958, p. 172.
3. C. Orr and J. M. Dalla Valle, *Fine Particle Measurement*, Ed. Macmillan, London, 1959, p. 342.
4. G. Galațchi, *Rev. Chim. (București)* **22**, 610 (1971).
5. E. P. Barrett, L. G. Joiner and P. H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
6. I. Dancea, *Programarea calculatoarelor numerice*, Ed. Dacia, Cluj, 1973, p. 218.

PROGRAMME DE CALCUL DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE ET DE LA DISTRIBUTION DES PORES DANS DES SOLIDES POREUX ET PULVÉRULENTS

(Résumé)

On présente un programme fortran de calcul destiné à caractériser les solides poreux et pulvérulents sous l'aspect de la superficie spécifique et de la distribution des pores. Le procédé de calcul est illustré par quelques cas concrets.

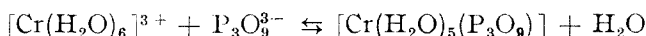
DIE KINETIK UND DER REAKTIONSMECHANISMUS ZWISCHEN DEM HEXAAQUOCHROM (III)-ION UND TRIMETAPHOSPHAT-ANION IN WASSERIGER LÖSUNG

C. STANISAV und ADELA WEISZ

Der Austausch des Wassermoleküls im $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mit verschiedenen Liganden wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Substitution in einigen Fällen nach einem dissoziativen Mechanismus S_N1 stattfindet^[1-4]. In anderen Fällen kann diese Reaktion auch nach einem assoziativen S_N2 Mechanismus beschrieben werden [5-6].

In vorliegender Arbeit wurde die Anationsreaktion des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - Ions (Elektronenkonfiguration: $t_{2g}^3 e_g^0$) mit dem Trimetaphosphat-Anion spektrophotometrisch verfolgt.

Der Austausch des Wassermoleküls durch $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ nach der Gleichung:



ist durch den Umschlag der violetten Farbe der Lösung auf grün gekennzeichnet. Eine analoge Erscheinung kann man auch im Falle der Anationsreaktion mit Cl^- - Ionen beobachten (Bildung des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$).

Die obenerwähnte Reaktion wurde bei verschiedenen Perchlorsäurekonzentrationen und Temperaturen verfolgt und kinetisch ausgewertet.

Reagenzien und Apparatur. Die $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - Lösungen wurden aus kristallinem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (Sajuzchimexport) bereitet. Die Konzentration der Lösungen wurde iodometrisch eingestellt. Das in den Proben enthaltene Chrom wurde anfangs in alkalischem Medium mit 3%-iger H_2O_2 -Lösung zu Chromat oxidiert. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde aus NaH_2PO_4 durch Erhitzen auf 530-550°C erhalten. Das Rohprodukt wurde in Wasser gelöst, filtriert und mit überschüssigem Aceton ausgefällt [7]. Das Natriumtrimetaphosphat ist eine weisse, im Wasser leicht lösliche Substanz. 70%-ige Perchlorsäure-Lösung ($d = 1,67$), „Merck“. Das unveränderte $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ wurde mit Hilfe von Ionenaustauschern getrennt, wozu Dowex 50 $W \times 12$ (50-100 mesh) in Na-R-Form „Serva“-Feinbiochimica-Heidelberg verwendet wurde.

Die Elektronenspektren wurden mit einem „Specord UV VIS“ aufgenommen. Die Ultraspctren wurden in Kaliumbromid-Dresslinge mit einem UR-20 Carl Zeiss Jena-Spectrophotometer registriert. Die kolorimetrischen Messungen wurden mit einem Kolorimeter FEK-M unter Verwendung eines Grünfilters ausgeführt (Schichtdicke: 50 mm).

Arbeitsbedingungen. In einem Messkolben von 250 cm^3 wurden die wässrige $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ und HClO_4 Lösungen verschiedener Konzentration in einem Ultrathermostat auf die Arbeitstemperatur gebracht. In einem anderen Messkolben wurde die wässrige $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -Lösung erwärmt.

Nach Mischen beider Lösungen ($t = 0$) wurden Proben von je 10 cm^3 in verschiedenen Zeitintervallen entnommen und analysiert. Die Proben wurden durch die mit dem obenerwähnten Ionenaustauscher, gefüllten Chromatographischen Säulen durchfliessen gelassen. Dabei wurde das unreaktierte $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vom Harz zurückgehalten und das gebildete Komplexanion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{P}_3\text{O}_9)]$ wird vom Eluat aufgenommen.

Die Gesamtkonzentration des Chroms in der Lösung wird iodometrisch bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit NaOH alkalisch gemacht, mit Perhydrol oxidiert, darauf mit Salzsäure angesäuert und mit KI behandelt, und das ausgeschiedene Iod mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Auswertung der Ergebnisse. Einige kinetische Kurven der Reaktion sind in Abb. 1 wiedergegeben.

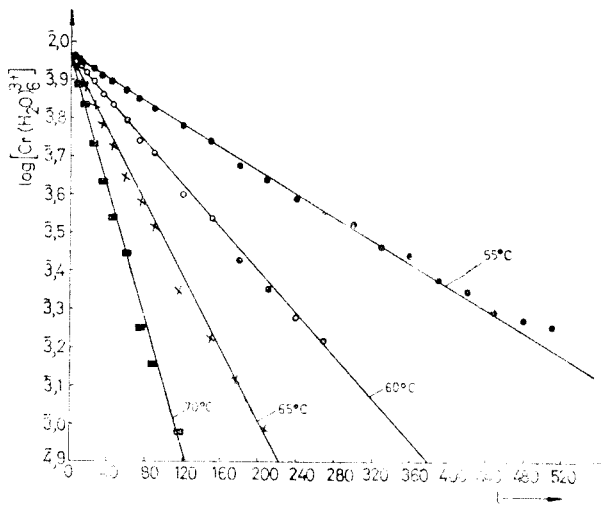


Abb. 1. Linearisierung der kinetischen Kurven erhalten bei 55, 60, 65, und 70°C und $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ und HClO_4 — Konzentrationen von: 0,01, 0,04, 0,0456 Mol/l.

Einklang stehen, was die obenerwähnte Annahme bestärkt. Also ist die Reaktionsordnung gegen das Trimetaphosphat teilweise 0. Die globale Reaktionsordnung ist 1 und k kann als eine Geschwindigkeitskonstante von pseudo-erster Ordnung betrachtet werden.

Aus den Daten der Tabelle 1 und 2 geht hervor, dass das Gleichgewicht der Reaktion von der Konzentration des Trimetaphosphats und der Perchlorsäure stark beeinflusst wird.

Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, ist die Reaktion gegen die $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — Ionen von erster Ordnung.

Die Daten 1, 2 und 3 der Tabelle 1 zeigen, dass die Kinetik des Prozesses bei konstanten Konzentrationen von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, HClO_4 und bei verschiedenen Konzentrationen von $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, von der Konzentration des Trimetaphosphats nicht beeinflusst wird.

Vergleicht man, die, in Tabelle 1 unter Nr. 3 eingetragene, Geschwindigkeitskonstante, mit den übrigen, in der Tabelle enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten, kann festgestellt werden, dass diese miteinander in gutem

Tabelle 1

Experimentelle Daten bei 65° bei verschiedenen Konzentrationen der Reagenzien

No.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Mol/l	$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ Mol/l	HClO_4 Mol/l	K	10^5k s^{-1}	10^5k s^{-1}	10^5k s^{-1}
1	0,010	0,010	0,0465	2,09	30,86	20,86	10,00
2	0,010	0,020	0,0465	9,56	22,93	20,76	2,17
3	0,010	0,040	0,0465	—	18,64	—	—
4	0,010	0,040	0,1395	4,03	22,83	18,31	4,52
5	0,010	0,040	0,1860	2,61	21,03	15,20	5,83
6	0,010	0,040	0,2325	2,31	18,23	12,70	5,51

Bei Ausgangskonzentrationen der $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ und HClO_4 — Lösungen von 0,01, 0,04 und 0,0465 Mol/l ist die Anationsreaktion praktisch völlig nach rechts verschoben.

Bei kleineren Konzentrationen, wie bei 1 und 2 Tabelle 1 so wie auch bei höheren Perchlorsäurekonzentrationen 4, 5 und 6 Tabelle 1 ist die Reaktion unvollständig, es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Gleichgewichtskonstante

nimmt, mit Zunahme der Perchlorsäurekonzentration und Abnahme der Trimetaphosphatkonzentration ab.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen, welche zum Gleichgewicht führen, können aus der grafischen Darstellung der $\log(a-x)$ -Werte in Funktion der Reaktionszeit berechnet werden. (a - Ausgangskonzentration der $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, x - Konzentration des gebildeten Komplexes bei „t“-Reaktionszeit). Wir haben diese Konstanten aus der Gleichgewichtskonzentration des gebildeten Komplexes (\bar{x}) und aus den Konzentrationen bei verschiedenen Reaktionszeiten berechnet (x). Darstellung von $\log(\bar{x} - x)$ in Funktion der Zeit.

Einfluss der Temperatur. Die experimentellen Daten bei verschiedenen Temperaturan zwischen 55 und 70°C und bei von: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - , $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ und HClO_4 - Konzentrationen: 0,01, 0,04 und 0,0465 Mol/l sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Arrhenius'sche Gerade ist in Abb. 2 dargestellt. Die Aktivierungsenergie 28 444 cal/Mol und die Aktivierungsentropie 7,0 E.e. wurden mit Hilfe dieser Gerade berechnet, und sind in Übereinstimmung mit einem S I P Mechanismus, sowie mit der Änderung der elektrischen Ladungen.

Tabelle 2

Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten

T °C	T K	1/T · 10 ³	10 ⁵ · k (s ⁻¹)	log k
1 55	328,13	3,048	5,784	5,76233
2 60	333,13	3,003	11,11	4,04571
3 65	338,13	2,958	18,64	4,27045
4 70	343,13	2,195	38,33	4,58354

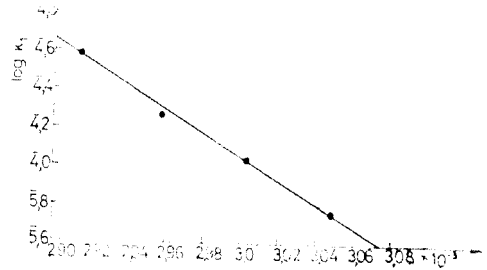
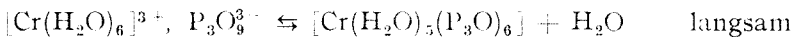
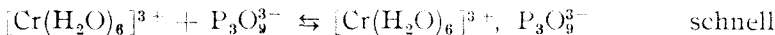


Abb. 2. Arrhenius-Gerade.

Reaktionsmechanismus. Alle, die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse, Verglichen mit den Literaturdaten führen zu einem Mechanismus des Typs S_N1 IP (Ionpaare).



In der ersten Phase findet eine Ionenassoziation zwischen dem positiv geladenen $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und dem negativ geladenen $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ statt. Das Gleichgewicht der Ionenassoziation bestimmt das Gleichgewicht des Gesamtprozesses.

Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist möglicherweise mit dem Gleichgewicht der zweiten Stufe, d.h. mit dem dissoziativen Inneraustausch im Zusammenhang.

Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet, ist die Aufspaltung der Cr—OH₂-Bindung sehr wichtig. Die langsame Etappe der globalen Reaction ist die Abspaltung von Wasser aus dem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - Ion. Daher muss die

Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses, mit dem Isotopenaustausch des Wassers im $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ annähernd gleich sein. Im Einklang mit den Literaturangaben wurde eine Aktivierungsenergie für die Isotopenaustauschreaktion: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}^{18}$ von 28000 cal/Mol gefunden. Dieser Wert ist mit unseren experimentellen Daten, für die obenerwähnte untersuchte Reaktion, 28444 cal/Mol, annähernd gleich. Ein Mechanismus des Typs $\text{S}_{\text{N}}2$ ist auch wegen sterischen Hindernissen unwahrscheinlich. Das voluminöse $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Ion ermöglicht die Bildung von Zwischenprodukten mit Koordinationszahl 7 nicht.

Spektrophotometrische Messungen. Der Entaquatisierungsprozess wurde auch spektrophotometrisch verfolgt. Es wurden die Absorptionskurven folgender Lösungen aufgenommen:

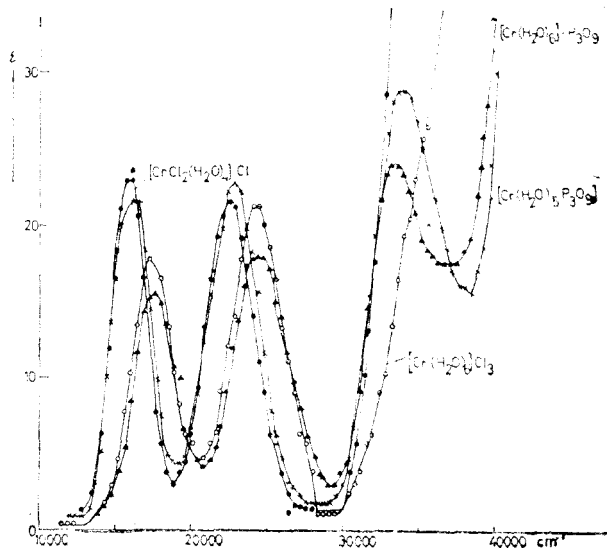
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ - Lösung
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - Lösung
- Kalte $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Lösung
- Zum Sieden gebrachte $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Lösung

Unter diesen Bedingungen enthält die c) Lösung und die d) - Lösung die gebildete Komplexverbindung.

Die Frequenzen der untersuchten Lösungen sind folgende:

a	15900	22400		cm^{-1}
b	17200	24200		cm^{-1}
c	17400	24600	33400	cm^{-1}
d	16200	22800	33300	cm^{-1}

Im Falle der Lösungen b) und c) finden nur sehr kleine Verschiebungen in den Absorptionsmaxim statt, weshalb auf spektrophotometrischem Wege, die Bildung der Ionenpaare nicht nachgewiesen werden kann. Die Verschiebung der Absorptionsbanden im Falle der d) - Lösung nach niedrigeren Wellenzahlen bestätigt einerseits die Bildung eines neuen Komplexes der Form: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{P}_3\text{O}_9)]$, andererseits dass das $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Ion im Vergleich mit dem Wassermolekül ein schwä-



A b b. 3. Elektronenspektren.

cheres Kristallfeld bildet. Vergleicht man die Spektren der Lösungen, a) und d), kann eine Überlagerung der Banden beobachtet werden, was durch die Substitution eines zweiten Wassermoleküls im $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ durch $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, erklärt werden kann. Diese Frage wird in einer folgender Mitteilung erörtert.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen. Das $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Ion gehört zu der D_{3h} - Symmetrieklasse mit folgenden charakteristischen Schwingungsfrequenzen⁸:

ν_{as}	P—O	1277 cm^{-1}
ν_s	P—O	1098 cm^{-1}
δ	P—O—P	1015 : 783 cm^{-1}

Andere Deformationsschwingungsfrequenzen O—P—O liegen bei 600—360, bzw. 650—300 cm^{-1} .

In dem Spektrum des kristallinen $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tritt eine starke, breite Bande bei 3600—2900 cm^{-1} (O—H Valenzschwingungsfrequenzen des Wassers) und eine O—H—Deformationsbande bei 1680 cm^{-1} auf. Die ν_{as} P—O und ν_s P—O— Frequenzen erscheinen bei 1305—1280 cm^{-1} , bzw. bei 1100 cm^{-1} und die P—O—P bei 1040—1010 cm^{-1} , und 810—790 cm^{-1} . Eine andere Deformationsschwingungsfrequenz tritt bei 540—510 cm^{-1} auf.

Im Falle des Trimetaphosphats: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{P}_3\text{O}_9$ erscheinen die obenerwähnten Banden bei annähernd gleichen Wellenzahlen: P—O: 1305—1280 cm^{-1} , P—O 1160—110, P—O—P: 1015, bzw. 790—780 cm^{-1} und die Deformationsschwingungsfrequenz O—P—O: 540—530 und 640 cm^{-1} .

Im Gegensatz zum Spektrum dieser Substanz können im Spektrum des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{P}_3\text{O}_9)]$ (isoliert aus der wässrigen Lösung durch Ausfällung mit Aceton) einige Verschiebungen festgestellt werden.

Die ν_{as} und ν_s P—O—Valenzschwingungsfrequenzen erscheinen wegen Überlagerung in einer einzigen, breiten Bande, bei 1350—900 cm^{-1} . Die P—O—P—Valenzschwingungsfrequenzen verschieben sich nach höheren Wellenzahlen: 940—930 cm^{-1} (bei $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$: 800—780 cm^{-1}). Eine analoge Erscheinung ist auch im Falle der O—P—O—Schwingung zu erkennen (750—730 cm^{-1} gegenüber 650—300 cm^{-1}). Diese Erscheinung bestätigt wahrscheinlich die Koordination des $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ - Ions zum Chrom (III).

(Eingegangen am 2 April 1977)

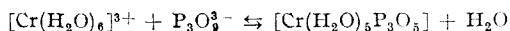
L I T E R A T U R

1. R. E. Hamm und E. R. Davis, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3085 (1953).
2. R. E. Hamm und R. H. Perkins, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2083 (1955).
3. R. E. Hamm, R. H. Perkins, R. I. Johnson und R. E. Davis, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4469 (1958).
4. Const. Gh. Macarovic, C. Stanisav und G. Niac, Rev. Roumaine Chim., **12**, 743 (1967).
5. C. Postmus, L. E. King, J. Phys. Chem., **59**, 1208 (1955).
6. K. B. Iațimirski, und E. I. Iasinski, Zhur. neorg. Khim., **1**, 438 (1956).
7. R. N. Bell, *Inorganic Synthesis*, Andrieth L. P., McGraw-Hill Book Co., New York, vol. 3, 1950, S. 103—106.
8. R. R. Miano und C. S. Garner, Inorg. Chem., **4**, 337 (1965).

CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DINTRE IONUL HEXAACVOCROM (III) ȘI ANIONUL TRIMETAFOSFAT ÎN SOLUȚIE APOASĂ

(R e z u m a t)

S-a studiat cinetica și mecanismul reacției de anataxie a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cu trimetafosfat:



cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Variația concentrației s-a urmărit iodometric și spectrofotometric. Pentru determinarea formării complexului $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{P}_3\text{O}_9]$ s-a recurs și la studiu spectroscopic în infraroșu.

DETERMINAREA CONSTANTEI DE FORMARE A COMPLEXULUI PIROCATECHINĂ — MOLIBDAT DE SODIU (1:1) PRIN METODA FOTOCOLORIMETRICĂ

ION CETEANU

Sistemul pirocatechină $C_6H_4(OH)_2$ — molibdat de sodiu $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ în soluție apoasă a fost studiat colorimetric de A. K. Babko [1], spectrofotometric de G. P. Haight și V. Paragamian [2] iar fotocolorimetric de F. Mánok [3], care au stabilit că raportul de combinare pirocatechină — molibden hexavalent (din soluția apoasă a molibdatului de sodiu) poate fi de 1:1 sau 2:1, în funcție de aciditatea mediului tamponat în care se lucrează.

În soluții mai acide se formează complexul galben pirocatechină — molibden hexavalent pentru raportul de combinare 1:1 și în soluții cu aciditate mai redusă rezultă complexul roșu corespunzător raportului de combinare 2:1. Dacă A. K. Babko susține că la $pH < 4$ se formează complexul galben și la $pH > 4$ complexul roșu, G. P. Haight și V. Paragamian susțin că la $pH > 2$ începe deja formarea complexului roșu corespunzător raportului de combinare 2:1.

La $pH < 2$ pirocatechina în soluție apoasă se combină cu molibdenul hexavalent după raportul de combinare 1:1 și se formează un complex galben, care este solubil în apă.

Sistemele formate din soluțiile apoase ale pirocatechinei tamponate la $pH \approx 1,6$ titrate cu soluția apoasă a molibdatului de sodiu s-au studiat fotocolorimetric cu un aparat F.E.K. (fabricat în U.R.S.S.) folosind filtrul albastru și cuva de 2 cm lungime. Ca soluție de comparație s-a folosit apa distilată și măsurătorile s-au executat la 22°C. Ca soluție tampon pentru $pH \approx 1,6$ s-a folosit amestecul corespunzător la 29,94 ml soluție 0,2 M de HCl cu 70,06 ml soluție 0,2 M de KCl.

La probe care în același volum de 300 ml conțin: 230 ml soluție tampon, 10 ml (cu $\sim 1,6 \cdot 10^{-3}$ moli/l pirocatechină — pentru primul sistem) sau 30 ml (cu $4,7 - 4,9 \cdot 10^{-3}$ moli/l pirocatechină — pentru al doilea sistem) soluție 0,05 M de pirocatechină, plus 60 respectiv 40 ml apă distilată s-a adăugat în mod treptat pînă la 18 ml soluție 0,05 M de molibdat de sodiu.

Pentru cele două sisteme sînt trecute în tabelul 1 șirurile de valori corespunzătoare concentrației totale a pirocatechinei C_p , C'_p exprimată în moli/litru, concentrația totală a molibdenului $C_{Mo} = C'_{Mo}$ exprimată în atomi de molibden/litru și extincțiile E_p , E'_p stabilite fotocolorimetric după adăugarea soluției 0,05 M de Na_2MoO_4 soluției de pirocatechină la $pH \approx 1,6$.

După variația valorilor extincțiilor (celor două sisteme) luate în ordonată în funcție de concentrația totală a molibdenului luată în abscisă s-au stabilit, pe baza metodei celor mai mici patrate, ecuațiile dreptelor de regresie $y = 63,254x - 0,0058$ (pentru concentrația totală a pirocatechinei de $\sim 1,6 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și $y' = 149,345x - 0,0056$ (pentru concentrația totală a pirocatechinei de $4,9 - 4,7 \cdot 10^{-3}$ moli/l), care nu trec prin origine și care în reprezentările grafice sînt foarte apropiate de dreptele trasate după valorile experimentale ale extincțiilor.

După datele dreptelor de regresie sînt stabilite șirurile de valori ale extincțiilor corectate E''_i , E'''_i , care sînt trecute în tabelul 1.

Nr. det.	Volumul total 300 + n _i ml. sol. 0,05 M de Na ₂ MoO ₄	Conc. totală a C ₆ H ₄ (OH) ₂ în moli/litru la adaos de 10 ml sol. 0,05 M C _p	Conc. totală a C ₆ H ₄ (OH) ₂ în moli/litru la adaos de 30 ml sol. 0,05 M C' _p
1	2	3	4
1	300,4	1,664 · 10 ⁻³	4,993 · 10 ⁻³
2	300,8	1,662 · 10 ⁻³	4,987 · 10 ⁻³
3	301,2	1,660 · 10 ⁻³	4,980 · 10 ⁻³
4	301,6	1,658 · 10 ⁻³	4,973 · 10 ⁻³
5	302,0	1,655 · 10 ⁻³	4,967 · 10 ⁻³
6	302,4	1,653 · 10 ⁻³	4,960 · 10 ⁻³
7	302,8	1,651 · 10 ⁻³	4,954 · 10 ⁻³
8	303,2	1,649 · 10 ⁻³	4,947 · 10 ⁻³
9	303,6	1,647 · 10 ⁻³	4,941 · 10 ⁻³
10	304,0	1,645 · 10 ⁻³	4,934 · 10 ⁻³
11	304,8	1,640 · 10 ⁻³	4,921 · 10 ⁻³
12	305,6	1,636 · 10 ⁻³	4,908 · 10 ⁻³
13	306,4	1,632 · 10 ⁻³	4,895 · 10 ⁻³
14	307,2	1,628 · 10 ⁻³	4,883 · 10 ⁻³
15	308,0	1,623 · 10 ⁻³	4,870 · 10 ⁻³
16	308,8	1,619 · 10 ⁻³	4,857 · 10 ⁻³
17	309,6	1,615 · 10 ⁻³	4,845 · 10 ⁻³
18	310,4	1,611 · 10 ⁻³	4,832 · 10 ⁻³
19	311,2	1,607 · 10 ⁻³	4,820 · 10 ⁻³
20	312,0	1,603 · 10 ⁻³	4,808 · 10 ⁻³
21	313,0	1,597 · 10 ⁻³	4,792 · 10 ⁻³
22	314,0	1,592 · 10 ⁻³	4,777 · 10 ⁻³
23	315,0	1,587 · 10 ⁻³	4,762 · 10 ⁻³
24	316,0	1,582 · 10 ⁻³	4,747 · 10 ⁻³
25	317,0	1,577 · 10 ⁻³	4,732 · 10 ⁻³
26	318,0	1,572 · 10 ⁻³	4,717 · 10 ⁻³

$$\bar{K}_{ii} = 63,82 \text{ (moli/litru)}^{-1}$$

Tabel 1

Conc. totală a molibdenului în atomi de molibden/litru $C_{Mo} = C'_{Mo}$	E_i	E'_i	E''_i	E'''_i	K_{li}
5	6	7	8	9	10
0,067 · 10 ⁻³	0,003	0,009	-0,003	0,004	---
0,133 · 10 ⁻³	0,006	0,015	0,002	0,014	66,84
0,199 · 10 ⁻³	0,009	0,022	0,006	0,024	72,23
0,265 · 10 ⁻³	0,011	0,029	0,010	0,034	44,68
0,331 · 10 ⁻³	0,014	0,037	0,014	0,044	44,77
0,397 · 10 ⁻³	0,017	0,045	0,018	0,054	43,20
0,463 · 10 ⁻³	0,020	0,053	0,023	0,064	42,82
0,528 · 10 ⁻³	0,023	0,062	0,027	0,073	36,28
0,593 · 10 ⁻³	0,026	0,072	0,031	0,083	26,40
0,658 · 10 ⁻³	0,030	0,082	0,035	0,093	31,18
0,788 · 10 ⁻³	0,039	0,103	0,043	0,112	44,45
0,917 · 10 ⁻³	0,048	0,123	0,052	0,131	57,05
1,045 · 10 ⁻³	0,056	0,145	0,060	0,151	52,79
1,172 · 10 ⁻³	0,065	0,167	0,068	0,170	56,22
1,299 · 10 ⁻³	0,074	0,189	0,076	0,189	58,92
1,426 · 10 ⁻³	0,083	0,211	0,084	0,208	61,12
1,551 · 10 ⁻³	0,092	0,232	0,099	0,227	64,82
1,676 · 10 ⁻³	0,102	0,253	0,100	0,245	72,62
1,800 · 10 ⁻³	0,111	0,274	0,108	0,264	75,10
1,924 · 10 ⁻³	0,121	0,295	0,116	0,283	81,29
2,078 · 10 ⁻³	0,131	0,316	0,126	0,306	86,85
2,230 · 10 ⁻³	0,141	0,337	0,136	0,329	91,85
2,382 · 10 ⁻³	0,151	0,358	0,145	0,351	96,38
2,533 · 10 ⁻³	0,161	0,379	0,155	0,374	100,48
2,683 · 10 ⁻³	0,168	0,401	0,165	0,396	93,42
2,831 · 10 ⁻³	0,175	0,417	0,174	0,419	94,61

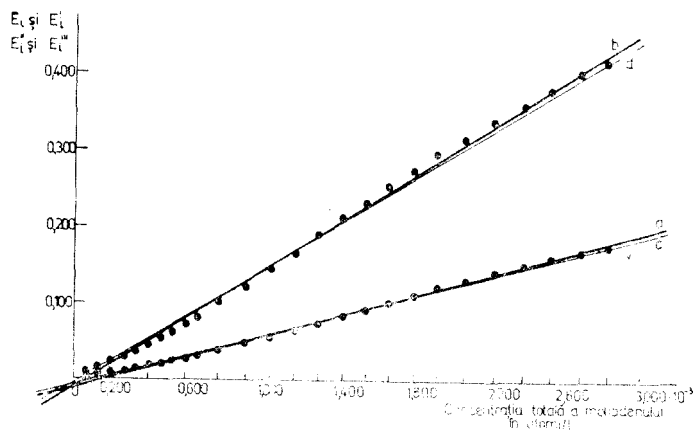


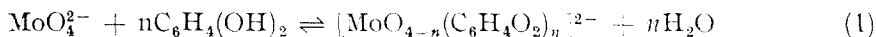
Fig. 1.

În fig. 1 este prezentată variația extincțiilor din șirurile de valori E_t , E'_t , E''_t , E'''_t (luate în ordonate) în funcție de concentrația totală a molibdenului adăugat în atomi/litru. Pentru trasarea dreptei a s-a luat șirul de valori E_t , pentru dreapta b șirul de valori E'_t , pentru dreapta de regresie c șirul de valori E''_t și pentru dreapta de regresie d șirul de valori E'''_t . Valorile extincțiilor cresc cu mărirea concentrației pirocatechinei de la $\sim 1,6 \cdot 10^{-3}$ moli/litru la $4,9 \cdot 10^{-3}$ moli/litru, respectiv cu creșterea concentrației complexului galben de molibden hexavalent — pirocatechină la adăugarea soluției 0,05 M de Na_2MoO_4 .

Din datele experimentale reiese că valorile extincțiilor sistemelor studiate variază aproximativ linear cu concentrația molibdenului din sistemul respectiv.

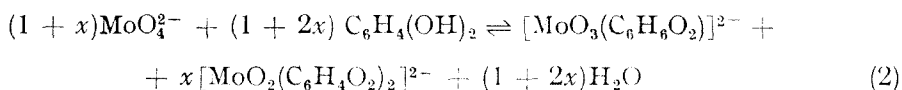
Pentru prelucrarea cantitativă a datelor experimentale în vederea determinării constantei de formare a complexului galben, care conține anionul $[\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)]^{2-}$ este necesară studierea sistemului: pirocatechină în mediu tamponat (la $\text{pH} < 2$) — molibdat de sodiu.

Anionul molibdenic $\text{Mo}^{\text{VI}} \text{O}_4^{2-}$ poate reacționa cu pirocatechina $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ în soluție apoasă după ecuația procesului reversibil:

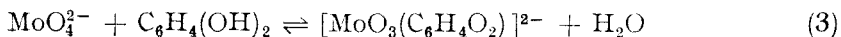


unde $n = 1$ pentru $\text{pH} < 2$ și $n = 2$ pentru $\text{pH} > 4$.

Cînd este posibil să se formeze ambii complecși ai pirocatechinei cu molibdatul de sodiu, procesul reversibil se prezintă prin ecuația:



Complexul galben pe care îl formează pirocatechina (la $\text{pH} \cong 1,6$) cu molibdatul de sodiu, corespunzător raportului de combinare 1:1, se formează după ecuația procesului reversibil:



Dacă în soluția tamponată de pirocatechină — molibdat de sodiu nu există decît echilibrul din ecuația (3), concentrația totală a molibdenului C_{Mo} și concentrația totală a pirocatechinei C_p se stabilesc după relațiile :

$$C_{Mo} = \underbrace{[MoO_4^{2-}]}_M + \underbrace{[MoO_3(C_6H_4O_2)^{2-}]}_R \text{ respectiv } C_{Mo} = M + R \quad (4)$$

sau $M = C_{Mo} - R$

$$C_p = \underbrace{[C_6H_4(OH)_2]}_N + \underbrace{[MoO_3(C_6H_4O_2)^{2-}]}_R \text{ respectiv } C_p = N + R \quad (5)$$

sau $N = C_p - R$

Pentru stabilirea constantei de formare a complexului galben, care conține anionul $[MoO_3(C_6H_4O_2)^{2-}]$, se folosește relația :

$$K_1 = \frac{[MoO_3(C_6H_4O_2)^{2-}]}{[MoO_4^{2-}][C_6H_4(OH)_2]} = \frac{R}{M \cdot N} = \frac{R}{(C_{Mo} - R)(C_p - R)} \quad (6)$$

La determinarea acestei constante de formare K_1 trebuie să se afle concentrațiile respective la echilibru.

Pentru constanta de instabilitate $1/K_1$ a complexului galben de molibdat — pirocatechină (corespunzător raportului de combinare 1 : 1) la pH = 1, G. P. Haight și V. Paragiaman au stabilit valoarea de 0,166 moli/litru, iar F. Manok valoarea de 0,150 moli/litru.

Din produsul relației (7), care reprezintă numitorul relației (6) pentru primele probe experimentale, se pot neglija termenii $- C_{Mo}R + R^2$ ce au valori foarte mici, deoarece concentrația totală a molibdenului C_{Mo} și concentrația ionului $[MoO_3(C_6H_4O_2)^{2-}]$ au valori mici.

$$(C_{Mo} - R)(C_p - R) = C_{Mo}C_p - C_pR - \boxed{C_{Mo}R + R^2} \quad (7)$$

Constanta de formare K_1 se exprimă astfel prin relația :

$$K_1 = \frac{R}{C_{Mo}C_p - C_pR} \quad (8)$$

Pentru determinarea practică a constantei de formare K_1 s-au luat la pH $\cong \cong 1,6$ două sisteme diferite (unul cu 10 ml altul cu 30 ml soluție 0,05 M de $C_6H_4(OH)_2$ plus 230 ml soluție tampon + 60 respectiv 40 ml apă distilată pentru a se ajunge la volumul total de 300 ml), cărora li s-a adăugat în mod treptat pînă la 18 ml soluție 0,05 M de molibdat de sodiu.

Pentru cele două sisteme se folosesc următoarele notări :

$$C_{Mo} = M + R \quad C_p = N + R \quad C'_{Mo} = M' + R' \quad C'_p = N' + R'$$

$$K_1 = \frac{R}{C_{Mo}C_p - C_pR} \quad K'_1 = \frac{R'}{C'_{Mo}C'_p - C'_pR'}$$

$$C_{Mo} = \frac{R(1 + K_1C_p)}{K_1C_p} \quad C'_{Mo} = \frac{R'(1 + K'_1C'_p)}{K'_1C'_p}$$

$$R = \frac{K_1C_{Mo}C_p}{1 + K_1C_p} \quad (9) \quad R' = \frac{K'_1C'_{Mo}C'_p}{1 + K'_1C'_p} \quad (10)$$

Pentru cele două sisteme K_1 trebuie să aibă valoare egală cu K'_1 .

După legea lui Lambert-Beer extincția soluției notată prin E este dată de relația :

$$E = \varepsilon_1 \cdot d \cdot [\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^{2-}] \quad (11)$$

în care ε_1 este coeficientul molar al extincției și d este grosimea stratului din cuvă (adică 2 cm).

Concentrația ionului complex $[\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^{2-}]$ fiind notată cu R , pentru probele celor două sisteme corespund relațiile :

$$R_i = \frac{E_i}{\varepsilon_1 \cdot d} \quad (12) \quad R'_i = \frac{E'_i}{\varepsilon_1 \cdot d} \quad (13)$$

După relațiile (12), (13) și (9), (10) rezultă expresiile :

$$\frac{E_i}{\varepsilon_1 \cdot d} = \frac{K_1 C_{M_0} C_p}{1 + K_1 C_p} \quad (14) \quad \frac{E'_i}{\varepsilon_1 \cdot d} = \frac{K'_1 C'_{M_0} C'_p}{1 + K'_1 C'_p} \quad (15)$$

în care $K_1 = K'_1$.

Valorile șirului E_i sînt stabilite cînd concentrația totală a pirocatechinei C_p din probele experimentale este de $1,664 - 1,572 \cdot 10^{-3}$ moli/litru și valorile șirului E'_i sînt stabilite cînd concentrația totală a pirocatechinei C'_p este de $4,993 - 4,717 \cdot 10^{-3}$ moli/litru.

Dacă concentrația totală a molibdenului este aceeași în ambele sisteme, adică, $C_{M_0} = C'_{M_0}$, se ajunge la expresia :

$$\frac{E_i}{E'_i} = \frac{C_p(1 + K'_1 C'_p)}{C'_p(1 + K_1 C)} \quad (16)$$

din care valoarea constantei de formare K_1 se stabilește după relația :

$$K_{1i} = \frac{C_p E'_i - C'_p E_i}{C_p C'_p (E_i - E'_i)} \quad (17)$$

În tabelul 1 sînt trecute de asemenea valorile șirului constantei de formare K_{1i} stabilite după această relație (17). Ca valoare medie a constantei de formare \bar{K}_{1i} se ia 63,82 (moli/litru)⁻¹.

Dacă pentru probele celor două sisteme se cunosc șirurile de valori ale concentrației totale a pirocatechinei C_p , C'_p , ale concentrației totale a molibdenului $C_{M_0} = C'_{M_0}$ și valoarea medie a constantei de formare K_{1i} (calculată după relația 17), se pot stabili o serie de relații cu ajutorul cărora să se calculeze șirurile de valori ale concentrației pirocatechinei libere N_i , N'_i , ale concentrației molibdenului liber M_i , M'_i , ale concentrației complexului galben R_i , R'_i și constanta de formare K_{1i} a complexului, după relația (6).

Dacă expresia lui $R = K_1 M N$ din relația (6) se introduce în relația (4) se obține :

$$C_{M_0} = M + K_1 M N = M(1 + K_1 N) \quad (18)$$

respectiv :

$$M = \frac{C_{Mo}}{1 + K_1 N} \quad (19)$$

După relațiile (6) și (19) se stabilește expresia :

$$R = K_1 M N = \frac{K_1 C_{Mo} N}{1 + K_1 N} \quad (20)$$

După relația (5) și (20) se stabilește expresia :

$$C_p = N + R = N + \frac{K_1 C_{Mo} N}{1 + K_1 N} \quad (21)$$

de la care rezultă ecuația de gradul II

$$K_1 N^2 + (1 + K_1 C_{Mo} - K_1 C_p) N - C_p = 0 \quad (22)$$

Pentru stabilirea șirurilor de valori ale concentrației pirocatechinei libere N_i, N'_i din cele două sisteme se vor rezolva în funcție de concentrația totală a pirocatechinei C_p, C'_p și a molibdenului $C_{Mo} = C'_{Mo}$, două tipuri de ecuații de gradul II.

$$\begin{aligned} \bar{K}_{1i} N_i^2 + (1 + \bar{K}_{1i} C_{Mo} - \bar{K}_{1i} C_p) N_i - C_p &= 0 \\ \bar{K}_{1i} N_i'^2 + (1 - \bar{K}_{1i} C'_{Mo} - \bar{K}_{1i} C'_p) N_i' - C'_p &= 0 \end{aligned}$$

Cunoscîndu-se pentru cele două sisteme concentrația totală a pirocatechinei C_p, C'_p , concentrația pirocatechinei libere N_i, N'_i , concentrația totală a molibdenului $C_{Mo} = C'_{Mo}$ și valoarea medie a constantei de formare \bar{K}_{1i} , se pot stabili după relațiile (4) și (6) respectiv (5) și (6), expresiile concentrației molibdenului liber M_i, M'_i .

$$M_i = \frac{C_{Mo}}{1 + \bar{K}_{1i} N_i} \quad M'_i = \frac{C'_{Mo}}{1 + \bar{K}_{1i}' N_i'} \quad (\text{resp. } 19)$$

$$M_i = \frac{C_p - N_i}{\bar{K}_{1i} N_i} \quad M'_i = \frac{C'_p - N_i'}{\bar{K}_{1i} N_i'} \quad (23)$$

Pentru calcularea concentrației R_i, R'_i a ionului complex $[\text{MoO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]^-$ din cele două sisteme se folosesc relațiile :

$$R_i = \frac{\bar{K}_{1i} C_{Mo} N_i}{1 + \bar{K}_{1i} N_i} \quad R'_i = \frac{\bar{K}_{1i}' C'_{Mo} N_i'}{1 + \bar{K}_{1i}' N_i'} \quad (\text{resp. } 20)$$

$$R_{ii} = \frac{\bar{K}_{1i} C_p M_i}{1 + \bar{K}_{1i} M_i} \quad R'_{ii} = \frac{\bar{K}_{1i}' C'_p M'_i}{1 + \bar{K}_{1i}' M'_i} \quad (24)$$

În tabelul 2 sînt prezentate, pentru cele două sisteme, șirurile de valori ale concentrațiilor pirocatechinei libere N_i, N'_i (calculate prin rezolvarea ecuațiilor

Tabel 2

N_i	N'_i	M_i	M'_i	R_i	R'_i	K_{1i}	K'_{1i}
1,658 · 10 ⁻³	4,977 · 10 ⁻³	0,060 · 10 ⁻³	0,051 · 10 ⁻³	0,006 · 10 ⁻³	0,017 · 10 ⁻³	64,12	64,06
1,649 · 10 ⁻³	4,954 · 10 ⁻³	0,120 · 10 ⁻³	0,101 · 10 ⁻³	0,013 · 10 ⁻³	0,032 · 10 ⁻³	64,02	63,96
1,641 · 10 ⁻³	4,932 · 10 ⁻³	0,180 · 10 ⁻³	0,152 · 10 ⁻³	0,019 · 10 ⁻³	0,048 · 10 ⁻³	63,84	63,97
1,632 · 10 ⁻³	4,910 · 10 ⁻³	0,240 · 10 ⁻³	0,202 · 10 ⁻³	0,025 · 10 ⁻³	0,064 · 10 ⁻³	64,00	64,06
1,624 · 10 ⁻³	4,887 · 10 ⁻³	0,300 · 10 ⁻³	0,252 · 10 ⁻³	0,031 · 10 ⁻³	0,079 · 10 ⁻³	64,02	63,97
1,616 · 10 ⁻³	4,866 · 10 ⁻³	0,359 · 10 ⁻³	0,303 · 10 ⁻³	0,037 · 10 ⁻³	0,094 · 10 ⁻³	63,98	64,02
1,607 · 10 ⁻³	4,844 · 10 ⁻³	0,419 · 10 ⁻³	0,356 · 10 ⁻³	0,043 · 10 ⁻³	0,109 · 10 ⁻³	63,95	63,93
1,600 · 10 ⁻³	4,841 · 10 ⁻³	0,479 · 10 ⁻³	0,403 · 10 ⁻³	0,049 · 10 ⁻³	0,125 · 10 ⁻³	64,08	64,02
1,592 · 10 ⁻³	4,800 · 10 ⁻³	0,538 · 10 ⁻³	0,454 · 10 ⁻³	0,055 · 10 ⁻³	0,139 · 10 ⁻³	63,95	64,01
1,583 · 10 ⁻³	4,780 · 10 ⁻³	0,598 · 10 ⁻³	0,504 · 10 ⁻³	0,061 · 10 ⁻³	0,154 · 10 ⁻³	64,05	64,00
1,568 · 10 ⁻³	4,737 · 10 ⁻³	0,716 · 10 ⁻³	0,604 · 10 ⁻³	0,072 · 10 ⁻³	0,183 · 10 ⁻³	63,97	63,99
1,553 · 10 ⁻³	4,696 · 10 ⁻³	0,834 · 10 ⁻³	0,705 · 10 ⁻³	0,083 · 10 ⁻³	0,212 · 10 ⁻³	64,03	63,99
1,538 · 10 ⁻³	4,655 · 10 ⁻³	0,951 · 10 ⁻³	0,805 · 10 ⁻³	0,094 · 10 ⁻³	0,240 · 10 ⁻³	63,98	63,99
1,523 · 10 ⁻³	4,615 · 10 ⁻³	1,068 · 10 ⁻³	0,905 · 10 ⁻³	0,104 · 10 ⁻³	0,267 · 10 ⁻³	63,99	63,99
1,508 · 10 ⁻³	4,575 · 10 ⁻³	1,185 · 10 ⁻³	1,005 · 10 ⁻³	0,114 · 10 ⁻³	0,294 · 10 ⁻³	64,02	64,01
1,494 · 10 ⁻³	4,536 · 10 ⁻³	1,301 · 10 ⁻³	1,105 · 10 ⁻³	0,124 · 10 ⁻³	0,321 · 10 ⁻³	63,99	63,99
1,481 · 10 ⁻³	4,498 · 10 ⁻³	1,417 · 10 ⁻³	1,204 · 10 ⁻³	0,134 · 10 ⁻³	0,347 · 10 ⁻³	64,01	63,99
1,467 · 10 ⁻³	4,460 · 10 ⁻³	1,532 · 10 ⁻³	1,304 · 10 ⁻³	0,144 · 10 ⁻³	0,372 · 10 ⁻³	64,03	64,01
1,453 · 10 ⁻³	4,422 · 10 ⁻³	1,647 · 10 ⁻³	1,403 · 10 ⁻³	0,153 · 10 ⁻³	0,397 · 10 ⁻³	64,02	64,00
1,439 · 10 ⁻³	4,385 · 10 ⁻³	1,761 · 10 ⁻³	1,502 · 10 ⁻³	0,162 · 10 ⁻³	0,422 · 10 ⁻³	63,99	63,99
1,424 · 10 ⁻³	4,340 · 10 ⁻³	1,904 · 10 ⁻³	1,626 · 10 ⁻³	0,174 · 10 ⁻³	0,452 · 10 ⁻³	63,99	64,00
1,407 · 10 ⁻³	4,296 · 10 ⁻³	2,046 · 10 ⁻³	1,749 · 10 ⁻³	0,184 · 10 ⁻³	0,481 · 10 ⁻³	63,99	63,99
1,392 · 10 ⁻³	4,252 · 10 ⁻³	2,187 · 10 ⁻³	1,872 · 10 ⁻³	0,195 · 10 ⁻³	0,509 · 10 ⁻³	63,99	63,99
1,377 · 10 ⁻³	4,209 · 10 ⁻³	2,327 · 10 ⁻³	1,995 · 10 ⁻³	0,205 · 10 ⁻³	0,537 · 10 ⁻³	63,99	64,01
1,362 · 10 ⁻³	4,166 · 10 ⁻³	2,467 · 10 ⁻³	2,118 · 10 ⁻³	0,215 · 10 ⁻³	0,565 · 10 ⁻³	64,01	64,00
1,347 · 10 ⁻³	4,125 · 10 ⁻³	2,608 · 10 ⁻³	2,240 · 10 ⁻³	0,225 · 10 ⁻³	0,591 · 10 ⁻³	63,99	64,00

$$K_1 = 63,99$$

$$\bar{K}_1 = 64,00$$

de gradul II), ale concentrațiilor molibdenului liber M_i , M'_i (calculate după relația 19) și ale concentrațiilor ionului complex R_i , R'_i (calculate după relația 20).

Cunoscîndu-se valorile șirurilor R_i , M_i , N_i respectiv R'_i , M'_i , N'_i se calculează valorile șirurilor constantei de formare K_{1i} , K'_{1i} după relația (6).

Valorile acestor șiruri K_{1i} , K'_{1i} sînt trecute de asemenea în tabelul 2 și valoarea medie a acestei constante de formare este de 64,00 (moli/litru)⁻¹.

În concluzie, constanta de formare K_1 a complexului galben format de soluția apoasă a pirocatechinei la pH \cong 1,6 cu soluția apoasă a molibdatului de sodiu are valoarea 63,82 (moli/litru)⁻¹ (dacă se calculează după relația 17) sau de 64,00 (moli/litru)⁻¹ (dacă se calculează după relația 6).

(Intrat în redacție la 17 iunie 1977)

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

1. A. K. B a b k o, *Fiziko-Khimiceskii analiz kompleksnîh soedinenii v rastvorah*, Kiev, 1955, p. 223.
2. G. P. H a i g h t și V. P a r a g a m i a n, *Analyt. Chem.*, **32**, 642 (1960).
3. F. M a n o k, Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj, 1968.

LA DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE DE FORMATION DU COMPLEXE PYROCATECHINE — MOLYBDATE DE SODIUM (1 : 1) PAR LA MÉTHODE FOTOCOLORIMÉTRIQUE

(R é s u m é)

Par interprétation quantitative des valeurs expérimentales obtenues par l'étude fotocolorimétrique du système : pyrocatechine $C_6H_4(OH)_2$ (en milieu tamponné à pH = 1,6) — molybdate de sodium Na_2MoO_4 en solution aqueuse, on déduit une série de relations, après lesquelles (pour les deux systèmes différents) on calcule les séries des valeurs correspondantes à la constante de formation K_{1i} (du complexe jaune qui contient l'anion $[MoO_3(C_6H_4O_2)_2]^{2-}$), de la concentration de pyrocatechine libre, de la concentration de molybdène libre, de la concentration du complexe libre et du coefficient molaire d'extinction.

Comme valeur moyenne de la constante de formation K_1 on établit 64 (molies/litre)⁻¹.

DETERMINAREA SOLUBILITĂȚII DECAWOLFRAMATODINIIOBIO-SILICAȚILOR DE CESIU ȘI TALIU

LEȚIȚIA GHIZDAVU și GH. MARCU

Heteropolisărurile metalelor grele sînt mult studiate în vederea elucidării unor probleme de structură a combinațiilor formate [1—7] cît și în scopul utilizării acestora în practica radiochimică și analitică [8—12].

În prezenta lucrare s-au studiat compușii decawolframatodiniobiosilicați de cesiu și de taliu în scopul utilizării lor în tehnica radiochimică. S-au sintetizat cei doi heteropolicompuși care au fost analizați chimic și s-a studiat comportarea lor din punct de vedere calitativ față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali, determinîndu-se apoi cantitativ solubilitatea lor în apă și soluții de acizi. În urma acestui studiu s-a propus utilizarea lor la separarea rapidă a Cs și Tl din soluții de produși de fisiune rezultați la prelucrarea combustibilului nuclear de uraniu.

Partea experimentală. S-au sintetizat compușii: $Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7H_2O$ și $Cs_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$ în modul descris într-o lucrare anterioară [13] și s-a urmărit comportarea lor față de unii solvenți și reactivi analitici uzuali (tabelul 1). Determinarea solubilității în apă și soluții de acizi a celor doi compuși s-a făcut utilizînd metoda atomilor marcați [14, 15].

S-au sintetizat $*Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7H_2O$ și $*Cs_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$, marcarea făcîndu-se cu $^{204}TlNO_3$, respectiv $^{137}Cs_2SO_4$. Precipitatele obținute au fost filtrate și spălate cu apă distilată; o parte din ele s-a uscat la 150°C. Cîte o probă s-a păstrat ca etalon iar celelalte precipitate au fost suspendate în apă și soluții de HNO_3 și HCl de diferite concentrații timp de 14 ore, la temperatura camerei, pentru a obține soluții saturate.

După filtrare în soluția obținută s-a adăugat cantitatea inițială de $TlNO_3$, respectiv Cs_2SO_4 stabil și de heteropoliacid $H_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}]$. Precipitatele obținute, filtrate și uscate, s-au cîntărit și li s-a determinat activitatea.

Solubilitatea S exprimată în g substanță/100 g disolvant s-a calculat cu ajutorul relației:

$$S = \frac{\Lambda_p}{\Lambda_{sp} \cdot n} \cdot 100$$

în care: Λ_p = activitatea a p grame substanță dizolvată în n grame disolvant, impulsuri/minut

Λ_{sp} = activitatea specifică a combinației cercetate, impulsuri/minut.

Rezultatele experimentale obținute sînt redată în fig. 1 și 2.

Rezultate și discuții. Heteropolicompușii: $Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7H_2O$ și $Cs_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$ studiați se prezintă ca prisme dreptunghiulare de culoare galben strălucitoare, greu solubile în apă, acetonă, eter și acizi diluați și parțial solubile în etanol și acizi concentrați (tabelul 1).

Tabel 1

Comportarea compușilor: $Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7H_2O$ și $Cs_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$ față de unii solvenți și reactivi analitici

Compușul	apă		etanol	ace-tonă	eter	HNO_3 dil.		HNO_3 conc.	HCl dil.		HCl conc.
	r.	c.				r.	c.		r.	c.	
$Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7H_2O$	i.	i.	p.s.	i.	i.	i.	p.s.	p.s.	i.	p.s.	p.s.
$Cs_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4H_2O$	i.	i.	p.s.	p.s.	i.	i.	p.s.	p.s.	i.	p.s.	i.

Legenda: r. = la rece; c. = la cald; i. = greu solubil; p.s. = parțial solubil

Pentru determinarea cantitativă a solubilității în apă și soluții de acizi a compuşilor studiați s-a utilizat metoda atomilor marcați, folosind Cs-134 și Tl-204.

Practic s-a constatat că solubilitatea sărurilor proaspăt preparate este aproximativ aceeași cu a acelor uscate la 150°, fapt pentru care în fig. 1 și 2 s-au trecut doar valorile obținute pentru sărurile parțial deshidratate la 150°C. Aceste rezultate arată că deși deshidratarea parțială poate aduce oarecari modificări în structură, aceasta poate fi ușor readusă la starea inițială prin punere în contact cu o soluție apoasă, moleculele de apă care intră în rețea avînd rol de „apă de hidratare”.

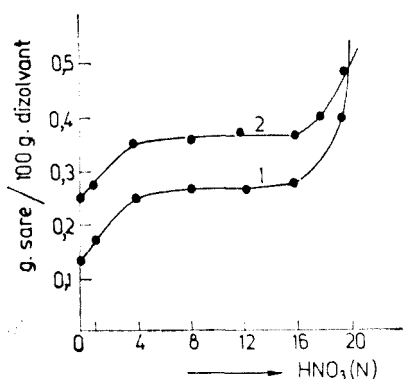


Fig. 1. Solubilitatea în apă și HNO_3 de diferite concentrații a:
1. $\text{Tl}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Cs}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

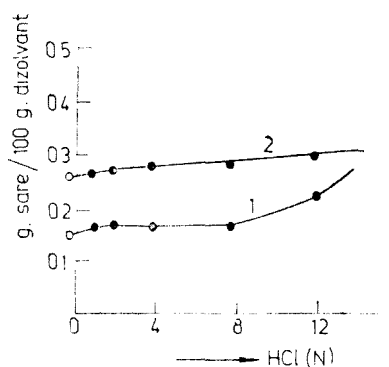
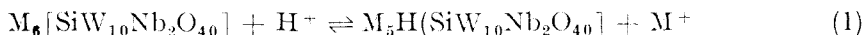


Fig. 2. Solubilitatea în apă și HCl de diferite concentrații a:
1. $\text{Tl}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Cs}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Rezultatele măsurării solubilității heteropolisărurilor în HNO_3 și HCl (fig. 1 și 2) arată că solubilitatea acestora crește puțin cu concentrația ionilor H^+ . Acest comportament demonstrează că efectul ionilor H^+ în echilibrul:



unde $\text{M} = \text{Cs}^+$ sau Tl^+ este mic, fapt de altfel explicabil prin stabilizarea puternică a rețelei compuşilor prin intrarea ionilor de talu sau cesiu de dimensiuni mult mai mari decât ionii H^+ . Numai la concentrații mari ale acidului, $[\text{H}^+] > > 12 \text{ N}$ are loc o deplasare a echilibrului (1) spre dreapta, însoțită de descompunerea parțială a substanței.

Rezultatele obținute arată că solubilitatea în apă este destul de redusă (0,131 g · $\text{Tl}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ și 0,251 g · $\text{Cs}_6[\text{SiW}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), fapt care atestă că acești doi heteropolicompuși pot fi utilizați la elaborarea unor noi metode rapide de separare a $^{134}\text{Cs}^+$ și $^{204}\text{Tl}^+$ din amestecuri de radioizotopi, ceilalți ioni dînd heteropolisăruri ușor solubile.

BIBLIOGRAFIE

1. A. V. Ablov, T. I. Malinovski și V. I. Dediu, *Zhur. Neorg. Khim.*, **4**, 397 (1959).
2. A. Șuteu și L. Mirza, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1563 (1970).
3. L. C. W. Baker, W. E. Simmons-Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibota, O. W. Rollins, J. H. Fang și L. L. Koh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2392 (1966).
4. L. C. W. Baker și T. P. Mc. Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).
5. L. C. W. Baker, V. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4744 (1959).
6. L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3793 (1970).
7. Gh. Marcu și L. Ghizdavu, *Rev. Roumaine Chim.* (sub tipar).
8. T. V. Healy, *Radiochim. Acta*, **3**, 100 (1964).
9. J. van R. Smit, *Nature*, **181**, 1530 (1958).
10. J. van R. Smit, *J. S. African Chem. Inst.*, **17**, 138 (1959).
11. J. Krtil și M. Chavko, *J. Chromatog.*, **27**, 460 (1967).
12. C. B. Amphlett, *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam-London-New-York, 1964, p. 2.
13. Gh. Marcu și L. Ghizdavu, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 345 (1976).
14. L. Ghizdavu, *Teză de doctorat*, Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, 1975.
15. I. V. Spitsin, P. N. Kodorigov, M. M. Galutina, A. F. Kuzina și Z. A. Sokolova, *Metode de lucru cu indicatori radioactivi*, Ed. tehnică, București, 1957, p. 78.

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES DECATUNGSTATEDINIIOBIOSILICATES
DE CÉSIIUM ET DE THALLIUM

(Résumé)

On a étudié du point de vue qualitatif les comportements des deux hétéropolycomposés: $Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7 H_2O$ et $Cs_8[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4 H_2O$ en présence des solvants et réactifs analytiques usuels et l'on a déterminé quantitativement leur solubilité dans l'eau et dans les acides minéraux utilisant la méthode des atomes marqués.

La solubilité dans l'eau assez réduite des deux composés, ($Tl_6[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 7 H_2O$ 0,131 g/l et $Cs_8[SiW_{10}Nb_2O_{40}] \cdot 4 H_2O$ 0,251 g/l) justifie son emploi à la séparation des radioisotopes $^{204}Tl^+$ et $^{137}Cs^+$ dans les produits de fission de l'uranium, tous les autres ions présents donnant des hétéropoly-sels légers solubles.



În cel de al XXIII-lea an (1978) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* apare semestrial în specialitățile :

matematică
fizică
chimie
geologie—geografie
biologie
filozofie
științe economice
științe juridice
istorie
filologie

На XXIII году издания (1978) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai*, выходит два раза в год со следующими специальностями :

математика
физика
химия
геология—география
биология
философия
экономические науки
юридические науки
история
филология

Dans sa XXIII-e année (1978) *Studia Universitatis Babeş—Bolyai* paraît semestriellement dans les spécialités :

mathématiques
physique
chimie
géologie—géographie
biologie
philosophie
sciences économiques
sciences juridiques
histoire
philologie

43 870

Abonamentele se fac la oficiile poștale, prin factorii poștali și prin difuzorii de presă, iar pentru străinătate prin ILEXIM Departamentul Export – Import Presă, P.O. Box 136 – 137, telex 11226, București, str. 13 Decembrie nr. 3.

Lei 10