

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Ing. OPRESCU DIDINA

NOI TIOCIANATO-CROMATI(III) COMPLECSI. ANALOGI AI SARI
LUI REINECKE, SINTEZE, CARACTERIZARI SI APLICATII

Teză de doctorat pentru obținerea
titlului de doctor inginer

Conducător științific

Acad.prof.dr.doc. CORIOLAN DRAGULESCU

Prof.dr.ing. COCHECI VASILE

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- 1979 -

14- 372.049
F

C U P R I N S

<u>INTRODUCERE</u>	1
<u>PARTEA TEORETICA</u>	4
CAP.1. COMPLECSI IZO-TIOCIANATO-CROMATI(III) DE TIPUL:	
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ SI $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$	4
1.1. PRIVIRE COMPARATIVA ASUPRA HEXATIOCIANATO-COM- PLECSILOR METALELOR TRANZITIONALE	4
1.2. HEXATIOCIANATO-CROMAT(III) DE POTASIU:	
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6
1.2.1. Echilibre în soluția apoasă a complexului hexatiocianato-cromat(III) de potasiu	8
1.2.2. Acidul hexatiocianato-cromat(III): $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	9
1.3. REACTII DE SUBSTITUTIE LA COMPLECSI DE TIPUL:	
$[\text{Me}^{\text{III}}(\text{NCS})_6]^{3-}$	10
1.3.1. Reacții de substituție la ionul complex: $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	11
1.4. REACTII DE SOLVOLIZA A TIOCIANATO-COMPLECSILOR CROMULUI(III)	14
1.5. COMPLECSI DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) IN ANALIZA CHIMICA	18
<u>PARTEA EXPERIMENTALA</u>	21
CAP.2. STUDII PREPARATIVE	21
2.1. SINTEZA COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CRO- MATI(III) DIN HEXATIOCIANATO-CROMAT(III) DE POTA- SIU	21
2.2. DERIVATII COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO- CROMATI(III) CU BAZI ORGANICE CU AZOT	26
2.2.1. Caracterizarea combinațiilor obținute	36
2.2.2. Stabilitatea termică a combinațiilor obți- nute	37
2.3. DERIVATII COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO- CROMATI(III) CU AMINO-COMPLECSI AI Co(III)	42

2.3.1. Caracterizarea combinațiilor obținute	50
2.4. ANALIZE CHIMICE EFECTUATE	51
2.5. UNELE PROBLEME DE IZOMERIE	51
2.6. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "STUDII PRE- PARATIVE".....	53
CAP.3. STUDII SPECTRALE	55
3.1. SPECTRE IR ALE COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIA- NATO-CROMATI(III) SINTETIZATI	55
3.2. SPECTRE ELECTRONICE ALE COMPLECSILOR DIAMINO- TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) SINTETIZATI	63
3.2.1. Cîteva considerații asupra spectrelor elec- tronice ale unor complecși diamino-tetratio- cianato-cromați(III) pe baza teoriei câmpu- lui liganzilor	67
3.3. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "STUDII SPEC- TRALE"	72
CAP.4. STUDII CINETICE	74
4.1. CINETICA PROCESULUI DE SOLVOLIZA A COMPLECSILOR: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ SI $\text{Py.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$	74
4.1.1. Influența acidului percloric	86
4.2. DETERMINARI EFECTUATE IN CADRUL STUDIILOR CINETICE	93
4.2.1. Pregătirea probelor	93
4.2.2. Determinarea colorimetrică a ionilor NCS^- .	94
4.2.3. Determinarea colorimetrică a complexului nedescompus sub formă de $\text{Oxidă.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$	94
4.3. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "STUDII CINETICE"	95
CAP.5. COMPLECȘI DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) IN ANALIZA CHIMICA	99
5.1. DETERMINAREA UNOR IONI DE METAL GRELE (I) SI (II)	104

5.1.1. Determinarea gravimetrică și colorimetrică a taliului(I)	104
5.1.2. Determinarea gravimetrică și colorimetrică a mercurului(II)	109
5.1.3. Determinarea gravimetrică și volumetrică a cuprului(II)	115
5.2. DETERMINAREA UNOR BAZE ORGANICE CU AZOT	121
5.2.1. Determinarea volumetrică și colorimetrică a viteminei B ₁ (clorhidrat de tiamină)...	121
5.2.2. Determinarea volumetrică a stricninei ...	127
5.2.3. Determinarea spectrofotometrică a scopolaminei	130
5.3. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "COMPLI CSI DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) IN ANALIZA CHIMICA	135
CAP.6. CONCLUZII GENERALE	137

LISTA ALFABETICA A UNOR LIGANZI

anilina	(anil)	$C_6H_5 \cdot NH_2$
o,m,p,anissidina	(o,m,p,anissid)	$H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
bensilamina	(bam)	$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$
biguanidina	(biguan)	$HN=C(NH_2) \cdot NH \cdot C(=NH_2)$
N-N'-diutilanilina	(N-N'-deanil)	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$
N-N'-dimutilanilina	(N-N'-dmanil)	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$
dimutilglioxima	DH ₂	$CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$
α, α' -dipiridil	(dipy)	$C_{10}H_8N_2$
o,m,p,utilanilina	(o,m,p,utilanil)	$C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
utilendiamina	(en)	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
o fenantrolina	(• phen)	$C_{12}H_8N_2$
o,m,p,fenetidina	(o,m,p,fenet)	$H_5C_2O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
α, β ,naftilamina	(α, β ,naftam)	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$
α, β, γ ,picolina	(α, β, γ ,pic)	$CH_3 \cdot C_5H_4N$
piridina	(py)	C_5H_5N
1,3propilendiamina	(pn)	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
o,m,p,toluidina	(o,m,p,tol)	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
o,m,p,xilidina	(o,m,p,xdina)	$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$

I N T R O D U C E R E

Numărul considerabil al combinațiilor complexe a impus cercetarea lor sub diferite aspecte: preparative, structurale, stabilitate termodinamică și cinetică, la care se adaugă studiul utilizării lor ca reactivi analitici în cele mai variate domenii, a utilizării lor în diferite procese biologice, catalitice etc.

Tot mai mult în atenția cercetătorilor se află studiul reacțiilor de schimb de liganzi și al mecanismelor de substituție. Deși în această direcție o serie de observații calitative au fost întreprinse încă de la sfârșitul secolului trecut și începutul secolului nostru, studiul cantitativ al reacțiilor combinațiilor coordonative a luat amploare abia în ultimii 30-40 de ani. Acest lucru a fost posibil pe de o parte datorită folosirii mijloacelor noi experimentale de studiu și analiză pe care tehnica modernă le pune la dispoziția cercetătorilor, iar pe de altă parte datorită posibilității de abordare a problemelor de înțelegere a structurii combinațiilor complexe odată cu dezvoltarea teoriei mecanicii cuantice a legăturii chimice.

Reacțiile de substituție a liganzilor din amino-complecșii unor metale tranziționale ca: Cr(III), Pt(IV), Co(III), Rh(III) cu diferiți liganzi: NH_3 , NCS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, sînt cunoscute de la sfârșitul secolului trecut [1,2,108]. Studiul acestor reacții a deschis calea pentru elucidarea mecanismelor de substituție și a contribuit totodată la elaborarea teoriei coordinației [3].

Studiul reacțiilor de substituție a liganzilor NCX^- (NCO^- , NCS^- , NCSe^- , NCTe^-) din pseudo-complecșii metalelor tranziționale s-a bucurat de o atenție deosebită în ultimii ani. Reacțiile de substituție la complecșii cobaltului(III), cromului(III), rodiului(III) și platinei(IV) au loc cu viteze măsurabile, fapt care se reflectă și în numărul considerabil de lucrări apărute privind elucidarea cineticii și mecanismului acestor procese.

Dintre pseudohalogeno-complecșii metalelor tranziționale prezintă interes pentru studiul reacțiilor de substituție a liganzilor, ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ deoarece:

- Este relativ stabil la hidroliză și la procese de oxidoreducere.
- S-a dovedit a fi un bun reactiv analitic pentru diferiți

ioni metalici precum și pentru numeroase baze organice cu azot [20-28], însușire care cu mare probabilitate se va regăsi și la produșii de substituție.

- Sînt cunoscute din literatură unele substituții la ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ efectuate cu diferiți liganzi mono și polidentati cu atomi donori de oxigen, azot [39-46] și fosfor [49-51]; dar un studiu sistematic al reacțiilor de substituție cu amine alifaticе, aromatice și cu baze heterociclice cu azot s-a efectuat într-o mică măsură.

Pornind de la aceste considerente ne-am ocupat de studiul reacțiilor de schimb de liganzi la $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ cu diferite amine alifaticе, aromatice și cu unele baze heterociclice. Scopul acestor studii a fost:

- Obținerea de produși de substituție, noi complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III): Amină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ și a complecșilor de tipul: Bază.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]$, analogi ai sării lui Reinecke: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.

- Caracterizarea și compararea proprietăților lor cu cele ale analogilor descriși în literatură [39-44, 46].

- Selecționarea și utilizarea lor ca reactivi de precipitare pentru determinări analitice cantitative de ioni metalici și de diferite baze organice cu azot.

Lucrarea prezintă sintezele a 8 noi complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III): Amină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ și a doi tetratiocianato-complecși cu baze heterociclice bidentate de tipul: Bază.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]$, obținuți din $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ prin schimb de liganzi, educînd prin studiile experimentale efectuate un modest aport la chimia coordinativă a tiocianato-complecșilor cromului(III).

Noii complecși sintetizați i-am caracterizat:

- Prin metode chimice, sintetizînd și analizînd o serie de derivați ai acestora cu diferite baze organice cu azot, cu unii ioni metalici și cu diferiți amino-complecși metalici.

- Prin studii termogravimetrice

- Prin interpretarea spectrelor lor electronice și a spectrelor din infraroșu.

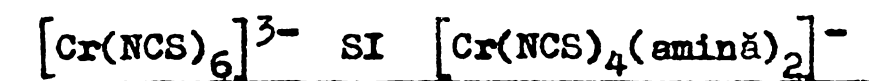
- Prin studii cinetice a procesului de solvoliză în diferite amestecuri de apă-etanol și apă-acetonă, determinînd parametrii

cinetici și mecanismele de reacție în sistemele de solvenți mai sus menționate.

- Am studiat și utilizat complexii diamino-tetratiocianato-cromați(III) ca reactivi analitici, elaborând metode noi gravimetrice, volumetrice și colorimetrice simple și rapide de determinare a ionilor: Tl(I), Hg(II), Cu(II) și a bazelor organice cu azot: Vitamina B₁, stricnină și scopolamină, ca metode de control în fabricația industrială a bazelor respective pentru determinarea purității acestora.

PARTEA TEORETICA

CAP. I. COMPLECȘI IZOTIOCIANATO-CROMATI(III) DE TIPUL:



1.1. PRIVIRE COMPARATIVA ASUPRA HEXATIOCIANATO-COMPLECȘILOR
METALELOR TRANZITIONALE

Ioni NCX^- se pot coordina la atomul central în complecși prin intermediul atomului de azot sau a atomului X.

S-au semnalat și cazuri de complecși cu mai mulți liganzi NCX^- în care apar simultan legături Me-XCN și Me-NCX în diferite proporții. Mai rar ionii de pseudohalogenură coordonează ca liganzi bifuncționali, dar atunci se realizează o legătură "punte" de forma: Me-NCX-Me .

În clasa pseudohalogeno-complecșilor de tipul: $[\text{Me}(\text{NCX})_6]^{n-}$ unde $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$, atomul central "Me" poate fi un metal din grupele: Vb, VIb și grupa a VIII-a, mai rar din grupa IVb, la diferite stări de oxidare.

Dintre ionii de pseudohalogenură cel mai stabil în soluții apoase acide și bazice este ionul NCS^- ; aceasta justifică diversitatea mare tiocianato-complecșilor. Sînt studiați și descriși în literatură din clasa hexapseudohalogeno-complecșilor în special cei cu liganzii NCS^- și NCSe^- care se formează mai ușor și sînt mai stabili. Cianato-complecșii de tipul mai sus amintit se cunosc în număr mai restrîns.

Se cunosc hexatiocianato-complecși la o serie de metale tranziționale (III), (IV) și (V) ca: Cr(III) , Fe(III) , Mo(III) , W(III) , V(III) , Rh(III) , lantanide(III), Re(IV) , Zr(IV) , Hf(IV) , Pt(IV) , Mo(V) , Nb(V) , Ta(V) , Re(V) precum și la Bi(III) .

Dintre metalele tranziționale (III) numai V(III) , Cr(III) , Mo(III) , W(III) , Fe(III) , Rh(III) și deasemenea Bi(III) formează complecși de tipul: $[\text{Me}(\text{NCS})_6]^{3-}$, dar datorită caracterului reducă-

tor al vanadiului(III), molibdenului(III) și al wolframului(III), hexatiocianato-complecșii acestor elemente se descompun ușor în soluție apoasă în urma unor procese de oxido-reducere.

Cu toate acestea, hexatiocianato-vanadatul(III) de potasiu, $K_3[V(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ s-a obținut prin reducerea electrolitică a vanadatului de potasiu în prezență de KSCN, dar este stabil în soluții apoase doar în absența aerului.

Locke și Edwards [4] au remarcat că hexatiocianato-vanadatul(III) se oxidează mult mai lent în soluție, chiar decât sărurile simple ale vanadiului(III).

Hexatiocianato-molibdatul(III) de potasiu $K_3[Mo(NCS)_6] \cdot 2H_2O$, cristalin și de culoare galbenă, izomorf cu $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ este stabil în soluție apoasă deasemenea numai în absența oxigenului. A fost obținut din $K_3[MoCl_6]$ și KSCN de Chiezotti [5], iar Sand și Mass [6] îl prepară prin reducerea electrolitică a molibdaților în prezență de KSCN. O parte din liganzii SCN^- din hexatiocianato-molibdatul(III) de potasiu pot fi substituiți cu baze organice [7]. Prin oxidarea combinației complexe $K_2[Mo(NCS)_6]$ cu $K_3[Fe(CN)_6]$, Barbieri a reușit să obțină derivați ai molibdenului(IV) cu compoziția: $Me_2^I[Mo(NCS)_6]$ [8].

Derivatul analog al Fe(III) se descompune în urma oxidării liganzilor NCS^- de către ionul feric, iar derivatul bismutului se descompune prin hidroliză.

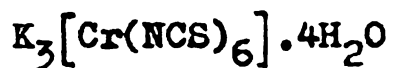
În general tiocianato-complecșii bismutului(III) au fost puțin studiați. S-au descris câteva săruri alcaline ale acidului $H_3[Bi(SCN)_6]$, iar Spacu și Grecu [9] au obținut un derivat al acidului cu compoziția: $[Co(en)_3][Bi(SCN)_6]_3$. Spectrofotometric s-a constatat că în sistemul Bi(III) - NCS^- - apă există ionii complecși: $[Bi(SCN)]^{2+}$, $[Bi(SCN)_2]^+$, $[Bi(SCN)_4]^-$ și $[Bi(SCN)_6]^{3-}$; au fost determinate constantele de stabilitate ale acestor specii complexe [10].

Ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ este mult mai stabil la hidroliză și la procese de oxido-reducere. Cianato și selenocianato-complecșii cromului(III) se cunosc în număr restrâns. $K_3[Cr(NCSe)_6]$ [11] se descompune ușor în soluție apoasă și nu prezintă importanță prac-

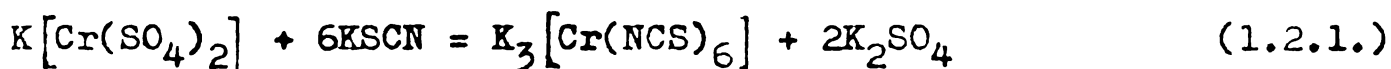
tică.

Menționez că în continuare denumirea - complecși tiocianato-cromați(III)-se referă la izotiocianato complecși cromului(III).

1.2. HEXATIOCIANATO-CROMAT(III) DE POTASIU:



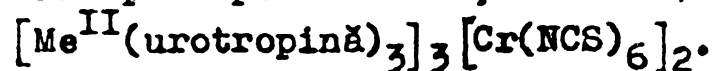
A fost descoperit de R o e s s l e r [12] cu ocazia cercetării interacțiunii alaunului de crom cu tiocianatul de potasiu.



Se prezintă ca tetrahidrat, sub formă de cristale roșii violacee, stabile în aer, solubile în apă și alcool, insolubile în eter. La cald hidroxidul de sodiu diluat îl descompune cu formare de $Cr(OH)_3$, în timp ce în soluții de carbonat de sodiu și de sulfură de amoniu la fierbere complexul este stabil. Acidul azotic fumans îl oxidează ușor. Sarea anhidră se obține prin uscarea tetrahidratului la $110^\circ C$.

Sărurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase ale acidului hexatiocianato-cromat(III) sînt ușor solubile în apă; din această cauză nu se pot obține prin reacții de dublu schimb ci numai prin sinteză directă. Ele pot fi întrebuințate pentru obținerea de derivați greu solubili ai ionului complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, de exemplu cu: Ag(II), Tl(I), Pb(II), Hg(II) și Bi(III). Dintre sărurile metalelor grele numai sarea de bismut prezintă importanță din punct de vedere analitic, fiind folosită pentru determinarea gravimetrică a metalului [13]. Al(III), Cr(III) și ioni metalici: Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) nu precipită cu $K_3[Cr(NCS)_6]$.

S c a g l i a r i n i și T a r t a r i n i [14] au constatat că $K_3[Cr(NCS)_6]$ precipită ionul metalic din soluțiile sulfatilor de Mn(II), Co(II), Ni(II), Mg(II), Ca(II) și Sr(II) numai la concentrații foarte mari ale acestora. În prezența urotropinei însă precipită derivați cristalini cu compoziția:



P f e i f f e r și colaboratorii [15] au obținut prin reacții de dublu schimb cu $K_3[Cr(NCS)_6]$ câțiva derivați cu cationii complecși: $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[Cr(o-phen)_3]^{3+}$ și $[Cr(en)_2Br]^{2+}$.

Mai târziu S p a c u și G r e c u [16] au obținut hexatiocianato-cromați de tipul: $[Me^{II}(en)_2]_3 [Cr(NCS)_6]_2$ (unde Me(II) este Zn, Cd, Cu) după complexarea prealabilă a ionilor metalici cu etilendiamină.

Un studiu sistematic asupra formării, solubilității și stabilității termice a derivaților hexatiocianato-cromatului cu diferiți amino-complecși ai Co(III) a fost efectuat de R i p a n și colaboratorii [17, 18], care au obținut derivații respectivi prin precipitarea amino-complecșilor cu $K_3[Cr(NCS)_6]$.

B u c k l e y și W a r d e s k a [19] studiind interacțiunea $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu amino-complecșii cobaltului(III) și cromului(III) de tipul: $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ și $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, au constatat că în soluții apoase la rece se formează derivați cristalini prin reacții de dublu schimb, cu compoziția:

$[Co(NH_3)_5(H_2O)] [Cr(NCS)_6]$ și $[Cr(NH_3)_5(H_2O)] [Cr(NCS)_6]$. Dacă se încălzește suspensia apoasă a acestora are loc formarea complecșilor binucleari: $(NH_3)_5Co-NCS-Cr(NCS)_5$ respectiv $(NH_3)_5Cr-NCS-Cr(NCS)_5$. În spectrele IR ale acestor combinații binucleare apar 3 vibrații de valență ν_{CN} ; cele de la 2137 cm^{-1} corespund ligandului din punte, iar cele de la 2083 și 2100 cm^{-1} corespund liganzilor terminali. Complecșii binucleari au stabilitate foarte redusă în apă. În prezența unor solvenți polari ca dimetilformamida și acetonitril, punctele NCS se distrug și ca urmare benzile de la $2135-2137 \text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare lor, dispar.

$K_3[Cr(NCS)_6]$ formează în mediu acid derivați cristalini greu solubili și cu diferite baze organice cu azot. Acești derivați au o compoziție bine definită redată prin formula:

$[Bază.H]_3[Cr(NCS)_6]$; au o masă moleculară mare și sînt stabili pînă la aproximativ $150-220^\circ\text{C}$.

S p a c u și colaboratorii [20-26] au izolat hexatiocianato-cromații alcaloizilor: brucină, stebrină, atropină, papsverină etc. și au elaborat metode gravimetrice, potențimetrice și colorimetrice de determinare a acestor alcaloizi.

Ulterior R i p a n și colaboratorii [27, 28] au studiat posibilitatea precipitării diferitelor baze organice cu azot, cu $K_3[Cr(NCS)_6]$, în funcție de bazicitatea lor. Autorii au constatat că aminele primare cu $pK_b = 9-12$ nu formează derivați cu ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, în timp ce aminele alifatiche cu $pK_b = 3-6$ și bazele heterociclice cu $pK_b = 9-11$, formează hexatiocianato-cromați greu solubili. Solubilitatea cea mai redusă o au derivații ionului $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ cu baze heterociclice cu azot și cu alcaloizi; solubilitatea derivaților hexatiocianato-cromatului cu amine alifatiche descrește de la derivații cu amine primare spre derivații cu baze cuaternare. Din punct de vedere termic cei mai stabili sînt derivații cu amine alifatiche, terțiare și cuaternare și cei obținuți cu unele baze heterociclice.

1.2.1. Echilibre în soluția apoasă a complexului hexatiocianato-cromat(III) de potasiu

În soluție apoasă hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu în timp suferă un proces de hidroliză în urma căruia se formează o serie de aqua-tiocianato-complecși.

În sistemul $[Cr(H_2O)_6]^{3+} - NCS^-$ există echilibre între diferiți tiocianato-complecși ai cromului(III) și anume între: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_5(NCS)]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4(NCS)_2]^+$, $[Cr(H_2O)_3(NCS)_3]^0$, $[Cr(H_2O)_2(NCS)_4]^-$, $[Cr(H_2O)(NCS)_5]^{2-}$ și $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

Determinarea constantelor de stabilitate succesive ale acestor complecși în soluție constituie un succes strălucit al chimiei coordinative și se datorește lui B j e r r u m [29, 30] care a determinat și concentrațiile speciilor complexe în echilibru.

În figura 1.2.1.1. sînt reprezentate domeniile de existență ale tuturor speciilor complexe în sistemul $[Cr(H_2O)_6]^{3+} - NCS^-$ în funcție de concentrația tiocianatului. Cu ajutorul acestei diagrame

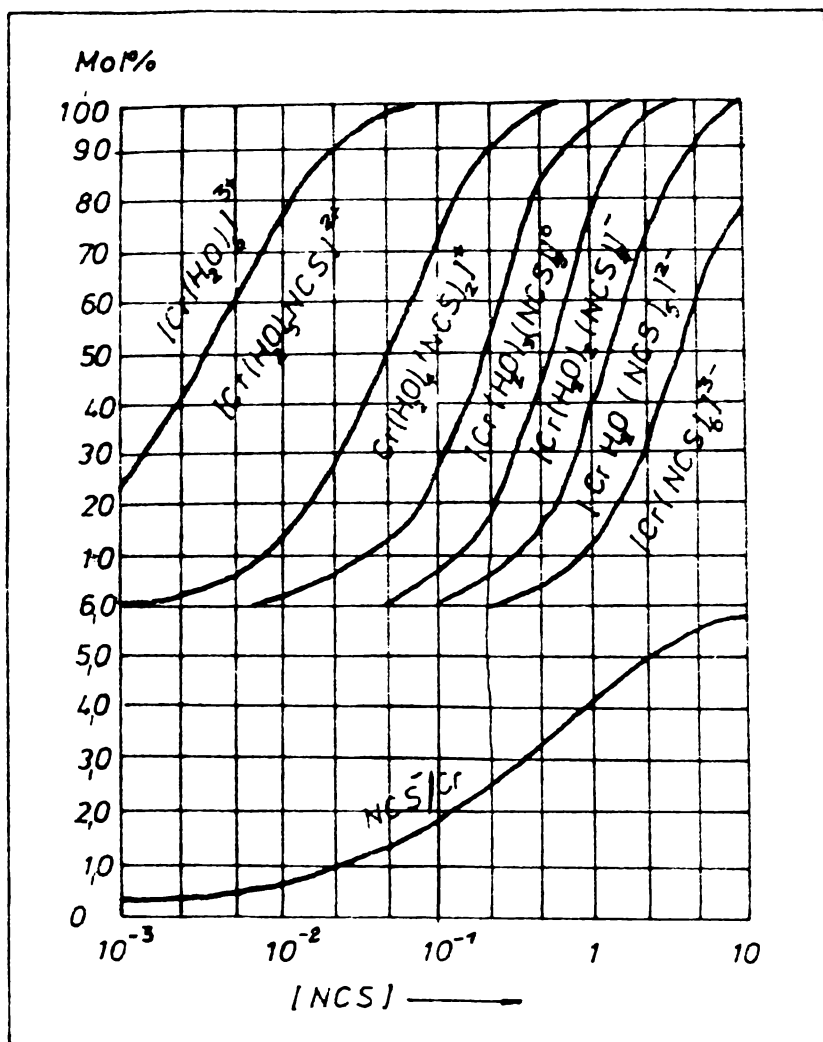


Fig. 1.2.1.1. Echilibre în sistemul: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} - \text{NCS}^-$

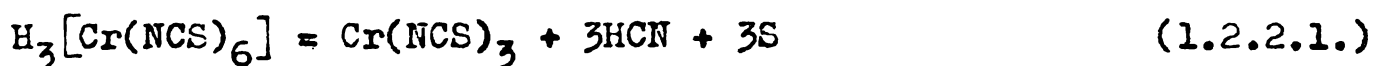
dată de B j e r r u m se poate determina concentrația fiecărei specii complexe cunoscând concentrația totală a cromului(III) și a ionilor NCS^- . Valorile constantelor de stabilitate succesive ale aqua-tiocianato-complecșilor sînt: $\text{pK}_1 = -0,39$, $\text{pK}_2 = 0,29$, $\text{pK}_3 = 1,24$, $\text{pK}_4 = -0,09$, $\text{pK}_5 = 0,66$ și $\text{pK}_6 = 2,52$.

1.2.2. Acidul hexatiocianato-cromat(III): $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Se poate obține din sarea sa de bariu prin tratare cu o cantitate stoechiometrică de acid sulfuric.

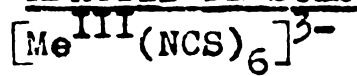
H e i n și L i l i e [31] separă acidul din

$K_3[Cr(NCS)_6]$ prin trecerea soluției acestei sări peste o coloană cu schimbători de ioni folosind Wofatit P în forma R-H, iar Z s a k ó și colaboratorii [32] au folosit Amberlit IR 120 în ciclul de hidrogen. În felul acesta se obține soluția diluată a acidului $H_3[Cr(NCS)_6]$, care fiind nestabil în timp, se descompune cu degajare de acid cianhidric și separare de sulf conform reacției:



Descompunerea este catalizată de lumină. Z s a k ó și colaboratorii au dovedit prin măsurători pH-metrice că acidul este complet ionizat în soluții de concentrație $10^{-2}M$.

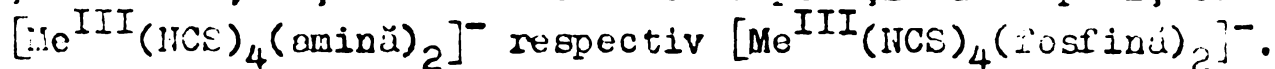
1.3. REACTII DE SUBSTITUTIE LA COMPLECȘII DE TIPUL:



Complecșilor de tipul: $[Me^{III}(NCS)_6]^{3-}$ le sînt caracteristice reacțiile de hidroliză.

La complecșii de acest tip în care starea de oxidare (III) a atomului central este o stare de oxidare inferioară ca de exemplu la complecșii vanadiului(III) și molibdenului(III), reacțiile de hidroliză sînt însoțite de procese de oxido-reducere complicate ceea ce explică stabilitatea redusă a acestora.

În condiții bine alese se pot efectua substituții ale liganzilor NCS^- din ionii complecși $[Me^{III}(NCS)_6]^{3-}$ cu diferite amine și fosfine, obținîndu-se anioni complecși cu compoziția:



Astfel R o s e n h e i m și colaboratorii [33] au obținut derivații de piridiniu: $Py.H[Cr(SCN)_4(py)_2]$ (se oxidează repede în prezența aerului) și $Py.H[Mo(NCS)_4(py)_2]$. Ionul complex $[Mo(NCS)_4(py)_2]^-$ a fost izolat și sub forma derivaților de urotropină, guanidină și sub formă de: $[Cu(NH_3)_4(OH)][Mo(NCS)_4(py)_2]$.

Cercetările lui R o s e n h e i m au fost reluate ulterior de I s s e l e i b și colaboratorii [34-38]. Autorii constată că $K_3[Mo(NCS)_6]$ reacționează ușor în alcooli superiori cu fosfine terțiare și diterțiare; ca rezultat al reacțiilor de substituție

se formează anionii complecși: $[\text{Mo}(\text{NCS})_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]^-$,
 $[\text{Mo}(\text{NCS})_4(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PR}_2)_2]^-$ unde $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ sau C_6H_{11} și
 $[\text{Mo}(\text{NCS})_4(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}_2)_2]^-$ unde $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Acizii liberi corespunzători: $\text{H}[\text{Mo}(\text{NCS})_4(\text{fosfină})_2]$ au fost obținuți cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni, dar soluțiile apoase ale acestora fiind instabile se descompun cu formare de:

$[\text{Mo}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{fosfină})_2]$. Acizii de tipul: $\text{H}[\text{Mo}(\text{NCS})_4(\text{fosfină})_2]$ formează săruri greu solubile cu ioni metalelor grele (II), deci, analogie din acest punct de vedere cu reineckatii.

1.3.1. Reacții de substituție la ionul complex: $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$

Prin înlocuirea treptată a liganzilor NCS^- din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ cu liganzi neutri monodentați, se obțin mai multe șiruri de tranziție de tipul **W e r n e r - M i o l a t i**:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_5\text{A}]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{A})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{A})_4]^+$,
 $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{A})_5]^{2+}$ respectiv $[\text{Cr}(\text{A})_6]^{3+}$, unde "A" poate fi apă, amoniac, diferite amine sau fosfine monodentate.

În cazul substituțiilor cu liganzi neutri bidentati "AA'" (AA' reprezintă o diamină alifatică sau o bis-bază heterociclică) se pot obține complecși de tipul: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{AA}')^-]$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{AA}')_2]^+$ și $[\text{Cr}(\text{AA}')_3]^{3+}$.

O serie de tranziție **W e r n e r - M i o l a t i** se formează în urma hidrolizei ionului complex: $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ în soluții apoase diluate [29,30].

Prin înlocuirea treptată a liganzilor NCS^- cu amoniac se obține seria: $[\text{Cr}(\text{NCS})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3]^0$,
 $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Cu excepția ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_5(\text{NH}_3)]^{2-}$ toate celelalte specii complexe au fost puse în evidență.

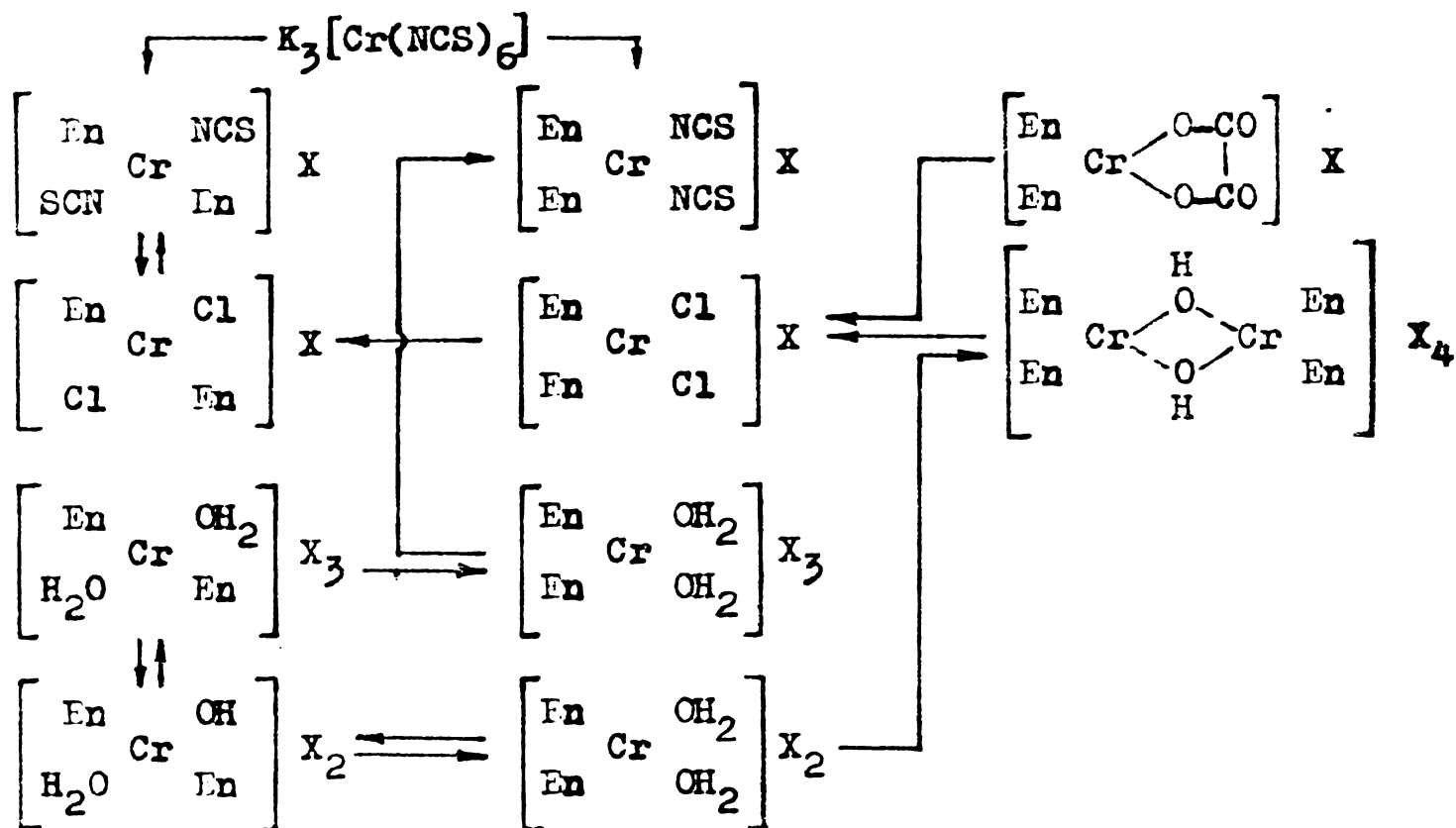


Fig. 1.3.1.1. Schema reacțiilor de substituție la $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu etilendiamină

Ca rezultat al reacțiilor de substituție la $K_3[Cr(NCS)_6]$ se poate obține un amestec de izomeri geometrici cis și trans ai complecșilor de tip diacido-tetraaminic și tetracido-diaminic în raport variabil, în funcție de natura liganzilor substituienți și de condițiile de lucru. Uneori se formează numai un singur izomer, cis sau trans; în majoritatea cazurilor însă se obține un amestec de izomeri cis și trans în produsul de reacție. Raportul în care se obțin cei doi izomeri depinde de pH, de temperatură, de natura solventului etc. Izomerii pot fi separați cu ajutorul schimbătorilor de ioni sau prin cristalizări fracționate.

- Reacțiile de substituție la ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ cu amine alifatică și aromatică sînt puțin studiate; au fost realizate pentru prima oară de Bergmann [39] apoi de Gănescu, Várhelyi și colaboratorii [40-44].

Bergmann a obținut prima combinație prin interacțiunea unei soluții apoase concentrate de $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu exces de anilină. Ionul complex dianilino-tetratiocianato-cromat(III) obținut, numit și rodanilat, a fost izolat sub formă de sare de anili-

niu cu formula: $C_6H_5-NH_2 \cdot H[Cr(NCS)_4(C_6H_5-NH_2)_2]$; ulterior a fost folosit de autor pentru precipitarea unor amino-acizi, de exemplu a prolinei.

G ă n e s c u și V á r h e l y i au obținut prin reacții de substituție următorii ioni analogi ai sării lui Reinecke: $[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]^-$ în care amină este: p-anisidina [40], m-toluidina și p-toluidina [41], o-fenilendiamina și p-fenilendiamina [42], α și β -naftilamina [43], m și p-xilidina [44].

Compoziția acestor ioni complecși a fost confirmată pe cale preparativă. Structura geometrică a acestei clase de combinații nu s-a putut stabili pe cale chimică. Produsul de sinteză este cu mare probabilitate izomerul trans; coordinarea a doi liganzi aminici voluminoși în poziție cis nu este posibilă din cauza unor efecte sterice. În cazul analogului cu o-fenilendiamina, autorii susțin că se obține cu mare probabilitate izomerul cis prin formarea unui ciclu chelatic.

Toți analogii sării lui Reinecke formează derivați greu solubili cu clorhidrații aminelor alifatice, aromatice și cu alcoiloizi; compoziția derivaților este: Bază $\cdot H[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]$.

De remarcat faptul că ionul complex: $[Cr(NCS)_4(\beta\text{-naftam})_2]^-$ leagă în sfera exterioară de coordinare 2 moli de bază organică cu azot, compoziția derivaților fiind: Bază $\cdot H[Cr(NCS)_4(\beta\text{-naftam})_2]$.

- Substituții ale liganzilor NCS^- din ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ cu baze heterociclice monodentate au fost studiate pentru prima dată de P f e i f f e r [45], care a obținut din $K_3[Cr(NCS)_6]$ uscat la $110^\circ C$ și exces de piridină anhidră, un amestec de: $Py_2 \cdot H[Cr(NCS)_4(py)_2]$, $KPy_4[Cr(NCS)_4(py)_2]$ și $K[Cr(NCS)_4(py)_2]$.

R i p a n și colaboratorii [46] au obținut ioni analogi: $[Cr(NCS)_4(\beta\text{-pic})_2]^-$ și $[Cr(NCS)_4(\gamma\text{-pic})_2]^-$ printr-o metodă similară și au obținut o serie de derivați ai acestora cu baze organice cu azot și cu amino-complecși ai Co(III) [47].

G h e o r g h i u și G u r a n [48] au obținut o serie de analogi cu derivați de biguanidină cu compoziția:

$K[Cr(NCS)_4(R\text{-biguan})_2]$, unde R-biguan poate fi: fenil-biguanidină, p-clorfenil-biguanidină, N'-clorfenil-N⁵-izopropil-biguanidină.

- Ca parteneri de schimb de liganzi la ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ se pot folosi și fosfinele, arsinele și stibinele cu proprietăți nucleofile foarte pronunțate.

Primul pas în această direcție a fost făcut de I s s e - l e i b și colaboratorii [49-51], care au efectuat substituții ale liganzilor NCS^- din $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ cu fosfinele terțiare: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ și $\text{P}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$.

Acizii complecși difosfino-tiocianato-cromați(III) au fost obținuți prin trecerea soluțiilor sărurilor lor alcaline pe o coloană cu cationit în ciclul R-H. S-a dovedit că acizii de tipul: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{PR}_3)_2]$ sînt acizi tari, comparabili cu acizii diamino-tetratiocianato-cromați(III).

I s s l e i b și colaboratorii au studiat și comportarea ionilor $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{PR}_3)_2]^-$ la hidroliză. Ei au dovedit că viteza reacției de substituție a liganzilor fosfinici cu molecule ale solventului crește cu lungimea catenelor alchilice legate la fosfor. În același sens se constată o creștere a solubilității analogilor respectivi în solvenți apolari și o scădere a temperaturii de topire a acestora.

Se cunosc analogi ai sării lui Reinecke cu etilen-bis-fosfine terțiare de tipul: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PR}_2)_2]^-$. Dacă gruparea "R" este aromatică, radicalul fosfinic nu substituie liganzii NCS^- din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, probabil din cauza unor efecte sterice, precum și din cauza scăderii bazicității fosfinelor cu inele aromatice în moleculă.

Acizii: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{PR}_3)_2]$ precipită ioni de: Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), sub formă de precipitate microcristaline de culoare roșie.

1.4. REAȚII DE SOLVOLIZĂ A TIOCIANATO-COMPLECȘILOR CROMULUI(III)

Tiocianato-complecși cromului(III) dau reacții de solvoliză în soluții apoase sau în soluții de solvenți organici polari. Procesele de solvoliză uneori foarte complicate duc la înlocuirea liganzilor NCS^- cu molecule ale solventului. Studiile cinetice ale proceselor de solvoliză au dovedit că legătura Cr-NCS este foarte stabilă și anume mult mai stabilă decît legăturile Cr-Cl sau Cr-Br.

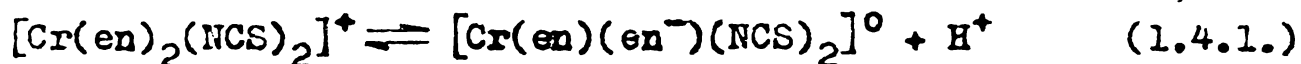
A d a m s o n și W i l k i n s [52] precum și G a y

și L a l o r [53] au studiat solvoliza acidă a ionului complex: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$.

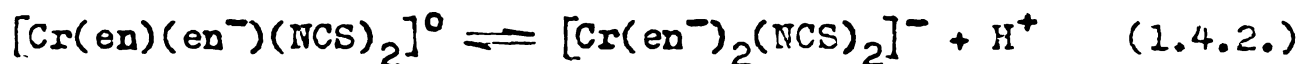
Solvoliza ionului complex $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})\text{Cl}]^+$ a fost studiată spectrofotometric de W e i g e l și G a r n e r [54].

Complexul *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ a constituit subiectul mai multor cercetări. După constatările lui H o l b a [55] viteza reacției de solvoliză a acestui ion complex în soluții metanolice crește în prezența acizilor slabi: acetic, cianhidric și azotidric.

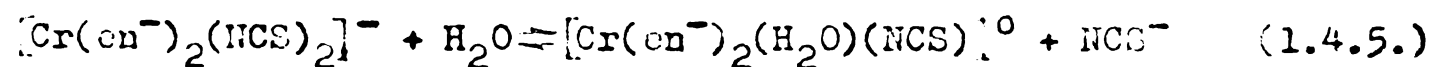
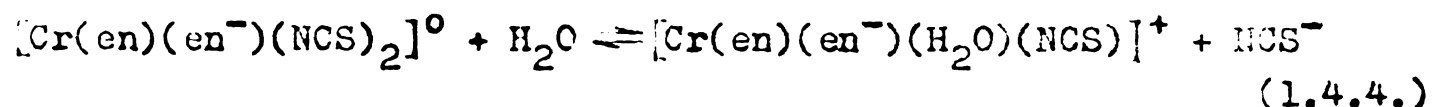
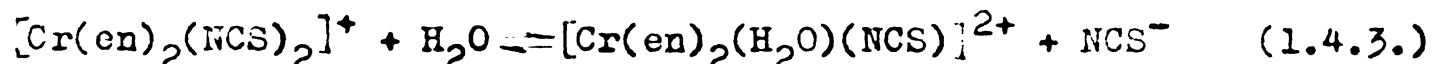
Z s a k ó și colaboratorii [56, 57] au studiat cinetica procesului de solvoliză a acestui ion complex într-un domeniu larg de pH. Autorii au constatat că în soluție apoasă se stabilește un preechilibru protolitic conform echilibrelor:



În mediu bazic se deprotonează și cel de al doilea ligand de etilendiamină.



În urma solvolizei celor trei ioni complecși, liganzii NCS^- sînt înlocuiți cu molecule de apă conform reacțiilor:



Calcululele cinetice efectuate arată că în cazul ionului complex care conține etilendiamina în forma protonată, substituția liganzilor NCS^- are loc în două etape distincte, pe cînd în cazul ionilor complecși care conțin etilendiamine în formă deprotonată, substituția liganzilor NCS^- are loc simultan. În mediu bazic are loc substituția tiocianatului cu gruparea hidroxilică.

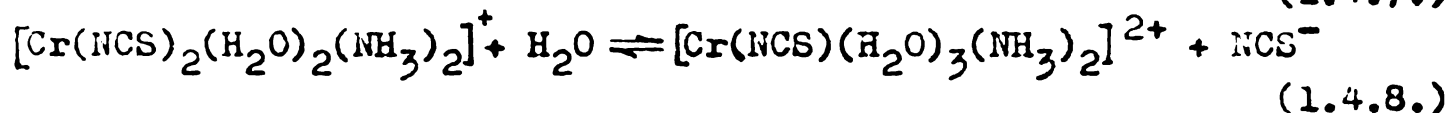
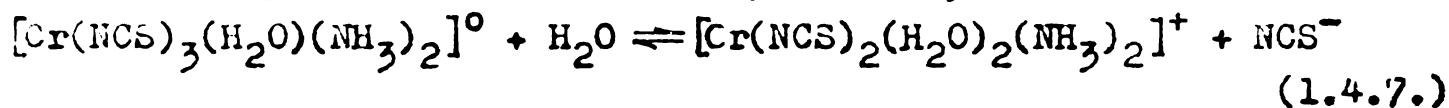
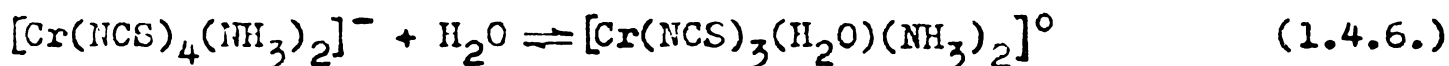
Prin determinarea potențiometrică cu azotat de argint a tiocianatului substituit la diferite temperaturi și concentrații de ioni de niuroniu, s-au calculat parametrii cinetici și acestor reacții. Separarea cationilor complecși din soluție s-a făcut cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

T h o m s și H o l b a [58] studind procesul de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{en})]^-$ în diferite amestecuri de

apă-etanoli, au ajuns la concluzia că primii doi liganzi NCS^- nu se substituie simultan și că cel de al doilea ligand NCS^- se substituie cu viteză mai mică. Etilendiamina coordinată nu se substituie în timpul solvolizei.

Solvoliza sării lui Reinecke $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, în soluție aposă și în diferite amestecuri de metanol-apă și metanol-nitrometan, a fost studiată pentru prima oară de **A d a m s o n** [59]. Autorul a dovedit că viteza procesului de solvoliză în apă și în diferite amestecuri de metanol-apă, este foarte puțin influențată de compoziția solventului. În amestecuri de metanol-nitrometan constante de viteză este în mai mare măsură dependentă de compoziția solventului.

A d a m s o n a studiat și influența diferitelor adaosuri asupra procesului de solvoliză și a constatat că, acetatul de sodiu, cianura de potasiu și hidroxidul de sodiu măresc viteza procesului de solvoliză, în timp ce azida de sodiu și iodura de potasiu nu au nici o influență. Studiul solvolizei sării lui Reinecke de către **A d a m s o n** a dus la concluzia că numai liganzii NCS^- se substituie cu molecule ale solventului conform echilibrelor:



Autorul a stabilit că între concentrația ionilor de tio-cianat substituiți și a reineckatului netransformat este un raport constant. Valoarea raportului este 2,21 când solventul este apa și 2,75 în cazul în care solventul este metanolul. Reacția este aparent de ordinul 1, iar constanta de viteză este egală cu $4 \cdot 10^{-3}$ atât în apă cât și în metanol la 50°C .

După propunerea lui **A d a m s o n** reacțiile se desfășoară după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2\text{FS}$ (substituție nucleofilă de ordinul doi prin atac lateral). Autorul presupune formarea unei combinații intermediare între ionul complex și o moleculă de solvent. Spre deosebire de mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$ obișnuit, în mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2\text{FS}$ molecula atacantului nu se leagă de atomul central, ci de doi liganzi, NH_3 și NCS^- prin punți de hidrogen. După observațiile lui **A d a m s o n** amoniacul

coordinat la crom nu se substituie cu molecule ale solventului.

Cinetica și mecanismul procesului de solvoliză a unor ioni analogi ai sării lui Reinecke au fost studiate în ultima vreme de Z s a k ó și colaboratorii. Autorii au studiat solvoliza următorilor ioni complecși: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]^-$ [60], $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-tol})_2]^-$ [61], $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-etilanil})_2]^-$ [64] și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-xdină})_2]^-$ [65], în diferite amestecuri de alcool-apă și în prezența diferitelor cantități de acid percloric.

Calcululele cinetice efectuate au dovedit că în cazul solvolizei ioniilor complecși studiați se substituie atât liganzii NCS^- cât și liganzii aminici cu molecule ale solventului; spre deosebire de solvoliza sării lui Reinecke studiată de A d a m s o n care a stabilit că amoniacul coordinat nu se substituie.

Autorii au ajuns la următoarele concluzii:

- constanta globală aparentă de viteză de reacție crește cu concentrația solventului organic iar valoarea raportului "r" dintre concentrația ionilor NCS^- substituiți și a reineckatului netransformat nu este constant (spre deosebire de concluziile lui Adamson) ci variază cu compoziția solventului și anume scade cu creșterea concentrației solventului organic, ceea ce pledează în favoarea procesului de substituție și al liganzilor aminici.

- reacția de substituție a liganzilor NCS^- este favorizată la concentrații mici de alcool în timp ce reacția de substituție a aminei coordonate este favorizată de concentrații mari ale alcoolului.

- cu creșterea acidității soluției crește constanta globală aparentă de viteză de reacție iar valoarea raportului "r" scade. Reacția de substituție a aminei este accelerată în prezența acizilor minerali.

Studiul procesului de solvoliză a analogului $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]^-$ în amestecuri primilor doi liganzi NCS^- este puternic influențată de compoziția solventului. În amestecuri apă-alcool viteza acestei reacții nu este influențată de compoziția solventului și nici de natura aminei.

- viteza reacției de substituție a primilor doi liganzi NCS^- scade cu creșterea conținutului în acid mineral la fel ca în amestecurile apă-alcool.

- și în amestecuri de apă-acetonă viteza reacției de sub-

372.049 / 144 F

stituție a moleculelor coordonate de anilină depinde de compoziția solventului la fel ca și în amestecurile apă-alcool.

Concentrația liganzilor NCS^- substituiți și concentrația complexului nedescompus s-a determinat colorimetric.

1.5. COMPLECȘI DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) ÎN ANALIZA CHIMICA

După cum am menționat în capitolele precedente, ionii complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ în care amină = NH_3 , amine aromatice și diferite fosfine, precipită în condiții bine stabilite ionii unor metale grele (I) și (II), diferiți amino-complecși metalici și unele baze organice cu azot.

Proprietățile avantajoase ale acestor precipitate cristaline a permis elaborarea unor metode analitice gravimetrice, volumetrice și colorimetrice pentru determinarea cantitativă a substanțelor mai sus menționate.

S-a lucrat în special cu reprezentantul principal al acestei clase de combinații complexe, cu sarea lui Reinecke, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ [67-81], care are multiple utilizări în analiza aliajelor, minereurilor și a bazelor organice cu azot cu importanță biologică și farmaceutică. A existat și există o permanentă preocupare pentru utilizarea acestui reactiv în analiza, separarea și purificarea diferitelor substanțe din cele mai variate domenii: farmaceutic, coloranți, insecto-fungicide, agenți tensioactivi, agenți anticorrosivi etc.

Sarea lui Reinecke precipită din soluții apoase neutre sau acide următorii cationi: $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$, $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$, $\text{Bi}(\text{III})$. Ionii de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ și $\text{Co}(\text{II})$ precipită cantitativ cu sarea lui Reinecke și din soluții în care ionul metalic este complexat cu diamine alifaticе, ceea ce permite o separare selectivă a lor din amestecuri de cationi. Astfel de derivați complecși cu compoziția:

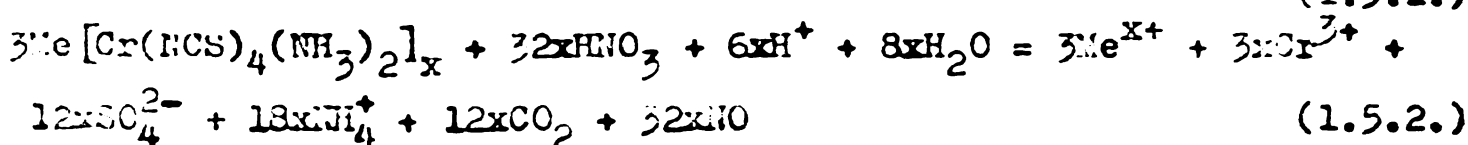
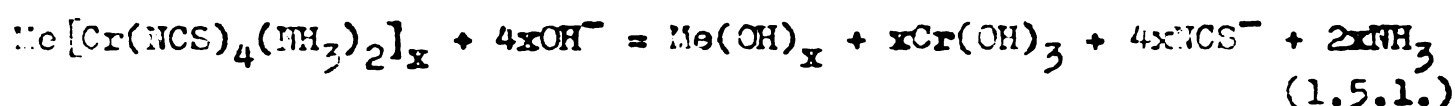
$[\text{Me}^{\text{II}}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, unde $\text{Me}(\text{II}) = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}$ au fost obținuți și studiați de Spacu și Grecu [82, 83].

Derivații acidului Reinecke cu amino-complecși ai Co(III) și Cr(III) au fost obținuți și studiați de Christensen [84], de Spacu [85] și de Várhelyi și colaboratorii [86, 87]. Reineckății de acest tip deși au compoziție chimică bine definită, solubilitate redusă în apă și culoare caracteristică, au importanță minoră din punct de vedere analitic, deoarece obținerea amino-complecșilor cobaltului(III) și cromului(III) necesită condiții speciale.

Reineckății ionilor metalelor grele (I), (II), a bazelor organice cu azot, a alcaolizilor se dizolvă în general ușor în solvenți polari ca: alcool, acetonă, dimetilformamidă, piridină etc., cu formare de soluții intens colorate, ceea ce permite determinarea acestora colorimetric.

Dacă reineckății greu solubili sînt cristalini și ușor filtrabili, se folosește metoda gravimetrică de determinare sub formă de reineckat.

Pentru determinarea unor cantități mici de ioni metalici sau de baze organice cu azot, cu sarea lui Reinecke, se recomandă uneori folosirea metodei volumetrică de determinare. În acest caz reineckății respectivi se descompun la fierbere cu hidroxizi alcalini sau cu acizi oxidanți conform reacțiilor (1.5.1.) și (1.5.2.)



După descompunerea reineckăților prin fierbere cu hidroxizi alcalini sau cu acid azotic, se determină ionul NCS^- sau de Cr(III) sub diferite forme:

- după o dezagregare alcalină, ionul NCS^- poate fi determinat: argentometric, iodometric, iodatometric, bromatometric sau manganometric.

- după o dezagregare cu acizi oxidanți, ionul NCS^- se poate determina gravimetric sub formă de BaSO_4 .

- cromul(III) poate fi oxidat cu perhidrol la CrO_4^{2-} care se determină apoi iodometric sau colorimetric.

Gănescu și colaboratorii [88-91] au folosit cîțiva analogi ai sării lui Reinecke și anume: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $p\text{-Tol.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-tol})_2]$ pentru determinarea cantitativă a ionilor: $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, a chininei și chinidinei, a levomepromazinei, a procainei și a altor baze organice heterociclice.

Masa moleculară mare a anionilor complecși:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{fosfină})_2]^-$ față de anionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ prezintă un avantaj substanțial în determinările gravimetrice.

Un studiu sistematic de folosire în scop analitic a analogilor comparativ cu sarea lui Reinecke, nu s-a făcut pînă în prezent.

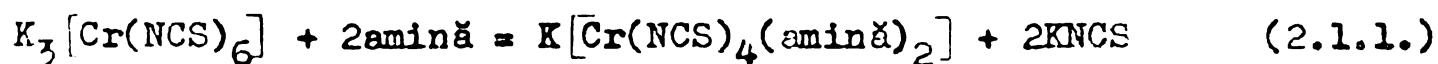
P A R T E A E X P E R I M E N T A L A

CAP. 2. STUDII PREPARATIVE

2.1. SINTEZA COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III)
DIN HEXATIOCIANATO-CROMAT(III) DE POTASIU

S-a efectuat un studiu sistematic al reacțiilor de substituție la $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidru cu diferite amine aromatice primare cu $pK_b = 9-16$, cu amine terțiare cu $pK_b = 5-6$ și cu unele baze heterociclice în soluție și în topitură.

Cu această ocazie s-a constatat că în soluție apoasă sau în alți solvenți polari (alcool metilic, etilic, n-propilic, n-butilic, în acetona, metiletiletona, tetrahidrofuran și dimetilformamidă) nu se obține nici un produs de substituție, probabil din cauza solvolizei rapide a produșilor de substituție formați inițial. Lucrînd însă în topitură, se formează diamino-tetratiocianato-cromați(III) conform reacției:



În cazul substituției cu baze heterociclice bidentate, ionii complecși au compoziția $[Cr(NCS)_4(\text{bază})]^-$.

Din studiile efectuate am constatat că posibilitatea obținerii de analogi ai sării lui Reinecke este dependentă de factorii:

a) Bazicitatea aminelor

Aminele cu $pK_b = 9-12$ reacționează ușor cu hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu. Bazele mai slabe cu $pK_b = 14-16$ ca: nitroanilina, 2,4-dinitroanilina, nitro-toluidina, acizii sulfanilici și antranilici, nu dau reacții de substituție cu ionul complex

$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. În unele cazuri se observă însă formarea unor derivați de tipul: $[\text{Bază.H}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

b) Natura aminelor

În afară de bazicitatea aminelor, formarea și proprietățile reineckatilor sînt influențate în mare măsură și de natura lor.

Cu amine alifatic primare care pot fi obținute în stare anhidră, se formează probabil analogi Reinecke de tipul:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$, dar încercările noastre de a obține ioni complecși de acest tip cu metil-amină, etil-amină și propil-amină nu au dus la rezultate pozitive deoarece în soluție apoasă bazică (cantitatea de apă a variat între 10-60%) hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu s-a descompus cu formare de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Cu diaminele alifatic anhidre ca: etilendiamina, propilendiamina se formează $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{en})]^-$ respectiv $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{pn})]^-$ dacă se întrebunțează la sinteză, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ și etilendiamină respectiv propilendiamină în raport molar de 1:1.

Cu exces de diamină se formează: $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{en})_2]^+$ sau $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{pn})_2]^+$ sau chiar $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ respectiv $[\text{Cr}(\text{pn})_3]^{3+}$ prin înlocuirea totală a liganzilor NCS^- .

Diamino-tetratiocianato-cromații(III) obținuți cu aceste diamine alifatic sînt ușor solubili în apă și în soluții alcoolice.

Bazele heterociclice oferă o gamă largă de liganzi mono și bidentați pentru scopuri preparative. Din punct de vedere stereo-chimic bazele heterociclice cele mai convenabile pentru substituții la ionul complex: $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ sînt piridina și alchil-piridinele β și γ substituite, precum și alte baze heterociclice cu azot.

În cazul folosirii bazelor heterociclice, am remarcat faptul că se substituie numai 2 liganzi NCS^- din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ chiar la folosirea unui exces mare de bis-bază (deosebire față de diaminele alifatic).

c) Poziția substituenților

Am constatat că aminele aromatice cu substituenți în poziția orto (o-amsidina, o-fenetidina) reacționează cu $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$.

dar în timpul sintezei se formează niște uleiuri vâscoase, solubile în alcool. Soluțiile alcoolice ale acestor ioni complecși precipită diferiți ioni metalici, amino-complecși metalici(III), alcaloizi, dar nu formează derivați cu aminele alifaticе.

În schimb, aminele aromatice cu substituenți în pozițiile meta sau para, în urma reacției cu $K_3[Cr(NCS)_6]$ formează în general derivați cristalini de tipul sărurilor de amoniu cu compoziția: Amină.H $[Cr(NCS)_4(amină)_2]$; de exemplu: p-toluidina, p-fenetidina, p-etilanilina și p-anisidina.

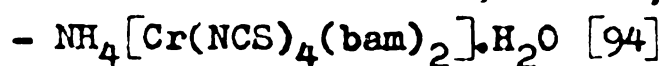
Metoda generală de sinteză a complecșilor diamino-tetratiocianato-cromați(III):

Sinteza s-a făcut în principiu după metoda propusă de Gănescu [92] dar stabilind pentru fiecare produs de sinteză raportul optim de reactanți.

0,1 moli de $K_3[Cr(NCS)_6]$ [93] anhidru și fin mojarat se amestecă cu 0,2-0,6 moli de amină respectivă. Amestecul respectiv se pune într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent și se ține pe baia de apă 4-5 ore. (În cazul aminelor cu punct de topire mai ridicat, se întrebuintează o baie de ulei încălzită la 110-150°C). Amestecul inițial violet se transformă treptat într-o masă vâscoasă de culoare roșie. După răcire se adaugă 500-750 cm³ de acid acetic 20-25%, pentru îndepărtarea excesului de amină și de KSCN rezultat în urma reacției. Final se obține o masă microcristalină a sării de amoniu respective, cu compoziția: Amină.H $[Cr(NCS)_4(amină)_2]$, care după dizolvare în alcool, se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă unei soluții saturate de clorură de amoniu. În această soluție apoasă are loc insolubilizarea analogului preparat; uneori se obțin și săruri de amoniu de tipul: $NH_4[Cr(NCS)_4(amină)_2]$.

În cazul folosirii aminelor aromatice orto substituite, am obținut analogi ai sării lui Reinecke cu aspect uleios, vâscos.

Diamino-tetratiocianato-cromați(III) obținuți de noi sint:



Caracteristici: plăci neregulate de culoare roșie-violacee

masa moleculară calculată: 534,54

randament de sinteză: 50-60%

Analize:	Cr%	S%
calculat	9,73	24,00
determinat	9,87	23,97

- p-Etilanil.H [Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂] [95]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare roșie-violacee
masa moleculară calculată: 648,88
randament de sinteză: 65%

Analize:	Cr%	S%
calculat	8,01	19,76
determinat	8,06	19,77

- p-Fenet.H [Cr(NCS)₄(p-fenet)₂] [96]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare violet-roșietică
masă moleculară calculată: 696,88
randament de sinteză: 50%

Analize:	Cr%	S%
calculat	7,46	18,40
determinat	7,30	18,80

- (N-N'-Dmanil)₂.H [Cr(NCS)₄(N-N'-dmanil)₂].H₂O [97]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare roșie violacee
masa moleculară calculată: 788,08
randament de sinteză: 65%

Analize:	H ₂ O%	Cr%	S%
calculat	2,28	6,60	16,27
determinat	2,00	6,50	16,10

- (N-N'-Deanil)₂.H [Cr(NCS)₄(N-N'-deanil)₂].H₂O [97]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare roșie violacee

masa moleculară calculată: 900,29

randament de sinteză: 70%

Analize:	H ₂ O%	Cr%	S%
calculat	2,0	5,77	14,24
determinat	1,90	5,89	14,33

- [Cr(NCS)₄(amină)₂]⁻

unde amină = o-anisidină [99], o-fenetidină [99] și o-etilanilină [95].

Compoziția acestor ioni complecși s-a stabilit pe cale preparativă.

Am obținut (după aceeași metodă generală de sinteză) și 2 complecși analogi ai sării lui Reinecke cu bazele organice heterociclice: α - α'-dipiridil și o-fenantrolină, cu compoziția:

- Dipy.H[Cr(NCS)₄(dipy)] [98]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare roșie violacee

masa moleculară calculată: 597,71

randament de sinteză: 70%

Analize:	Cr%	S%
calculat	8,70	21,46
determinat	8,78	21,61

- o-Phen-H[Cr(NCS)₄(o-phen)] [98]

Caracteristici: substanță microcristalină de culoare brun-roșcată

masa moleculară calculată: 645,75

randament de sinteză: 70%

Analize:	Cr%	S%
calculat	8,05	19,86
determinat	7,98	19,68

2.2. DERIVATII COMPLEXILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) CU BAZE ORGANICE CU AZOT

Spre deosebire de sarea lui Reinecke, analogii săi formează derivați ușor solubili cu aminele aromatice și alifatice primare. Se obțin însă derivați greu solubili de tipul sărurilor de amoniu cu clorhidrații diferitelor baze heterociclice,

Metoda generală de sinteză:

20 mmoli de bază organică cu azot se tratează cu 10 cm³ de acid clorhidric concentrat (dacă este necesar pentru dizolvare se încălzește pe baia de apă) apoi se adaugă apă pînă la 80-100 cm³. Soluția obținută se tratează cu 10 mmoli de $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ dizolvați în 50 cm³ de metanol sau de etanol. Analogii de tipul: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]^-$ cu dipiridil și cu o-fenantrolină se dizolvă în dimetilformamidă. După un repaus de 10-15 minute se filtrează masa cristalină depusă, se spală de 3-4 ori cu soluție alcoolică 20% și se usucă la temperatura camerei. Derivații obținuți sînt prezentați și caracterizați în tabelele: 2.2.1.; 2.2.2. și 2.2.3.

Tabelul 2.2.1.

Derivații di amino-tetratocianato-cromatilor(III) cu baze organice cu azot, de tipul:

Bază.H[Cr(NCS)₄(amină)₂]

Nr.	Formula	M calc.	Rendament	Aspect	Solubilitate mol/l	Cr% calc.	Cr% det.	S% calc.	S% det.
1.	Piridină.HA	608,79	63	prisme romboedrice roșii-vioacee	5.10 ⁻³	8,54	8,57	21,07	20,99
2.	β-Picolină.HA	620,76	56	ace roșii-vioacee	3.10 ⁻³	8,37	8,40	20,66	20,51
3.	Collidină sim.HA	639,87	62	plăci subțiri roșii-vioacee	3.10 ⁻³	8,12	8,11	20,04	19,81
4.	N-N'-Dimetileamină.HA	572,78	46	prisme roșii-vioacee	6.10 ⁻³	9,05	9,12	22,33	22,20
5.	N-N'-Dietilamină.HA	676,93	61	masă microcristalină brun-roșcată	4.10 ⁻³	7,68	7,76	18,94	18,77
6.	N-N'-Dimetilanilină.HA	650,80	66	masă microcrist. brun roșcată	3.10 ⁻³	7,99	7,94	19,71	19,58
7.	Triptoflavină.HA	750,98	94	prisme lungi, salbene	8.9.10 ⁻⁴	6,92	6,93	17,08	17,17
8.	Cofeină.HA	741,90	61	plăci subțiri roșii-vioacee	1.10 ⁻³	7,01	7,06	17,26	17,20
9.	Cofeină.HB	741,90	89	masă microcrist. brun roșcată	-	7,01	7,08	17,26	17,22
10.	Chinidină.HA	852,12	88	plăci hexagonale brun roșcate	7.2.10 ⁻⁴	6,10	6,00	15,05	15,03
11.	Chinidină.HB	852,12	86	masă microcristalină brun-roșcată	-	6,10	5,97	15,05	15,06
12.	Chinină.HA	852,12	87	prisme scurte, hexagonale	7.1.10 ⁻⁴	6,10	6,01	15,05	14,93

Nr.	Formula	M calc.	Randament	Aspect	Solubilitate mol/l	Cr% calc.	det.	S% calc.	det.
13.	Cinchonină.HA	822,09	82	plăci hexagonale roșii-violacee	$1,4 \cdot 10^{-4}$	6,32	6,35	15,60	15,44
14.	Cinchonină.HB	822,09	89	masă microcrist. brun-roșcată	-	6,32	6,30	15,60	15,70
15.	Cinchonidină.HA	822,09	80	plăci hexagonale roșii-violacee	$1,39 \cdot 10^{-3}$	6,32	6,40	15,60	-
16.	Cinchonidină.HB	822,09	90	masă microcrist. brun-roșcată	-	6,32	6,28	15,60	15,50
17.	Papaverină.HA	867,09	96	masă microcrist. brun-roșcată	$1,11 \cdot 10^{-3}$	5,99	5,90	14,79	14,66
18.	Papaverină.HB	867,09	88	masă microcrist. brun-roșcată	-	5,99	5,92	14,79	14,76
19.	Atropină.HA	817,07	62	masă microcrist. brun-roșcată	$1,28 \cdot 10^{-3}$	6,36	6,36	15,69	15,42
20.	Nicotină.HA	689,93	60	masă microcrist. roșie violacee	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7,53	7,55	18,59	18,60
21.	Brucină.HB	922,17	92	masă microcrist. brună	-	5,64	5,49	13,90	13,81
22.	Medrină.HA	692,93	68	plăci romboedrice galben-brune	$1,3 \cdot 10^{-3}$	7,50	7,52	18,51	18,46
23.	Sparteină.HA	762,08	71	plăci neregulate brune	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,82	6,89	16,83	16,90

"A" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-etilamil})_2]^-$ "B" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-etilamil})_2]^-$

24.	Titilamină.HC	544,73	60	acc de culoare roz	-	9,54	9,46	23,54	23,47
25.	Dietilamină.HC	572,78	60	prisme lungi neregulate de culoare roz	-	9,08	9,32	22,39	22,23

continuare tabelul 2.2.1.

Nr.	Formula	M. calc.	Randament	Aspect	Solubilitate mol/l	Cr% calc.	Cr% det.	S% calc.	S% det.
26.	Dimetileamină.HC	544,73	60	agregate de prisme roz	-	9,54	9,50	23,54	23,62
27.	Trimetileamină.HC	558,75	65	ace fine roz	-	9,30	9,43	22,95	23,02
28.	N-N'-Dietilanilină.HC	648,88	80	agregate de prisme mici roz	-	7,95	7,80	19,77	19,86
29.	Piridină.HC	578,74	50	prisme neregulate, roz	-	8,98	8,98	22,16	22,07
30.	α-Picolină.HC	592,77	55	ace de culoare roz	-	8,77	8,82	21,64	21,54
31.	β-Picolină.HC	592,77	60	ace de culoare roz	-	8,77	8,85	21,64	21,59
32.	γ-Picolină.HC	592,77	60	ace de culoare roz	-	8,77	8,93	21,64	21,62
33.	2,6-Lutidină.HC	606,79	75	plăci subțiri, roz	-	8,57	8,51	21,13	21,10
34.	Colidină sim.HC	620,82	70	ace mici, roz	-	8,37	8,48	20,66	20,84
35.	2-Aminopiridină.HC	593,76	85	ace subțiri, roz	-	8,76	8,60	21,60	21,69
36.	o-Oxidchinoleină.HC	644,80	90	ace gălbui	-	8,06	8,14	19,89	19,76
37.	Cofeină.HC	711,70	63	ace brune	$9 \cdot 10^{-4}$	7,30	7,30	18,00	17,90
38.	Pfedrină.HC	664,88	70	dendrite roșii-violacee	$1,14 \cdot 10^{-3}$	7,82	7,80	19,30	19,10
39.	Sparteină.HC	734,03	75	plăci neregulate roșii-violacee	$1 \cdot 10^{-3}$	7,08	7,10	17,47	17,30
40.	Chinidină.HC	824,07	90	prisme roșii-violacee	$6,2 \cdot 10^{-4}$	6,31	6,40	15,56	15,40
41.	Papaverină.HC	839,04	98	plăci neregulate roșii-violacee	$1 \cdot 10^{-3}$	6,20	6,20	15,28	15,20
42.	Brucină.HC	894,12	89	masă microcrist. brun-roșcată	$5,2 \cdot 10^{-4}$	5,81	5,90	14,34	14,20
43.	Atropină.HC	789,02	64	plăci subțiri, galbene	$1,15 \cdot 10^{-3}$	6,59	6,60	16,25	16,00
44.	Cinchonină.HC	794,04	84	plăci subțiri romboe-drice	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,55	6,60	16,15	16,06

continuare tabelul 2.2.1.

Nr.	Formula	M calc.	Randament	Aspect	Solubilitate mol/l	Cr%		S%	
						calc.	det.		calc.
45.	Cinchonidină.HC	794,04	82	cristale neuniforme roșii-violacee	$1,12 \cdot 10^{-3}$	6,55	6,50	16,15	16,10
46.	Tripaflavină.HC	722,92	96	substanță microcristalină, galbenă	$6,2 \cdot 10^{-4}$	7,19	7,10	17,74	17,70
47.	Chinină.HC	824,07	90	prisme dreptunghiulare brune	$6,3 \cdot 10^{-4}$	6,30	6,32	15,50	15,60
48.	Nicotină.HC	661,88	61	microcristale roșii- violacee	$1,7 \cdot 10^{-3}$	7,85	7,90	19,38	19,40
"C" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bem})_2]^-$									
49.	Dietilamină.HD	632,84	77	prisme roșii-violacee	$1,64 \cdot 10^{-3}$	8,22	8,32	20,27	20,44
50.	Piridină.HD	638,79	88	plăci neregulate roșii- violacee	$1,01 \cdot 10^{-3}$	8,14	8,10	20,08	20,21
51.	Chinoleină.HD	688,85	90	table de culoare roșie	$9,9 \cdot 10^{-4}$	7,55	7,57	18,62	18,66
52.	Dipiridil.HD	715,88	94	plăci neregulate roșii- violacee	$6,6 \cdot 10^{-4}$	7,26	7,32	17,91	18,02
53.	Brucină.HD	954,17	88	table groase roșii-vio- lacee	$8,3 \cdot 10^{-4}$	5,45	5,55	13,44	13,50
54.	Cinchonină.HD	854,09	70	table subțiri roșii- violacee	$1,3 \cdot 10^{-3}$	6,09	6,17	15,02	15,20
55.	Chinidină.HD	884,12	87	prisme roșii-violacee	$8,3 \cdot 10^{-4}$	5,88	5,73	14,50	14,29
56.	Codeină.HD	859,07	98	plăci subțiri	$9,9 \cdot 10^{-4}$	6,05	6,23	14,93	14,60
57.	Rivanol.HD	813,00	86	plăci galbene	$6,9 \cdot 10^{-4}$	6,39	6,48	15,77	15,83
58.	Sparteină.HD	794,08	73	prisme subțiri roșii- violacee	$1,14 \cdot 10^{-3}$	6,55	6,49	16,15	15,99

continuare tabelul 2.2.1.

Nr.	Formula	M calc.	Randa- ment	Aspect	Solubi- litate mol/l	Cr%		S%	
						calc.	det.		calc.
59.	Papaverină.HD	899,09	93	plăci subțiri roșii- violacee	$1,16 \cdot 10^{-3}$	5,78	5,83	14,26	14,19
60.	Tripaflevină.HD	782,98	92	plăci roșii rubinii	$9,87 \cdot 10^{-4}$	6,64	6,65	16,38	16,38
61.	Piperazină.HD	645,83	91	table roșii violacee	$1,47 \cdot 10^{-3}$	8,05	8,08	19,86	19,77
"D" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenet})_2]^-$									
62.	Chinidină.HE	856,07	83	prisme neregulate ro- șii-violacee	$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,07	5,93	14,98	14,87
63.	Cinchonină.HE	826,04	69	plăci neregulate roșii violacee	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,29	6,25	15,53	15,62
64.	Cinchonidină.HE	826,04	71	prisme subțiri roșii violacee	$1,5 \cdot 10^{-3}$	6,29	6,12	15,53	15,44
65.	Codeină.HE	831,01	90	microcristale roșii violacee	$2,0 \cdot 10^{-3}$	6,26	6,40	15,43	15,60
66.	Brucină.HE	926,12	87	table groase, roșii	$8,8 \cdot 10^{-4}$	5,61	5,78	13,85	12,89
67.	Codeină.HF	859,07	97	microcristale violacee	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,06	5,99	14,93	14,83

"E" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-anisid})_2]^-$ "F" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-fenet})_2]^-$

Tabelul 2.2.2.

Derivații diaminotetratiocianato-cromatilor(III) cu baze organice cu azot de tipul:
 (Bază)₂.H[Cr(NCS)₄(amină)₂]

Mr.	Formula	M calc.	Randa- ment	Aspect	Cr% calc.	det.	calc.	det.	S% det.
1.	(Piridină) ₂ .HG	685,89	58	microcristale roșii violacee	7,58	7,61	18,69	18,60	
2.	(Piridină) ₂ .HI	742,00	53	microcristale roșii violacee	7,01	7,20	17,28	17,41	
3.	(β-Picolină) ₂ .HG	713,95	55	microcristale roșii violacee	7,28	7,42	17,96	17,80	
4.	(γ-Picolină) ₂ .HI	770,04	56	microcristale roșii violacee	6,75	6,68	16,65	16,55	
5.	(Piperidină) ₂ .HG	697,99	61	ece mici roșii violacee	7,45	7,50	18,37	18,51	
6.	(Piperidină) ₂ .HI	754,10	64	plăci neregulate roșii violacee	6,90	6,80	17,00	17,12	
7.	(2,4,6-Colidină) ₂ .HG	770,06	66	prisme areptunghiulare roșii violacee	6,75	6,89	16,65	16,49	
8.	(2,4,6-Colidină) ₂ .HI	826,17	59	prisme scurte roșii violacee	6,29	6,49	15,52	15,60	
9.	(Chinoleină) ₂ .HG	786,02	72	microcristale brun roșcate	6,61	6,46	16,32	16,39	
10.	(Chinoleină) ₂ .HI	842,13	77	microcristale brun roșcate	6,17	6,32	15,23	15,28	
11.	(Dipiridil) ₂ .HI	896,18	80	microcristale roșii violacee	5,80	5,90	14,31	14,51	
12.	(dipiridil) ₂ .HG	840,07	80	microcristale roșii violacee	6,19	6,18	15,27	15,40	
13.	(o-Fenantrolină) ₂ .HI	944,22	80	microcristale roșii violacee	5,50	5,56	13,58	13,59	
14.	(o-Fenantrolină) ₂ .HG	888,12	80	microcristale roșii violacee	5,85	5,84	14,44	14,70	
15.	(Tripaflavină) ₂ .HI	1030,36	78	microcristale brun violete	5,05	5,08	12,45	12,59	
16.	(Tripaflavină) ₂ .HG	974,25	82	microcristale brun violete	5,34	5,48	13,16	13,41	
17.	(Codeină) ₂ .HG.2H ₂ O	1162,47	95	microcristale roșii violacee	4,47	4,53	11,03	11,19	

continuare tabelul 2.2.2.

Nr.	Formula	M calc.	Rendament	Aspect	Cr% calc.	det.	S% calc.	det.
18.	(Stricnină) ₂ .HG.3H ₂ O	1250,59	88	microcristale roșii violacee	4,16	4,31	10,25	10,00
19.	(Stricnină) ₂ .HX.3H ₂ O	1306,69	90	microcristale roșii violacee	3,98	4,03	9,81	9,75
20.	(Papaverină) ₂ .HI	1262,59	92	microcristale roșii violacee	4,12	4,00	10,16	9,95



Tabelul 2.2.3.

Derivații complecșilor: Dipy.H[Cr(NCS)₄(dipy)] și o-Phen.H[Cr(NCS)₄(o-phen)] cu baze organice cu azot, de tipul: Bază.H[Cr(NCS)₄(bază)].

Nr.	Formula	M calc.	Rendament	Aspect	Cr% calc.	det.	S% calc.	det.
1.	Dimetilamină.HK	486,60	46	prisme subțiri lungi brun violete	10,68	10,55	26,36	26,20
2.	Dietilamină.HK	514,66	48	plăci neregulate brun violete	10,10	9,92	24,92	24,93
3.	N-N'-Dietilamină.HK	590,75	67	prisme groase brun violete	8,80	8,90	21,71	21,80
4.	Piridină.HK	520,62	50	prisme hexagonale violete	9,99	10,20	24,63	24,39
5.	2,6-Lutidină.HK	548,67	50	prisme hexagonale brun violete	9,48	9,55	23,37	23,50
6.	2-Aminopiridină.HK	535,63	49	agregate microcristaline violete	9,71	9,75	23,94	24,02

continuare tabelul 2.2.3.

Nr.	Formula	M calc.	Randa- ment	Aspect	Cr%		S%	
					calc.	det.	calc.	det.
7.	α Picolină.HK	534,65	52	prisme lungi, brun violete	9,72	9,57	23,99	24,05
8.	β Picolină.HK	534,65	52	prisme lungi, brun violete	9,72	9,67	23,99	24,05
9.	γ Picolină.HK	534,65	55	prisme dreptunghiulare brune	9,72	9,70	23,99	24,12
10.	Chinoleină.HK	570,68	82	plăci subțiri	9,11	9,04	22,47	22,33
11.	o-Oxidchinoleină.HK	586,68	88	ace galben-violete	8,86	8,63	21,86	21,77
12.	Dipiridil.HK	597,71	80	microcristale brun-violete	8,70	8,76	21,46	21,33
13.	Chinină.HK	765,94	96	microcristale brun-violete	6,79	7,00	16,74	16,82
14.	Cinchonidină.HK	735,92	91	microcristale brun-violete	7,06	7,22	17,42	17,22
15.	Sparteină.HK	675,90	89	ace brun-violete	7,69	7,93	18,97	19,11
16.	Tripaflavină.HK	664,79	95	plăci subțiri galben-aurii	7,82	8,07	19,29	19,04
17.	Codeină.HK	740,89	93	microcristale brun-violete	7,02	7,12	17,31	17,22
18.	Papaverină.HK	780,91	82	microcristale brun-violete	6,66	6,52	16,42	16,33
"K" = [Cr(NCS) ₄ (dipy)] ⁻								
19.	Piridină.HL	544,64	46	plăci hexagonale roșii violacee	9,55	9,54	23,55	23,42
20.	β Picolină.HL	558,67	50	plăci subțiri roșii violacee	9,31	9,35	22,96	23,03
21.	γ Picolină.HL	558,67	44	prisme dreptunghiulare roșii-vioiacee	9,31	9,24	22,96	23,01
22.	o-Fenentrolină.HL	645,75	70	microcristale brun-violete	9,31	9,24	22,96	23,01
23.	2,6-Lutidină.HL	572,69	55	plăci romboedrice brun violete	9,08	9,07	22,39	22,20
24.	N-N'-Dimetilamindină.HL	586,72	77	plăci neregulate brun-roșcate	8,86	8,75	21,86	22,00

continuare tabelul 2.2.3

Nr.	Formula	M calc.	Rendement	Aspect	Cr% calc. det.	S% calc. det.
25.	o-Oxidchinoleină.HL	610,70	89	agregate aciculare	8,51 8,43	21,00 21,10



2.2.1. Caracterizarea combinațiilor obținute

Derivații cu diferite baze organice cu azot ai diaminotetratiocianato-cromaților(III) și ai analogilor cu dipiridil și o-fenantrolină, au în general culoare roșie violacee și se formează în mediu acid sau neutru.

Solubilitatea în apă a acestor derivați este determinată de natura bazei din sfera interioară și exterioară de coordinare.

Analogii sării lui Reinecke cu amine aromatice în sfera interioară de coordinare, sînt mai ușor solubili decît analogii cu baze heterociclice.

În ceea ce privește natura bazei organice cu azot din sfera exterioară, am constatat că derivații analogilor, cu baze alifatică și aromatice au solubilitate mai mare, de ordinul: $10^{-2} - 10^{-3}$ mol/l, în timp ce derivații cu baze piridinice simple sau condensate, precum și cu alcaloizi, au o solubilitate mai mică, de ordinul: 10^{-4} mol/l. Acest lucru prezintă importanță în elaborarea de metode analitice pentru determinarea unor baze organice din diferite preparate farmaceutice și pentru separarea unor baze heterociclice din amestecuri de baze aromatice și heterociclice, prin precipitarea lor selectivă sub formă de reineckeați.

Derivații analogilor cu diferite baze organice cu azot sînt insolubili în solvenți apolari ca: benzen, toluen, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, cloroform și hidrocarburi alifatică; solvenții cei mai adecvați sînt: dimetilformamida, acetona, dimetilsulfoxida, tetrahidrofuranul, alcoolii metilic și etilic, etc. În solvenții mai sus menționați dizolvarea are loc la temperatura camerei fără descompunerea anionilor complecși respectivi; acest lucru prezintă importanță în determinarea colorimetrică a diferitelor baze organice cu azot prin precipitarea lor sub formă de:

Bază.H[Cr(NCS)₄(amină)₂].

În timp îndelungat și la temperaturi mai ridicate soluțiile acestor derivați în solvenți organici polari își modifică culoarea în urma unor reacții de solvoliză, ceea ce duce la modificarea parametrilor spectrali ai ionului complex: [Cr(NCS)₄(amină)₂]⁻. De stabilitatea în timp a acestor soluții trebuie să se țină seama în determinările colorimetrice a bazelor organice cu azot, prin precipitare cu analogii sării lui Reinecke,

2.2.2. Stabilitatea termică a combinațiilor obținute

Derivații diamino-tetratiocianato-cromaților(III) și a complexilor: $\text{Dipy.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{dipy})]$ și $\text{o-Phen.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-phen})]$ cu baze organice cu azot, se descompun la temperaturi mai ridicate cu formare de diferiți compuși intermediari, care se formează în raporturi stoechiometrice și nestoechiometrice, în funcție de condițiile degradării termice.

Termoliza combinațiilor complexe: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Me}^I[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ și $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ a fost studiată de **K r a u s z** și **K o v a c s** [100] precum și de **B o d a** și colaboratorii [101-102].

Au fost studiate stabilitățile termice ale unor derivați de tipul: $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ (amină = p-fenetidină, p-etilamină, benzilamină) și $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]$ (bază = dipiridil și o-fenantrolină). Curbele termogravimetrice sînt prezentate în figurile 2.2.2.1. - 2.2.2.4.

Studiile termogravimetrice s-au efectuat în aceleași condiții; masa probelor luată în lucru a fost de 100 ± 1 mg, creșterea temperaturii în cuptor a avut loc liniar, iar viteza de încălzire a fost de $10^\circ\text{C}/\text{minut}$.

Din determinările efectuate s-a constatat că, derivații de tipul: $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ și $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]$ se obțin fără apă de cristalizare, sînt stabili pînă la temperatura de $150-250^\circ\text{C}$ în funcție de natura bazei din sfera interioară și exterioară de coordinare.

Din punct de vedere termic cel mai puțin stabili sînt derivații analogilor cu amine aromatice și cu alcaloizi. Din termograme reiese clar că majoritatea derivaților studiați pot fi uscați la temperatura de $100-130^\circ\text{C}$ fără descompunere.

Formarea acizilor complecși: $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ respectiv $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bază})]$ în jur de $150-220^\circ\text{C}$ nu s-a putut pune în evidență din termograme, deoarece se descompun spontan.

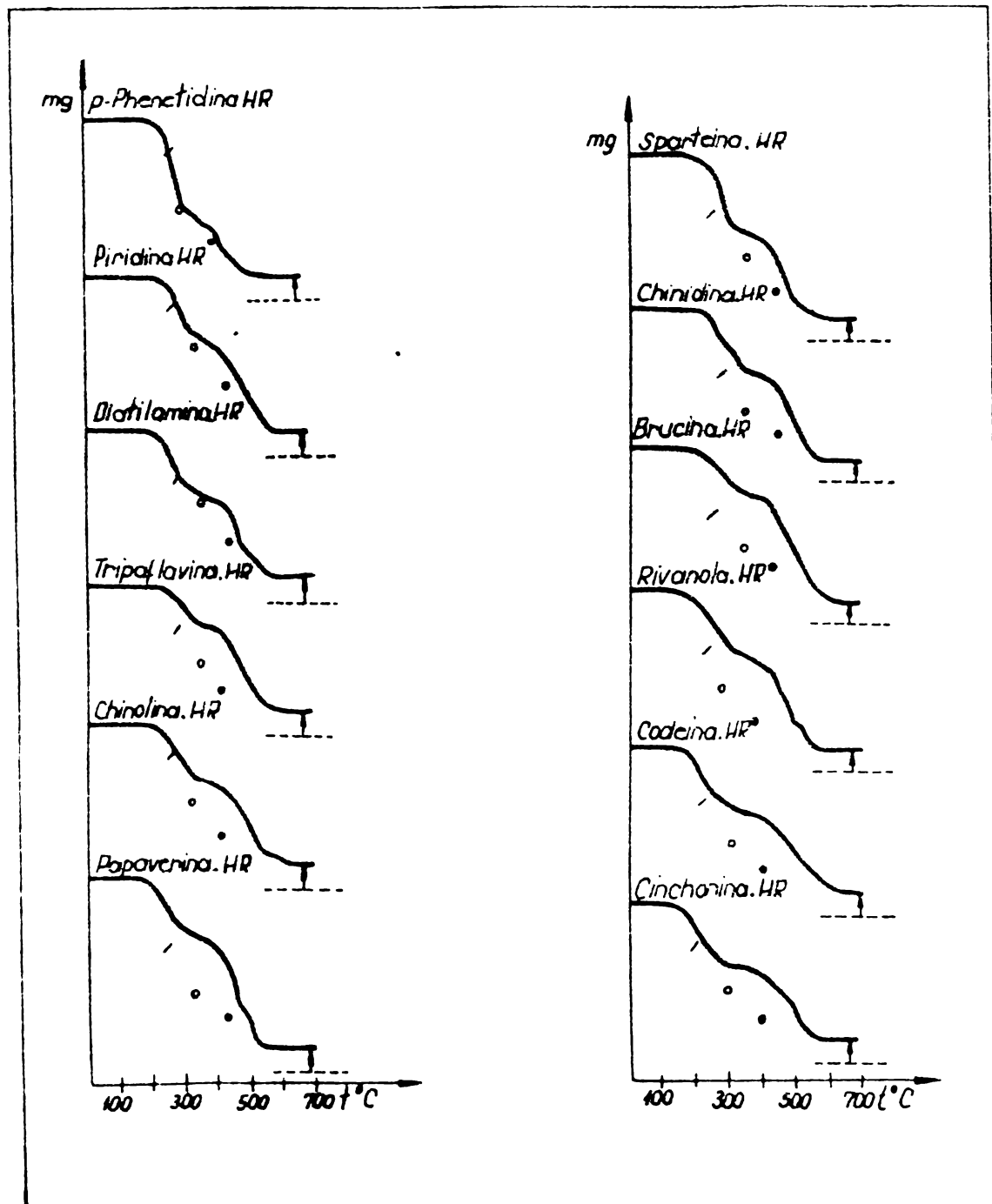


Fig. 2.2.2.1. Curbele termogravimetrice ale unor derivați de tipul: Bază.H[Cr(NCS)₄(p-fenet)₂].

- "/" cantitatea de : $H[Cr(NCS)_4(p-fenet)_2]$ calculată
- "o" cantitatea de : $Cr(NCS)_3 \cdot p-fenet$ calculată
- "e" cantitatea de : $Cr(NCS)_3$ calculată
- "†" cantitatea de : Cr_2O_3 determinată experimental
- "HR" = $H[Cr(NCS)_4(p-fenet)_2]$

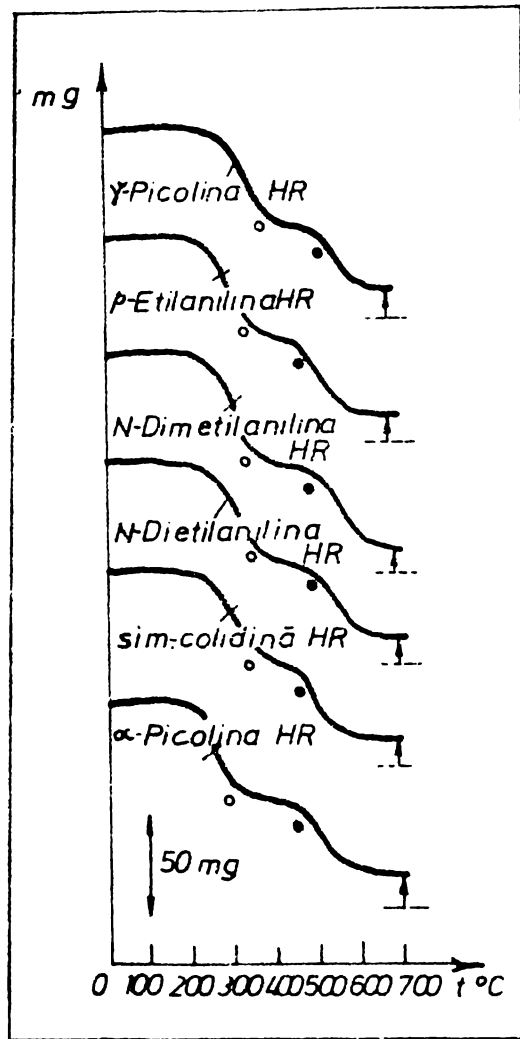


Fig. 2.2.2.2. Curbele termogravimetrice ale unor derivați de tipul: Bază. \cdot H[Cr(NCS) $_4$ (p-etilanil) $_2$]

- "/" cantitatea de : H[Cr(NCS) $_4$ (p-etilanil) $_2$] calculată
- "o" cantitatea de : Cr(NCS) $_3$.p-etilanil calculată
- "●" cantitatea de : Cr(NCS) $_3$ calculată
- "†" cantitatea de : Cr $_2$ O $_3$ determinată experimental
- "HR" = H[Cr(NCS) $_4$ (p-etilanil) $_2$]

În toate cazurile se observă pe termograme un cot bine conturat în jur de 270-340°C care corespunde formării combinației: Cr(NCS) $_3$.amină. În cazul sării lui Reinecke nu s-a pus în evidență formarea unui astfel de intermediar [100]. Cotul al doilea pe termograme în jur de 440-500°C corespunde formării compusului Cr(NCS) $_3$. El este ceva mai slab conturat în cazul derivaților analogilor [Cr(NCS) $_4$ (bază)] $^-$ unde bază = dipiridil și o-fenantrolină.

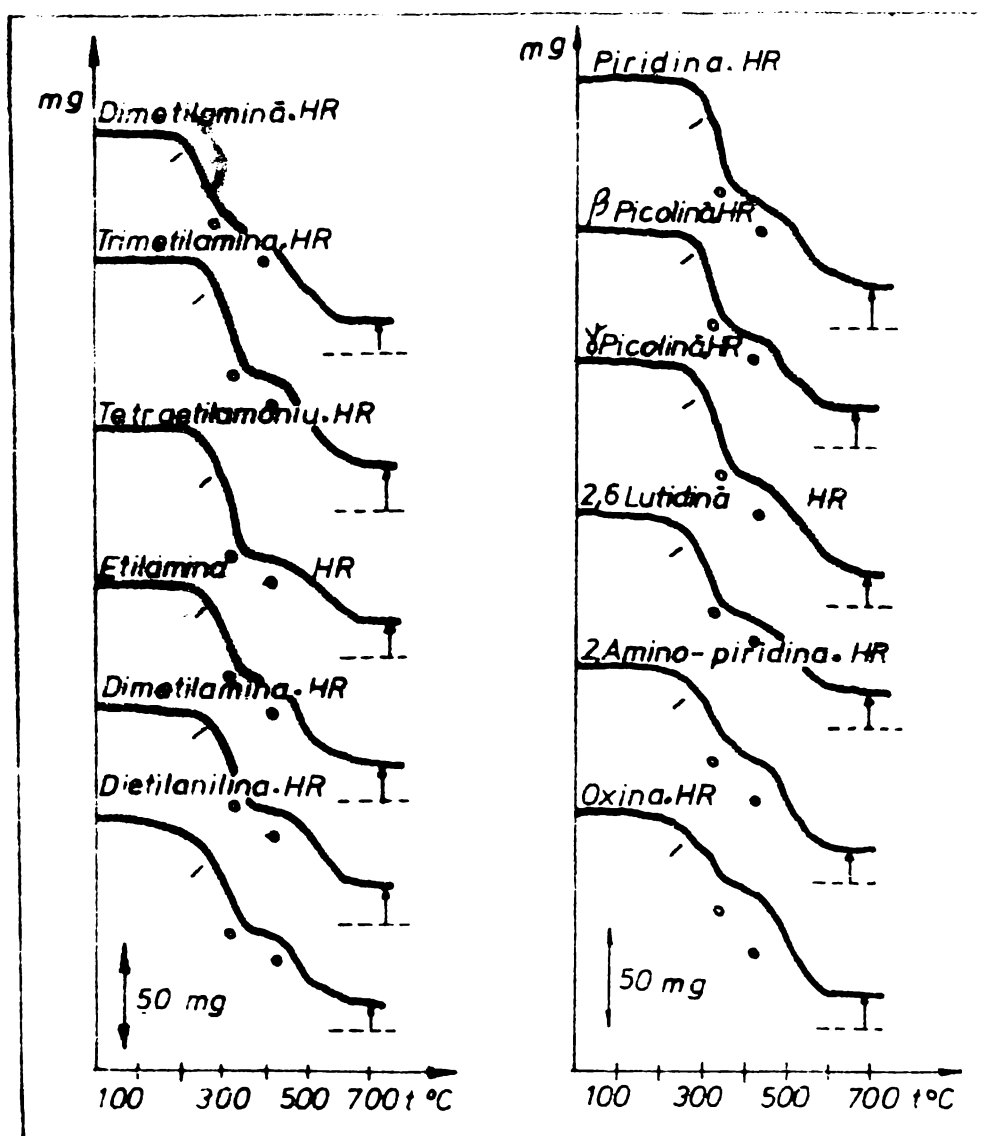


Fig. 2.2.2.3. Curbele termogravimetrice ale unor derivați de tipul: Bază.H[Cr(NCS)₄(bam)₂]

- "/" cantitatea de : H[Cr(NCS)₄(bam)₂] calculată
- "o" cantitatea de : Cr(NCS)₃·bam calculată
- "•" cantitatea de : Cr(NCS)₃ calculată
- "†" cantitatea de : Cr₂O₃ determinată experimental
- "HR" = H[Cr(NCS)₄(bam)₂]

Prođuși intermediari de descompunere pot fi puși în evidență mai bine în cazul în care în sfera exterioară de coordinare este o bază organică mai volatilă.

Produsul final de termoliză în jur de 650-700°C este oxidul Cr₂O₃ care se formează în raport stoechiometric.

Descompunerea termică a unor derivați a fost urmărită în unele cazuri și prin analiză termică diferențială. Din curbele

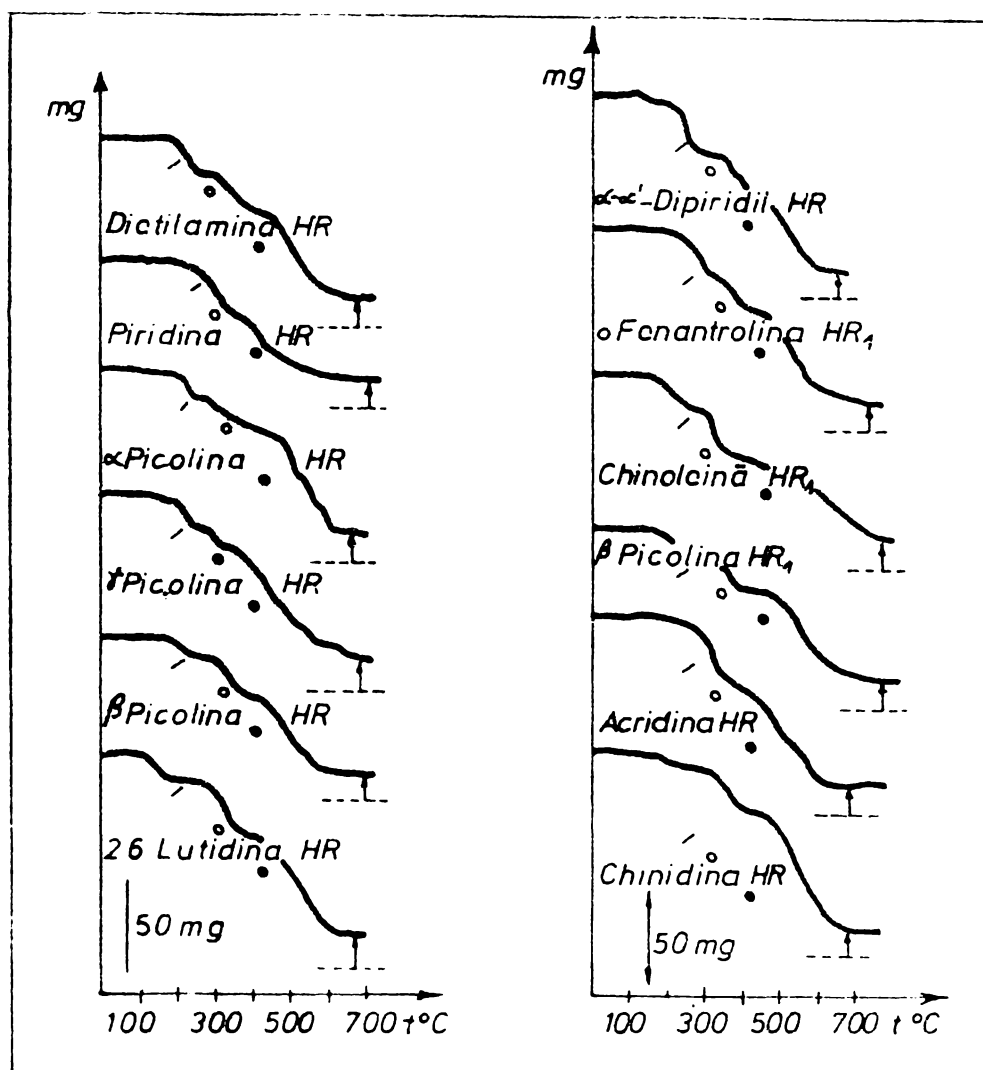


Fig. 2.2.2.4. Curbele termogravimetrice ale unor derivați de tipul: Bază. \cdot H[Cr(NCS)₄(dipy)] și de tipul: Bază. \cdot H[Cr(NCS)₄(o-phen)]

"/" cantitatea de : H[Cr(NCS)₄(dipy)], respectiv de: H[Cr(NCS)₄(o-phen)] calculată

"o" cantitatea de: Cr(NCS)₃.dipy, respectiv de Cr(NCS)₃.o-phen, calculată

"●" cantitatea de : Cr(NCS)₃ calculată

"†" cantitatea de : Cr₂O₃ determinată experimental

"HR" = H[Cr(NCS)₄(dipy)]

"HR₁" = H[Cr(NCS)₄(o-phen)]

ATD reiese că eliberarea bazelor din sfera exterioară de coordonare este însoțită de efecte termice endoterme (peak-uri endoterme pe curbele ATD între 150-220°C).

Descompunerea totală a derivaților obținuți, este înso-

țită de procese de oxidare; 1 sau 2-3 peak-uri exoterme mai late în domeniul de temperatură de 380-500°C.

După cum reiese din termogramele prezentate scăderea masei probelor are loc treptat; cu toate acestea, datele nu au putut fi supuse unei analize cinetice pe baza metodelor Metger [103], Coates și Redfern [104] sau prin alte metode de calcul, deoarece reacțiile de degaminare nu decurg cantitativ (în prima fază a termolizei) iar uneori se observă desfășurarea a 2-3 reacții paralele însoțite de schimbarea masei probelor.

2.3. DERIVATII COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATILOR(III) CU AMINO-COMPLECSI AI Co(III)

Ioni complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III) formează derivați cristalini cu diferiți cationi complecși ai Co(III) și Cr(III) de tip hexaaminic, monoacido-pentaaminic și diacido-tetraaminic. Aceste combinații cu prezintă importanță analitică din cauza condițiilor speciale de formare ale cationilor complecși respectivi. În unele cazuri speciale însă ele pot fi folosite pentru separarea unor cationi complecși altfel foarte solubili și greu de purificat.

Razele ionilor analogi ai sării lui Reinecke au valori apropiate celei de $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ și anume, 2,4-2,5 Å, fiind convenabile pentru formarea combinațiilor greu solubile de tipul: MeR_3 , MeR_2 și MeR , când raporturile razelor $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ variază între 0,75 - 1,00 [105].

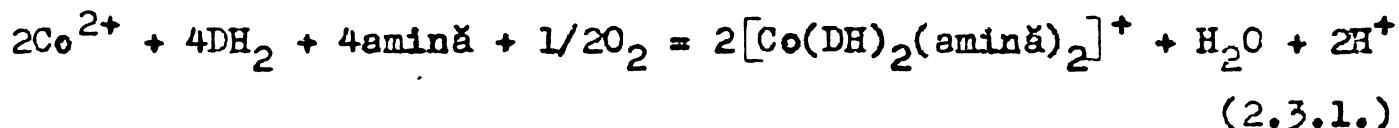
Razele cationilor complecși de tip hexaaminic, monoacido-pentaaminic și diacido-tetraaminic ai cobaltului(III), variază între 2,3 - 2,6 Å. Acest fapt ne-a sugerat ideea obținerii derivaților analogilor sării lui Reinecke cu cationi complecși ai Co(III).

Metoda generală de sinteză

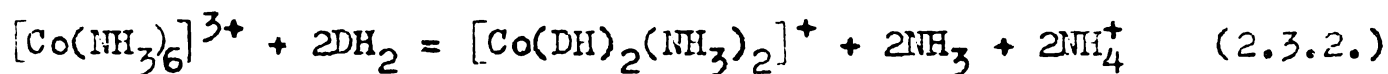
5-10 mmoli de amino-complecși ai Co(III) de diferite tipuri se dizolvă în 100-150 cm³ de apă sau de soluție alcoolică 30-50% și se tratează cu un exces de soluție alcoolică de concen-

trație 2-3% a analogilor sării lui Reinecke. După aproximativ [10-15] minute combinațiile complexe precipitate se filtrează și se spală de mai multe ori cu apă sau cu soluții alcoolice 25%, apoi se usucă la aer. Amino-complecșii cobaltului(III) folosiți la sinteză au fost preparați după metodele descrise în literatură [106-108].

Cationii complecși de tipul $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2]^+$ se obțin prin oxidarea cu aer a componentilor respectivi, în soluții alcoolice [109], conform reacției:



Derivatul corespunzător cu amoniac a fost obținut prin reacție de substituție, din hexaammina cobaltului(III) cu dimetilglioximă [110], conform reacției:



În tabelul 2.3.1. sînt prezentați și caracterizați derivații obținuți.

Tabelul 2.2.1.

Derivatii diamino-tetraclorato-cromatilor(III) cu amino-complecsi ai cobaltului(III)

Nr.	Formula	M calc.	Rendament %	Aspect	Co+Cr %		S%	
					calc.	det.		calc.
1.	trans-[Co(en) ₂ Cl ₂].A	776,72	80	substanță microcristalină incoloră	14,28	14,40	16,51	16,30
2.	trans-[Co(en) ₂ (NCS) ₂].A	821,98	70	substanță microcristalină roșie	13,50	13,30		
3.	trans-[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂].A	798,83	65	substanță microcristalină brună	13,90	14,10	16,07	16,30
4.	[Co(DH) ₂ (NH ₃) ₂].B	849,90	59	plăci galben-brune	13,05	12,96	15,09	15,18
5.	[Co(DH) ₂ (NH ₃) ₂].A	849,90	77	ace galben-brune	13,05	12,81	15,09	15,00
6.	[Co(DH) ₂ (o-tol) ₂].B	1030,16	81	ace galben-brune	10,77	10,66	12,45	12,21
7.	[Co(DH) ₂ (p-tol) ₂].A	1030,16	77	prisme dreptunghiulare galben-brune	10,77	10,60	12,45	12,50
8.	[Co(DH) ₂ (p-tol) ₂].B	1030,16	79	prisme galben-brune	10,77	10,57	12,45	12,50
9.	[Co(DH) ₂ (x-naftam) ₂].B	1102,22	86	plăci galben-brune	10,06	9,89	11,64	11,55
10.	[Co(DH) ₂ (β-naftam) ₂].B	1102,22	83	plăci galbene	10,06	9,92	11,64	11,39
11.	[Co(DH) ₂ (β-naftam) ₂].A	1102,22	82	dendrite galbene	10,06	9,98	11,64	11,55
12.	[Co(DH) ₂ (x-naftam) ₂].A	1102,22	80	dendrite galben-brune	10,06	10,02	11,64	11,44
13.	[Co(DH) ₂ (o-etilanil) ₂].A	1058,21	72	prisme galben-brune	10,48	10,36	12,12	12,00
14.	[Co(DH) ₂ (p-etilanil) ₂].B	1058,21	74	prisme galben-brune	10,48	10,38	12,12	12,12

"A" = [Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂]⁻

"B" = [Cr(NCS)₄(o-etilanil)₂]⁻

continuare tabelul 2.3.1.

Nr.	Formula	M calc.	Randa- ment %	Aspect	Co+Cr%		S%	
					calc.	det.	calc.	det.
15.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3 \cdot \text{C}_3$	1657,01	40	substanță microcristalină galben-roz	12,97	13,03	23,27	23,22
16.	$[\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{C}_3$	1735,13	40	ace galben-roz	12,39	12,26	22,17	22,14
17.	$[\text{Cr}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{C}_3$	1728,19	50	substanță microcristalină galben-roz	12,03	12,07	22,26	22,48
18.	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]_3 \cdot \text{C}_2$	1228,87	55	prisme mici roșii	13,26	13,00	20,87	20,68
19.	trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_3 \cdot \text{C}$	748,66	70	ace roz	14,82	14,61	17,13	17,03
20.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-tol})_2]_3 \cdot \text{C}$	1002,10	85	prisme brune	11,06	10,96	12,79	12,78
21.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-tol})_2]_3 \cdot \text{C}$	1002,10	85	ace brune	11,06	10,90	12,79	12,88
22.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]_3 \cdot \text{C}$	1002,10	80	plăci hexagonale	11,06	11,10	12,79	12,69
23.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{bam})_2]_3 \cdot \text{C}$	1002,10	65	prisme romboedrice brune	11,06	10,80	12,79	12,28
24.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-etilanil})_2]_3 \cdot \text{C}$	1030,16	80	substanță microcristalină brună	10,77	10,99	12,45	12,75
25.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2]_3 \cdot \text{C}$	945,99	70	substanță microcristalină brun-violetă	11,72	11,86	13,56	13,33
26.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Cl-enil})_2]_3 \cdot \text{C}$	1042,93	55	table mari neuniforme brune	10,63	10,58	12,29	12,21
27.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Cl-enil})_2]_3 \cdot \text{C}$	1042,93	60	prisme mici brune	10,63	10,38	12,29	12,02
28.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftam})_2]_3 \cdot \text{C}$	1074,17	60	prisme roșii brune	10,33	10,21	11,94	12,04
29.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-naftam})_2]_3 \cdot \text{C}$	1074,17	55	plăci brune	10,33	10,25	11,94	11,87
30.	Ag.C	606,50	88	substanță microcristalină mov	8,57	8,51	17,78	17,77
31.	Hg.C	1197,86	93	substanță microcristalină mov	8,68	8,56	16,74	16,62

"C" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$

continuare tabelul 2.3.1.

Nr.	Formula	M calc.	Rendement %	Aspect	Co+Cr%		S%	
					calc.	det.	calc.	det.
32.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2] \cdot \text{E}$	977,99	70	substanță microcristalină roșie violacee	11,34	11,42	13,11	12,89
33.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-pio})_2] \cdot \text{E}$	1006,05	66	substanță microcristalină roșie violacee	11,02	11,10	12,75	12,60
34.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-pio})_2] \cdot \text{E}$	1006,05	63	substanță microcristalină roșie-violeacee	11,02	11,21	12,75	12,48
35.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anil})_2] \cdot \text{E}$	1006,05	74	prisme dreptunghiulare brune violacee	11,02	10,80	12,75	12,55
36.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2] \cdot \text{E}$	1034,10	81	plăci galben-brune	10,73	10,40	12,40	12,46
37.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisid})_2] \cdot \text{E}$	1066,10	77	plăci galben-brune	10,40	10,36	12,03	12,25
38.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2] \cdot \text{F}$	1006,05	73	substanță microcristalină roșie violacee	11,02	11,20	12,75	12,53
39.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\beta\text{-pio})_2] \cdot \text{F}$	1034,10	60	substanță microcristalină roșie violacee	10,73	10,76	12,40	12,39
40.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\gamma\text{-pio})_2] \cdot \text{F}$	1034,10	58	substanță microcristalină roșie violacee	10,73	10,67	12,40	12,29
41.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anil})_2] \cdot \text{F}$	1034,10	71	table galben-brune	10,73	10,77	12,40	12,30
42.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2] \cdot \text{F}$	1062,16	82	prisme neregulate brune	10,44	10,30	12,07	12,11
43.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftam})_2] \cdot \text{F}$	1134,22	88	dendrite brun-roșcate	9,78	9,84	11,31	11,32
44.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisid})_2] \cdot \text{F}$	1094,16	72	prisme neregulate brune	10,14	10,35	11,72	11,52
45.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenet})_2] \cdot \text{F}$	1122,21	77	substanță microcristalină brună	9,88	9,91	11,43	11,22
46.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-fenet})_2] \cdot \text{F}$	1122,21	70	substanță microcristalină galben-brună	9,88	9,82	11,43	11,44



Nr.	Formula	M calc.	Kendament %	Aspect	Co+3Cr%		S%	
					calc.	det.	calc.	det.
47.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3 \cdot \text{G}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1777,2	60	substanță microcristalină brună	12,09	12,25	21,65	22,00
48.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3 \cdot \text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1945,5	60	substanță microcristalină brun-roșcată	11,05	10,80	19,78	19,66
49.	$[\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{G}_3$	1819,3	49	substanță microcristalină brun-violetă	11,81	11,65	21,15	21,00
50.	$[\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{I}_3$	1987,6	52	substanță microcristalină brun-violetă	10,81	10,62	19,36	19,21
					Co+2Cr%			
51.	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{py})]_2 \cdot \text{G}_2$	1347,1	53	substanță microcristalină brună	12,09	12,22	19,04	18,91
52.	$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{py})]_2 \cdot \text{I}_2$	1459,3	50	substanță microcristalină brună	11,16	11,27	17,58	17,43
					Co+Cr%			
53.	$[\text{trans-Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{G}$	776,73	73	substanță microcristalină slab verzui	14,28	14,29	16,58	16,71
54.	$[\text{trans-Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2 \cdot \text{I}$	832,81	75	substanță microcristalină slab verzui	13,31	13,22	15,40	15,60
55.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{-naftam})_2]_2 \cdot \text{G}$	1102,2	73	prisme de culoare brună	10,06	10,12	11,64	11,55
56.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{-naftam})_2]_2 \cdot \text{I}$	1158,3	77	prisme dreptunghiulare brune	9,58	9,36	11,07	11,12
57.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{-naftam})_2]_2 \cdot \text{G}$	1102,2	69	cristale neregulate brune	10,06	9,97	11,64	11,52
58.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{-naftam})_2]_2 \cdot \text{I}$	1158,3	71	substanță microcristalină brună	9,58	9,84	11,07	11,21

continuare tabelul 2.3.1.

Nr.	Formula	M calc.	Rendament %	Aspect	Co-Cr%		S%	
					calc.	det.		calc.
59.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xdină})_2]_2 \cdot \text{G}$	1060,1	68	substanță microcristalină brună	10,50	10,33	12,10	12,00
60.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-xdină})_2]_2 \cdot \text{I}$	1116,1	66	substanță microcristalină brună	10,01	9,86	11,50	11,33
61.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]_2 \cdot \text{G}$	1030,2	70	plăci subțiri brune	10,77	10,44	12,43	12,34
62.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]_2 \cdot \text{I}$	1086,3	72	plăci neregulate brune	10,21	10,06	11,81	11,89
63.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2]_2 \cdot \text{G}$	974,05	58	substanță microcristalină brună	11,39	11,32	13,17	13,00
64.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2]_2 \cdot \text{I}$	1030,2	55	substanță microcristalină brună	10,77	10,66	12,45	12,40
65.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anil})_2]_2 \cdot \text{G}$	1002,1	64	dendrite brune	11,07	11,20	12,80	12,69
66.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anil})_2]_2 \cdot \text{I}$	1058,2	66	plăci dreptunghiulare brun-roșcate	10,48	10,64	12,12	12,00
"G" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-N'-dmanil})_2]^-$					"I" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-N'-deanil})_2]^-$			
67.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2]_2 \cdot \text{K}$	887,87	68	substanță microcristalină galben-brună	12,49	12,44	14,44	14,24
68.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-pic})_2]_2 \cdot \text{K}$	915,92	70	substanță microcristalină galben-brună	12,11	12,08	14,00	13,83
69.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-pic})_2]_2 \cdot \text{K}$	915,92	65	substanță microcristalină galben-brună	12,11	12,03	14,00	14,09
70.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2]_2 \cdot \text{K}$	943,98	82	prisme mici galben-brune	11,75	11,66	13,14	13,36

continuare tabelul 2.3.1.

Nr.	Formula	M calc.	Rondament %	Aspect	Co+Cr%		S%	
					calc.	det.	calc.	det.
71.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisid})_2]_2 \cdot \text{K}$	975,98	78	dendrite galben-brune	11,36	11,42	14,06	14,16
72.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{py})_2] \cdot \text{L}$	911,89	66	substanță microcristalină galben-brună	12,16	12,08	14,06	14,20
73.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{anil})_2] \cdot \text{L}$	939,95	58	plăci mici brun-roșcate	11,80	11,82	13,64	13,30
74.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-tol})_2] \cdot \text{L}$	967,99	71	agregate aciculare brune	11,46	11,38	13,25	13,39
75.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-anisid})_2] \cdot \text{L}$	999,99	61	prisme mici galben-brune	11,09	10,96	12,82	12,99
76.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-fenet})_2] \cdot \text{L}$	1028,1	58	substanță microcristalină brun-roșcată	10,79	10,91	12,47	12,28
77.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-cl-anil})_2] \cdot \text{L}$	1008,8	51	dendrite brun-roșcate	10,99	10,80	12,71	12,50
78.	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\alpha\text{-naftam})_2] \cdot \text{L}$	1040,1	62	plăci lungi brun-roșcate	10,66	10,44	12,33	12,29

"K" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{dipy})]^-$

"L" = $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-phen})]^-$

2.3.1. Caracterizarea combinațiilor obținute

Derivații diamino-tetratiocianato-cromaților(III) și a complexilor: $\text{Dipy.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{dipy})]$ și $\text{o-Phen.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-phen})]$ cu amino-complecși ai Co(III) precipitați din soluții alcoolice de 96%, sînt în general substanțe cristaline; derivații precipitați din soluții alcoolice mai diluate de 20% sau din soluții apoase au aspect microcristalin.

Solubilitatea în apă a combinațiilor obținute este de ordinul: 10^{-4} - 10^{-6} mol/l și ea este dependentă atît de natura cationului complex cît și a anionului complex. Derivații analogilor cu cationi complecși de tip hexaaminic și monoacido-pentaaminic sînt mai ușor solubili decît derivații cu cationi complecși de tip diacido-tetraaminic. Cei mai greu solubili sînt derivații obținuți cu cationi complecși bis-dimetilglioximato-diamino-cobalt(III). În cazul derivaților care conțin același cation complex solubilitatea cea mai mică o au aceia care conțin anionii complecși: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{dipy})]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-phen})]^-$. Derivații analogilor respectivi sînt insolubili în solvenți apolari ca: benzen, toluen, tetracloaură de carbon, sulfură de carbon, cloroform și hidrocarburi alifaticе. Majoritatea au o solubilitate redusă în metanol și etanol, solvenții cei mai adecvați fiind: acetona, metiletilacetona, piridina, acetatul de etil, dimetilformamida, tetrahidrofuranul, dimetilsulfoxida, etc.

Stabilitatea termică a derivaților obținuți este determinată la fel de natura ambilor parteneri; a cationului și a anionului complex. În general combinațiile respective sînt stabile pînă la $150-180^\circ\text{C}$ și se descompun treptat la temperaturi mai ridicate, fără formarea vreunui produs intermediar în cantitate stoechiometrică. În condițiile analizei termogravimetrice efectuate (viteza de încălzire; $10^\circ\text{C}/\text{minut}$, cantitatea probelor: 100 mg) degradarea termică masivă a combinațiilor are loc între $250-400^\circ\text{C}$. Produsul final de termoliză la 900°C este un amestec stoechiometric de: $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 11/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ la derivații analogilor cu cationi complecși de tipul hexaamino-cobalt(III), de: $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ la derivații cu cationi complecși de tipul monoacido-pentaamino-cobalt(III) și de $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ la derivații cu cationi complecși de tipul diacido-tetraamino-cobalt(III).

Degradarea termică a combinațiilor mai sus menționate, este însoțită de o serie de procese exoterme complicate puse în evidență prin analizele termice diferențiale efectuate.

2.4. ANALIZE CHIMICE EFECTUATE

Rezultatele determinărilor prezentate în tabelele 2.2.1. - 2.2.3. și 2.3.1. au fost obținute prin următoarele analize:

- Determinarea cromului s-a efectuat gravimetric, sub formă de Cr_2O_3 sau iodometric după dezagregarea probelor cu NaOH în prezență de H_2O_2 .

- Determinarea sumei oxizilor: $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ la derivații analogilor cu amino-complecși ai cobaltului(III) s-a efectuat prin calcinarea probelor la 900°C timp de 2-3 ore.

- Sulfur s-a determinat gravimetric sub formă de BaSO_4 după dezagregarea acidă a probelor cu HNO_3 concentrat și brom.

- Solubilitatea derivaților analogilor de tipul: $[\text{Bază.H Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ s-a determinat prin titrarea iodometrică a cromului(III) din soluțiile apoase saturate ale derivaților respectivi.

2.5. UNILE PROBLEME DE IZOMERIE

Prin introducerea unor amine izomere: o,m,p-toluidină; o,m,p-anisidină; o,m,p-fenetidină sau a bazelor heterociclice α , β , γ -picolină în sfera interioară de coordinare a diamino-tetra-tiocianato-cromaților(III), se obțin analogi ai sării lui Reinecke izomeri de poziție.

La combinațiile de tipul: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2^{\text{X}}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2^{\text{XX}}]$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2^{\text{XX}}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2^{\text{X}}]$ apare o izomerie de coordinație destul de rar întâlnită în chimia coordinativă.

Izomerii de poziție și de coordinație se deosebesc în ceea ce privește solubilitatea lor în diferiți solvenți, stabilitatea termică, nuanța de culoare, forma cristalină precum și valorile R_p .

Diferențele în valorile R_F sînt mult mai mici în cazul izomerilor geometrici [111, 112].

Valorile R_F la cîțiva izomeri de poziție și de coordinație sînt redate în tabelul 2.5.1.

Tabelul 2.5.1.

Valorile R_F ale unor izomeri de poziție și de coordinație de tipul: $[Co(DH)_2(tol)_2][Cr(NCS)_4(tol)_2]$

Nr.	Formula	R_F
1.	$[Co(DH)_2(o-tol)_2][Cr(NCS)_4(o-tol)_2]$	0,88
2.	$[Co(DH)_2(o-tol)_2][Cr(NCS)_4(m-tol)_2]$	0,85
3.	$[Co(DH)_2(m-tol)_2][Cr(NCS)_4(o-tol)_2]$	0,82
4.	$[Co(DH)_2(m-tol)_2][Cr(NCS)_4(m-tol)_2]$	0,88
5.	$[Co(DH)_2(m-tol)_2][Cr(NCS)_4(p-tol)_2]$	0,84
6.	$[Co(DH)_2(p-tol)_2][Cr(NCS)_4(m-tol)_2]$	0,81
7.	$[Co(DH)_2(p-tol)_2][Cr(NCS)_4(p-tol)_2]$	0,83

Spre deosebire de izomerii cis-trans la care diferențele în valorile R_F sînt de: 0,1-0,3, la izomerii de mai sus diferențele în valorile R_F sînt mult mai mici, de 0,01-0,05.

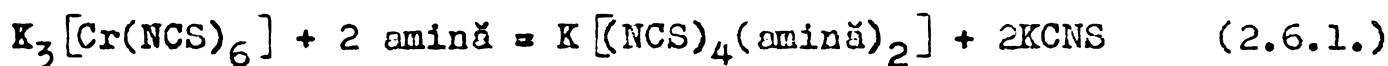
Determinările cromatografice au fost efectuate pe hîrtie Schleicher-Schüll la temperatura de 24°C; 0,02 cm³ soluție de analizat în metanol 80% a fost aplicată pe hîrtie. Ca eluent s-a folosit un amestec de metanol-n-butanol în proporție de 8+2. Metoda folosită a fost cea ascendentă. Pentru dezvoltare s-a folosit un amestec gazos de NH₃ și H₂S. Concentrația soluțiilor studiate a fost de 0,40 mg/cm³. Datele prezentate în tabel sînt valorile medii a unui număr de cinci determinări paralele.

2.6. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "STUDII PREPARATIVE"

Studiul sistematic efectuat asupra reacțiilor de substituție la $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu diferite amine aromatice primare, terțiare și cu unele baze heterociclice cu azot în diferiți solvenți și în topitură, ne-a condus la următoarele concluzii:

- În soluție apoasă sau de alți solvenți polari nu se obține nici un produs de substituție, probabil din cauza solvolizei rapide a produșilor de substituție formați inițial.

- Reacțiile de substituție efectuate în topitură duc în majoritatea cazurilor la formarea de complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III), (analogi ai sării lui Reinecke) conform reacției:



- Am constatat că posibilitatea obținerii de analogi ai sării lui Reinecke prin metoda de mai sus este dependentă de:

a). Bazicitatea aminelor: aminele cu $pK_b = 9-12$ reacționează ușor cu $K_3[Cr(NCS)_6]$, în timp ce aminele cu $pK_b = 14-16$ nu substituie liganzii NCS^- din hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu.

b). Natura aminelor: nu s-a reușit obținerea de analogi ai sării lui Reinecke prin substituție cu amine alifatice primare, deoarece are loc descompunerea combinației $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu formare de $Cr(OH)_3$. Cu diamine alifatice ca: etilendiamina, propilendiamina se obțin produși de substituție de tipul: $[Cr(NCS)_4(\text{diamină})]^-$ numai când reactanții se află în raport molar de 1:1. Cu exces de diamină se substituie integral liganzii NCS^- din ionul complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

Bazele heterociclice mono și bidentate chiar în exces mare nu substituie decât 2 liganzi NCS^- (deosebire față de diaminele alifatice).

c). Poziția substituenților aminelor: analogii la care liganzul aminic este o amină aromatică cu substituenți în poziția orto, au aspect de uleiuri vâscoase, solubile în alcool. Aminele aromatice meta și para substituie, în urma reacției cu $K_3[Cr(NCS)_6]$ formează analogi de tipul sărurilor de amoniu cu compoziția: $\text{Amină.H}[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]$ cu aspect microcristalin.

- Am obținut 8 noi complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III), în care liganzul aminic este: benzilamina, o-anisidina,

o-fenetidina, p-fenetidina, o-etilanilina, p-etilanilina, N-N'-di-metilanilina, N-N'-di-etilanilina și 2 complecși cu baze organice heterociclice: Dipy.H [Cr(NCS)₄(dipy)] și o-Phen.H [Cr(NCS)₄(o-phen)].

- Pentru stabilirea compoziției și pentru caracterizarea noilor complecși sintetizați s-au izolat 190 de derivați cu clorhidrații unor baze organice cu azot, cu ioni metalici tranziționali (I), (II) și cu amino-complecși metalici, prin reacții de dublu schimb.

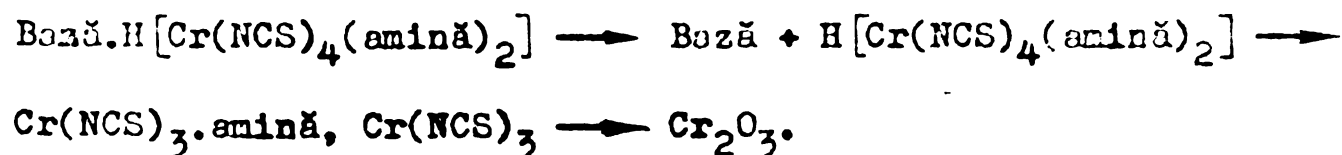
Derivații analogilor sintetizați cu diferite baze organice cu azot de tipul: Bază.H [Cr(NCS)₄(amină)₂], Bază₂.H [Cr(NCS)₄(amină)₂] și Bază.H [Cr(NCS)₄(bază)], au aspect cristalin, culoare roșie violacee (cu mici diferențe de nuanță) și sînt greu solubili. Solubilitatea derivaților cu amine alifatice și aromatice este de ordinul: 10⁻²-10⁻³ mol/l, iar a derivaților cu baze heterociclice este de ordinul: 10⁻⁴ mol/l.

Derivații analogilor, cu amino-complecși metalici sînt deasemenea substanțe cristaline, au solubilitate mai mică, de ordinul: 10⁻⁴-10⁻⁶ mol/l și ea este dependentă atît de natura cationului cît și a anionului complex.

- S-au pus în evidență noi izomeri de coordinație la combinațiile complexe de tipul: [Co(DH)₂(amină)₂^x] [Cr(NCS)₄(amină)₂^{xx}] și [Co(DH)₂(amină)₂^{xx}] [Cr(NCS)₄(amină)₂^x] care au fost caracterizați prin metode chimice și cromatografice.

- Studiile termogravimetrice ale derivaților analogi, cu baze organice cu azot, arată că aceștia sînt stabili pînă la temperatura de 150-250°C, în funcție de natura bazei din sfera interioară de coordinare.

Derivații de tipul: Bază.H [Cr(NCS)₄(amină)₂] se obțin fără apă de cristalizare; descompunerea lor termică decurge probabil în următoarele faze:



Derivații analogilor, cu amino-complecși ai Co(III) sînt stabili pînă la temperatura de 150-180°C și se descompun treptat la temperaturi mai ridicate fără formarea vreunui produs intermediar în cantitate stoechiometrică. Produsul final de termoliză la 900°C este un amestec de Co₃O₄ și Cr₂O₃ în raport stoechiometric.

CAP. 3. STUDII SPECTRALE

3.1. SPECTRE IR ALE COMPLECSILOR DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) SINTETIZATI

După cum am menționat în partea introductivă a tezei, ionul tiocianat, ligand ambidentat, se poate coordina la atomul central în combinații complexe atât prin atomul de azot cât și prin atomul de sulf.

Cercetări mai recente au dovedit că legătura Cr(III)-tiocianat poate să se realizeze prin intermediul atomului de sulf și de azot, fapt constatat în cazul tiocianato-complecșilor: $[\text{Cr}(\text{SCN})]^{2+}$ și $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NCS})]^+$, care au fost puși în evidență și studiați spectrofotometric [113-117]. Polarografic s-a confirmat existența tiocianato-complecșilor respectivi [118].

Natura atomului prin care se realizează legătura Me-tiocianat, a fost elucidată prin studiul spectrelor din infraroșu și în unele cazuri prin studiul spectrelor electronice și r m n ale combinațiilor respective, stabilindu-se corelații între modul de coordinare și parametrii spectrali respectivi.

Este cunoscut că, natura atomului metalic central, starea lui de oxidare, factorii sterici și proprietățile celorlalți liganzi hotărâsc natura atomului prin care se realizează coordonarea [119-121].

Studiile efectuate asupra spectrelor din infraroșu ale tiocianato-complecșilor au arătat că vibrațiile cele mai caracteristice care pot servi drept criteriu de coordinare al liganzilor NCS^- la atomul central, sînt vibrațiile de valență asimetrice $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$, vibrațiile de valență simetrice ν_{CS} și vibrațiile de deformare δ_{NCS} [122].

În spectrele tiocianato-complecșilor, banda corespunzătoare vibrației de valență $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ apare la valori mai mari de 2100 cm^{-1} , ascuțită și foarte intensă. Frecvența vibrației de valență ν_{CS} este deplasată față de a tiocianatului "ionic" (749 cm^{-1}) spre numere de undă mai mici, $690-720 \text{ cm}^{-1}$, iar banda corespunzătoare vibrației de deformare δ_{NCS} apare între $410-440 \text{ cm}^{-1}$, fiind deplasată față de a tiocianatului "ionic" ($456-471 \text{ cm}^{-1}$) spre numere de

undă mai mici.

La izotiocianato-derivații respectivi, se observă o deplasare a benzilor corespunzătoare vibrațiilor respective și anume: banda corespunzătoare vibrației de valență $\nu_{C\equiv N}$ apare la numere de undă mai mici, sub 2100 cm^{-1} în general mai lată și foarte intensă; banda corespunzătoare vibrației de valență ν_{CS} este deplasată cu $70-140\text{ cm}^{-1}$ spre numere de undă mai mari și anume se află între $780-860\text{ cm}^{-1}$ iar cea corespunzătoare vibrației de deformare δ_{NCS} , în jur de $460-500\text{ cm}^{-1}$ (asemănător cu cea a ionului necoordinat care este la $456-471\text{ cm}^{-1}$).

După opinia unor cercetători [122, 123] banda datorită vibrației de valență $\nu_{C\equiv N}$ nu prezintă totdeauna o variație suficient de mare pentru a fi folosită drept criteriu pentru modul de coordinare al ionului NCS^- în complecși, în schimb banda corespunzătoare vibrației de valență ν_{CS} pare a fi mai convenabilă pentru scopul de mai sus, deoarece este mai ascuțită, este foarte intensă și are valori destul de diferite pentru cele două modifiții izomere. Deasemenea banda datorită vibrației de deformare δ_{NCS} are valori caracteristice în funcție de natura atomului donor al ligandului.

O deplasare a benzii corespunzătoare vibrației de valență ν_{CS} spre numere de undă mai mari în spectrele izotiocianato-complecșilor comparativ cu a tiocianato-complecșilor, a fost explicată pe baza caracterului de dublă legătură mai pronunțată a legăturii C-S în complecșii cu legătura Me-NCS față de cei cu legătură Me-SCN [122].

Studiul spectrelor din infraroșu al diamino-tetratiocianato-cromaților(III) sintetizați de noi, are drept scop precizarea modului de coordinare al ligandului tiocianat la atomul de crom. Spectrele din infraroșu au fost înregistrate în pastilă de bromură de potasiu în domeniul $3500-400\text{ cm}^{-1}$, cu un Spectrofotometru UR 20 Carl Zeiss Jena. Spectrele combinațiilor mai sus amintite sînt prezentate în figurile 3.1.1.-3.1.9. iar datele spectroscopice sînt prezentate în tabelul 3.1.1.

După cum reiese din spectrele prezentate și din tabelul 3.1.1. benzile corespunzătoare vibrației de valență $\nu_{C\equiv N}$ apar sub 2100 cm^{-1} , cele corespunzătoare vibrației de valență ν_{CS} între $740-770\text{ cm}^{-1}$ iar vibrațiile de deformare δ_{NCS} apar între $450-480$

cm^{-1} , ceea ce dovedește că în toate cazurile avem de-a face cu izotiocianato-cromați.

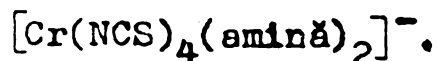
În spectrele IR ale analogilor sării lui Reinecke în afară de benzi caracteristice liganzilor NCS^- apar și benzi corespunzătoare liganzilor aminici.

Dacă liganzii aminici sînt amine aromatice primare, apar și benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{\text{N-H}}$, vibrațiilor de deformare δ_{aNH_2} și δ_{sNH_2} la $3200-3100 \text{ cm}^{-1}$, $1530-1560 \text{ cm}^{-1}$, respectiv la $1150-1180 \text{ cm}^{-1}$. Deplasarea benzii corespunzătoare vibrației de valență $\nu_{\text{N-H}}$ în spectrele complecșilor comparativ cu ale aminelor libere, cu $150-250 \text{ cm}^{-1}$ spre numere de undă mai mici, arată că legăturile Cr(III)-N(amine) sînt legături puternic covalente.

În spectrele analogilor cu amine terțiare (N-N'-dialchil-aniline) și cu baze heterociclice (dipiridil și o-fenantrolină) lipsesc aceste benzi de absorbție (tabelul 3.1.1.).

În spectrele analogilor cu dipiridil și o-fenantrolină au fost identificate benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ și benzi datorită vibrațiilor de schelet ale bazelor heterociclice respective [124, 125]. Am constatat că poziția acestor benzi nu este afectată de efecte de coordinare.

Din spectrele studiate de noi reiese deasemenea că poziția benzilor caracteristice liganzilor NCS^- este puțin afectată de efectul de coordinare al aminelor din ionii complecși:



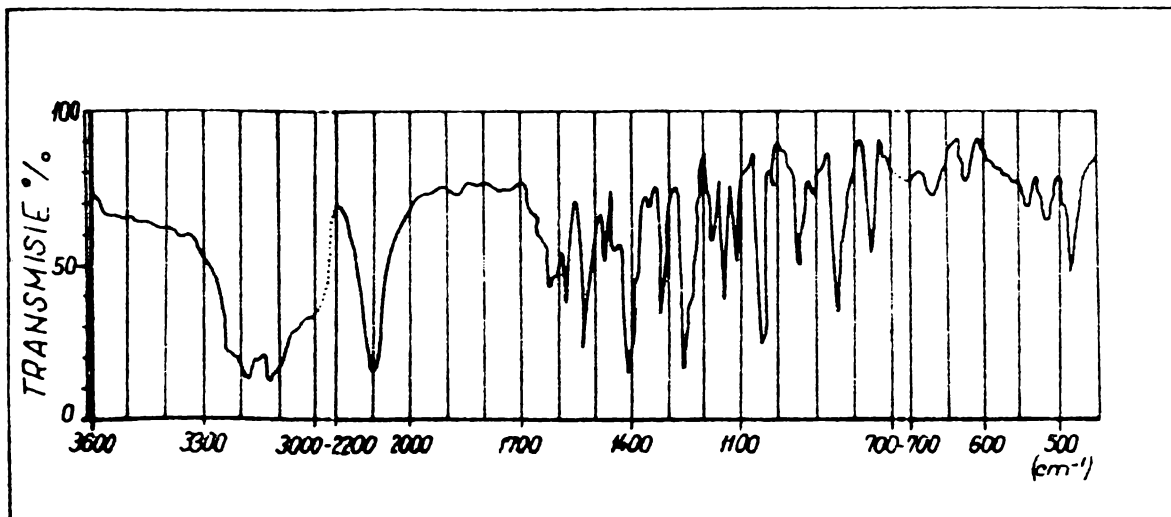


Fig. 3.1.1. Spectrul IR al complexului: p-Fenet.H [Cr(NCS)₄(p-fenet)₂]

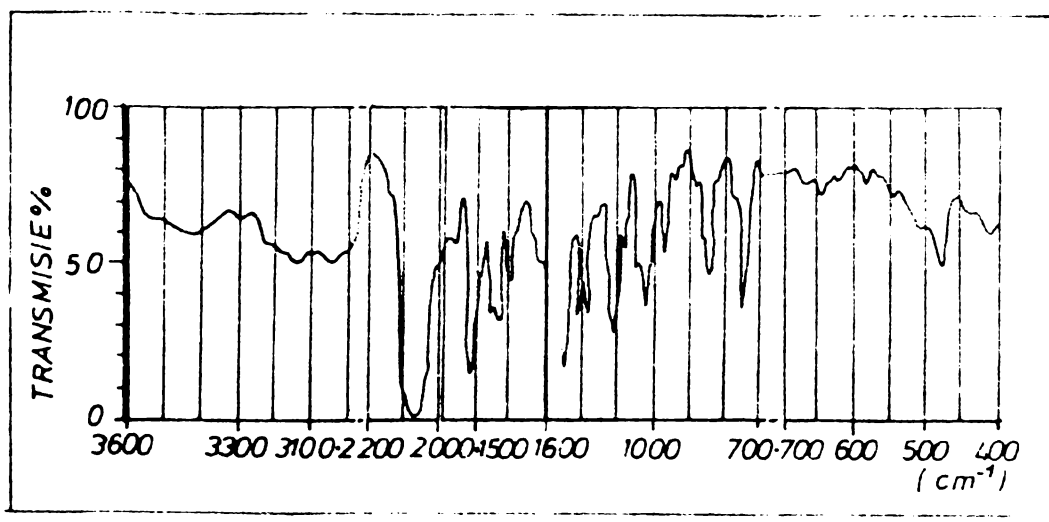


Fig. 3.1.2. Spectrul IR al complexului: Brucină.H [Cr(NCS)₄(o-anisid)₂]

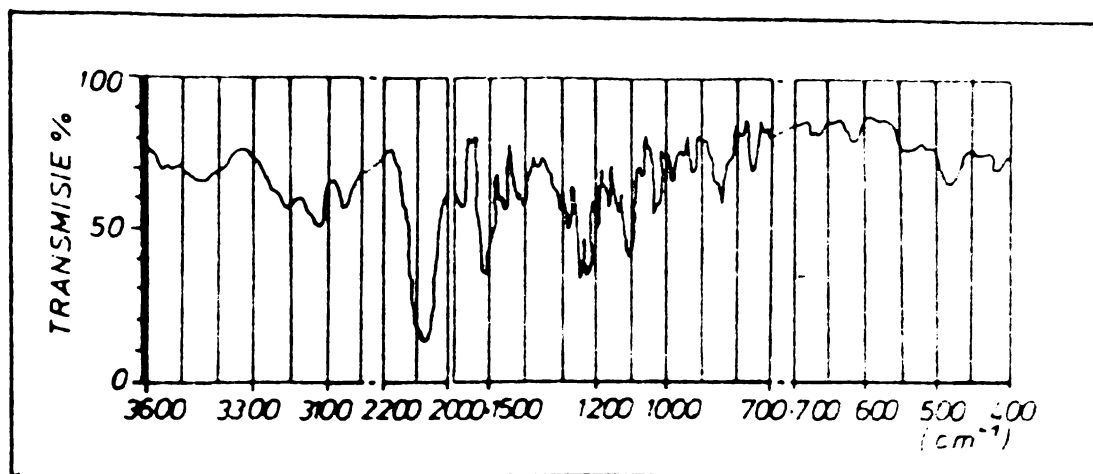


Fig. 3.1.3. Spectrul IR al complexului: Brucină.H [Cr(NCS)₄(o-fenet)₂]

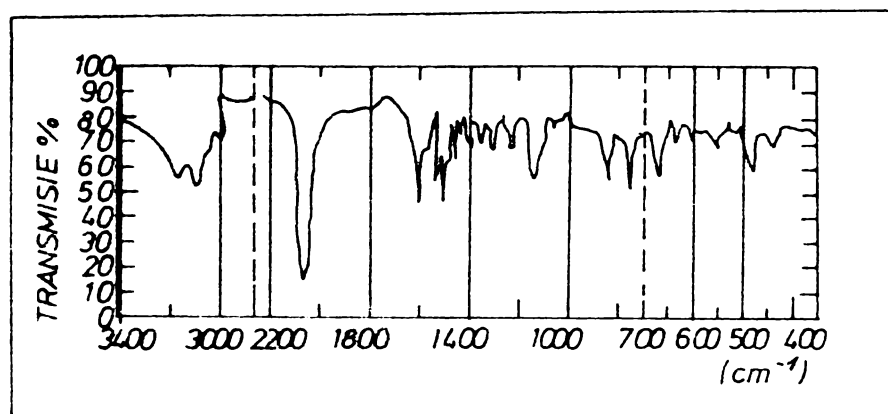


Fig.3.1.4. Spectrul IR al complexului:Py.H[Cr(NCS)₄(p- etilani1)₂]

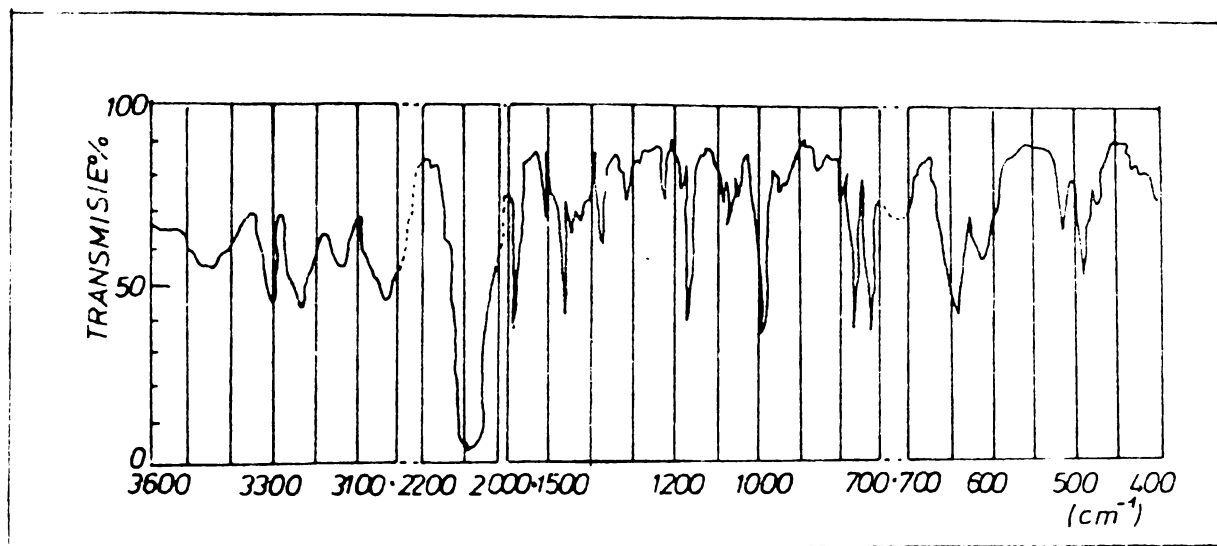


Fig.3.1.5. Spectrul IR al complexului:Dietilamină.H[Cr(NCS)₄(bam)₂]

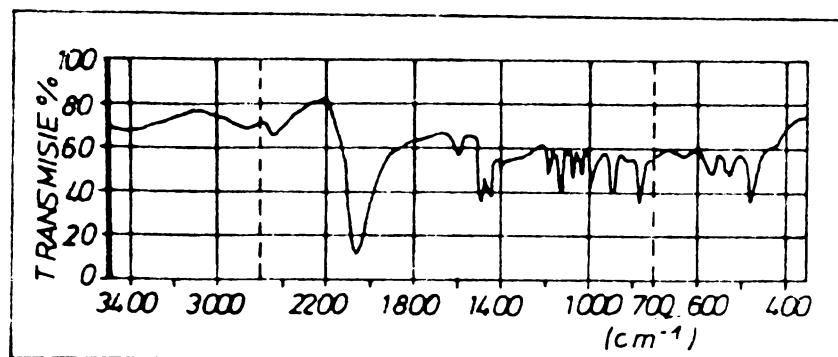


Fig.3.1.6. Spectrul IR al complexului:
(N-N'-Dmanil)₂.H[Cr(NCS)₄(N-N'-dmanil)₂]

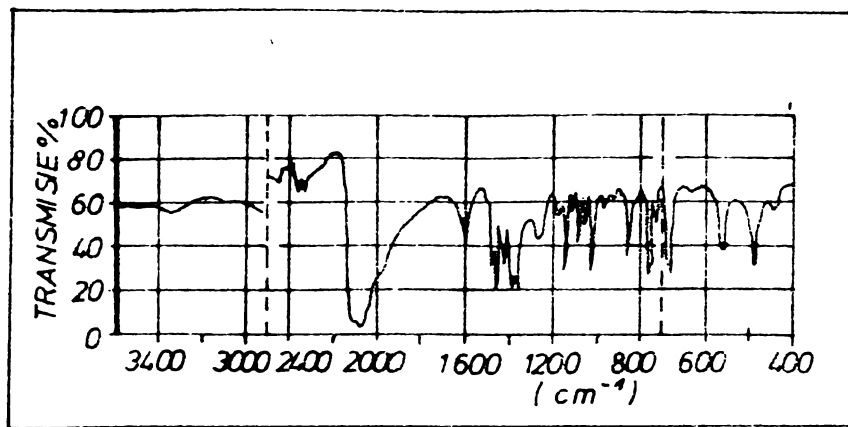


Fig.3.1.7. Spectrul IR al complexului:
 $(N-N'-\text{Deanil})_2 \cdot H [Cr(NCS)_4(N-N'-\text{deanil})_2]$

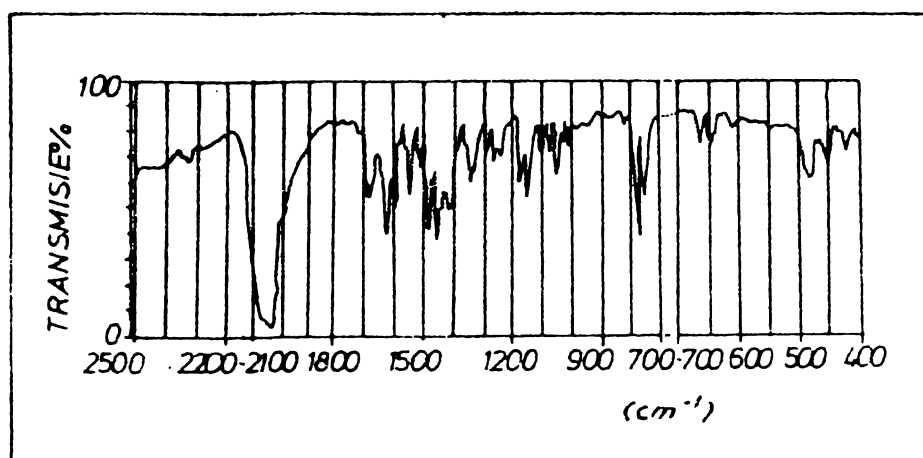


Fig.3.1.8. Spectrul IR al complexului: $Dipy \cdot H [Cr(NCS)_4(dipy)]$

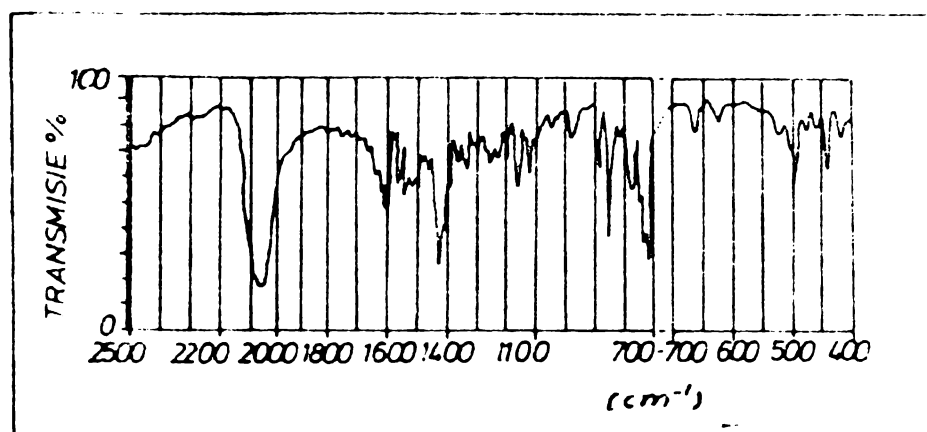


Fig.3.1.9. Spectrul IR al complexului: $o\text{-Phen} \cdot H [Cr(NCS)_4(o\text{-phen})]$

Tabelul 3.1.1.1.

Date spectroscopice din infraroșu ale unor complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III)

Denumirea vibrației	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
ν N-H	31951 31151	3330m 3250m 3150m	3240m 3220m 31301	3200i 31301	3300f1 32201 31301	-	-	-	-
ν C≡N	2095- 2105f1	2065- 2095f1	2070- 2100f1	2050- 2090f1	2075- 2095f1	2080- 2100f1	2085- 2100f1	2070f1 2090f1	2075 2095f1
ν C-N	-	-	-	-	-	-	-	1680i	16708
ν C-C	-	-	-	-	-	-	-	1610i 1595i	16408 1610m
δ aNH ₂	15751 15701	1580f1 1510i	1580f1 1510i	1590f1	1590i	-	-	-	-
ν C-H	-	-	-	-	-	-	-	1298f1	13001
δ aNH ₂	1115f1	1115f1	1110f1	1180f1	1180f1	-	-	-	-
ν C ₁₀ (ν_3)	-	-	-	-	-	-	-	1100i 1120i	1100i 1120i
ν C-N	960f1	980f1	980f1	980m	980f1	980i	980i	-	-
ν C-H	-	-	-	-	-	-	-	830- 860i	830- 850i
ν NH ₂	835f1	845f1	845i	830i	840i	-	-	-	-
ν C-S	765f1	760f1	760f1	750i	770i 710i	765i 740i	770i	780i 760i	780i 760i 715i

continuare tabelul 3.1.1.

Denumirea vibrației	Notarea combinației complexe (numere de undă, cm^{-1})								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
$\nu_{\text{C}_{10}}$ (ν_4)	-	-	-	-	-	-	-	6451 6551	6601
$\nu_{\text{Cr-N}}$	5151	5158		5208	515m	530m	530m	5158	5158
δ_{NCS}	480- 4851	4751	475m	460- 490m	4851 450m	4751	4801	4901 4758 4658	480m 4508

I. p-Fenet.H[Cr(NCS)₄(p-fenet)₂]; II. Brucină.H[Cr(NCS)₄(o-anisid)₂]; III. Brucină.H[Cr(NCS)₄(o-fenet)₂];
 IV. Py.H[Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂]; V. Dietilamină.H[Cr(NCS)₄(bam)₂]; VI. (N-N'-Dmanil)₂.H[Cr(NCS)₄(N-N'dmanil)
 VII.(N-N'-Deanil)₂.H[Cr(NCS)₄(N-N'-deanil)₂]; VIII. Dipy.H[Cr(NCS)₄(dipy)]; IX. o-Phen.H[Cr(NCS)₄(o-phen)].

f1 = foarte intens; i = intens; m = mediu; s = slab (intensități relative)

3.2. SPECTRE ELECTRONICE ALE COMPLECSILOR DIAMINO-
TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) SINTETIZATI

Prin înlocuirea a doi liganzi NCS^- din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ cu diferite amine aromatice sau baze heterociclice se modifică caracteristicile spectrale ale acestuia. Culoarea violetă a complexului inițial devine roșietică. Nuanța culorii însă este puțin influențată de natura ligandului aminic.

Culoarea roșie violacee a soluțiilor alcoolice ale ionilor complexelor $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ se modifică în timp trecând final în verde violaceu datorită unor procese de solvoliză. Procesul de solvoliză se accelerează la temperaturi mai ridicate și în prezența hidroxizilor alcalini.

Spectrele electronice ale complexelor studiate au fost înregistrate cu un Spectrofotometru Carl Zeiss Jena, în metanol, la aproximativ 10-15 minute de la dizolvare. Concentrația probelor: $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l pentru trasarea spectrului din vizibil și $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l pentru domeniul ultraviolet. În aceste condiții soluțiile urmează legea lui Lambert-Beer.

Spectrele înregistrate sînt redată în figurile 3.2.1. - 3.2.6. iar datele spectrale cele mai caracteristice sînt prezentate în tabelul 3.2.1.

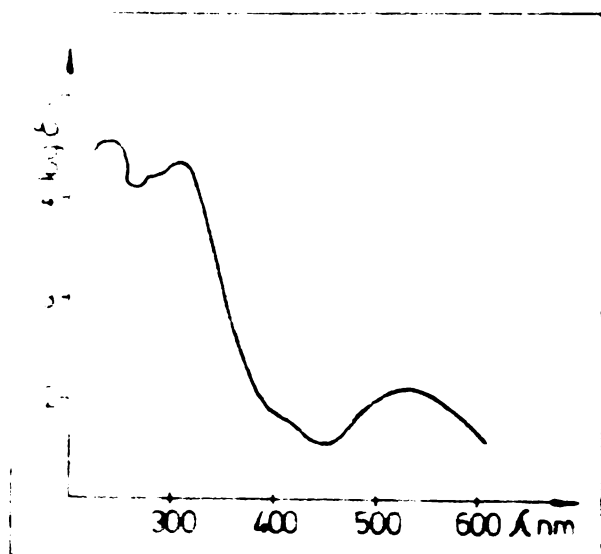


Fig. 3.2.1.
Spectrul de absorbție al complexului:
 $\text{p-Fenet.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenet})_2]$

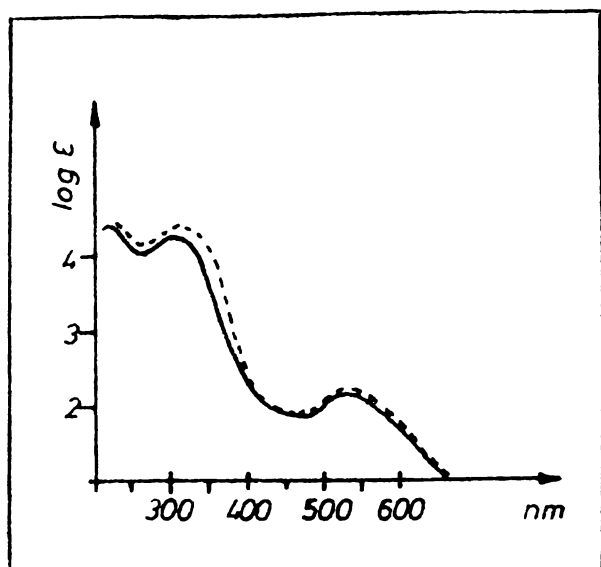


Fig. 3.2.2.

Spectrele de absorbție ale complexilor:

— Brucină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-fenet})_2]$

- - Brucină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-asinid})_2]$

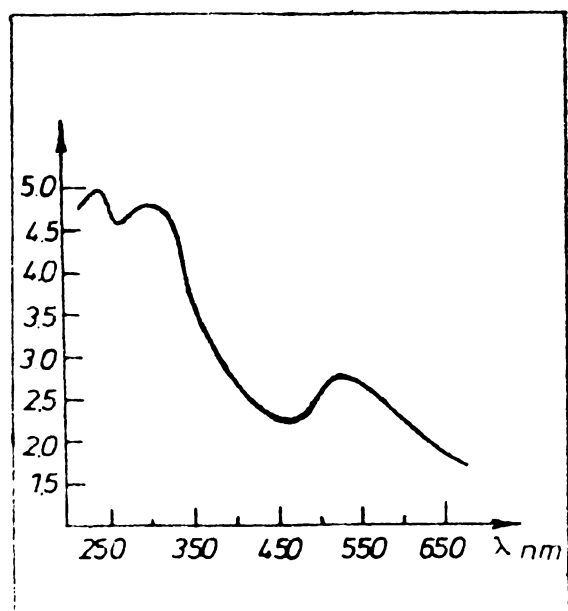


Fig. 3.2.3.

Spectrul de absorbție al complexului:

$\text{p-Etilanil.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-etilanil})_2]$

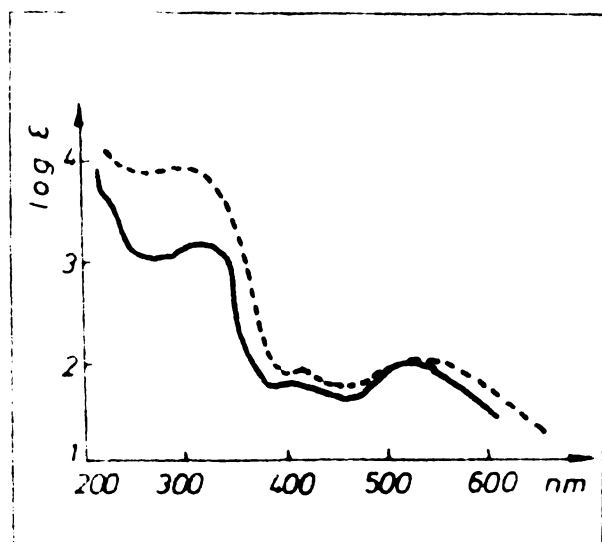


Fig. 3.2.4.

Spectrele de absorbție ale complexilor:

— $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$

- - $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

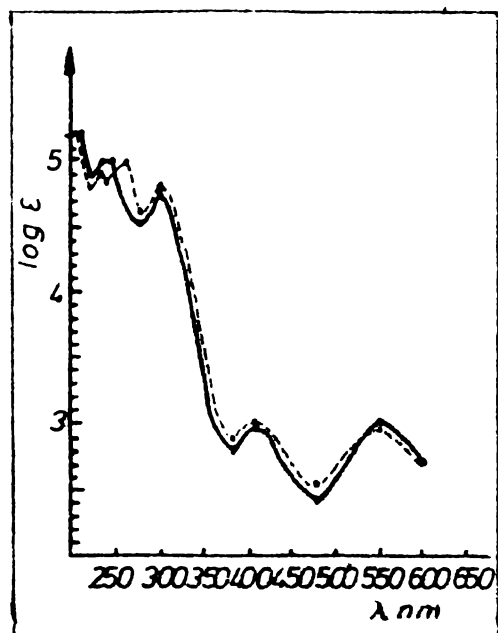


Fig. 3.2.5.

Spectrele de absorbție ale complexelor:

- $(N-N'-\text{Deanil})_2 \cdot H [Cr(NCS)_4(N-N'-\text{deanil})_2]$
- - $(N-N'-\text{Dmanil})_2 \cdot H [Cr(NCS)_4(N-N'-\text{dmanil})_2]$

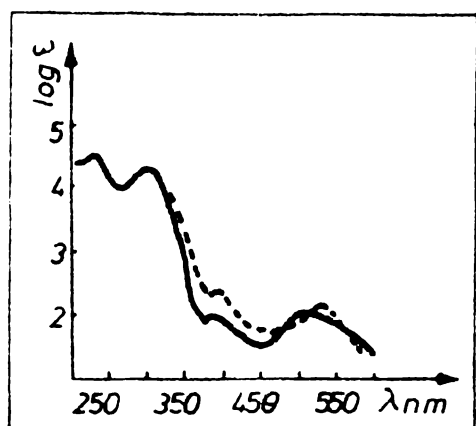


Fig. 3.2.6.

Spectrele de absorbție ale complexelor:

- $NH_4 [Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$
- - $Dipy \cdot H [Cr(NCS)_4(dipy)]$

Combinăția complexă $Dipy \cdot H [Cr(NCS)_4(dipy)]$ fiind greu solubilă în metanol, spectrul din vizibil a fost înregistrat în dimetilformamidă. Din cauza absorbției intense a dimetilformamidei în ultraviolet spectrul din acest domeniu nu s-a putut înregistra.

Dintre spectre și din datele spectrale prezentate în tabelul 3.2.1. reiese că aproape la toate combinațiile complexe studiate de noi (cu mici modificări) apar benzi corespunzătoare tranzițiilor d-d ale cromului(III) la 525-545 nm și 380-395 nm, precum și banda intensă cu transfer de sarcină de la 305-310 nm.

Tabelul 3.2.1.

Caracteristicile spectrale din vizibil și ultraviolet ale unor complexe diamino-tetraclorocromati(II)

Nr. combi- onțiale	λ_1 nm	log. ϵ_1	λ_2 nm	log. ϵ_2	λ_3 nm	log. ϵ_3	λ_4 nm	log. ϵ_4	λ_5 nm	log. ϵ_5
I	550	2,01	410 ₁	1,98	380	1,90	310	4,24	240 ₁	4,40
II	525	2,05	-	-	395	1,95	308	4,27	235	4,37
III	535	2,15	420	1,90	380	2,10	310	4,35	235	4,53
IV	535	2,20	410-420	2,00	390 ₁	2,10	315	4,25	240 ₁	4,33
V	535	2,10	410	2,05	385 ₁	1,96	315	4,25	240 ₁	4,35
VI	520-540	2,75	-	-	380	2,55	310	4,75	235	4,85
VII	530	2,02	410	1,76	-	-	305	3,20	240 ₁	3,50
VIII	554	2,95	410	3,01	-	-	306	4,81	270	5,03
IX	554	3,03	410	2,98	-	-	306	4,79	249	5,03
X	532	2,20	-	-	395	2,50	-	-	-	-
XI	532	2,20	-	-	395	2,46	-	-	-	-

I. $K_3[Cr(NCS)_6]$; II. $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$; III. p-Fenet.H[Cr(NCS)₄(p-fenet)₂];

IV. Brucină.H[Cr(NCS)₄(o-anisid)₂]; V. Brucină.H[Cr(NCS)₄(o-fenet)₂]; VI. Py.H[Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂];

VII. $NH_4[Cr(NCS)_4(bam)_2]$; VIII. (N-N'-Dmanil)₂.H[Cr(NCS)₄(N-N'-dmanil)₂];

IX. (N-N'-Deanil)₂.H[Cr(NCS)₄(N-N'-deanil)₂]; X. Dipy.H[Cr(NCS)₄(dipy)]; XI. o-Phen.H[Cr(NCS)₄(o-phen)];

"1" = punct de inflexiune.

Se constată că prima bandă de absorbție din vizibil a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ de la 550 nm, în urma substituției a doi liganzi NCS^- cu amine aromatice și baze heterociclice se deplasează spre lungimi de undă mai mici, 525-540 nm; nu se observă în cazul substituției cu N-N' dimetilanilină și cu N-N' dietilanilină. Benzile de absorbție din ultraviolet nu se modifică în urma substituției liganzilor NCS^- . Natura liganzilor aminici are o influență neînsemnată asupra poziției și intensității benzilor de absorbție.

3.2.1. Cîteva considerații asupra spectrelor electronice ale unor complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III) pe baza teoriei câmpului liganzilor

Pînă în prezent au fost studiate spectrele mai multor complecși ai cromului(III) de simetrie tetragonală centrică sau acentrică.

Spectrele combinațiilor complexe ale cromului(III) de tip acido-pentaamminic au fost interpretate de Linhard și Weigel [126], apoi de Ban și Császár [127]. Spectrele complecșilor de tipul: $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})\text{X}_2]^+$ au fost studiate de Linhard și Weigel [128], de Quinn și Garner [129] precum și de Wolbye [130]. Schaap și colaboratorii [131] au interpretat spectrul ionului complex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CN}]^{2+}$.

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ și $\text{ToI.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{tol})_2]$ au constituit subiectul cercetărilor efectuate de Wegner și Adams [132, 133], de Császár și Horvath [134, 135], precum și de Zsakó și colaboratorii [136].

Ioni complecși: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ (unde amină = monoamină aromatică) au o simetrie tetragonală; cei 4 liganzi NCS^- se găsesc în planul ecuatorial al complexului, iar cele două amine sînt coordonate la atomul central în poziție trans. În analogii sării lui Reinecke cei doi liganzi aminici coordinați la crom sînt identici, deci ioni complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ vor avea în toate cazurile simetrie tetragonală D_{4h} [137].

Interpretarea spectrelor electronice ale complecșilor diamino-tetratiocianato-cromați(III) poate fi efectuată pe baza perturbării tetragonale a octaedrului. La această perturbare degenerarea unor stări dispăre, nivelele respective se scindează.

La un sistem d^3 termenul stării fundamentale 4F se scindează în câmp O_h ; ca rezultat al scindării apar două benzi de absorbție:

$$\tilde{\nu}_1 = ^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{2g} \quad \text{și} \quad \tilde{\nu}_2 = ^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g}$$

În cazul simetriei tetragonale D_{4h} , termenii quadrupletului octaedric: $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$ și $^4T_{1g}$ se scindează în felul următor:

$$^4A_{2g} \longrightarrow ^4B_{1g} ; \quad ^4T_{2g} \longrightarrow ^4E_g^1 + ^4B_{2g} ; \quad ^4T_{1g} \longrightarrow ^4A_{2g} + ^4E_g^2$$

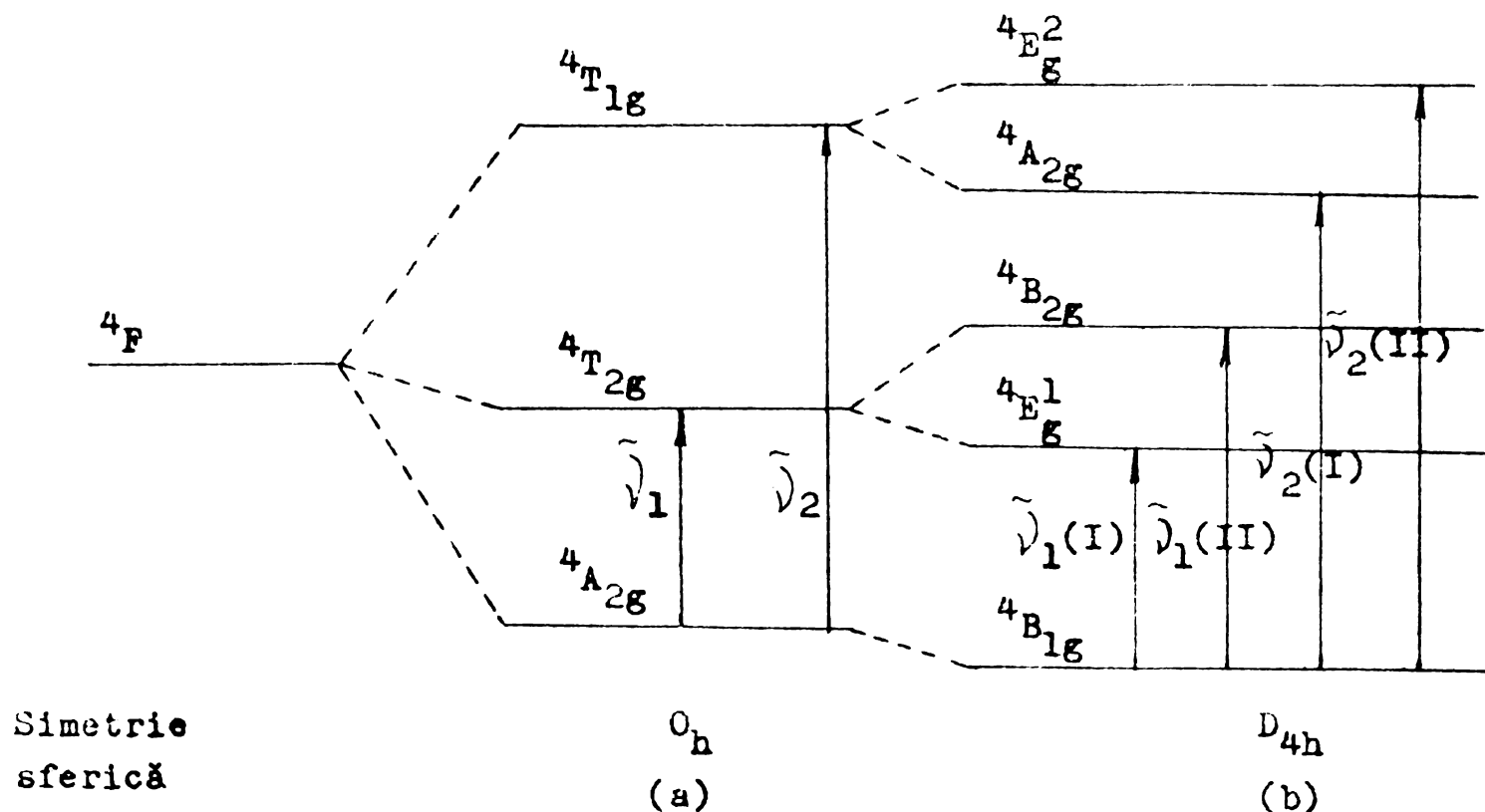


Fig.3.2.1.1. Scindarea termenului 4F (configurație d^3) în câmpuri de simetrie: (a) octaedrică și (b) tetragonală

Atât pentru tranzițiile de spin permise cât și pentru

cele interzise de regula de selecție a lui Laporte sînt valabile următoarele ecuații: [127, 134]

$$\tilde{\nu}_1(\text{I}) = ({}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^1) = 10D_q - 35/4D_t \quad (3.2.1.1.)$$

$$\tilde{\nu}_1(\text{II}) = ({}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}) = 10D_q \quad (3.2.1.2.)$$

$$\tilde{\nu}_2(\text{I}) = ({}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}) = 10D_q + 12B - 4D_s - 5D_t \quad (3.2.1.3.)$$

$$\tilde{\nu}_2(\text{II}) = ({}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g^2) = 10D_q + 12B + 2D_s - 25/4D_t \quad (3.2.1.4.)$$

și $D_s = 5/24D_t$ [138].

Dacă cele patru tranziții pot fi sesizate pe cale experimentală, atunci toți patru parametri de mai sus pot fi calculați din date spectroscopice cu ajutorul ecuațiilor de mai sus.

Numerele de undă caracteristice celor patru tranziții d-d din spectrele unor analogi Reinecke studiați de Z s a k ó și colaboratorii [136] (prezentate pentru comparație) precum și a celor studiați de noi [139] sînt prezentate în tabelul 3.2.1.1.

Tabelul 3.2.1.1.

Bonzi de tranziție d-d pentru cîtiva ioni complecși de tipul:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ (în kK)

amină	$\tilde{\nu}_1(\text{I})$	$\tilde{\nu}_1(\text{II})$	$\tilde{\nu}_2(\text{I})$	$\tilde{\nu}_2(\text{II})$
m-toluidină ^(x)	16,5	18,65	24,1	25,65
p-toluidină ^(x)	16,75	18,55	24,0	25,6
(piridină) ^(x)	16,7	18,8	24,6	25,9
p-etilanilină ^(xx)	16,6	18,5	24,1	25,7
p-renetidină ^(xx)	16,5	18,7	24,2	25,4

(x Ref. [136] ; (xx Ref. [139])

Cu ajutorul datelor din tabelul 3.2.1.1. pentru cei doi

analogi studiați de noi, s-au calculat parametri cîmpului liganzilor pe baza relațiilor 3.2.1.1.-3.2.1.4. rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.2.1.2. Raporturile nefelauxetice $\beta = B/B_0$ s-au obținut prin folosirea valorii $B_0 = 920 \text{ cm}^{-1}$ al cromului(III) gazos [140] iar procentajul caracterului covalent al legăturii metal-ligand s-a calculat cu relația: $PC = 100(1-\beta)$.

Pentru interpretarea valorilor parametrilor cîmpului liganzilor la analogii sării lui Reinecke studiați de noi, am prezentat pentru comparare și valorile aceluiași parametri ai "complexului părinte" $K_3[Cr(NCS)_6]$ și a analogilor studiați de Z s a k ó și colaboratorii.

Tabelul 3.2.1.2.

Parametrii cîmpului liganzilor pentru cîțiva ioni complecși de tipul: $[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]^-$ (în cm^{-1})

amină	$10D_q$	D_t	D_s	B	β	PC
p-toluidină ^(x)	18.550	206	43	599	0,651	34,9
m-toluidină ^(x)	18.650	246	51	617	0,671	32,9
NH ₃ ^(xxx)	19.600	-	-	550	0,598	40,2
(piridină) ^(x)	18.800	240	50	636	0,691	30,9
p-etilanilină ^(xx)	18.500	205	42	590	0,650	35,0
p-fenetidină ^(xx)	18.600	236	47	610	0,660	33,0
$K_3[Cr(NCS)_6]$ ^(x)	18.200	-	-	504	0,548	45,2

(x Ref. [136] ; (xx Ref. [139] ; (xxx Ref. [134] .

După cum se vede din tabelul 3.2.1.2. valorile parametrului D_q în cazul tuturor analogilor prezentați sînt foarte apropiate de cea a complexului "părinte". Această mică variație a lui D_q demonstrează că ionul NCS^- se coordonează la atomul central prin intermediul atomului de azot. Dacă coordinarea ionilor NCS^- ar avea loc prin atomul de sulf, variația intensității cîmpului liganzilor la înlocuirea a 2 liganzi NCS^- cu amine, ar trebui să fie mult mai mare.

Valorile destul de scăzute ale parametrilor D_t și D_s dovedesc că deformarea octaedrului nu este prea accentuată. Acest lucru pledează pentru poziții vecine ale liganzilor aminici și NCS^- în seria nefelauxetică.

Valorile parametrilor: B , β și PC confirmă că legăturile Cr(III)-ligand au un pronunțat caracter covalent; caracterul covalent cel mai pronunțat se observă în cazul complexului $K_3[Cr(NCS)_6]$, cu toate că datorită caracterului nucleofil al ligandului NCS^- acesta ar trebui să fie o bază mult mai slabă decât aminele coordonate la crom. Valoarea ridicată a parametrului PC poate fi explicată pe baza tendinței grupării NCS^- de a forma legături π .

Parametrii câmpului liganzilor sînt influențați și de bazicitatea aminelor respective. Cu creșterea bazicității aminelor crește și caracterul nucleofil al acestora și deci caracterul covalent al legăturii Cr(III)-amină.

Pe baza creșterii valorilor parametrului PC se poate alcătui o serie nefelauxetică; în acest scop sînt necesare însă studii suplimentare și cu alți analogi ai sării lui Reinecke.

Folosind datele din tabelul 3.2.1.2. și expresiile de calcul 3.2.1.1. - 3.2.1.4. pentru cei doi analogi studiați de noi, am calculat poziția relativă a unor termeni spectrali quadrupletți (în KK) în câmp al liganzilor de simetrie sferică, luînd în calcul energia termenului ${}^4B_{1g}$ egală cu $-12Dq$ [136].

Rezultatele calculelor efectuate de noi, precum și a celor obținute de Z s a k ó și colaboratorii [136] pentru ionii analogi $[Cr(NCS)_4(amină)_2]^-$ unde amină = o,m,p-toluidină și baza piridină, (date pentru comparație) sînt prezentate în tabelul 3.2.1.3.

Tabelul 3.2.1.3.

Energia relativă a unor termeni spectrali cuadrupletți în câmp
al liganzilor de simetrie sferică (în kK)

amina	${}^4B_{1g}$	${}^4E_g^1$	${}^4B_{2g}$	${}^4A_{2g}$	${}^4E_g^2$
o-toluidina ^(x)	-22,4	-5,74	-3,74	1,96	3,46
m-toluidina ^(x)	-22,38	-5,88	-3,73	1,72	3,27
p-toluidina ^(x)	-22,26	-5,51	-3,71	1,74	3,34
(piridina) ^(x)	-22,56	-5,86	-3,76	2,04	3,34
p-etilanilina ^(xx)	-22,20	-5,60	-3,70	3,50	1,90
p-fenetidina ^(xx)	-22,44	-5,94	-3,74	2,96	1,76

(x Ref. [136] ; (xx Ref. [139])

Din datele tabelului 3.2.1.3. se observă că natura aminei din sfera interioară de coordinare a analogilor Reinecke prezentați are o influență neînsemnată asupra energiei relative a termenilor spectrali.

3.3. CONCLUZII REFERIRI POR LA CAPITOLUL "STUDII SPECTRALE"

- Studiul spectrelor de absorbție din infraroșu și a spectrelor electronice ale complexilor sintetizați a dovedit că avem de-a face cu izotiocianato-complecși.

În acest sens am urmărit în mod deosebit vibrațiile caracteristice ale liganzilor NCS^- și anume: vibrațiile de valență $\nu_{C=N}$ și ν_{C-S} , precum și vibrațiile de deformare δ_{NCS} .

S-a constatat că poziția benzilor caracteristice liganzilor NCS^- este puțin afectată de efectul de coordinare al aminelor din ionii complecși $[Cr(NCS)_4(amină)_2]^-$.

- În spectrele electronice ale analogilor studiați apar benzi corespunzătoare tranzițiilor d-d ale cromului(III) la 525-545 nm și la 380-395 nm, precum și banda intensă cu transfer de sarcină de la 305-310 nm.

Poziția benzilor de absorbție din ultraviolet nu se modifică prin înlocuirea a 2 liganzi NCS^- din $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ cu amine. Dimpotrivă, benzile de absorbție din domeniul vizibil și anume prima bandă de la 550 nm se deplasează spre lungimi de undă mai mici în urma substituției.

S-a constatat că natura liganzilor aminici are o influență neînsemnată asupra poziției și intensității benzilor de absorbție.

- Spectrele electronice ale ionilor complecși:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-etilamil})_2]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenet})_2]^-$ au fost interpretate pe baza teoriei câmpului liganzilor.

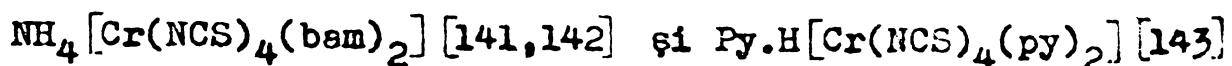
Valorile parametrului D_q atât în cazul ionilor complecși studiați de noi, cât și în cazul ionilor complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ unde amină = o,m,p-toluidină, (piridină) studiați de Z s a k ó și colaboratorii sînt foarte apropiate de cea a complexului $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ ceea ce confirmă că liganzii NCS^- se coordonează la atomul central prin atomul de azot la fel ca în hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu.

Valorile destul de scăzute ale parametrilor D_t și D_s (care caracterizează deformarea axială a câmpului octaedric) dovedesc că deformarea octaedrului nu este prea accentuată; acest lucru pledează pentru poziții vecine ale liganzilor aminici și NCS^- în seria nefelaxetică.

Valorile parametrilor: B , β și PC confirmă că legăturile Cr(III) -ligand, au un pronunțat caracter covalent.

CAP. 4. STUDII CINETICE

4.1. CINETICA PROCESULUI DE SOLVOLIZA A COMPLECSILOR:



Diamino-tetratiocianato-cromații(III) sînt în general greu solubili în apă, dar se dizolvă ușor în amestecuri de apă-solvenți organici polari. În acești solvenți, în timp ei suferă un proces de solvoliză.

Am studiat cinetica procesului de solvoliză a complexului $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ în diferite amestecuri de apă-alcool și apă-acetonă și a complexului $\text{Py.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$ care fiind greu solubil în etanol s-a studiat numai în amestecuri de apă-acetonă. Procesul de solvoliză a fost studiat în funcție de compoziția solvențului, de temperatură și de concentrația ionilor de hidroniu din soluție.

În timpul solvolizei s-a urmărit colorimetric variația concentrației anionului complex prin precipitarea acestuia sub formă de Oxină. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ respectiv de Oxină. $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$. Tot colorimetric s-a determinat concentrația ionilor NCS^- substituiți, sub formă de FeNCS^{2+} .

Solvoliza complexului $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ a fost studiată la temperaturile: 55° , 60° , 65° și 70°C în patru amestecuri de apă-etanol: 37%; 48,5%; 72,7% și 97% etanol (% volumetric) și la 50° , 53° , 56° și 59°C în patru amestecuri de apă-acetonă: 38,9%; 44,4%, 50,0% și 100% acetonă.

Solvoliza complexului $\text{Py.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$ a fost studiată la temperaturile: 50° , 53° , 56° și 59°C în patru amestecuri de apă-acetonă: 50%; 70%; 90% și 100% acetonă.

În cazul primei combinații complexe procesul de solvoliză are o durată de 4-6 ore, în timp ce solvoliza celei de a doua combinații complexe decurge foarte lent, avînd o durată de 48 de ore.

Determinările experimentale au indicat o variație a concentrației anionului complex și eliberarea de NCS^- în timpul solvolizei.

Determinarea concentrației anionului complex nesolvolizat

"c" la diferite intervale de timp, ne-a permis determinarea constantei globale aparente de viteză "k". In acest scop s-a reprezentat grafic $\log.c_0/c$ în funcție de timp (fig. 4.1.1.; 4.1.2. și 4.1.3.); c_0 reprezintă concentrația inițială a complexului (mol/l).

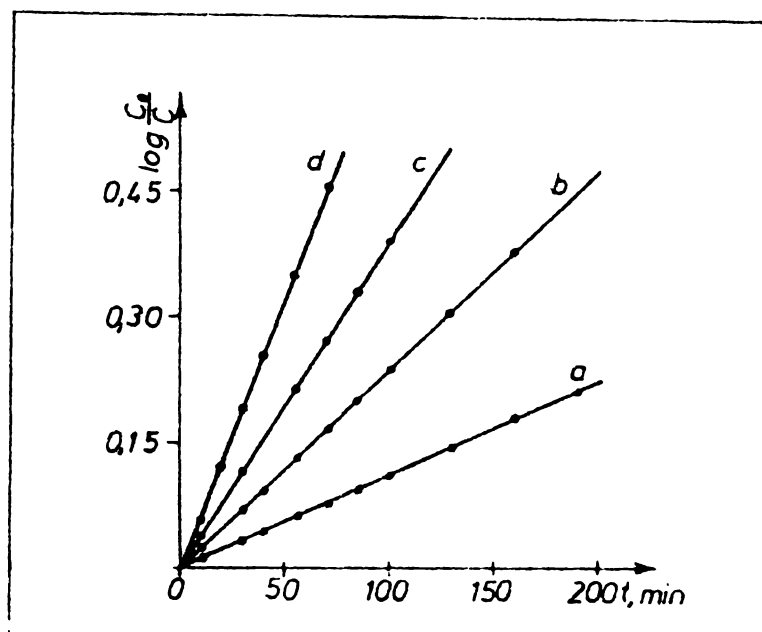


Fig.4.1.1. Determinarea constantelor globale aparente de viteză a procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$
a). 55°C, etanol 37,7% b). 60°C, etanol 48,5%
c). 65°C, etanol 72,7% d). 70°C, etanol 97%

— In cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$, reprezentările grafice au un aspect liniar, ceea ce înseamnă că ordinul aparent al reacției globale este unu.

Din înclinația dreptelor s-au calculat constantele globale aparente de viteză k ale căror valori sînt prezentate în tabelele 4.1.1. și 4.1.2. Reprezentarea grafică a lui $-\log.k/T$ în funcție de $1/T$, a permis determinarea directă a entalpiei și entropiei de activare; valorile obținute sînt prezentate deasemenea în tabelele 4.1.1. și 4.1.2.

Din valorile obținute reiese că în sistemul apă-etanol compoziția solventului nu afectează într-o măsură prea mare valorile lui k.

In sistemul apă-acetonă valorile constantei globale aparente de viteză k descresc odată cu creșterea concentrației solventului organic, iar entalpia de activare este numai puțin afectată

de compoziția solventului; excepție face numai acetona de 100%.

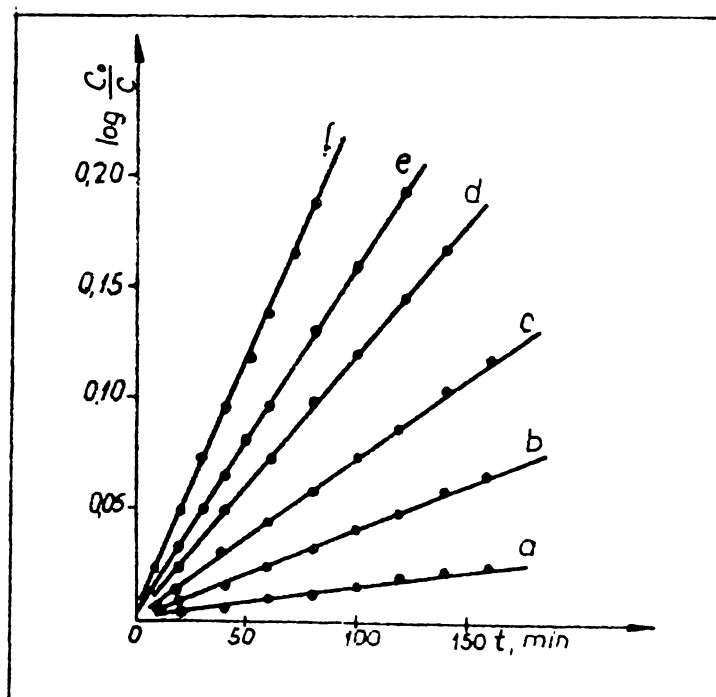


Fig.4.1.2. Determinarea constantelor globale aparente de viteză a procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$
 a). 50°C , acetona 100% b). 50°C , acetona 38,9%, 10^{-1}M HClO_4
 c). 50°C , acetona 50% d). 59°C , acetona 38,9%, 10^{-1}M HClO_4
 e). 56°C , acetona 38,9% f). 59°C , acetona 44,4%

Tabelul 4.1.1.

Valorile constantei globale aparente de viteză ($\text{k} \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$) și parametrii cinetici ai procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în sistemul apă-etanol

$t^\circ\text{C}$	Concentrația etanolului % vol.			
	37,7	48,5	72,7	97,0
55	0,43	0,42	0,49	0,48
60	0,81	0,91	0,77	0,93
65	1,55	1,41	1,50	1,42
70	2,55	2,64	2,52	2,51
ΔH^\ddagger	kcal/mol $25,0 \pm 0,5$		ΔS^\ddagger u.e - 2,4 (pentru 37,7%)	

Tabelul 4.1.2.

Valorile constantei globale aparente de viteză ($k \cdot 10^6, s^{-1}$) și parametrii cinetici ai procesului de solvoliză a ionului complex $[Cr(NCS)_4(bam)_2]^-$ în sistemul apă-acetonă

t°C	Concentrația acetonei % vol.			
	38,9	44,4	50,0	100
50	5,28	4,80	4,65	0,96
53	7,83	7,22	6,85	1,31
56	10,30	9,86	9,44	1,85
59	16,10	15,00	14,40	-

ΔH^\ddagger				
kcal/mol	25,3 ± 1,6	26,0 ± 1,6	26,0 ± 1,5	22,6 ± 0,7
ΔS^\ddagger unit.				
entropice	-4,7	-2,5	-2,6	-16,2

— In cazul solvolizei ionului complex $[Cr(NCS)_4(py)_2]^-$ liniaritatea $\log.c/c$ în funcție de timp este valabilă numai la concentrații mai mici de acetonă. La concentrații mai mari, se observă abateri negative de la liniaritate, ceea ce înseamnă că solvoliza duce la un echilibru.

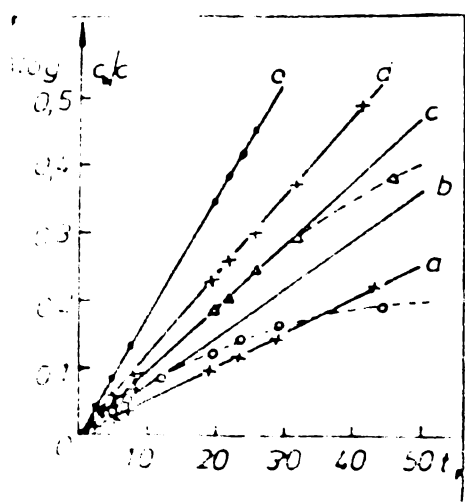


Fig. 4.1.3.

Determinarea constantelor globale aparente de viteză a procesului de solvoliză a ionului complex $[Cr(NCS)_4(py)_2]^-$

- a) 50°C, acetonă 50%
- b) 50°C, acetonă 100%
- c) 53°C, acetonă 90%
- d) 53°C, acetonă 70%
- e) 59°C, acetonă 70%

Valorile constantelor globale aparente de viteză, ale entalpiei și entropiei aparente de activare sînt prezentate în tabelul 4.1.3.

Tabelul 4.1.3.

Valorile constantei globale aparente de viteză ($k \cdot 10^6, c^{-1}$) și parametrilor cinetici ai procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ în sistemul apă-acetonă.

t°C	Concentrația acetonei % vol.			
	50	70	90	100
50	3,32	3,80	4,16	4,76
53	4,84	5,60	6,16	6,64
56	6,88	7,62	8,36	9,48
59	9,96	11,20	12,60	-
ΔH^\ddagger kcal/mol	25,3 ± 0,8	24,6 ± 0,8	25,2 ± 1,0	23,4 ± 1,0
ΔS^\ddagger unit. entropice	-5,5	-7,4	-5,4	-10,8

Se constată că valorile constantei globale de viteză k cresc cu creșterea concentrației acetonei.

Pentru studiul mai complet al procesului de solvoliză s-a calculat valoarea raportului dintre concentrația ionilor NCS^- substituiți (determinată colorimetric) și concentrația complexului solvolizat ($c_c - c$) cu relația 4.1.1.

$$r = \frac{c_{\text{NCS}^-}}{c_0 - c} \quad (4.1.1.)$$

- În cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ valoarea inițială a raportului, r_0 obținută prin extrapolare este egală cu 2 în sistemul apă-etanol la fel ca și în cazul solvolizei ionului Reinecke: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ studiat de A d a m s o n. Raportul r variază cu timpul și cu compoziția solventului după cum reiese

din figura 4.1.4.

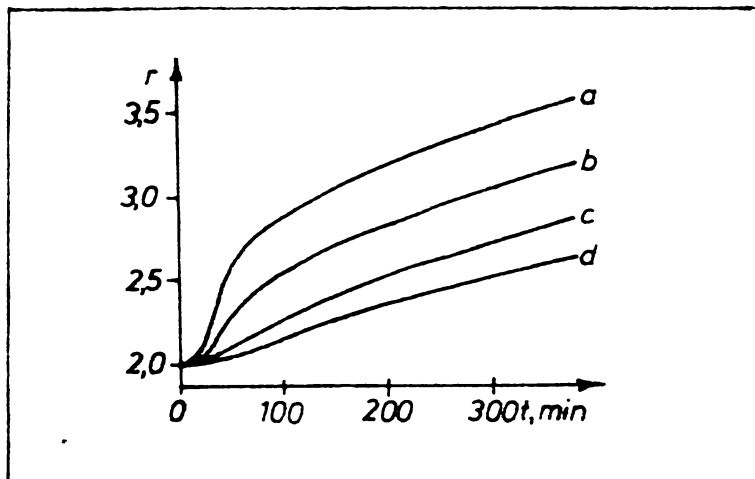


Fig.4.1.4. Influența concentrației solventului asupra variației raportului r cu timpul, în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în sistemul apă-etanol la 60°C . Concentrația etanolului:
 a) 37,7% b) 48,5% c) 72,7% d) 97%

Valoarea $r_0 = 2$ pledează pentru substituția simultană a doi liganzi NCS^- . Creșterea valorilor raportului r cu timpul semnifică că în decursul procesului de solvoliză se substituie și al treilea respectiv al patrulea ligand NCS^- .

Pentru același complex în sistemul apă-acetonă valoarea inițială r_0 este egală cu aproximativ 2 și crește în timp. Această creștere devine însă neînsemnată la concentrații mari de acetonă.

— În cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ valoarea raportului r_0 este mult mai mică decât 2 și este dependentă în primul rând de compoziția solventului. Cu cât este mai mare conținutul în acetonă cu atât este mai mic r_0 și cu atât este mai mare domeniul în care el este constant. Valorile calculate ale lui r_0 sînt:

conținutul în acetonă % vol:	50	70	90	100
r_0 :	0,55	0,34	0,21	0,13

Aceste date pledează în favoarea presupunerii că în timpul solvolizei se substituie alături de liganzii NCS^- și molecule de piridină.

Prezentarea grafică a raportului r în funcție de gra-

dul de transformare α al complexului dă o singură curbă indife-
rent de temperatură la o concentrație dată de solvent (fig.4.1.5).

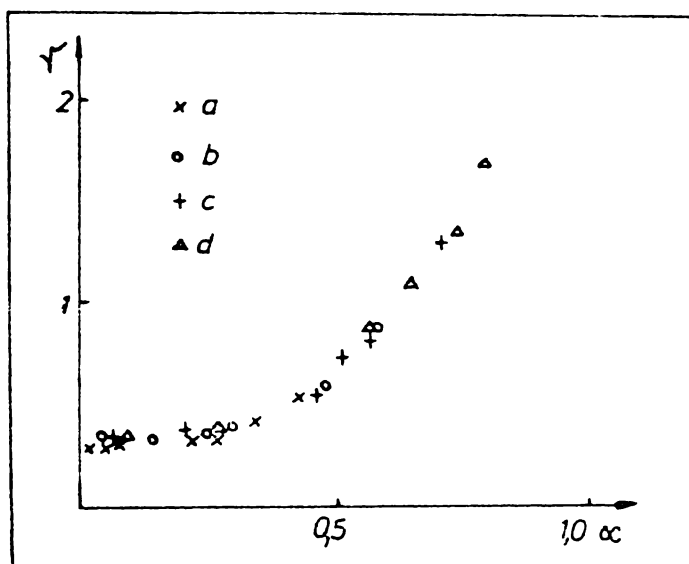
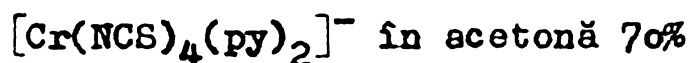


Fig.4.1.5. Influența temperaturii asupra variației raportului r cu
gradul de transformare α al ionului complex:



a) 50°C b) 53°C c) 56°C d) 59°C

În figura 4.1.6. este redată influența concentrației sol-
ventului asupra variației raportului r cu gradul de transformare α
al complexului. Din aceste curbe se poate vedea că, complexul sufe-
ră o transformare însemnată la concentrații mai mari de acetonă,
fără ca tiocianatul să fie pus în libertate.

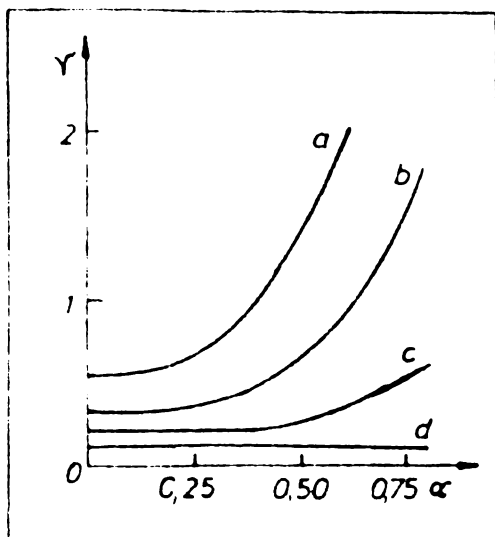
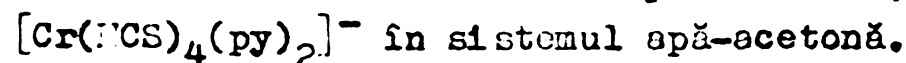


Fig. 4.1.6.

Influența concentrației solventului asu-
pra variației raportului r cu gradul de
transformare α al ionului complex

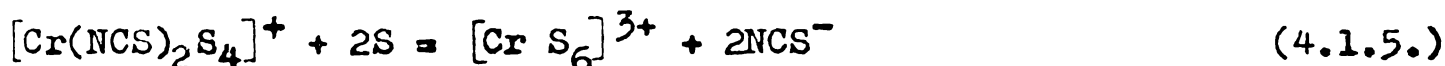
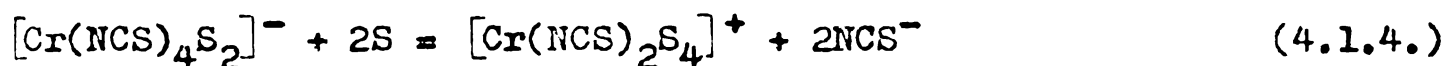
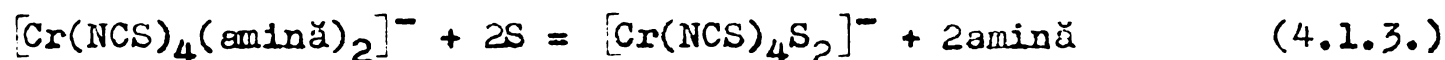
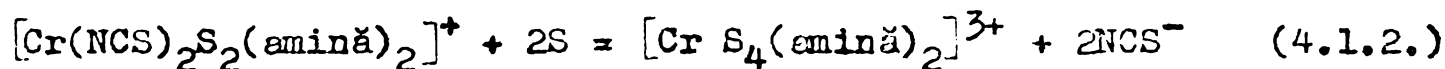
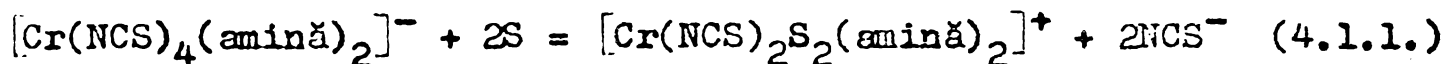


Concentrația acetonei:

a) 5 %; b) 70%; c) 90%; d) 100%

Aceste rezultate confirmă faptul că în afară de substituția tiocianatului are loc și substituția moleculelor de piridină cu molecule ale solventului.

Constatările anterioare ne-au sugerat următoarele etape ale procesului de solvoliză:

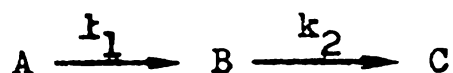


"S" = molecule ale solventului

Se poate presupune că în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ constanta globală de viteză corespunde reacției 4.1.1., iar în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ constanta globală de viteză corespunde reacțiilor 4.1.1. și 4.1.3.

Pe baza valorilor lui k_1 , c_0 și r , se poate calcula constanta de viteză corespunzătoare celei de a doua etape de solvoliză, k_2 (reacția 4.1.2.).

În cazul a două reacții succesive:



unde k_1 și k_2 sînt constantele de viteză ale reacțiilor respective, concentrația complexului format "C" poate fi calculată cu ajutorul relației 4.1.2. [144].

$$c_C = c_0(1 - e^{-k_1 t}) - c_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (4.1.2.)$$

— In cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ valorile constantei de viteză k_1 sînt cele corespunzătoare constantei globale de viteză k , prezentate în tabelul 4.1.1.

Valorile constantei k_2 pot fi calculate cunoscînd concentrația ionilor NCS^- substituiți în etapa a doua a solvolizei " c_{ex} ". Valorile c_{ex} pentru fiecare punct experimental se află prin scăderea concentrației ionilor NCS^- substituiți în prima etapă (reacția 4.1.1.) notată cu c_1 , din concentrația totală a tiocianatului substituit; c_1 se calculează cu relația 4.1.3. folosind valorile lui k din tabelul 4.1.1.

$$c_1 = c_0 e^{-k_1 t} \quad (4.1.3.)$$

In cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$, $c_{\text{ex}} = 2c_0$.

Construind diferite curbe "teoretice" $c_{\text{ex}}-t$ pe baza relației 4.1.2. pentru diferite valori arbitrare ale lui k_2 se poate găsi o curbă care să se potrivească cu curba experimentală $c_{\text{ex}}-t$. Astfel prin "metoda potrivirii curbelor" se poate determina valoarea reală a constantei de viteză k_2 . După cum se vede în figura 4.1.7., curba experimentală coincide destul de bine cu o curbă teoretică.

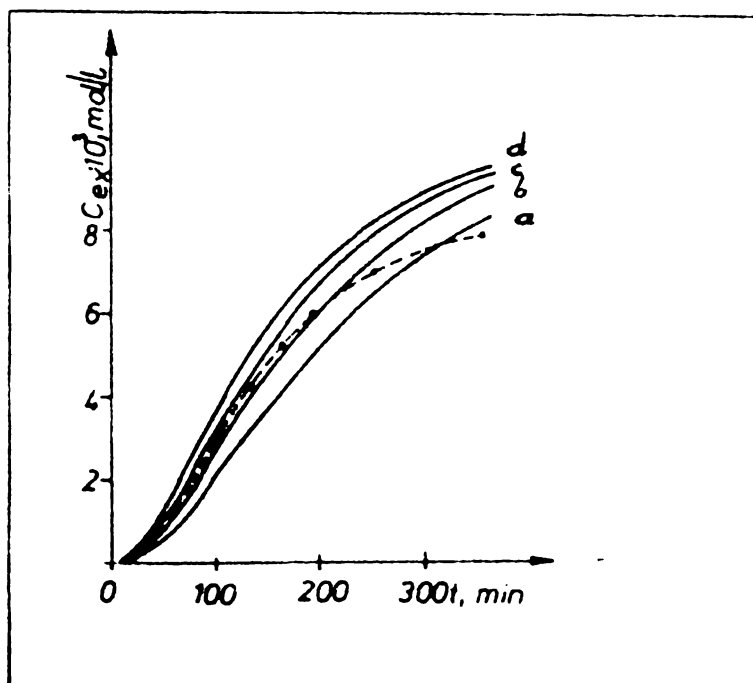
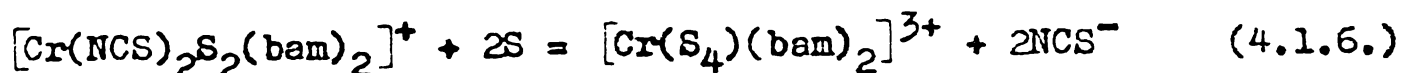


Fig.4.1.7. Determinarea constantei aparente de viteză k_2 la $t = 65^\circ\text{C}$ concentrația ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ $c_0 = 5,20 \cdot 10^{-3}$ mol/l; solventul: etanol 37,7%.
a). $1,4 \cdot 10^{-4}$; b). $2,0 \cdot 10^{-4}$; c). $2,6 \cdot 10^{-4}$; d). $3,2 \cdot 10^{-4}$.

Aceasta ilustrează faptul că cel de al treilea și cel de al patrulea ligand NCS^- din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_2\text{S}_2(\text{bam})_2]^+$ se substituie simultan conform reacției:



Dacă substituția celui de al treilea și al patrulea ligand NCS^- nu s-ar desfășura simultan, atunci o concordanță bună între curbele $c_{\text{ex}}-t$ teoretice și practice ar fi numai la începutul curbelor ca apoi să apară devieri pozitive și nu negative ca în figura 4.1.7. care să devină din ce în ce mai mari cu creșterea timpului. Devierile negative observate s-ar putea datora unui echilibru la care duce reacția.

Valorile constantelor de viteză aparente k_2 calculate sînt prezentate în tabelul 4.1.4.

Tabelul 4.1.4.

Valorile constantei aparente de viteză ($k_2 \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$) ale procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_2\text{S}_2(\text{bam})_2]^+$ în soluții neutre

t°C	Concentrația etanolului % vol.			
	37,7	48,5	72,7	97,0
55	1,5	1,0	0,61	0,10
60	2,0	1,5	0,81	0,12
65	2,3	1,8	1,0	0,15
70	3,0	2,4	1,3	0,20

După cum se vede din tabel, constantele de viteză k_2 sînt dependente de concentrația etanolului și anume se micșorează odată cu creșterea concentrației solventului organic.

Se poate presupune că liganzii NCS^- se substituie cu molecule de apă. Afirmația este sprijinită de faptul că există un ordin de reacție parțial față de apă. Într-adevăr, raportul dintre constanta de viteză k_2 și concentrația molară a apei are o valoare

constantă la temperatură constantă. Astfel se poate presupune că reacția 4.1.2. este o reacție de ordinul doi și se desfășoară probabil după mecanismul S_N2 .

Constantele de viteză ale reacției 4.1.2. de ordinul doi, k_2' sînt prezentate în tabelul 4.1.5.

Tabelul 4.1.5.

Valorile constantei de viteză de ordinul doi ($k_2' \cdot 10^6, s^{-1}$) ale procesului de solvoliză a ionului complex $[Cr(NCS)_2S_2(bam)_2]^+$ în soluții neutre

t°C	Concentrația etanolului % vol.			
	37,7	48,5	72,7	97,0
55	4,2	3,5	3,9	4,5
60	5,2	5,2	5,2	5,4
65	6,6	6,2	6,4	6,7
70	8,6	8,3	8,4	9,0

Reprezentarea grafică a valorilor $\log k_2'/T$ în funcție de $1/T$ (figura 4.1.8.) prezintă o liniaritate bună. Pe baza acestei reprezentări s-au calculat următoarele valori ale parametrilor cinetici: $\Delta H^\ddagger = 10,3 \pm 0,6$ kcal/mol respectiv $\Delta S^\ddagger = -42,6 \pm 3,0$ unități entropice. Valoarea negativă considerabilă a entropiei de activare pledează de asemenea în favoarea mecanismului S_N2 .

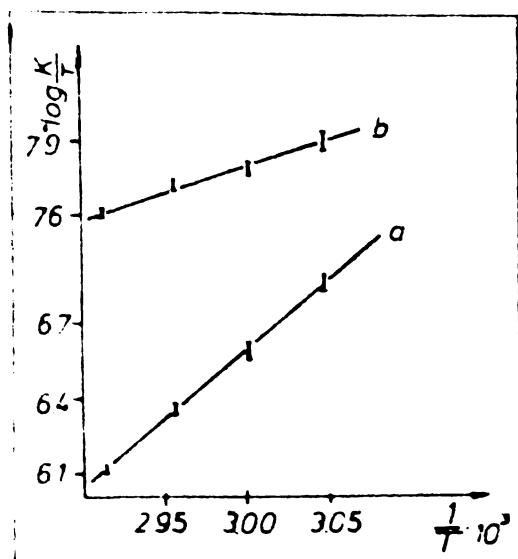


Fig. 4.1.8.
Determinarea parametrilor cinetici ΔH^\ddagger și ΔS^\ddagger ai reacțiilor:
a) 4.1.1. b) 4.1.2.

- In cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ constantele aparente de viteză ale reacțiilor: 4.1.1., k_1 și 4.1.3., k_3 au fost calculate cu ajutorul relațiilor 4.1.4. și 4.1.5. [60].

$$k_1 = k \cdot r / 2 \quad (4.1.4.) \quad k_3 = k(1 - r / 2) \quad (4.1.5.)$$

Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 4.1.6.

Tabelul 4.1.6.

Constantele de viteză aparente k_1 și k_3 ale procesului de solv-
liză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$

t°C	Constanta	Concentrația acetonei % vol.			
		50	70	90	100
50	$k_1 \cdot 10^6, \text{ s}^{-1}$	0,94	0,73	0,44	0,31
53		1,33	1,04	0,63	0,43
56		1,91	1,49	0,93	0,61
59		2,73	2,11	1,30	-
50	$k_3 \cdot 10^6, \text{ s}^{-1}$	2,46	3,09	3,72	4,42
53		3,49	4,44	5,40	6,24
56		5,03	6,33	7,94	8,77
59		7,19	8,99	11,10	-
50	$k_3^* \cdot 10^7, \text{ s}^{-1}$	2,10	1,89	1,77	1,89
53		2,98	2,71	2,56	2,68
56		4,30	3,86	3,77	3,75
59		6,14	5,49	5,27	-

După cum se vede din datele prezentate, k_1 se micșorează cu creșterea concentrației acetonei, (spre deosebire de valorile constantei k_1 corespunzătoare solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în sistemul apă-etanol, care practic sînt independente de compoziția solventului); aceasta nu este consecința prezenței piridinei în complex, ci trebuie să fie datorită caracterului aprotic al acetonei. După cum se vede solventul are un

rol principal în mecanismul reacției 4.1.1. Reacția se desfășoară probabil după un mecanism special, cu participarea solventului prin punți de hidrogen, un mecanism S_N2FS propus de A d a m s o n pentru explicarea mecanismului solvolizei sării lui Reinecke.

Constanta de viteză k_3 crește cu creșterea concentrației acetonei. Acest lucru ne-a permis determinarea unui ordin parțial față de acetonă. Raportul dintre constanta de viteză k_3 și concentrația molară a acetonei are într-adevăr valoare constantă la o temperatură dată; deci reacția 4.1.3. este de ordinul doi.

Valorile constantei de viteză de ordinul doi k_3' sînt prezentate deasemenea în tabelul 4.1.6.

Ordinul parțial față de acetonă în cazul de mai sus, arată că înlocuirea piridinei cu acetonă are loc probabil după mecanismul S_N2 .

4.1.1. Influența acidului percloric

Influența acidului percloric asupra cineticii procesului de solvoliză a celor doi complecși studiați este diferită.

— În cazul complexului $NH_4[Cr(NCS)_4(bam)_2]$ în ambele sisteme de solvenți constanta globală aparentă de viteză scade cu creșterea concentrației de acid percloric spre deosebire de comportarea la solvoliză în soluții alcoolice și în prezență de acid percloric a analogilor cu amine aromatice coordonate la crom studiați de Z s a k ó și colaboratorii [60-65]. În cazul analogilor cu amine aromatice valorile constantei globale aparente de viteză cresc în prezența acidului percloric; după afirmația autorilor responsabilă de această creștere este reacția 4.1.3.

Variația inversă a constantei globale de viteză cu aciditatea soluției la analogul studiat de noi este justificată dacă presupunem că reacția 4.1.3. de substituție a benzilamini coordonate nu se desfășoară iar reacția 4.1.1. devine mai lentă din cauza suprimării hidrolizei bazice și din cauza unui preechilibru protolitic. Probabil benzilamina coordonată manifestă un caracter acid și în absența acizilor minerali se formează un ion complex cu două sarcini negative. Viteza reacției de solvoliză a acestui ion complex trebuie

să fie mai mare decât a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$. Acizii minerali deplasează preechilibrul mai sus menționat spre forma protonată și drept consecință viteza procesului de solvoliză scade cu creșterea concentrației de acid percloric pînă la 10^{-1} mol/l. Cercetările au arătat că o concentrație de acid percloric egală cu 10^{-3} mol/l este deja suficientă pentru deplasarea completă a preechilibrului menționat. Concentrații mai mari de acid percloric nu afectează considerabil valorile constantei globale aparente de viteză după cum reiese din datele prezentate în tabelul 4.1.1.1.

Tabelul 4.1.1.1.

Influența acidului percloric asupra constantei globale aparente de viteză a procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în etanol 37,7%

HClO ₄ mol/l	k.10 ⁴ , s ⁻¹			
	55°C	60°C	65°C	70°C
0	0,43	0,81	1,55	2,55
10 ⁻⁴	0,41	0,79	1,44	2,39
10 ⁻³	0,27	0,49	0,77	1,41
3.10 ⁻³	0,26	0,48	0,77	1,33
10 ⁻²	0,26	0,48	0,81	1,41
10 ⁻¹	0,24	0,46	0,81	1,46

Valorile parametrilor cinetici $\Delta H^\ddagger = 24,3 \pm 1,5$ kcal/mol și $\Delta S^\ddagger = -5,6$ unități entropice, au fost calculate pentru condițiile: etanol 37,7% și o concentrație molară de acid percloric egală cu 10^{-2} mol/l.

Același fenomen de scădere a constantei globale aparente de viteză cu creșterea acidității soluției s-a constatat și în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în acetonă (tabelul 4.1.1.2.).

Tabelul 4.1.1.2.

Influența acidului percloric asupra constantei globale aparente de viteză k și asupra parametrilor cinetici ΔH^* și ΔS^* ai procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în acetonă 38,9%

HClO_4	$k_1 \cdot 10^{-6}, \text{ s}^{-1}$				ΔH^* kcal/mol	ΔS^* unit. entropice
	50°C	53°C	56°C	59°C		
0	5,29	7,83	10,10	16,10	25,3 \pm 1,6	-4,7
10 ⁻³	3,39	-	-	-	-	-
10 ⁻²	2,81	3,83	5,83	8,61	26,5 \pm 0,9	-2,3
10 ⁻¹	2,57	3,66	5,31	7,76	25,8 \pm 0,3	-4,5

— In cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$, cu creșterea concentrației de acid percloric cresc valorile parametrilor cinetici ΔH^* și ΔS^* , în timp ce valorile constantei globale aparente de viteză variază puțin. Această influența este ilustrată în tabelul 4.1.1.3.

Tabelul 4.1.1.3.

Influența acidului percloric asupra constantei globale aparente de viteză k și asupra parametrilor cinetici ΔH^* și ΔS^* ai procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ în acetonă 50%

HClO_4 mol/l	$k \cdot 10^6, \text{ s}^{-1}$				ΔH^* kcal/mol	ΔS^* u.e.	r_0
	50°C	53°C	56°C	59°C			
0	3,32	4,84	6,88	9,96	25,3	-5,5	0,55
10 ⁻⁴	3,20	4,72	6,80	10,0	26,3	-2,4	0,50
10 ⁻³	3,16	4,80	7,16	10,5	27,8	2,3	0,33
10 ⁻²	3,12	4,84	7,52	11,3	29,0	8,7	0,26
10 ⁻¹	3,14	4,96	7,69	11,8	30,7	11,1	0,25

Micșorarea valorii raportului r_0 cu creșterea acidității, pledează în favoarea măririi ponderii reacției 4.1.3. la reacția globală.

Cu datele din tabelul 4.1.1.3. s-au calculat valorile constantelor aparente de viteză k_1 și k_3 cu ajutorul relațiilor 4.1.4. și 4.1.5. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 4.1.1.4.

Tabelul 4.1.1.4.

Influența acidului percloric asupra constantelor aparente de viteză k_1 și k_3 în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ în acetonă 50%

HClO ₄ mol/l	$k_1 \cdot 10^6, \text{s}^{-1}$				$k_3 \cdot 10^6, \text{s}^{-1}$			
	50°C	53°C	56°C	59°C	50°C	53°C	56°C	59°C
0	0,94	1,33	1,91	2,73	2,46	3,49	5,03	7,19
10 ⁻⁴	0,80	1,18	1,72	2,49	2,39	3,52	5,14	7,47
10 ⁻³	0,52	0,79	1,17	1,73	2,65	3,98	5,95	8,77
10 ⁻²	0,41	0,63	0,97	1,48	2,72	4,21	6,48	9,92
10 ⁻¹	0,39	0,62	0,96	1,48	2,76	4,31	6,71	10,32

Valorile constantei de viteză k_1 descresc cu creșterea acidității din cauza suprimării hidrolizei bazice. La o concentrație de HClO₄ > 10⁻³ mol/l valorile constantei de viteză k_1 devin aproximativ egale.

Valorile constantei k_3 cresc paralel cu aciditatea soluției.

Rezultatele de mai sus arată că solvoliza ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ decurge la fel cu cea a ionilor complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ cu amine aromatice coordonate la crom [60-65].

Pentru studiul etapei a doua a solvolizei, respectiv a reacțiilor: 4.1.2., 4.1.4. și 4.1.5. s-a calculat concentrația molară c_1 a ionilor NCS⁻ substituiți în reacția 4.1.1. cu ajutorul relației 4.1.3. Prin scăderea acestei concentrații c_1 din concentrația molară totală a ionilor NCS⁻ substituiți, se obțin concen-

trațiile molare " c_{ex} " ale ionilor NCS^- substituiți în reacțiile: 4.1.2.; 4.1.4. și 4.1.5.

Prin reprezentarea grafică a acestei concentrații c_{ex} în funcție de timp, se obține o imagine generală a influenței temperaturii, compoziției solventului și acidității soluției asupra desfășurării reacțiilor: 4.1.2.; 4.1.4. și 4.1.5.

Această influență este ilustrată în figurile: 4.1.1.1.; 4.1.1.2. și 4.1.1.3.

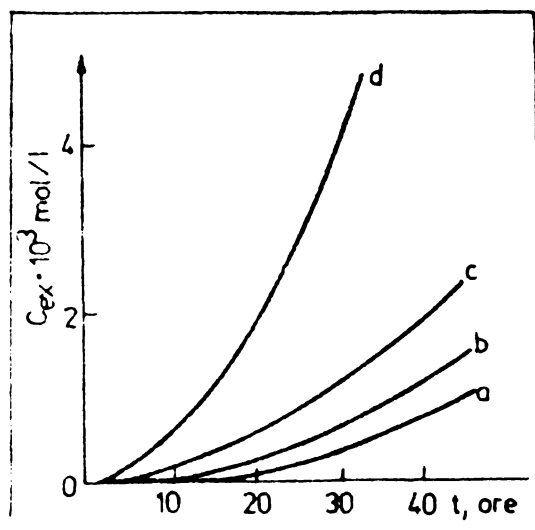


Fig. 4.1.1.1.

Influența temperaturii asupra concentrației ionilor NCS^- substituiți în etapa a doua a solvolizei.

$c_0 = 3,83 \cdot 10^{-3}$ mol/l de $[Cr(NCS)_4(py)_2]^-$
a) $50^\circ C$; b) $53^\circ C$; c) $56^\circ C$; d) $59^\circ C$.
concentrația acetonei: 70%

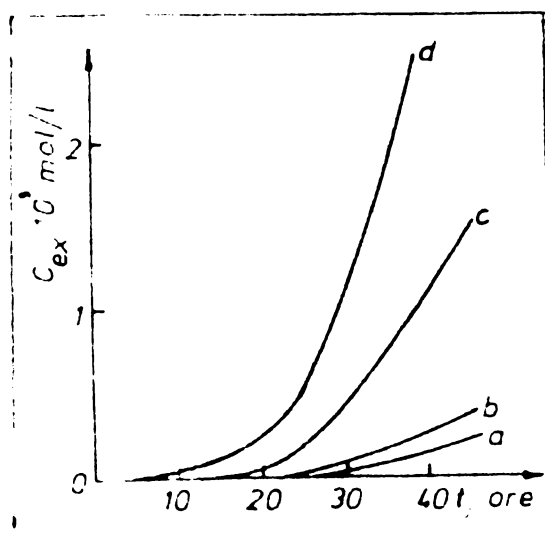


Fig. 4.1.1.2.

Influența compoziției solventului asupra concentrației ionilor NCS^- substituiți în etapa a doua a solvolizei.

$c_0 = 3,83 \cdot 10^{-3}$ mol/l de $[Cr(NCS)_4(py)_2]^-$
a) 100%; b) 90%; c) 70%; d) 50%
acetone. $t = 55^\circ C$

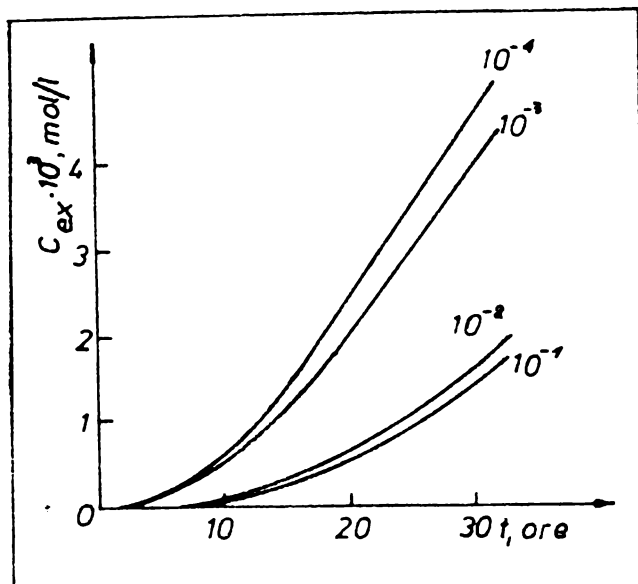


Fig. 4.1.1.3. Influența acidului percloric asupra concentrației ionilor NCS^- substituiți în etapa a doua a solvolizei. $c_0 = 3,83 \cdot 10^{-3}$ mol/l de $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ concentrația acetonei: 50%; $t = 59^\circ\text{C}$.

După cum se vede în figurile prezentate substituția liganilozei NCS^- în etapa a doua de solvoliză devine mai lentă odată cu creșterea concentrației acetonei și cu creșterea acidității. Aceasta indică din nou o comportare la solvoliză a acestui ion asemănătoare cu a ionilor complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ cu amine aromatice.

În soluții neutre se desfășoară toate trei reacțiile: 4.1.2.; 4.1.4. și 4.1.5. Reacția 4.1.4. este analoagă reacției 4.1.1. viteza ei micșorându-se cu creșterea concentrației acetonei.

Scăderea valorilor c_{ex} cu creșterea concentrației acetonei nu poate fi datorită numai desfășurării reacției 4.1.4. Cu mare probabilitate această scădere se datorește desfășurării reacțiilor 4.1.2. și 4.1.5. care am presupus că au un ordin parțial de reacție în raport cu apa, prin analogie cu solvoliza ionilor complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ cu amine aromatice, studiați de Z s a k ó și colaboratorii [60-65].

Scăderea bruscă a lui c_{ex} cu creșterea acidității soluției confirmă suprimarea totală a reacțiilor 4.1.2. și 4.1.5. la o concentrație de $\text{HClO}_4 > 10^{-3}$ mol/l (fig. 4.1.1.3.). În astfel de condiții este posibilă determinarea constantei de viteză k_4 .

Luind în considerare că din cele cinci reacții posibile de solvoliză, în mediu acid au loc numai reacțiile: 4.1.1.; 4.1.3. și 4.1.4., valorile lui c_{ex} corespund concentrației ionilor NCS^- substituiți în reacția 4.1.4.; concentrația c_{ex} se poate calcula cu relația 4.1.1.1. [145].

$$c_{ex} = 2c_0 \frac{k_3}{k_1+k_3} (1 - e^{-(k_1+k_3)t}) - 2c_0 \frac{k_3}{k_1+k_3-k_4} (e^{-k_4 t} - e^{-(k_1+k_3)t}) \quad (4.1.1.1.)$$

Constanta de viteză k_4 s-a determinat prin "metoda potrivirii curbelor". Prin compararea curbei experimentale c_{ex} în funcție de timp, cu cele teoretice calculate cu relația 4.1.1.1., se vede că aceasta coincide destul de bine cu o curbă teoretică (fig. 4.1.1.4.).

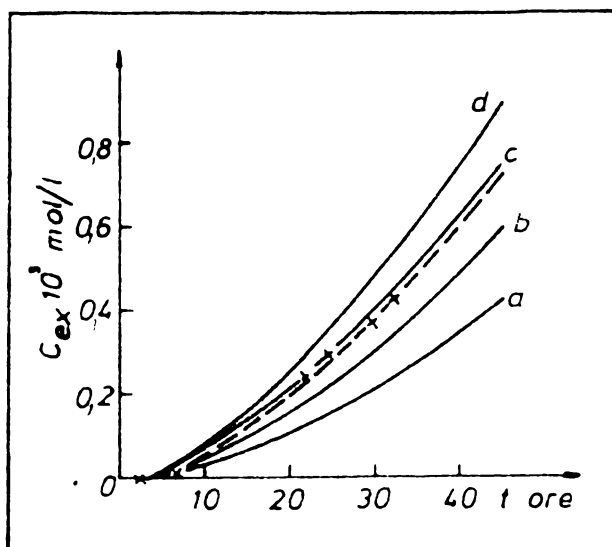


Fig. 4.1.1.4. Determinarea constantei de viteză k_4 la $t = 56^\circ C$
 $c_0 = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ de $[Cr(NCS)_4(py)_2]^-$
 solventul: acetonă 50%; concentrația $HClO_4 = 10^{-1} \text{ mol/l}$
 a) $2 \cdot 10^{-6}$; b) $3 \cdot 10^{-6}$; c) $4 \cdot 10^{-6}$; d) $5 \cdot 10^{-6}$.

Valorile constantei de viteză k_4 determinate prin această metodă sînt prezentate în tabelul 4.1.1.5.

Aceste valori au același ordin de mărime ca și valorile constantei k_1 și nu se modifică cu variația concentrației de $HClO_4$

între 10^{-2} - 10^{-1} mol/l.

Prin reprezentarea grafică a lui $-\log.k_4/T$ în funcție de $1/T$ s-a obținut o dreaptă cu ajutorul căreia s-au calculat parametrii cinetici $\Delta H^\ddagger = 28,4$ kcal/mol și $\Delta S^\ddagger = 2,9$ unități entropice.

Tabelul 4.1.1.5.

Valorile constantei aparente de viteză k_4 în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ în mediu acid. Concentrația aceto-
nei 50% ($k_4 \cdot 10^6, \text{s}^{-1}$)

t°C	Concentrația HClO_4 mol/l	
	10^{-1}	10^{-2}
50	1,9	1,7
53	2,5	2,8
56	3,9	4,0
59	6,3	6,0

4.2. DETERMINARI EFECTUATE IN CADRUL STUDIILOR CINETICE

4.2.1. Pregătirea probelor

Complecșii: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ și $\text{Py} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$ au fost dizolvați în solvenți preîncălziți la temperatura de lucru. În cazul amestecurilor de solvenți cu un conținut mai mare de apă, probele au fost dizolvate în prealabil în solventul organic respectiv, apoi s-a făcut diluția la concentrația dorită. Concentrația soluțiilor a fost de $3-7 \cdot 10^{-3}$ mol/l de $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$. În timpul determinărilor experimentale soluțiile s-au menținut la temperatură constantă în ultratermostat, cu precizie de $0,01^\circ\text{C}$. La diferite intervale de timp au fost luate probe adecvate pentru determinarea tiocianatului substituit și

pentru determinarea complexului nedescompus.

4.2.2. Determinarea colorimetrică a ionilor NCS^-

Din soluțiile studiate la diferite intervale de timp, s-au măsurat volume de $0,5-2,0 \text{ cm}^3$ într-un balon cotat de 50 cm^3 la care s-a adăugat $1-2 \text{ cm}^3$ soluție de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $0,1\text{M}$ după care s-a adus la semn cu apă.

Extincția soluțiilor de FeNCS^{2+} a fost măsurată cu un Colorimetru FEK folosind filtrul albastru. Citirea extincțiilor s-a efectuat în primele cinci minute de la adăugarea soluției de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

Cu ajutorul unei drepte etalon trasată în condiții identice s-a determinat concentrația ionilor NCS^- . Legea Lambert-Beer se respectă în domeniul de concentrație: $4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ de FeNCS^{2+} .

4.2.3. Determinarea colorimetrică a complexului nedescompus, sub formă de: $\text{Oxină} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$

$10-50 \text{ cm}^3$ soluție a analogilor studiați măsurați la diferite intervale de timp, se tratează într-un pahar Berzelius cu un exces de soluție 1M de clorhidrat de oxină. Precipită în scurt timp complexul: $\text{Oxină} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ de culoare roz (amină=benzilamină respectiv (piridină)). După $10-15$ minute se filtrează precipitatul uşor, pe creuzet filtrant G_4 și se spală cu soluție de HCl 2N până când filtratul este incolor. Se dizolvă precipitatul în $10-15 \text{ cm}^3$ de metanol respectiv de acetonă și se aduce la semn într-un balon de 25 cm^3 cu solventul mai sus menționat.

Extincția soluțiilor s-a măsurat după $10-15$ minute de la aducerea la balon cotat, cu un Colorimetru FEK folosind filtrul verde.

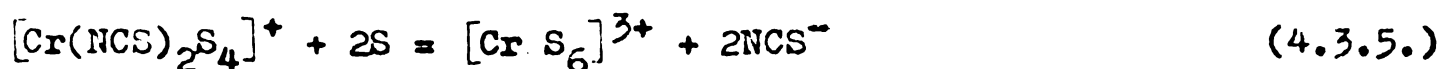
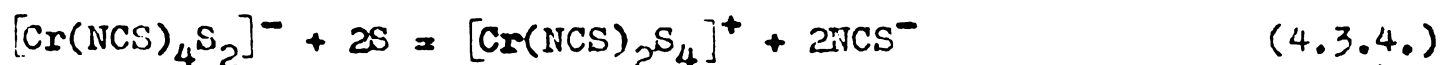
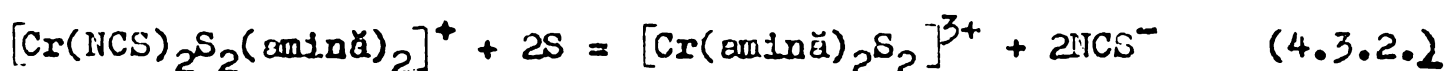
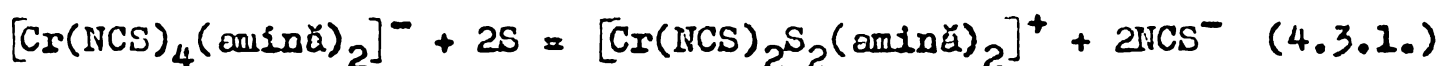
Pentru determinarea concentrației complexului nedescompus, s-au trasat drepte etalon cu combinațiile: $\text{Oxină} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ dizolvate în metanol, respectiv în acetonă. Legea Lambert-Beer se respectă în domeniul de concentrație: $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ de

Oxină.H[Cr(NCS)₄(amină)₂].

Complecșii: Oxină.H[Cr(NCS)₄(bam)₂] și Oxină.H[Cr(NCS)₄(py)₂] , sînt relativ solubili în soluții concentrate ale solvenților organici mai sus amintiți. Din acest motiv probele măsurate s-au diluat astfel ca solventul organic în amestec să nu depășească concentrația de 10-12%.

4.3. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "STUDIUL CINETIC"

Studiind cinetica procesului de solvoliză a complexului NH₄[Cr(NCS)₄(bam)₂] în diferite amestecuri de apă-acetonă și apă-alcool și a complexului Py.H[Cr(NCS)₄(py)₂] în amestecuri de apă-acetonă, dependent de compoziția solventului, de temperatură și de pH-ul soluției, am constatat că atât liganzii NCS⁻ cît și liganzii aminici pot fi substituiți cu molecule ale solventului, consecutiv sau simultan conform reacțiilor:



— In cazul celor doi complecși studiați am constatat unele diferențieri în comportamentul lor în timpul solvolizei în amestecuri apă-acetonă și anume:

- In cazul complexului NH₄[Cr(NCS)₄(bam)₂] procesul de solvoliză are o durată de 4-6 ore, în timp ce solvoliza complexului Py.H[Cr(NCS)₄(py)₂] decurge foarte lent avînd o durată de 48 de ore.

- In condiții identice de solvoliză, valorile constantei globale aparente de viteză "k" în cazul ionului complex

[Cr(NCS)₄(bam)₂]⁻ sînt cu aproximativ 50% mai mari decît ale ionu-

lui complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$. Energiile de activare aparente însă nu diferă esențial.

- În cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ valorile constantei globale aparente de viteză "k" cresc cu creșterea concentrației acetonei, pe cînd în cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ se observă o variație inversă; entalpia de activare aparentă este puțin afectată în cazul ambilor ioni complecși de compoziția solventului, excepție face numai acetona pură.

- Cu creșterea acidității soluției crește constanta globală aparentă de reacție, deasemenea crește entalpia și entropia aparentă de activare în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ și scade constanta globală aparentă de viteză de reacție în cazul solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$, în timp ce entalpia de activare aparentă nu este afectată de aciditatea soluției.

- Comparînd rezultatele obținute la solvoliza complexului $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ în ambele sisteme de solvenți am constatat că:

- Valorile constantei globale aparente de viteză sînt de aproximativ 5 ori mai mici în soluții acetone decât în soluții alcoolice; cu creșterea concentrației solventului organic se constată o micșorare a constantei globale aparente de viteză în cazul în care solventului este acetona, în timp ce în soluții alcoolice constanta globală aparentă de viteză rămîne practic neschimbată.

În valorile entalpiei și entropiei de activare aparente nu se observă deosebiri semnificative în cele două sisteme de solvenți.

- Influența acidității asupra procesului de solvoliză este similară în ambii solvenți, în sensul că creșterea acidității soluției pînă la o concentrație de 10^{-3} mol/l micșorează valorile constantei globale aparente de viteză și nu influențează practic entalpia și entropia aparentă de activare. Concentrații mai mari ale acidului percloric de 10^{-3} mol/l nu afectează considerabil valorile constantelor globale aparente de viteză în ambele sisteme de solvenți.

- Reacția 4.3.1. de substituție simultană a 2 liganzi NCS^- se desfășoară în cazul ambilor ioni complecși studiați, în

ambele sisteme de solvenți. Am constatat însă că:

- În soluții alcoolice valorile constantei de viteză " k_1 " nu sînt influențate de compoziția solventului și de natura aminei coordonate (comportare asemănătoare cu a analogilor Reinecke cu amine aromatice). Reacția decurge probabil după mecanismul S_N1 . Entalpia de activare a acestei reacții este de aproximativ 25 kcal/mol iar entropia de activare de -2,4 u.e.

În soluții acide viteza acestei reacții este mai mică decît în mediu neutru datorită suprimării hidrolizei bazice.

- În soluții acetonice valorile constantei de viteză " k_1 " în cazul ambilor analogi studiați depinde de compoziția solventului și anume scad cu creșterea concentrației acetonei și depind mult și de natura aminei din sfera interioară de coordonare. Sînt de aproximativ 10 ori mai mici la aceeași temperatură față de valorile lui " k_1 " în soluții alcoolice.

Entalpia și entropia acestei reacții de 24-26 kcal/mol respectiv de -2,5 u.e., nu sînt afectate de compoziția solventului; excepție face numai acetona pură.

Și în soluții acetonice aciditatea micșorează viteza acestei reacții; deasemenea se păstrează dependența vitezei de reacție de natura aminei la fel ca și în soluții neutre. Dacă concentrația acidului percloric $> 10^{-3}$ mol/l viteza acestei reacții rămîne aproximativ constantă.

Aceste diferențe între valorile lui " k_1 " în cele două sisteme de solvenți nu poate fi datorită aminei din sfera interioară, ci datorită naturii solventului și anume datorită caracterului aprotic al acetonei. Deci solventul are rol important în mecanismul reacției 4.3.1. Ne-am asociat propunerii lui A d a m s o n în sensul că reacția 4.3.1. în soluții acetonice decurge probabil printr-un mecanism special cu participarea solventului prin punți de hidrogen, un mecanism S_N2FS .

- Reacția 4.3.2. de substituție a celui de al treilea respectiv al patrulea ligand NCS^- , are loc numai în mediu neutru. Dacă concentrația ionilor de hidroniu în soluție este mai mare de 10^{-3} mol/l această reacție este complet suprimată.

În cazul solvolizei ionului complex $[Cr(NCS)_4(bam)_2]^-$ în soluții neutre reacția 4.3.2. se desfășoară în ambele sisteme de

solvenți, dar substituția celui de al treilea și al patrulea ligand NCS^- este suprimată la o concentrație mare de acetonă. Valorile constantei " k_2 " determinate în cazul solvolizei ionului complex de mai sus în soluții alcoolice scad cu creșterea concentrației alcoolului. Reacția 4.3.2. are un ordin parțial în raport cu apa, deci este de ordinul 2 și decurge probabil după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$; liganzii NCS^- se substituie cu molecule de apă. Valoarea negativă considerabilă a entropiei de activare de $-42,6$ u.e. pledează de asemenea în favoarea mecanismului $\text{S}_{\text{N}}2$. Entalpia reacției 4.3.2. este mai mică decât a reacției 4.3.1., fiind de aproximativ 10 kcal/mol.

— Reacția 4.3.3. are loc numai în cazul solvolizei analogilor Reinecke cu amine în sfera interioară ce au un caracter nucleofil mai slab. Astfel "piridina" din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ se substituie în timpul procesului de solvoliză în timp ce benzilamina din ionul complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ nu se substituie indiferent de natura și compoziția celor doi solvenți folosiți.

Valorile constantei " k_3 " determinate pentru analogul cu piridină, depind de compoziția solventului și anume cresc cu creșterea concentrației acetonei. Reacția 4.3.3. este de ordinul 2 și decurge probabil după mecanismul $\text{S}_{\text{N}}2$; moleculele de piridină se substituie cu molecule de acetonă. Reacția 4.3.3. este accelerată în prezența acizilor minerali.

— Reacția 4.3.4. este analoagă cu reacția 4.3.1. și parametrii lor cinetici au valori apropiate.

Valorile constantei " k_4 " în cazul ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ determinate în mediu acid (cînd reacțiile 4.3.2. și 4.3.5. sînt suprimate) au arătat că au același ordin de mărime ca și " k_1 " și la fel ca acestea nu se modifică cu variația concentrației de HClO_4 între 10^{-1} și 10^{-3} mol/l.

Valorile entalpiei și entropiei de activare a acestei reacții sînt de asemenea apropiate celor corespunzătoare reacției 4.3.1. fiind de $28,4$ kcal/mol respectiv de $2,9$ u.e.

— Reacția 4.3.5. probabil este analoagă cu reacția 4.3.2. dar din datele experimentale obținute la studiul procesului de solvoliză a ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$ nu am putut determina parametrii cinetici ai acestei reacții.

CAP. 5. COMPLECȘI DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) IN
ANALIZA CHIMICA

Utilizarea de către noi a unor complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III) ca reactivi analitici pentru unii ioni de metale grele (I), (II) și pentru unele baze organice cu azot, se bazează pe următoarele constatări:

- Complecșii mai sus menționați au fost puțin studiați și utilizați în determinări analitice.

- Derivații diamino-tetratiocianato-cromaților cu metale grele (I), (II) și cu baze organice cu azot, sînt combinații complexe unitare, cristaline, foarte greu solubile în condiții bine alese, ceea ce permite determinarea lor cantitativă.

- Dintre ioni metalelor grele (I) numai: Cu, Ag, Tl, Au și Hg formează derivați greu solubili de tipul: $Me^I [Cr(NCS)_4(amină)_2]$

- Ioni metalelor grele (II) ca: Zn, Cd, Mn, Cu, Ni și Co nu formează diamino-tetratiocianato-cromați greu solubili. În schimb, prin complexarea cationilor respectivi cu diamine alifatiche ca etilendiamina, propilendiamina sau cu amoniac, aceștia formează precipitate greu solubile cu analogii sării lui Reinecke în soluții apoase sau alcoolice (15-30% etanol).

Mercurul(II) formează două tipuri de combinații cu reactivii mai sus menționați și anume: $KgX [Cr(NCS)_4(amină)_2]$ unde $X = Cl^-, Br^-$ sau NCS^- și $Hg [Cr(NCS)_4(amină)_2]_2$. Ultimul tip de combinații se formează în prezență de HNO_3 sau $HClO_4$. În scop analitic se pot folosi ambele tipuri de complecși deoarece sînt foarte greu solubili. Factorul gravimetric este mai convenabil în cazul complecșilor $Hg [Cr(NCS)_4(amină)_2]_2$.

- Amino-complecșii metalelor (III) deși formează combinații greu solubile cu analogii sării lui Reinecke, acestea nu pot fi utilizate în determinări cantitative datorită condițiilor speciale de formare ale amino-complecșilor respectivi.

Individual, oricare din ioni metalelor grele (I) mai sus menționați pot fi determinați în prezența metalelor grele (II) menționate, a metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, dar în absența celorlalți ioni de metale grele (I).

Oricare din ioni metalelor grele (II) amintiți pot fi determinați sub formă de $[Me^{II}(diamină)_2][Cr(NCS)_4(amină)_2]_2$ numai

în absența celorlalți ioni de metale grele (II) și în absența ionilor metalelor grele (I).

- Prin interacțiunea ionilor complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ cu diferite baze organice cu azot în special cu baze heterociclice și cu alcaloizi, în mediu neutru sau acid se formează derivați cristalini, greu solubili de tipul: Bază.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ dacă baza are un singur atom de azot protonabil și de tipul:

BazăH₂ $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ ₂ dacă are doi atomi de azot protonabili.

Obținerea derivaților cu baze organice cu azot de diferite tipuri poate fi folosită pentru control analitic în sinteza industrială a bazelor respective în vederea determinării purității lor, pentru separarea unor baze organice cu azot prin precipitare selectivă în vederea caracterizării și studierii lor.

- Pentru determinarea cantitativă a unor ioni ai metalelor grele (I), (II) și a unor baze organice cu azot se pot întrebuința metode gravimetrice, volumetrice și colorimetrice.

Având în vedere constatările anterioare am utilizat unii complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III) pentru determinarea cantitativă a ionilor: Tl(I), Hg(II), Cu(II) și a bazelor organice cu azot: vitamina B₁ (clorhidrat de tiamină), stricnină și scopolamină.

Determinările cantitative, indiferent de metoda folosită comportă în general două etape:

1. Precipitarea componentilor din soluții apoase neutre sau slab acide.

2. Determinarea cantității de component.

- Precipitarea se efectuează în general cu soluții alcoolice ale analogilor sării lui Reinecke de concentrație 2-3%. Filtrarea precipitatelor se efectuează la vid pe creuzet filtrant corespunzător, (în determinări gravimetrice și colorimetrice) sau pe pîlnie filtrantă (în determinări volumetrice). Pentru spălarea precipitatelor se folosesc soluții hidroalcoolice de concentrație adecvată.

Derivații ionilor Tl(I) și Hg(II) au aspect cristalin, se separă repede din soluție și sînt ușor filtrabili. Cu(II) precipită cantitativ din soluție apoasă cu analogii sării lui Reinecke în prezența unui exces de diamine alifatic.

Precipitarea bazelor organice cu azot cu sarea lui Reinecke este dependentă de bazicitatea grupei amino și de pH-ul soluției [146]; aceeași dependență există și în cazul precipitării cu analogii sării lui Reinecke.

În cazul în care o bază organică "B" se dizolvă în apă, se stabilește un echilibru între baza liberă "B" și forma protonată (acidul conjugat BH^+).



La adăugarea soluțiilor analogilor sării lui Reinecke are loc precipitarea conform reacției:



Formarea acestor derivați este deci dependentă de existența acidului conjugat BH^+ .

În soluție există și echilibrul:



Acesta este deplasat spre formarea speciei BH^+ cu cât baza "B" este mai tare și cu cât pH-ul soluției este mai acid. Rezultă că, precipitarea bazelor cu ioni complecși $[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]^-$ este dependentă de acești doi factori. Această dependență este exprimată în relația:

$$\log. \frac{[B]}{[BH^+]} = pH + pK_b - 14 \quad (5.4.)$$

K_b = constanta de bazicitate a bazei "B".

Din relația 5.4. reiese că, cu cât baza organică este mai slabă cu atât pH-ul soluției în care are loc precipitarea trebuie să fie mai acid. În cazul bazelor tari precipitarea se poate face și în soluții apoase neutre.

- Determinările cantitative de componenți le-am efectuat folosind:

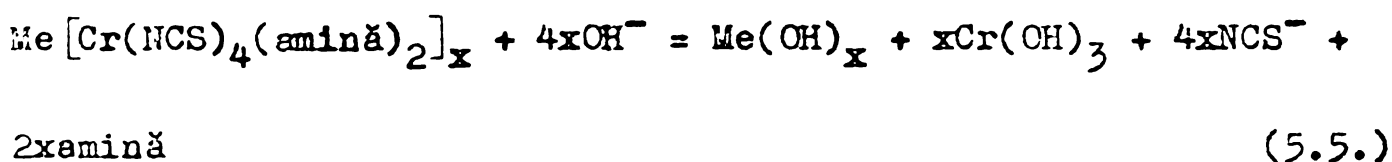
a). Metoda gravimetrică când componenții s-au determinat sub formă de diamino-tetratiocianato-cromați. Din termogramele lor

s-a constatat că ei pot fi uscați fără descompunere între 100-130°C.

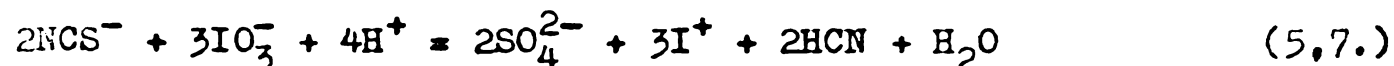
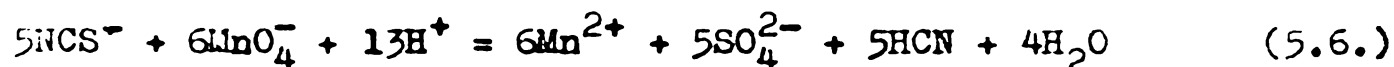
Determinările gravimetrice sub formă de Cr_2O_3 (sau sub formă de sumă de oxizi) s-au efectuat prin calcinarea diamino-tetratiocianato-cromaților respectivi la 750-800°C.

b). Metoda volumetrică: avînd în vedere conținutul relativ mare de NCS^- în derivații diamino-tetratiocianato-cromaților, s-a determinat cantitatea de ioni de metal sau de bază organică prin titrarea manganometrică sau iodometrică a ionilor NCS^- . Metoda este simplă, rapidă și utilă pentru determinări în serie.

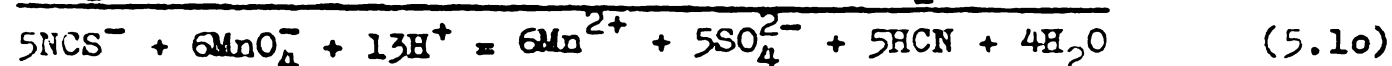
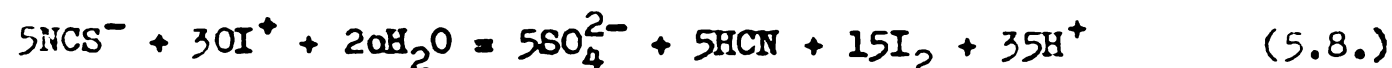
În vederea determinării volumetrice, derivații respectivi se descompun la fierbere sub acțiunea hidroxizilor alcalini:



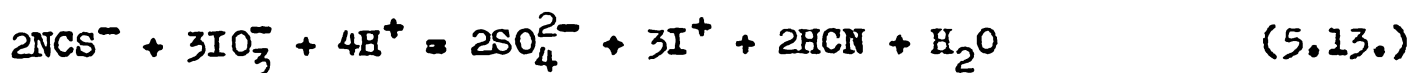
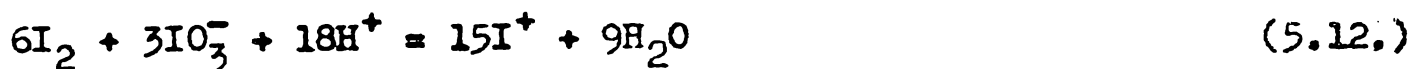
După descompunere, titrarea ionilor NCS^- s-a efectuat cu soluții 0,1N de KMnO_4 sau de KIO_3 , stoechiometria reacției de titrare fiind foarte avantajoasă; unui mol de NCS^- îi corespund 6 echivalenți de oxidant conform reacțiilor:



Titrarea se efectuează în mediu de HCl și în prezență de ICl . La echivalență are loc decolorarea soluției violete de iod în tetraclorură de carbon, iar în cazul folosirii soluției de KMnO_4 are loc simultan și colorarea soluției apoase în roz. În ambele cazuri indicarea echivalenței are loc cu punct final extras fără consum suplimentar de reactiv, avînd în vedere că au loc următoarele reacții:



In cazul folosirii soluției de iodat au loc reacțiile:



In urma reacțiilor 5.8. și 5.11. apare iod elementar care colorează în violet tetraclorura de carbon (înainte de titrare) iar în urma reacțiilor 5.9. și 5.12. are loc decolorarea solventului organic marcând echivalența.

c). Metoda colorimetrică: prin dizolvarea derivaților diamino-tetratiocianato-cromaților(III) cu ioni ai metalelor grele (I), (II) și cu diferite baze organice cu azot în solvenți organici polari ca alcool, acetona, metil-etil-cetona, dimetilformamidă etc., se obțin soluții stabile, colorate în roșu-violute, permițând determinarea componentelor respectivi, colorimetric. Din spectrele în vizibil ale acestor combinații s-a remarcat o caracteristică comună, absorbția maximă între 530-550 nm.

In toate determinările cantitative efectuate rezultatele experimentale au fost interpretate statistic.

Ca reactivi de precipitare am folosit următorii ioni analogi: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$, amină = anilină [147], p-toluidina [41], benzilamina [94], p-etilanilina [95], p-anisidina [40], p-fenetidina [96]. S-au folosit soluții de concentrație 2-3% a acestor reactivi în etanol 50%, dizolvând cantitatea de reactiv corespunzătoare unei concentrații de 2-3% și unui volum de $V \text{ cm}^3$ soluție, în $V/2 \text{ cm}^3$ etanol 96% iar după dizolvarea completă a reactivului s-a adăugat apă până la $V \text{ cm}^3$.

Reactivii mai greu solubili pot precipita parțial în timpul determinărilor și aduc erori pozitive în evaluarea rezultatelor. Din acest motiv nu pot fi întrebuințați ca reactivi de precipitare ioni complecși:

$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{dipy})]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{o-phen})]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{N-N'-dmanil})_2]^-$. Cele mai bune calități de reactiv analitic sînt întrunite de ioni complecși: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-tol})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-fenet})_2]^-$ și $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-etilanil})_2]^-$.

Este necesar să se folosească soluții ale analogilor sării lui Reinecke proaspăt preparate sau după păstrare la rece circa 8-10 ore de la preparare, deoarece în timp mai îndelungat ei suferă un proces de solvoliză.

5.1. DETERMINAREA UNOR IONI DE METALE GRELE (I), (II)

5.1.1. Determinarea gravimetrică și colorimetrică a taliului(I) [148]

Dintre metodele gravimetrice [149, 152] pentru determinarea taliului(I), cea sub formă de Tl_2CrO_4 s-a dovedit a fi cea mai precisă. Literatura de specialitate indică deasemenea o serie de reactivi organici complexanți pentru determinarea taliului(I) [153-158].

B a g b a n l y și colaboratorii [159] întrebunțează sarea lui Reinecke pentru determinarea taliului prin precipitare sub formă de: $Tl[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$.

Taliul(I) formează derivați greu solubili, de culoare roșie violacee și cu aspect microcristalin, cu analogii sării lui Reinecke. În acest sens am studiat condițiile optime de precipitare cantitativă în vederea determinării gravimetrice și colorimetrice a acestui ion.

Din termogramele prezentate în figura 5.1.1.1. reiese că derivații de tipul: $Tl[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]$ uscați în aer sînt anhidri și stabili termic pînă la $150-200^\circ C$, dar în comparație cu derivații corespunzători ai ionilor complecși: $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ și $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ se descompun la temperaturi mai joase [160]. Stabilitatea termică crește în ordinea: $Tl[Cr(NCS)_4(p\text{-tol})_2] < Tl[Cr(NCS)_4(anil)_2] < Tl[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] < Tl_3[Cr(NCS)_6]$.

Descompunerea termică a complecșilor: $Tl[Cr(NCS)_4(p\text{-tol})_2]$ și $Tl[Cr(NCS)_4(anil)_2]$ începe la $190^\circ C$ respectiv la $200^\circ C$, produsul final de piroliză la $600-650^\circ C$ fiind un amestec stoechiometric de Tl_2O_3 și Cr_2O_3 ; reiese că, complecșii respectivi pot fi uscați

la 100-140°C în vederea determinării gravimetrice a taliului.

Taliul(III) nu formează derivați de compoziție bine definită cu analogii sării lui Reinecke.

Complecșii: $Tl[Cr(NCS)_4(amină)_2]$ se dizolvă ușor în solvenți organici polari ca: acetonă, metil-etil-cetonă, dimetilformamidă etc., permițând determinarea colorimetrică a taliului.

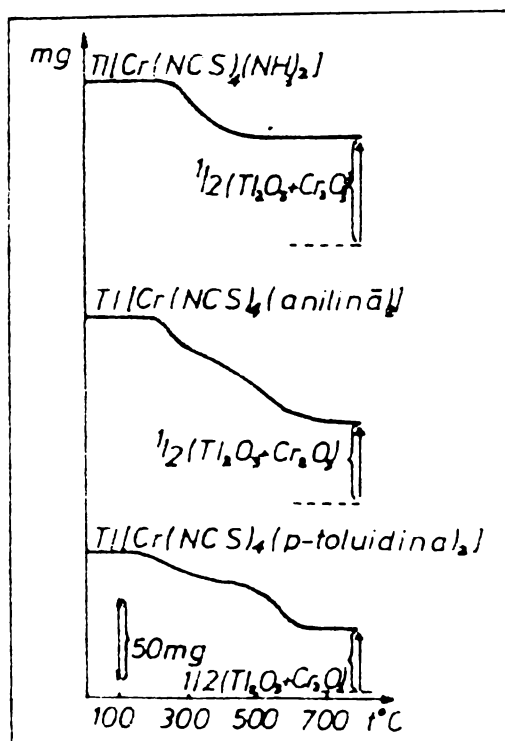
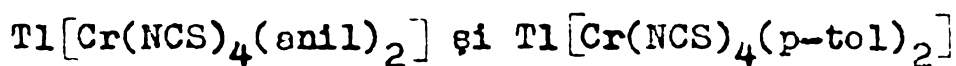


Fig. 5.1.1.1.

Termogramele unor complecși de tipul: $Tl[Cr(NCS)_4(amină)_2]$

a). Determinarea gravimetrică a Tl(I) sub formă de:



10-100 mg Tl(I) conținute într-un volum de 50-60 cm³ soluție slab acidă (0,5-M HNO₃) se precipită cu soluție alcoolică (50% etanol) de concentrație 2% a analogilor: NH₄[Cr(NCS)₄(anil)₂] [147] și p-Tol.H [Cr(NCS)₄(p-tol)₂] [41], sub agitare continuă până când soluția supernatantă este colorată slab în roz.

După aproximativ 10-15 minute, se filtrează precipitatul pe creuzet filtrant G₄, se spală cu etanol 25% până când filtratul este incolor și se usucă în etuvă la 100-110°C timp de o oră.

S-a determinat taliul și din soluții care conțin cantități variabile de Cu(II), rezultatele obținute fiind satisfăcătoare

Pentru verificarea preciziei și exactității metodei s-au efectuat 10 determinări a 24,00 mg de Tl(I) și s-au interpretat statistic [161] valorile obținute.

Rezultatele determinărilor gravimetrice și ale calculului statistic sînt prezentate în tabelele 5.1.1.1.; 5.1.1.2. și 5.1.1.3.

Tabelul 5.1.1.1.

Determinarea gravimetrică a Tl(I) sub formă de: Tl [Cr(NCS)₄(anil)₂]

(A)

Nr. det.	Tl(I) luat mg	Tl(I) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic ^(xx)
1.	12,00	12,02	100,16	+0,13	n=10; $\bar{X}=24,00$ mg; $\bar{X}=24,016$ mg
2.	24,00	24,01	100,04	+0,01	$S^2=2,33 \cdot 10^{-3}$; $S=4,83 \cdot 10^{-2}$
3.	36,00	35,95	99,86	-0,17	$S_{\bar{X}}=1,53 \cdot 10^{-2}$;
4.	48,00	48,16	100,33	+0,30	P=95%; k=9; $t_{(P)}=2,26$
5.	60,00	59,99	99,98	-0,05	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	96,00	95,84	99,83	-0,20	$23,98 < 24,00 < 24,05$

^(xx) $\bar{X} = 100,03\%$

^(xx) S-au efectuat 10 determinări
a 24,00 mg Tl(I)

"A"-Masa moleculară = 674,81

Factor gravimetric: f = 0,3028

$t=1,04$; $t < t_{(P)}$; $1,04 < 2,26$

$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq |\bar{X}-X|$; $0,035 > 0,016$

Tabelul 5.1.1.2.

Determinarea gravimetrică a Tl(I) sub formă de: Tl [Cr(NCS)₄(p-tol)]

(B)

Nr. det.	Tl(I) luat mg	Tl(I) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic ^(xx)
1.	12,00	12,11	100,91	+0,66	n=10; $\bar{X}=24,00$ mg; $\bar{X}=24,01$ mg
2.	24,00	24,05	100,20	-0,05	$S^2=1,51 \cdot 10^{-3}$; $S=3,88 \cdot 10^{-2}$

continuare tabelul 5.1.1.2.

3.	36,00	36,32	100,88	+0,63
4.	48,00	47,73	99,43	-0,82
5.	60,00	60,02	100,03	-0,22
6.	96,00	96,05	100,05	-0,20

$S_{\bar{X}} = 1,23 \cdot 10^{-2}$;
 $P=95\%$; $k=9$; $t_{(P)} = 2,26$;
 $\bar{X} - t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X} + t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
 $23,98 < 24,00 < 24,04$
 $t = 0,81$; $t < t_{(P)}$; $0,81 < 2,26$;
 $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq |\bar{X} - X|$; $0,028 > 0,010$.

(x) $\bar{X} = 100,25\%$

(xx) S-au efectuat 10 determinări
a 24,00 mg Tl(I)

"B"-Masa moleculară = 702,85

Factor gravimetric: $f = 0,2908$

=====

Rezultatele calculului statistic arată că în ambele cazuri metoda este exactă, precisă și cu probabilitate de 95% nu este afectată de erori sistematice. Parametrii statistici au valori mai mici în cazul determinării Tl(I) sub formă de:
Tl [Cr(NCS)₄(p-tol)₂].

Tabelul 5.1.1.3.

Determinarea gravimetrică a Tl(I) sub formă de: Tl [Cr(NCS)₄(anil)₂]
în prezență de Cu(II)

Nr. det.	Tl(I) luat mg	Cu(II) luat mg	Tl(I) deter- minat mg	deter- % %	Eroare față de $\bar{X}(x)$	Raportul Cu(II)/Tl(I)
1.	36,00	3,60	35,78	99,39	-0,81	1/10
2.	60,00	6,00	60,11	100,18	-0,02	1/10
3.	24,00	24,00	24,08	100,33	+0,13	1/1
4.	60,00	60,00	60,07	100,11	-0,09	1/1
5.	12,00	120,00	12,08	100,66	+0,40	10/1
6.	36,00	360,00	36,19	100,52	+0,32	10/1
7.	96,00	960,00	96,26	100,27	+0,07	10/1

(x) $\bar{X} = 100,20\%$

=====

Se constată că prezența cuprului(II) în soluție nu je-

nează determinarea taliului nici cînd raportul Cu(II)/Tl(I) este de 10/1.

b). Determinarea colorimetrică a Tl(I) sub formă de:
Tl[Cr(NCS)₄(anil)₂]

5-100 mg Tl(I) conținute în 50-60 cm³ soluție se precipită în condiții identice cu cele prezentate la metoda gravimetrică de determinare a Tl(I). Masa cristalină de culoare roz se filtrează pe creuzet filtrant G₃, se spală cu etanol 25%, apoi se dizolvă în dimetilformamidă și se aduce la semn într-un balon cotat de 25 cm³ respectiv 50 cm³. Extincția soluțiilor s-a măsurat la un Fotocolorimetru Pulfrich folosind cuva de 5 mm și filtrul verde. Dreapta etalon s-a trasat folosind o soluție de concentrație cunoscută de Tl[Cr(NCS)₄(anil)₂] în dimetilformamidă. Legea Lambert-Beer se respectă într-un domeniu de concentrație de 0,19-1,92 mg Tl(I)/cm³ soluție.

Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic sînt prezentate în tabelul 5.1.1.4.

Tabelul 5.1.1.4.

Determinarea colorimetrică a Tl(I) sub formă de: Tl[Cr(NCS)₄(anil)₂]

Nr. det.	Tl(I) luat ng	Tl(I) de- terminat mg	Tl(I) de- terminat %	Eroare față de $\bar{X}(x)$	Rezultatele calculului statistic
1.	4,80	4,78	99,58	-0,32	n=6; $\sum f^2=2,989$; $S=7,73 \cdot 10^{-1}$;
2.	9,60	9,70	101,04	+1,14	$S^2=5,98 \cdot 10^{-1}$; $S_{\bar{X}}=3,16 \cdot 10^{-1}$;
3.	12,00	11,95	99,58	-0,32	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
4.	24,00	23,70	98,75	-0,15	$X=\bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}=99,90 \pm 0,81$;
5.	60,00	60,62	101,03	+1,13	$t=0,32$; $t < t_{(P)}$; $0,32 < 2,57$;
6.	96,00	95,50	99,47	-0,43	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,81 > 0,10$.

$(x) \bar{X} = 99,90\%$

Cantitatea de Tl(I) din soluția folosită în determinări a fost stabilită gravimetric sub formă de: $Tl[(NCS)_4(NH_3)_2]$.

Parametrii statistici au valori mai mici în cazul metodei gravimetrice de determinare a taliului(I).

5.1.2. Determinarea gravimetrică și colorimetrică a mercurului(II) [162]

Pentru determinarea gravimetrică a mercurului(II) în afară de metoda bine cunoscută de precipitare sub formă de HgS, sînt metode care se bazează pe formarea sărurilor greu solubile de mercur ale unor oxoacizi; astfel sînt: $Hg_5(IO_6)_2$ [163] și $Hg_3(AsO_4)_2$ [164].

O serie de reactivi organici formează cu mercurul(II) combinații greu solubile care constituie forme de determinare a acestui ion; de exemplu: $Hg(C_7H_6O_2N_2)_2$, antranilat de mercur [165]; $C_5H_6N(NO)OHg$, cupferonat de mercur [166] și $Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$, derivat de tionalidă [167] etc.

În scop cantitativ se folosesc și derivații acidului $H_2[HgI_4]$ sub forma: $[Cu(en)_2][HgI_4]$ [168] și $[Cu(pn)_2][HgI_4]$ [169].

Tiocianato-complecșii: $Zn[Hg(SCN)_4]$ [170] și $Hg[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]_2$ [171, 172] se folosesc deasemenea pentru determinarea cantitativă a acestui metal.

Mercurul(II) formează combinații foarte greu solubile în mediu de acid azotic sau percloric și cu ioni complecși: $[Cr(NCS)_4(amină)_2]^-$, unde amină = anilină [147], benzilamina [94], p-anisidina [40], p-fenetidina [96] și p-etilanilina [95]. Avînd în vedere acest lucru, am elaborat metode gravimetrice și colorimetrice de determinare a mercurului(II) prin precipitare sub formă de: $Hg[Cr(NCS)_4(amină)_2]_2$. Precipitatele microcristaline de culoare roz sînt greu solubile în soluție apoasă, au solubilitate redusă în alcool și sînt ușor solubile în acetona, acetilcetona, dimetilformamidă etc. Sînt stabile termic pînă la 180 - 200°C.

a). Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de:
Hg[Cr(NCS)₄(amină)₂]₂

4-60 mg Hg(II) conținute în 40-60 cm³ soluție, acidulată cu acid azotic (0,5M în HNO₃) se tratează cu un exces de soluție alcoolică de concentrație 2% a reactivilor mai sus menționați, pînă cînd soluția supernatantă are culoare roz. După aproximativ 10-15 minute se filtrează pe creuzet filtrant G₄; se spală precipitatul cu etanol 25% (pînă cînd filtratul este incolor), apoi cu eter și se usucă în etuvă la 100-110°C timp de o oră. Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelele: 5.1.2.1. - 5.1.2.5.

Tabelul 5.1.2.1.

Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de Hg[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂

(A)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de-terminat mg	%	Eroare față de \bar{x} (x)	Rezultatele calculului statistic ^(xx)
1.	6,30	6,34	100,63	+0,43	n=6; X=18,90 mg; $\bar{X}=18,895$ mg;
2.	6,30	6,32	100,31	+0,11	$S^2=2,99 \cdot 10^{-3}$; $S=5,47 \cdot 10^{-2}$;
3.	8,80	8,78	99,77	-0,43	$S_{\bar{X}}=2,23 \cdot 10^{-2}$;
4.	8,80	8,85	100,56	+0,36	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
5.	12,60	12,66	100,47	+0,27	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	18,90	18,97	100,37	+0,17	18,84 < 18,90 < 18,95
7.	18,90	18,95	100,27	+0,07	$t=0,22$; $t < t_{(P)}$; $0,22 < 2,57$;
8.	25,20	25,12	99,68	+0,48	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} > \bar{X}-X $; $0,057 > 0,005$
9.	25,20	25,14	99,76	-0,44	

^(x) $\bar{X} = 100,20\%$

^(xx) S-au efectuat 6 determinări a 18,90 mg Hg(II)

"A"-Masa moleculară = 1141,5

Factor gravimetric: f = 0,1757

Tabelul 5.1.2.2.

Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de: $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{ben})_2]_2$

(B)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg %	Eroare față de \bar{x} (x	Rezultatele calculului statistic ^(xx)	
1.	6,30	6,28	99,68	-0,41	n=6; $\bar{X}=18,90$ mg; $\bar{X}=18,893$ mg;
2.	6,30	6,30	100,00	-0,09	$S^2=1,47 \cdot 10^{-3}$; $S=3,83 \cdot 10^{-2}$
3.	12,60	12,71	100,87	+0,78	$S_{\bar{X}}=1,56 \cdot 10^{-2}$;
4.	18,90	18,91	100,05	-0,04	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
5.	25,20	25,16	99,84	-0,25	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	31,50	31,62	100,38	+0,29	$18,85 < 18,90 < 18,93$
7.	37,80	37,77	99,92	-0,17	$t=0,45$; $t < t_{(P)}$; $0,45 < 2,57$
8.	50,40	50,41	100,02	-0,07	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,040 > 0,007$

^(x) $\bar{X} = 100,09\%$

^(xx) S-au efectuat 6 determinări a 18,90 mg Hg(II)

"B"-masa moleculară = 1197,5

Factor gravimetric: f = 0,1675

Tabelul 5.1.2.3.

Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de:

$\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-anisid})_2]_2$ (C)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg %	Eroare față de \bar{x} (x	Rezultatele calculului statistic ^(xx)	
1.	4,06	4,04	99,50	-0,48	n=6; $\bar{X}=20,30$ mg; $\bar{X}=20,326$ mg;
2.	8,12	8,09	99,63	-0,35	$S^2=2,67 \cdot 10^{-2}$; $S=1,63 \cdot 10^{-1}$;
3.	12,18	12,16	99,83	-0,15	$S_{\bar{X}}=6,67 \cdot 10^{-2}$;
4.	20,30	20,32	100,09	+0,11	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
5.	24,36	24,40	100,16	+0,18	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	32,48	32,53	100,15	+0,17	$20,16 < 20,30 < 20,50$
7.	40,60	40,67	100,17	+0,19	$t=0,38$; $t < t_{(P)}$; $0,38 < 2,57$;
8.	48,72	48,81	100,18	+0,20	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,171 > 0,026$
9.	60,90	60,97	100,11	+0,13	

continuare tabelul 5.1.2.3.

(x \bar{X} = 99,98%

(xx S-au efectuat 6 determinări a 20,30 mg Hg(II)

"C"-Masa moleculară = 1261,6

Factor gravimetric: f = 0,1590

Tabelul 5.1.2.4.

Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de:

Hg [Cr(NCS)₄(p-fenet)₂]₂ (D)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg %	Eroare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic (xx	
1.	4,06	4,03	99,26	-0,66	n=6; X=20,30mg; \bar{X} =20,308mg;
2.	8,12	8,08	99,50	-0,42	$S^2=1,34 \cdot 10^{-3}$; $S=3,66 \cdot 10^{-2}$;
3.	12,18	12,19	100,08	+0,16	$S_{\bar{X}}=1,49 \cdot 10^{-2}$;
4.	20,30	20,26	99,80	-0,12	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
5.	24,36	24,38	100,08	+0,16	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	32,48	32,51	100,09	+0,17	20,27 < 20,30 < 20,35
7.	40,50	40,67	100,17	+0,25	t=0,53; $t < t_{(P)}$; 0,53 < 2,57
8.	46,72	43,80	100,16	+0,24	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; 0,038 > 0,008.
9.	60,90	60,99	100,14	+0,22	

(x \bar{X} = 99,92%

(xx S-au efectuat 6 determinări a 20,30 mg Hg(II)

"D"-Masa moleculară = 1317,6

Factor gravimetric: f = 0,1522

Tabelul 5.1.2.5.

Determinarea gravimetrică a Hg(II) sub formă de:

Hg [Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂]₂ (E)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg %	Eroare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic (xx	
1.	4,06	4,03	99,26	-0,95	n=6; X=20,30mg; \bar{X} =20,306mg;

continuare tabelul 5.1.2.5.

2.	8,12	8,13	100,12	+0,05	$S^2=2,03 \cdot 10^{-3}$; $S=4,50 \cdot 10^{-2}$;
3.	12,18	12,27	100,73	+0,66	$S_{\bar{X}}=1,84 \cdot 10^{-2}$;
4.	20,30	20,31	100,04	-0,03	$P=95\%$; $k=5$; $t_{(P)}=2,57$;
5.	24,36	24,40	100,16	+0,09	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq \bar{X} \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$
6.	32,48	32,50	100,06	-0,01	$20,26 < 20,30 < 20,35$
7.	40,60	40,65	100,12	+0,05	$t=0,32$; $t < t_{(P)}$; $0,32 < 2,57$;
8.	48,72	48,78	100,12	+0,05	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,047 > 0,006$.
9.	60,90	60,95	100,08	+0,01	

(x) $\bar{X} = 100,07\%$

(xx) S-au efectuat 6 determinări a 20,30 mg Hg(II)

"E" - Masa moleculară = 1257,7

Factor gravimetric: $f = 0,1594$

b). Determinarea colorimetrică a Hg(II) sub formă de:
Hg [Cr(NCS)₄(amină)₂]₂

2-20 mg de Hg(II) conținute în 30-50 cm³ soluție se precipită în condiții identice cu cele de la metoda gravimetrică.

Filtrarea se efectuează pe creuzet filtrant G₄, iar precipitatul după spălare cu etanol 25% se dizolvă în dimetilformamidă și se aduce la balon cotat de 25 cm³. Extincția soluțiilor s-a măsurat la colorimetrul SPECOL Carl Zeiss Jena folosind filtrul verde și cuva de 5 mm. Pentru trasarea dreptei etalon s-au folosit soluții de: Hg [Cr(NCS)₄(amină)₂]₂ de concentrație cunoscută (obținut în condiții experimentale identice). În toate cazurile legea Lambert-Beer se respectă în domeniul de concentrație: 0,051-0,81 mg Hg(II)/cm³.

Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelele : 5.1.2.6. - 5.1.2.8.

Tabelul 5.1.2.6.

Determinarea colorimetrică a Hg(II) sub formă de:

Hg[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂ (A)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{x}	Rezultatele calculului statistic
1.	2,03	2,02	99,50	-0,39	$n=8; \sum f^2=1,267; S^2=1,81 \cdot 10^{-1}$ $S=4,25 \cdot 10^{-1}; S_{\bar{x}}=1,50 \cdot 10^{-1};$ $P=95\%; k=7; t_{(P)}=2,37;$ $X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=99,89 \pm 0,36$ $t=0,73; t < t_{(P)}; 0,73 < 2,37;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,36 > 0,11.$
2.	4,06	4,09	100,73	+0,84	
3.	6,09	6,09	100,00	+0,11	
4.	8,12	8,08	99,50	-0,39	
5.	10,15	10,18	100,28	+0,39	
6.	14,21	14,17	99,70	-0,19	
7.	18,27	18,21	99,67	-0,22	
8.	20,30	20,26	99,80	-0,09	

$(\bar{x} \bar{x} = 99,89\%$

Tabelul 5.1.2.7.

Determinarea colorimetrică a Hg(II) sub formă de:

Hg[Cr(NCS)₄(bam)₂]₂ (B)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{x}	Rezultatele calculului statistic
1.	2,03	2,04	100,49	+0,74	$n=8; \sum f^2=1,633; S^2=2,34 \cdot 10^{-1}$ $S=4,84 \cdot 10^{-1}; S_{\bar{x}}=1,71 \cdot 10^{-1};$ $P=95\%; k=7; t_{(P)}=2,37;$ $X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=99,75 \pm 0,41$ $t=1,46; t < t_{(P)}; 1,46 < 2,37$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,41 > 0,25.$
2.	4,06	4,05	99,75	0,00	
3.	6,09	6,12	100,49	+0,74	
4.	8,12	8,10	99,75	0,00	
5.	10,15	10,08	99,31	-0,44	
6.	14,21	14,13	99,43	-0,32	
7.	18,27	18,18	99,52	-0,23	
8.	20,30	20,16	99,31	-0,44	

$(\bar{x} \bar{x} = 99,75\%$

Tabelul 5.1.2.8.

Determinarea colorimetrică a Hg(II) sub formă de:

Hg[Cr(NCS)₄(p-etilanil)₂]₂ (E)

Nr. det.	Hg(II) luat mg	Hg(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{X} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	2,03	2,04	100,59	-0,42	$n=7; \sum f^2=1,079; S^2=1,79 \cdot 10^{-1}$
2.	4,06	4,04	99,43	-0,74	$S=4,24 \cdot 10^{-1}; S_{\bar{X}}=1,60 \cdot 10^{-1}$
3.	6,09	6,08	99,83	+0,34	$P=95\%; k=6; t_{(P)}=2,45;$
4.	8,12	8,17	100,61	+0,44	$X=\bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}=100,17 \pm 0,39;$
5.	10,15	10,16	100,14	-0,03	$t=1,06; t < t_{(P)}; 1,06 < 2,45!$
6.	14,21	14,25	100,28	+0,11	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X ; 0,39 > 0,17.$
7.	18,27				

(x $\bar{X} = 100,17\%$)

Cantitatea de Hg(II) din soluția folosită în determinări s-a stabilit complexometric.

Rezultatele calculului statistic arată că valorile parametrului $S_{\bar{X}}$ sînt mai mici în cazul determinărilor gravimetrice, iar natura ligandului aminic din ionul complex: $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$ nu are influență însemnată asupra preciziei determinărilor.

Metodele elaborate sînt exacte, precise și nu sînt afectate de erori sistematice.

5.1.3. Determinarea gravimetrică și volumetrică a cuprului(II) [173]

În prezența unor amine organice aromatice sau baze heterociclice, Cu(II) formează tiocianații metalelor alcaline combinații complexe greu solubile. Dintre acestea, combinația complexă $[\text{Cu}(\text{py})_2](\text{NCS})_2$ obținută de S p a c u [174] a fost folosită ul-

terior pentru determinarea gravimetrică [175] și colorimetrică a cuprului(II) după dizolvare prealabilă în cloroform sau tetraclorură de carbon [176, 177].

Tot gravimetric Cu(II) se determină sub formă de: $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ [178], iar în prezența reducătorilor: hidroxilamină sau bioxid de sulf, sub formă de: CuNCS [179]. Iodometric se determină tot sub formă de CuNCS [180].

În prezența unui exces de mono sau diamine ionul Cu(II) formează cu diamino-tetratiocianato-cromatii(III) combinații foarte greu solubile cu compoziția: $[\text{Cu}(\text{monoamină})_4][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$, respectiv, $[\text{Cu}(\text{diamină})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$ (în care monoamină = NH_3 , (py); diamină = en, pn; iar amină = anilină, p-toluidină și benzilamină).

Combinațiile de acest tip au proprietăți foarte avantajoase din punct de vedere analitic: se filtrează ușor, excesul de reactiv de precipitare se îndepărtează ușor prin spălare cu soluții hidroalcoolice adecvate, au o stabilitate termică remarcabilă, sînt foarte greu solubile în soluție apoasă și alcoolică de concentrație 25-30%. Se dizolvă în solvenți ca: acetona și dimetilformamidă, fapt care permite determinarea cuprului(II) și colorimetric.

Conținutul relativ mare de NCS^- al combinațiilor menționate a permis elaborarea metodei volumetrică de determinare a Cu(II)

Pentru comparație am determinat Cu(II) și sub formă de:
 $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2$.

a). Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de:
 $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2$ și $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$

6-50 mg de Cu(II) conținute într-un volum de 20-60 cm^3 soluție, se complexează cu etilendiamină și apoi se precipită la cald cu soluție apoasă de concentrație 3% a complexului: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ [93] respectiv cu soluție alcoolică de concentrație 3% a analogilor: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]$ [147], p-Tol.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-tol})_2]$ [41] și $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ [94].

După răcire, precipitatele microcristaline se separă prin filtrare pe creuzet filtrant G_4 . Spălarea precipitatului se face cu

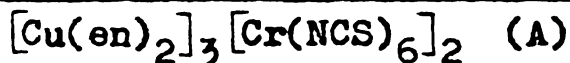
apă, alcool și eter în cazul combinației: $[\text{Cu}(\text{en})_2]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2$,
 cu alcool și eter în cazul combinației: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{enil})_2]_2$
 și cu alcool 25% și eter în cazul combinațiilor:

$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-tol})_2]_2$ respectiv $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]_2$.
 Precipitatele se usucă la 100-110°C timp de o oră.

Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelele 5.1.3.1.-5.1.3.4.

Tabelul 5.1.3.1.

Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de:



Nr. det.	Cu(II) luat mg	Cu(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{x} (x	Rezultatele calculului statistic
1.	6,60	6,61	100,15	+0,12	$n=6; \sum f^2=1,803 \cdot 10^{-1};$
2.	16,50	16,54	100,24	+0,21	$S^2=3,61 \cdot 10^{-2}; S=1,90 \cdot 10^{-1};$
3.	23,10	23,12	100,08	+0,05	$S_{\bar{x}}=7,75 \cdot 10^{-2};$
4.	33,00	33,03	100,09	+0,09	$P=95\%; k=5; t_{(P)}=2,57;$
5.	42,90	42,88	99,72	-0,31	$X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=100,03 \pm 0,20;$
6.	49,50	49,45	99,89	-0,14	$t=0,38; t < t_{(P)}; 0,38 < 2,57;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,20 > 0,03$

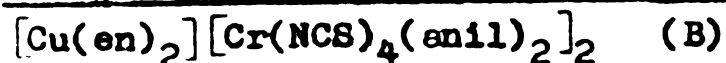
$(x \bar{x} = 100,03\%$

"A"-Masa moleculară: = 1352,1

Factor gravimetric: f = 0,1410

Tabelul 5.1.3.2.

Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de:



Nr. det.	Cu(II) luat mg	Cu(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{x} (x	Rezultatele calculului statistic
1.	6,60	6,59	99,84	-0,35	$n=6; \sum f^2=1,581; S^2=3,16 \cdot 10^{-1}$
2.	16,50	16,58	100,48	+0,29	$S=5,62 \cdot 10^{-1}; S_{\bar{x}}=2,29 \cdot 10^{-1};$

continuare tabelul 5.1.3.2.

3.	23,10	23,12	100,08	-0,11	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
4.	33,00	32,88	99,63	-0,56	$X=\bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}=100,19 \pm 0,59$;
5.	42,90	52,89	99,97	-0,22	$t=0,83$; $t < t_{(P)}$; $0,83 < 2,57$;
6.	49,50	50,09	101,19	+1,00	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,59 > 0,19$.

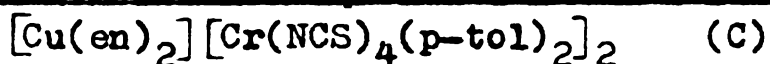
(\bar{X} \bar{X} = 100,19%

"B"-Masa moleculară = 1124,6

Factor gravimetric: f = 0,05652

Tabelul 5.1.3.3.

Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de:



Nr. det.	Cu(II) luat mg	Cu(II) de- terminat mg	%	Eroare față de \bar{X} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	6,60	6,57	99,54	-0,47	$n=6$; $\sum f^2=4,960 \cdot 10^{-1}$
2.	16,50	16,56	100,36	+0,35	$S^2=9,92 \cdot 10^{-2}$; $S=3,15 \cdot 10^{-1}$
3.	23,10	23,13	100,13	+0,12	$S_{\bar{X}}=1,29 \cdot 10^{-1}$;
4.	33,00	32,91	99,72	-0,29	P=95%; k=5; $t_{(P)}=2,57$;
5.	42,90	42,95	100,11	+0,10	$X=\bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}=100,01 \pm 0,33$;
6.	49,50	49,61	100,22	+0,21	$t=0,08$; $t < t_{(P)}$; $0,08 < 2,57$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X $; $0,33 > 0,01$.

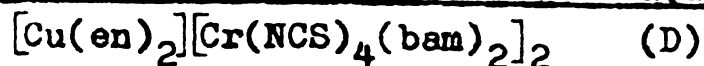
(\bar{X} \bar{X} = 100,01%

"C"-Masa moleculară = 1180,7

Factor gravimetric: f = 0,05383

Tabelul 5.1.3.4.

Determinarea gravimetrică a Cu(II) sub formă de:



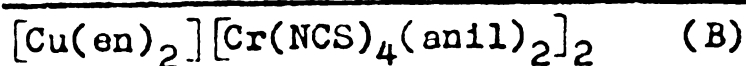
Nr. det.	Cu(II) luat mg	Cu(II) de-terminat mg	%	Eroare față de \bar{x} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	6,60	6,60	100,00	-0,07	$n=6; \sum f^2=2,575 \cdot 10^{-1};$
2.	16,50	16,54	100,24	-0,17	$S^2=5,15 \cdot 10^{-2}; S=2,27 \cdot 10^{-1}$
3.	23,10	23,17	100,30	+0,23	$S_{\bar{x}}=9,26 \cdot 10^{-2};$
4.	33,00	32,95	99,85	-0,22	$P=95\%; k=5; t_{(P)}=2,57;$
5.	42,90	43,01	100,25	+0,18	$X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=100,07 \pm 0,24;$
6.	49,50	49,39	99,77	-0,30	$t=0,75; t < t_{(P)}; 0,75 < 2,57;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,24 > 0,07$

(x) $\bar{x} = 100,17\%$

"D"-Masa moleculară = 1180,7

Factor gravimetric: $f = 0,05383$

b). Determinarea manganometrică a Cu(II) prin precipitare sub formă de: [Cu(en)₂][Cr(NCS)₄(NH₃)₂]₂ (E) și



Precipitarea cuprului(II) sub formă de:

[Cu(en)₂][Cr(NCS)₄(anil)₂]₂ în vederea determinării volumetrice, din soluții ce conțin 1-25 mg de Cu(II) într-un volum de 10-50 cm³, precum și spălarea precipitatului se face în condiții identice cu cele prezentate la metoda gravimetrică de determinare a cuprului(II) sub această formă.

Pentru precipitarea cuprului(II) sub formă de:

[Cu(en)₂][Cr(NCS)₄(NH₃)₂]₂ se folosește o soluție apoasă a sării lui Reinecke de concentrație 3%; condițiile de precipitare sînt aceleași ca și în cazul precipitării cu soluții ale anilinelor sării lui Reinecke, dar spălarea precipitatului se face cu apă.

În cazul metodei volumetrică de determinare filtrarea se face la vid folosind o pîlnie filtrantă și hîrtie de filtru cu pori fini și cu diametrul de aproximativ de 3 cm. După spălare, precipitatul împreună cu hîrtia de filtru se trece într-un pahar Berzelius de 400 cm³ prin spălarea pîlniei cu 10 cm³ soluție de NaOH 5% și cu 10 cm³ de apă. Se fierbe pînă la descompunerea precipitatului și formarea hidroxidului cromic.

După răcire, se adaugă volumul necesar de HCl ($\rho = 1,19$ g/cm³) astfel ca la sfîrșitul titrării ionului NCS⁻ soluția să fie 1,5-2,0N în HCl. Apoi se adaugă 5 cm³ de CCl₄ și 10 picături de soluție de ICl, se titreză ionul NCS⁻ cu soluție de KMnO₄ 0,1N sub agitare continuă și energică. În apropierea echivalenței se așteaptă 5-10 secunde după fiecare picătură de permanganat adăugată. Echivalența este marcată de decolorarea tetraclorurii de carbon și de colorarea simultană a soluției apoase în roz pal.

Rezultatele determinărilor volumetrică și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelele: 5.1.3.5. - 5.1.3.6.

Tabelul 5.1.3.5.

Determinarea manșanometrică a Cu(II) prin precipitare sub formă de: [Cu(en)₂][Cr(NCS)₄(NH₃)₂]₂ (F)

Nr. det.	Cu(II) luat mg	Cu(II) determinat mg	%	Erroare față de \bar{x} (x)	Rezultatul calculului statistic
1.	1,21	1,20	99,17	-0,91	n=6; $\sum f^2=1,044$; $S^2=2,09 \cdot 10^{-1}$;
2.	2,42	2,43	100,41	+0,33	$S=4,57 \cdot 10^{-1}$; $S_{\bar{x}}=1,87 \cdot 10^{-1}$;
3.	3,63	3,64	100,27	+0,19	P=95%; k=5; $t_{(p)}=2,57$;
4.	6,05	6,07	100,33	+0,25	$X=\bar{x} \pm t_{(p)} \cdot S_{\bar{x}}=100,08 \pm 0,48$;
5.	12,10	12,12	100,16	+0,08	$t=0,43$; $t < t_{(p)}$; $0,42 < 2,57$;
6.	24,20	24,23	100,12	+0,04	$t_{(p)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X $; $0,48 > 0,08$.

(* $\bar{x} = 100,08\%$)

"E"-Masa moleculară = 820,47

1 cm³ de KMnO₄ 0,1N corespunde la 1,2530 mg de Cu(II)

Tabelul 5.1.3.4.

Determinarea manganometrică a Cu(II) prin precipitare sub formă de: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{enil})_2]_2$ (B)

Nr. det.	Cu(II) luit mg	Cu(II) de-terminat mg	%	Eroare față de \bar{x} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	1,21	1,21	100,00	-0,15	$n=6; \sum f^2=1,320 \cdot 10^{-1};$
2.	2,42	2,43	100,41	+0,26	$S^2=2,64 \cdot 10^{-2}; S=1,62 \cdot 10^{-1}$
3.	3,63	3,64	100,27	+0,12	$S_{\bar{x}}=6,63 \cdot 10^{-2};$
4.	6,05	6,06	100,16	+0,01	$P=95\%; k=5; t_{(P)}=2,57;$
5.	12,10	12,10	100,00	-0,15	$X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=100,15 \pm 0,17;$
6.	24,20	24,22	100,08	-0,07	$t=2,26; t < t_{(P)}; 2,26 < 2,57;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,17 > 0,15.$

$(x) \bar{x} = 100,15\%$

1 cm³ de KMnO_4 0,1N corespunde la 1,2530 mg de Cu(II)

Cantitatea de Cu(II) din soluția folosită în determinări, a fost stabilită electrogravimetric.

Rezultatele calculului statistic confirmă că metodele elaborate sînt exacte, precise și cu probabilitate de 95% cu sînt afectate de erori sistematice.

5.2. DETERMINAREA UNOR BAZE ORGANICE CU AZOT

5.2.1. Determinarea volumetrică și colorimetrică a vitaminei B₁ (clorhidrat de tiamină) [181]

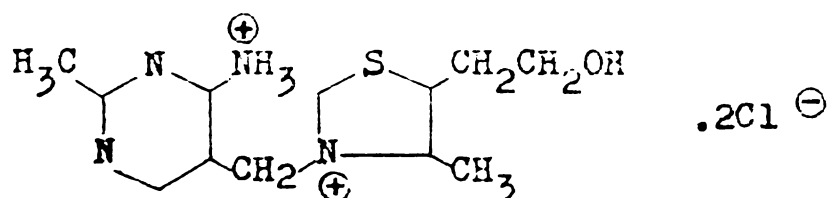
Vitamina B₁ sau clorhidrat de 3-(4-amino-2-metil-pirimidil-5-metil)-4-metil-5-hidroxietil-tiazol, este vitamina care condiționează funcționarea normală a sistemului nervos.

Pentru determinarea cantitativă a ei din diferite țesuturi

și secreții animale, din extracte de plante și din sânge se utilizează metode gravimetrice, cromatografice și spectrofotometrice. În literatură sînt descriși cîțiva compuși de adiție ai vitaminei B₁ cu Co(NCS)₂ și cu Zn(NCS)₂ [132, 133] utilizați pentru determinarea cantitativă a acesteia.

Vitamina B₁ avînd doi atomi de azot protonabili, unul la nucleul tiazolic și celălalt la grupa amino a pirimidinei se comportă ca bis-bază și leagă doi ioni complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III), formînd combinații cu compoziția:

Tiamină.H₂[Cr(NCS)₄(amină)₂]₂.



clorhidrat de tiamină

Pentru determinarea vitaminei B₁ am folosit rodanilatul de amoniu: NH₄[Cr(NCS)₄(anil)₂] elaborînd o metodă volumetrică și colorimetrică.

Pentru determinările analitice efectuate s-a folosit o soluție preparată din clorhidrat de tiamină pur, la balon cotat.

a). Determinarea iodometrică a tiaminei prin precipitare sub formă de: Tiamină.H₂[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂

5-30 mg tiamină sub formă de clorhidrat conținute în 20-50 cm³ soluție neutră sau slab acidă (0,5N în HCl) se tratează cu exces de soluție alcoolică (etanol 50%) de rodanilat de amoniu [147] de concentrație 3%. Precipitatul cristalin de culoare roz și cu aspect sîdefiu se separă prin filtrare la vid pe pîlnie filtrantă folosind hîrtie de filtru cu pori fini și cu diametrul de aproximativ 3 cm. După spălare cu etanol 20% precipitatul împreună cu hîrtia de filtru se trec într-un pahar Berzelius de 400 cm³, prin spălarea pîlniei cu 10 cm³ soluție de NaOH 5% și cu 10 cm³ de apă. Se fierbe conținutul pînă la descompunerea complexului

și formarea hidroxidului cromic. După răcire, se adaugă HCl ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) pînă cînd concentrația în acid a soluției este 4N. Se adaugă apoi $5 \text{ cm}^3 \text{ CCl}_4$, 10 picături soluție de ICl și se titrează ionul NCS^- cu KIO_3 0,1N pînă la decolorarea stratului de CCl_4 . În apropierea echivalenței se așteaptă 15-20 de secunde după fiecare picătură de reactiv adăugată.

Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelul 5.2.1.1.

Tabelul 5.2.1.1.

Determinarea iodometrică a tiaminei prin precipitare sub formă de : $\text{Tiamină} \cdot \text{H}_2 [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]_2$ (A)

Nr. det.	Tiamină luat mg	Tiamină determinat mg	Tiamină %	Froare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic ^(xx)
1.	5,00	5,01	100,22	+0,10	$n=10; X=10,00\text{mg}; \bar{X}=10,01 \text{ mg};$
2.	10,00	9,99	99,90	-0,22	$S^2=5,33 \cdot 10^{-4}; S=2,31 \cdot 10^{-2};$
3.	15,00	15,00	100,00	-0,12	$S_{\bar{X}}=7,31 \cdot 10^{-3};$
4.	20,00	20,10	100,50	+0,38	$P=95\%; k=9; t_{(P)}=2,26;$
5.	25,00	25,01	100,04	-0,08	$\bar{X}-t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X}+t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}};$
6.	30,00	30,02	100,06	-0,06	$9,99 < 10,00 < 10,03;$ $t=1,36; t < t_{(P)}; 1,36 < 2,57;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X ; 0,017 > 0,010.$

^(x) $\bar{X} = 100,12\%$

^(xx) S-au efectuat 10 determinări a 10,00 mg tiamină

"A"-Mase moleculară = 1207,3

1 cm^3 de KIO_3 0,1N corespunde la 0,5507 mg tiamină.

b). Determinarea colorimetrică a tiaminei prin precipitare sub formă de: $\text{Tiamină} \cdot \text{H}_2 [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]_2$

2-30 mg tiamină sub formă de clorhidrat conținute în

20-50 cm³ soluție se prelucrează în același mod ca și cel prezentat la metoda volumetrică de determinare. Filtrarea se efectuează însă la vid pe creuzet filtrant G₄. După spălare, precipitatul se dizolvă în metanol și se aduce la balon cotat de 50 cm³. După 15-20 minute de la dizolvare se măsoară extincția soluției la $\lambda = 540$ nm. Determinările s-au efectuat cu un Spectrocolorimetru SPICOL CARL ZEISS JENA folosind cuva de 10 mm.

S-a constatat că legea Lambert-Beer este valabilă în domeniul de concentrație de 0,04-0,60 mg tiamină/cm³, după cum se vede în figura 5.2.1.1.

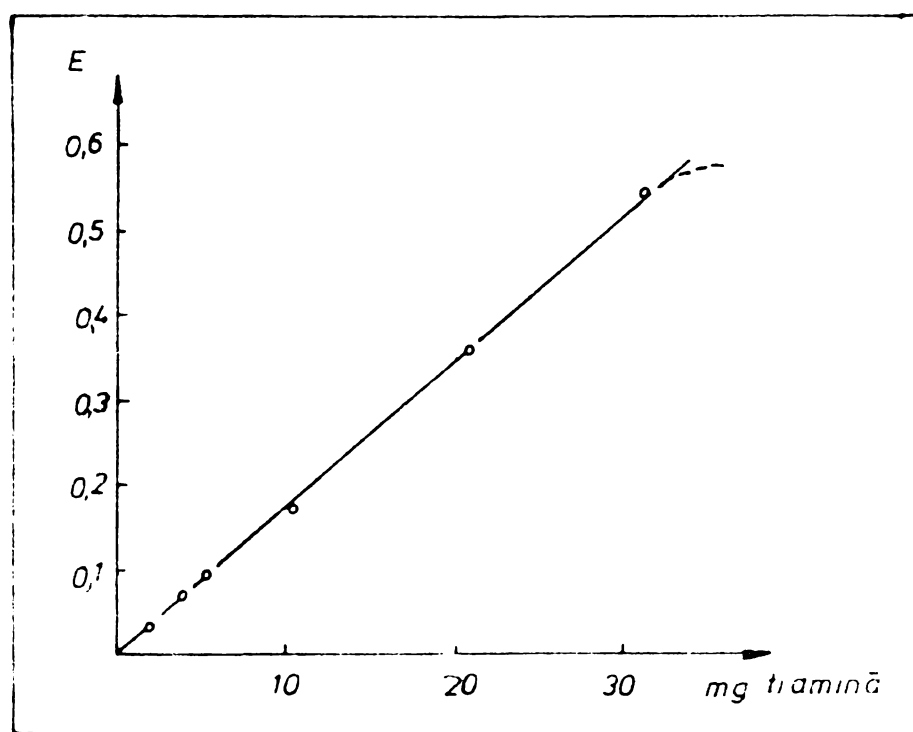


Fig. 5.2.1.1. Verificarea legii Lambert-Beer pentru combinația: Tiamină.H₂[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂ în metanol

Coeficientul molar de extincție la $\lambda = 540$ nm,
 $\epsilon = 235,758 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Pentru a estima dispersia rezultatelor, s-a calculat ecuația celei mai probabile drepte dintr-un număr de 6 determinări și s-au interpretat statistic rezultatele obținute [134].

Rezultatele determinărilor experimentale și verificarea metodei sînt prezentate în tabelul 5.2.1.2. și în figura 5.2.1.2.

Calculul statistic (prezentat în tabelul 5.2.1.2.) prin valoarea coeficientului de corelare "r" foarte apropiat de 1 ($r = 0,9999$) confirmă că există o dependență liniară între concentrație și extincție. Ecuațiile (1) și (2) obținute printr-o analiză de regresie liniară redau dependența dintre concentrație și extincție; ele reprezintă două drepte care se confundă, tangenta unghiului α dintre cele două drepte fiind egală cu zero (figura 5.2.1.2.).

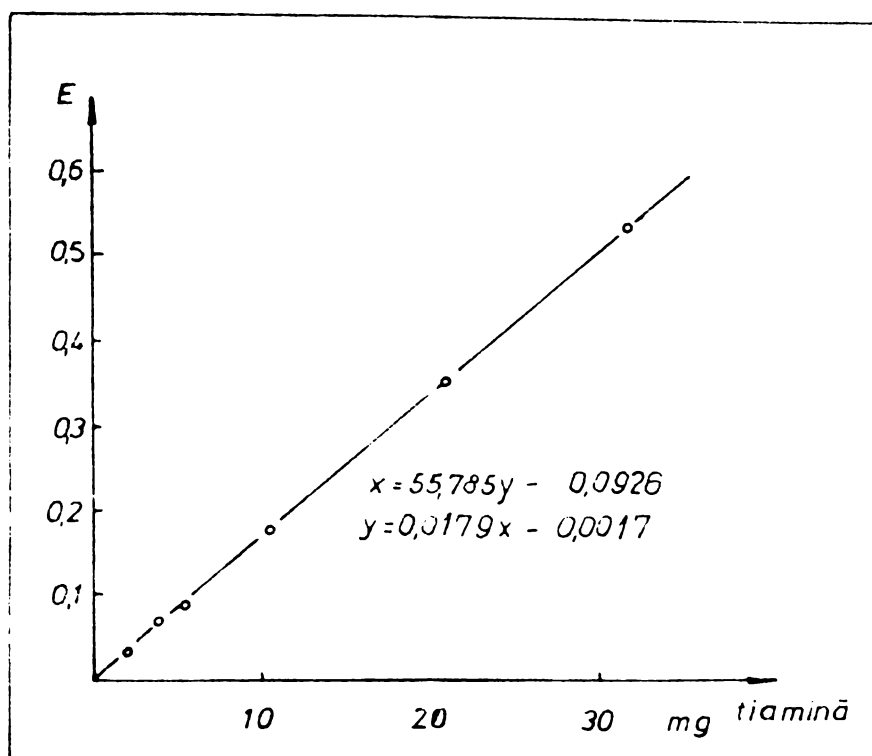


Fig. 5.2.1.2. Dependența dintre concentrație și extincție pentru combinația: $\text{Tiamină} \cdot \text{H}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]_2$ rezultată din calculul statistic.

Tabelul 5.2.1.2.

Date experimentale folosite la calcularea ecuației dreptei de regresie pentru determinarea tiaminei sub formă de : Tiamină.H₂[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂ . Calculul statistic.

Nr. det.	Tiamină x mg	x ²	Extincția y	y ²	xy	x+y	(x+y) ²	Calculul statistic
1.	2,01	4,0401	0,035	0,0012	0,0704	2,045	4,1820	n = 6
2.	4,03	16,241	0,070	0,0049	0,2821	4,100	16,810	X = 11,90
3.	5,03	25,301	0,090	0,0081	0,4527	5,120	26,214	Y = 0,2117
4.	10,05	101,00	0,175	0,0306	1,7588	10,225	104,55	σ _x = 10,096
5.	20,11	404,41	0,362	0,1310	7,2798	20,472	419,10	σ _y = 0,1810
6.	30,17	910,23	0,538	0,2894	16,2315	30,708	942,98	r = 0,9999
Total: 71,40 1461,2 1,270 0,4652 26,075 72,670 1513,8								tgα = 0,0000

$$x = 55,785y + 0,0926 \quad (1) ; \quad y = 0,0179x - 0,0017 \quad (2) ;$$

VERIFICARE: $(x + y)^2 = 1513,8 ;$

$x^2 =$	1461,2
$2xy =$	52,1
$y^2 =$	0,5
	1513,8

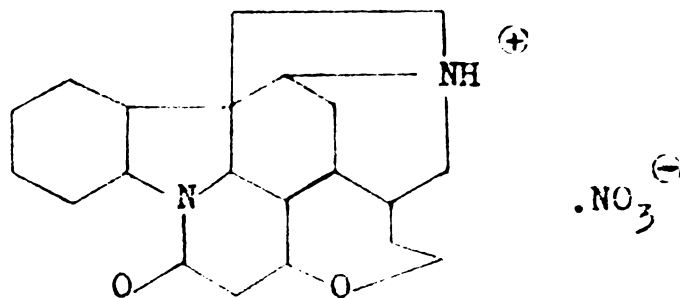
5.2.2. Determinarea volumetrică a stricninei [185]

Stricnina este un alcaloid care se găsește în câteva specii de plante din familia Strychnos, fiind extrasă în special din semințele de Strychnos nux vomica.

În terapeutică se folosește sulfatul sau azotatul de stricnină, ambele se prezintă ca pulberi albe sau cristale incolore cu gust amar, toxice, solubile în apă și în alcool, insolubile în eter.

Literatura de specialitate indică metode cromatografice [186, 187], colorimetrice [188-191] și volumetrice [192-195] de determinare a acestui alcaloid.

S-a studiat posibilitatea determinării volumetrice a stricninei prin precipitarea acesteia cu sarea lui Reinecke: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)]$ și cu analogii săi: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anil})_2]$ [147] și $p\text{-Tol.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-tol})_2]$ [41], compoziția combinațiilor obținute fiind: Stricnină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$, deoarece stricnina are un singur atom de azot protonabil; azotul grupei amidice nu are caracter bazic.



azotat de stricnină

a). Determinarea iodometrică a stricninei prin precipitare sub formă de: Stricnină.H $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$

Soluția de analizat care conține 4-30 mg stricnină într-un volum de 10-50 cm³ și a cărei aciditate este de 1-1,5N în HCl se tratează cu soluție apoasă de concentrație 3% a sării lui Reinecke pînă cînd soluția supernatantă este colorată în roz. După 10-15 minute se filtrează precipitatul la vid pe hîrtie filtrantă cu pori fini și cu diametrul de aproximativ 3 cm.

După spălare cu apă pînă cînd filtratul este incolor, precipitatul împreună cu hîrtia de filtru se trece într-un pahar Berzelius de 400 cm³ prin spălarea pîlniei cu 10 cm³ soluție de NaOH 5% și cu 10 cm³ de apă. Se încălzește la fierbere pînă cînd are loc descompunerea complexului: Stricnină.H [Cr(NCS)₄(NH₃)₂] și formarea hidroxidului cromic.

După răcirea probei se adaugă HCl ($\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$) astfel ca aciditatea soluției să fie 6N în HCl. Se adaugă 5 cm³ de CCl₄ și 10 picături de soluție ICl, apoi se titrează ionul NCS⁻ cu KIO₃ sub agitare energetică pînă la decolorarea stratului de CCl₄.

Rezultatele determinărilor experimentale și ale calculului statistic [161] sînt prezentate în tabelul 5.2.2.1.

Soluția folosită în determinări s-a preparat la balon cotat din azotat de stricnină pur.

Tabelul 5.2.2.1.

Determinarea iodometrică a stricninei prin precipitare
sub formă de: Stricnină.H [Cr(NCS)₄(NH₃)₂] (A)

Nr. det.	Stricnină luat mg	Stricnină determinat mg %	Eroare față de \bar{x} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	4,00	3,89	-0,39	$n=6; \sum f^2=4,784 \cdot 10^{-1}$
2.	10,00	10,03	+0,41	$S^2=9,57 \cdot 10^{-2}; S=3,09 \cdot 10^{-1};$
3.	15,00	14,98	-0,03	$S_{\bar{x}}=1,26 \cdot 10^{-1};$
4.	20,00	19,93	-0,24	$P=95\%; k=5; t_{(P)}=2,57;$
5.	25,00	25,05	+0,31	$X=\bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}}=99,89 \pm 0,32;$
6.	30,00	29,95	-0,06	$t=0,87; t < t_{(P)}; 0,87 < 2,57;$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X ; 0,32 > 0,110.$

(x $\bar{x} = 99,89\%$)

"A"-Masa moleculară = 653,81

1 cm³ de KIO₃ 0,1N corespunde la 1,3934 mg stricnină

b). Determinarea iodometrică a stricninei prin precipitare sub formă de: Stricnină.H[Cr(NCS)₄(amină)₂]

Determinarea cantitativă a stricninei cu analogii sării lui Reinecke: NH₄[Cr(NCS)₄(anil)₂] și p-Tol.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂] are loc în condiții identice cu cele prezentate anterior la punctul (a), cu particularitatea că se folosesc pentru precipitare soluții alcoolice (etanol 50%) de concentrație 2-3% ale analogilor respectivi, iar spălarea precipitatelor se face cu soluție alcoolică de concentrație 15%.

Rezultatele determinărilor experimentale și interpretarea statistică sînt prezentate în tabelele 5.2.2.2. - 5.2.2.3.

Tabelul 5.2.2.2.

Determinarea iodometrică a stricninei prin precipitare sub formă de: Stricnină.H[Cr(NCS)₄(anil)₂] (B)

Nr. det.	Stricnină luat mg	Stricnină determinat mg	Stricnină %	Eroare față de \bar{x} (x)	Rezultatele calculului statistic
1.	4,00	3,99	99,75	-0,17	n=6; $\sum f^2 = 1,898 \cdot 10^{-1}$;
2.	10,00	9,98	99,80	-0,12	$S^2 = 3,79 \cdot 10^{-2}$; $S = 1,95 \cdot 10^{-1}$;
3.	15,00	14,98	99,86	-0,06	$S_{\bar{x}} = 7,95 \cdot 10^{-2}$;
4.	20,00	20,05	100,25	+0,33	P=95%; k=5; $t_{(P)} = 2,57$;
5.	25,00	24,95	99,80	-0,12	$X = \bar{x} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} = 99,92 \pm 0,20$;
6.	30,00	30,02	100,06	+0,14	$t = 1,00$; $t < t_{(P)}$; $1,00 < 2,57$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} \geq \bar{x} - X $; $0,20 > 0,08$.

$(x \bar{x} = 99,92\%$

"B"-Masa moleculară = 805,87

1 cm³ de KIO₃ 0,1N corespunde la 1,3934 mg stricnină

Tabelul 5.2.2.3.

Determinarea iodometrică a stricninei prin precipitare
sub formă de: Stricnină.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂] (C)

Nr. det.	Stricnină luat mg	Stricnină determinat mg %	Eroare față de \bar{X} (x	Rezultatele calculului statistic	
1.	4,00	4,01	100,25	+0,18	$n=6; \sum f^2=9,271 \cdot 10^{-1}$
2.	10,00	10,08	100,80	+0,73	$S^2=1,85 \cdot 10^{-1};$
3.	15,00	14,96	99,73	-0,34	$S=4,31 \cdot 10^{-1}; S_{\bar{X}}=1,76 \cdot 10^{-1};$
4.	20,00	19,93	99,65	-0,42	$P=95\%; k=5; t_{(P)}=2,57;$
5.	25,00	24,96	99,84	-0,23	$X=\bar{X} \pm t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}=100,07 \pm 0,45;$
6.	30,00	30,06	100,20	+0,13	$t=0,398; t < t_{(P)}; 0,398 < 2,57$ $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X}-X ; 0,45 > 0,070.$

(x $\bar{X} = 100,07\%$

"C"-Masa moleculară = 833,91

1 cm³ de KIO₃ 0,1N corespunde la 1,3934 mg stricnină.

Rezultatele calculului statistic arată că în toate cazurile valorile parametrului Student "t" sînt mai mici decît valoarea tabelară $t_{(P,n-1)}$ pentru $P=95\%$. Deci, cu probabilitate de 95% metodele elaborate nu sînt afectate de erori sistematice.

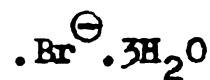
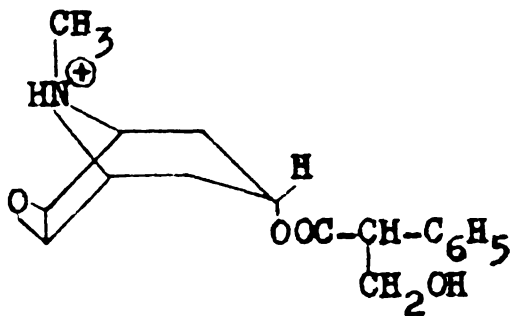
5.2.3. Determinarea spectrofotometrică a scopolaminei [196]

Scopolamina este un alcaloid mult răspîndit în diferite specii de plante din familia Solanaceelor. Scopolamina bază, este insolubilă în apă. Clorhidratul și bromhidratul de scopolamină se dizolvă ușor în soluții apoase și se prezintă sub formă de pulberi albe, cristaline.

Pentru determinarea scopolaminei din diferite preparate farmaceutice s-au elaborat metode volumetrice [197, 198], colorimetrice [199-202] și cromatografice [203].

Scopolamina formează derivați greu solubili cu: $K_3[Cr(NCS)_6]$ $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ și cu analogii sării lui Reinecke. Dintre analogi am folosit pentru determinarea spectrofotometrică a scopolaminei, $p\text{-Tol.H}[Cr(NCS)_4(p\text{-tol})_2]$ [41].

Precipitarea sub formă de mono reineckat cu compoziția: Scopolamină.H $[Cr(NCS)_4(p\text{-tol})_2]$ rezultă din structura scopolaminei, care are un singur atom de azot protonabil, azotul terțiar al inelelor pirolidinice și piperidinice condensate.



bromhidrat de
scopolamină

Precipitarea are loc în soluție apoasă neutră, derivatul obținut de culoare roșie-violacee este solubil în solvenți organici polari și prezintă un maxim de absorbție la 550 nm (fig. 5.2.3.1.).

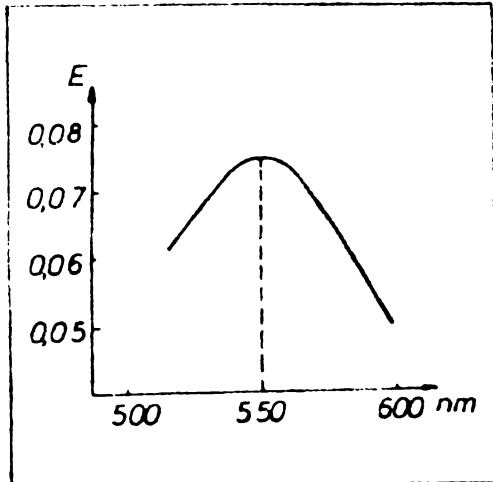


Fig. 5.2.3.1.

Spectrul de absorbție în vizibil al combinației: Scopolamină.H $[Cr(NCS)_4(p\text{-tol})_2]$ în amestecul metanol-acetonă, 3+1.

Pentru trasarea spectrului de absorbție s-a folosit Spectrofotometrul UNICAM SP 8000.

Legea Lambert-Beer se respectă într-un domeniu de concentrație de 0,16-1,00 mg scopolamină/cm³ soluție, după cum se vede în figura 5.2.3.2.

Coeficientul molar de extincție la $\lambda = 550$ nm este:
 $\epsilon = 179,6 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l.}$

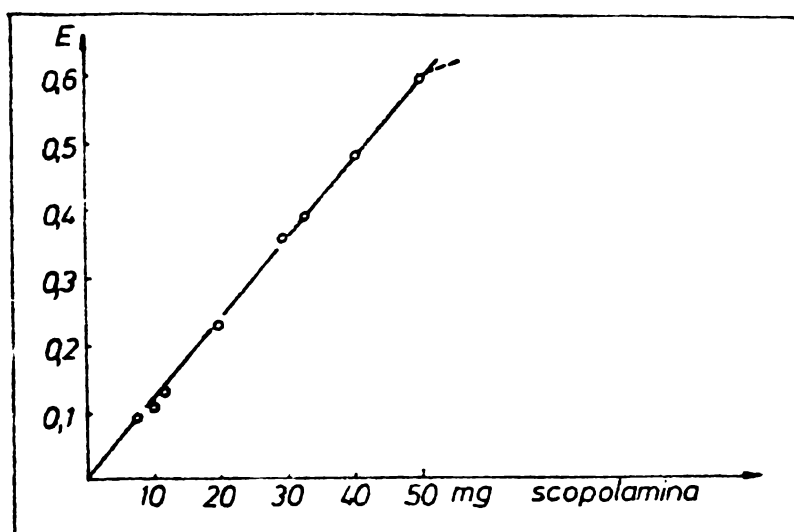


Fig. 5.2.3.2. Verificarea legii Lambert-Beer pentru combinația: Scopolamină.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂] în amestecul metanol-acetonă, 3+1

a). Determinarea spectrofotometrică a scopolaminei prin precipitare sub formă de : Scopolamină.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂]

8-50 mg de scopolamină sub formă de bromhidrat sau de clorhidrat, conținute într-un volum de 20-60 cm³ soluție, se precipită cu soluție alcoolică de concentrație 2% a analogului: p-Tol.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂] pînă cînd soluția supernatantă are culoare roz. Filtrarea se face după 10-15 minute pe creuzet filtrant G₄, iar precipitatul se spală cu etanol 20% pînă cînd filtratul este incolor.

Precipitatul se dizolvă în amestecul metanol-acetonă (3+1) și se aduce la balon cotat de 50 cm³. Extincția soluțiilor s-a măsurat cu Spectrofotometrul universal VSU 1, la $\lambda = 550$ nm, folosind cuva de 10 mm.

Pentru a estima dispersia rezultatelor s-a calculat ecuația celei mai probabile drepte dintr-un număr de 8 determinări experimentale [184].

Rezultatele calculului statistic și verificarea metodei sînt prezentate în tabelul 5.2.3.1. și figura 5.2.3.3.

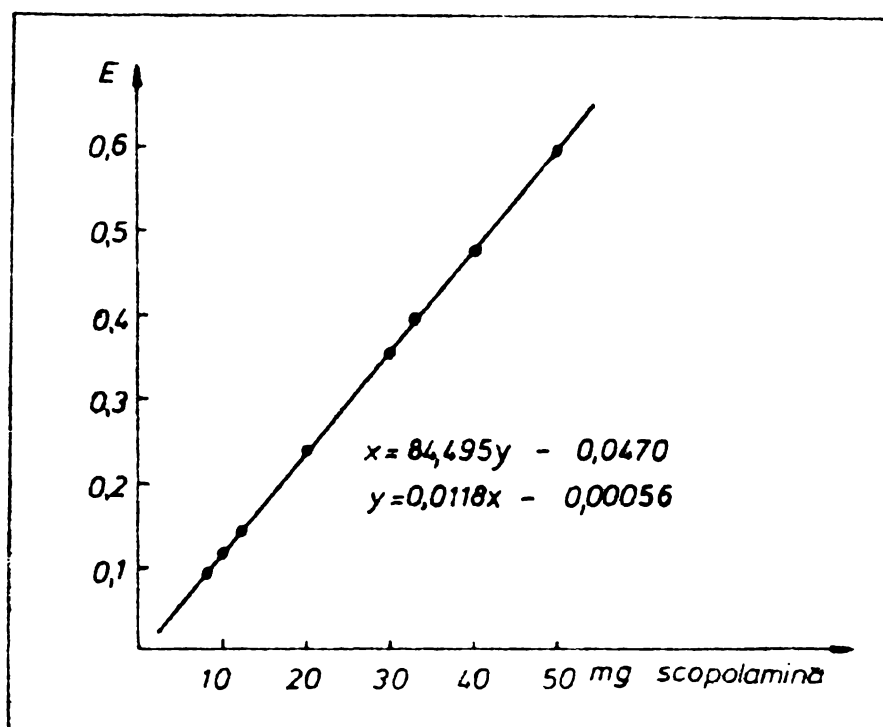


Fig. 5.2.3.3. Dependența dintre concentrație și extincție pentru combinația: Scopolamină.H[Cr(NCS)₄(p-tol)₂], rezultată din calcul statistic.

Calculul statistic confirmă prin valoarea coeficientului de corelare "r" egal cu 1, că există o dependență liniară între cei doi parametri, concentrație și extincție.

Ecuațiile (1) și (2) obținute printr-o analiză de regresie liniară redau dependența dintre concentrație și extincție; ele reprezintă două drepte care se confundă, unghiul dintre ele $\text{tg } \alpha$ fiind egal cu zero. Acest lucru rezultă și din figura 5.2.3.3.

Rezultatele determinărilor experimentale obținute (folosind ecuația dreptei de regresie ca dreaptă etalon) și rezultatele calculului statistic sînt prezentate în tabelul 5.2.3.2.

Tabelul 5.2.3.1.

Date experimentale folosite la calcularea ecuației dreptei de regresie pentru determinarea scopolaminei sub formă de : Scopolamină.H [Cr(NCS)₄(p-toluidină)₂]. Calculul statistic.

Nr. det.	Scopola- mină, mg	Extinc- ția		x ²	y	y ²	xy	x+y	(x+y) ²	Calculul statistic
		x	y							
1.	8,00	64	0,096	0,0092	0,768	8,096	65,545	n = 8		
2.	10,00	100	0,120	0,0144	1,200	10,120	102,41	X = 25,375		
3.	12,00	144	0,140	0,0196	1,680	12,140	147,38	Y = 0,3009		
4.	20,00	400	0,238	0,0566	4,760	20,238	409,58	$\sigma_x = 14,343$		
5.	30,00	900	0,359	0,1289	10,770	30,359	921,67	$\sigma_y = 0,1697$		
6.	33,00	1089	0,386	0,1490	12,738	33,386	1114,62	r = 1,0000		
7.	40,00	1600	0,476	0,2266	19,040	40,476	1638,31	tg α = 0,0000		
8.	50,00	2500	0,592	0,3505	29,600	50,592	2559,55			
Total 203		6.797	2,0546	1,0546	80,556	205,41	6.969,1			

$x = 84,495y - 0,0470$ (1) ; $y = 0,0118x - 0,00056$ (2)

VERIFICARE: $(x+y)^2 = 6.959,1$

$x^2 = 6.797$

$2xy = 161$

$y^2 = \frac{1,1}{6.959,1}$

$6.959,1$

Tabelul 5.2.3.2.

Rezultatele obținute la determinarea spectrofotometrică a bromhidratului de scopolamină prin precipitare sub formă de:

Scopolamină.H [Cr(NCS)₄(p-tol)₂] (A)

Nr. det.	Scopolamină, luat mg	Scopolemină determinat mg	Scopolemină %	Eroare față de \bar{X} (x)	Rezultatele calculului statistic ^(xx)
1.	10,00	10,002	100,02	-0,06	X=10,00 mg; \bar{X} =10,052 mg;
2.	16,00	16,088	100,55	+0,47	$S^2=1,57 \cdot 10^{-2}$; $S=1,25 \cdot 10^{-1}$;
3.	26,00	25,970	99,88	-0,20	$S_{\bar{X}}=3,96 \cdot 10^{-2}$;
4.	35,00	34,930	99,80	-0,28	P=95%; k=9; $t_{(P)}=2,26$;
5.	47,00	47,080	100,17	+0,09	$t=1,31$; $t < t_{(P)}$; $1,31 < 2,26$; $\bar{X} - t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \leq X \leq \bar{X} + t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}}$; $9,96 < 10,00 < 10,14$; $t_{(P)} \cdot S_{\bar{X}} \geq \bar{X} - X $; $0,089 > 0,052$

^(x) $\bar{X} = 100,08\%$

^(xx) S-au efectuat 10 determinări a 10,00 mg de scopolamină

"A"-Masa moleculară = 802,89

Metoda elaborată a fost aplicată pentru determinarea scopolaminei din soluții apoase injectabile; conținutul de scopolamină a corespuns indicației Farmacopeei Române ediția a IX-a, 1976.

Rezultatele calculului statistic arată că metoda este exactă, precisă și cu probabilitate de 95% nu este afectată de erori sistematice.

5.3. CONCLUZII REFERITOR LA CAPITOLUL "COMPLEXII DIAMINO-TETRATIOCIANATO-CROMATI(III) IN ANALIZA CHIMICA

- Diamino-tetratiocianato-cromații(III) formează derivați cristalini, greu solubili cu unii ioni de metale grele (I) și (II)

(aceștia din urmă complexați cu NH_3 sau cu diamine alifaticе) și cu diferite baze organice cu azot.

- Derivații menționați sînt stabili termic pînă la temperatura de aproximativ 150°C . Acest lucru permite determinarea ionilor metalici respectivi și a bazelor organice cu azot, gravimetric, prin precipitare și cîntărire sub formă de di-amino-tetratiocianato-cromați, după o prealabilă uscare la $100-110^\circ\text{C}$.

- Conținutul relativ mare de NCS^- din acești derivați permite determinarea ionilor metalelor grele (I), (II) și a diferitelor baze organice cu azot, volumetric, prin titrarea ionilor NCS^- cu soluții oxidante de KIO_3 și KMnO_4 în mediu de HCl și în prezență de ICl .

- Prin dizolvarea derivaților respectivi în solvenți organici polari (metanol, acetona, dimetilformamidă etc.) se obțin soluții stabile, colorate în roșu violaceu, ceea ce permite determinarea colorimetrică a ionilor respectivi și a bazelor organice cu azot.

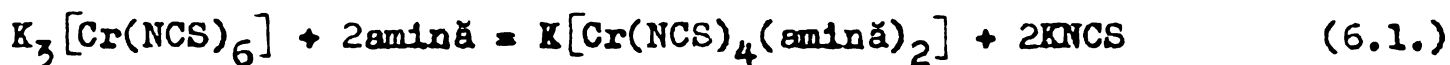
- Pe baza acestor constatări s-au elaborat metode, gravimetrice și colorimetrice pentru determinarea talului(I) și mercurului(II) sub formă de: $\text{Tl Cr}[(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ (unde amină = anilină și p-toluidină) și $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$ (unde amină = anilină, benzilamină, p-anilidină, p-fenetidină și p-etilanilină) și metode gravimetrice și volumetrice pentru determinarea cuprului(II) sub formă de: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$ (unde amină = NH_3 , anilină, p-toluidină și benzilamină).

Vitamina B_1 (clorhidrat de tiamină) a fost determinată volumetric și colorimetric prin precipitare sub formă de: $\text{Tiamină.H}_2[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{anilină})_2]_2$; alcaloidul stricnină, a fost determinat volumetric prin precipitare sub formă de: $\text{Stricnină.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ (unde amină = NH_3 , anilină și p-toluidină) iar pentru determinarea scopolaminei s-a elaborat o metodă colorimetrică, prin precipitare sub formă de: $\text{Scopolamină.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-tol})_2]$.

- În toate cazurile rezultatele obținute au fost interpretate statistic și s-a constatat că metodele elaborate sînt exacte, precise și cu probabilitate de 95% nu sînt afectate de erori sistematice.

CAP. 6. CONCLUZII GENERALE

1). S-a efectuat un studiu sistematic al reacțiilor de substituție la $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu diferite amine aromatice și cu unele baze heterociclice în diferiți solvenți polari și în topitură. S-a constatat că în soluție apoasă și de solvenți organici polari nu se obțin produși de substituție; în schimb reacțiile de substituție efectuate în topitură duc în majoritatea cazurilor la formarea de complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III), (analogi ai sării lui Reinecke) conform reacției:



Obținerea de analogi ai sării lui Reinecke prin reacții de schimb de liganzi la $K_3[Cr(NCS)_6]$ cu diferiți parteneri aminici este dependentă de: bazicitatea aminelor, de natura lor și de poziția substituenților aminelor.

S-au obținut următorii 8 noi complecși diamino-tetratiocianato-cromați(III): $NH_4[Cr(NCS)_4(\text{bam})_2] \cdot H_2O$;

$p\text{-Etilanil} \cdot H[Cr(NCS)_4(p\text{-etilanil})_2]$; $p\text{-Fenet} \cdot H[Cr(NCS)_4(p\text{-fenet})_2]$;

$(N-N'\text{-Dmanil})_2 \cdot H[Cr(NCS)_4(N-N'\text{-dmanil})_2] \cdot H_2O$;

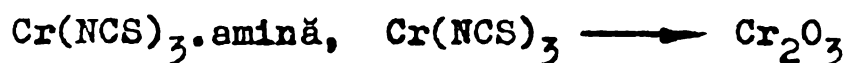
$(N-N'\text{-Deanil})_2 \cdot H[Cr(NCS)_4(N-N'\text{-deanil})_2] \cdot H_2O$; $[Cr(NCS)_4(\text{amină})_2]^-$

unde amină = *o*-etilanilină, *o*-anisidină, *o*-fenetidină; și 2 complecși cu baze organice heterociclice: $Dipy \cdot H[Cr(NCS)_4(dipy)]$ și $o\text{-Phen} \cdot H[Cr(NCS)_4(o\text{-phen})]$.

2). Pentru caracterizarea complecșilor sintetizați s-au izolat 190 derivați ai acestora cu diferite baze organice cu azot, cu amino-complecși ai cobaltului(III) de diferite tipuri și cu unii ioni metalici grei (I) și (II).

Derivații obținuți au în general aspect cristalin și solubilitate redusă în apă și în soluții alcoolice diluate. Cei mai greu solubili sînt derivații analogilor obținuți cu baze heterociclice și cu amino-complecși ai Co(III).

3). Studiul termogravimetric efectuat asupra unor derivați ai analogilor cu diferite baze organice cu azot, arată că aceștia sînt stabili pînă la aproximativ 150-250°C iar descompunerea lor termică decurge probabil în următoarele etape:



Produsul final de termoliză la 700°C este Cr_2O_3 obținut în raport stoechiometric.

Derivații analogilor cu amino-complecși ai Co(III) sînt stabili pînă la temperatura de 150-180°C; la temperaturi mai ridicate se descompun fără formarea vreunui produs intermediar în cantitate stoechiometrică. Produsul final de termoliză la 900°C este un amestec de Co_3O_4 și Cr_2O_3 în raport stoechiometric.

4). S-au pus în evidență noi izomeri de coordinație la complecșii de tipul: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2^{\text{X}}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2^{\text{XX}}]$ și $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{amină})_2^{\text{XX}}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2^{\text{X}}]$ care au fost caracterizați prin metode chimice și cromatografice.

5). Din studiul spectrelor din infraroșu al combinațiilor sintetizate s-au obținut informații referitor la modul de coordonare al liganzilor NCS^- la atomul de crom(III). În acest sens s-au urmărit în mod deosebit vibrațiile caracteristice acestor liganzi și anume: vibrațiile de valență $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ și ν_{CS} precum și vibrațiile de deformare δ_{NCS} . Poziția benzilor caracteristice acestor vibrații au arătat că în toate cazurile avem de a face cu izotiocianato-complecși.

S-a constatat că poziția benzilor caracteristice liganzilor NCS^- este puțin afectată de efectul de coordonare al aminelor din ionii complecși $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]^-$.

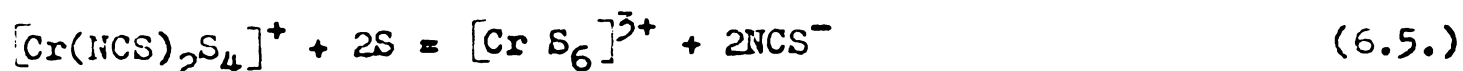
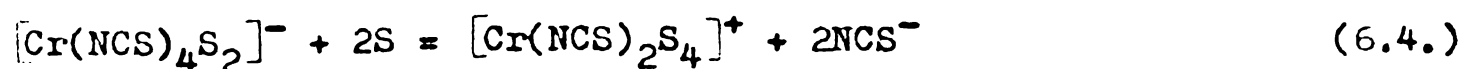
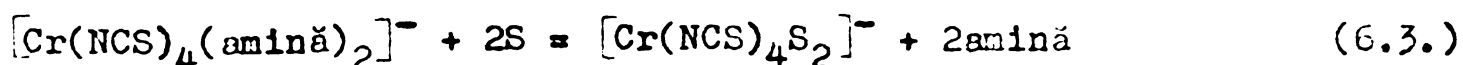
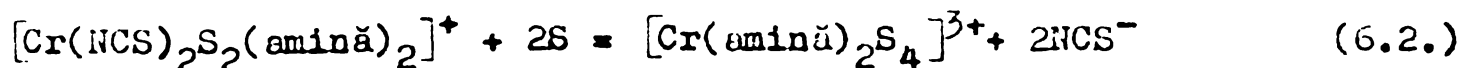
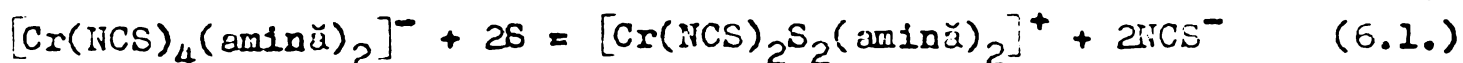
6). Spectrele electronice ale complecșilor diamino-tetra-tiocianato-cromați(III) nu diferă esențial de cel al complexului $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$; doar prima bandă de absorbție din vizibil (cea de la 550 nm) este deplasată spre lungimi de undă mai mici (520-545 nm)

în urma substituției a 2 liganzi NCS^- cu amine. Poziția celorlalte benzi din vizibil și din ultraviolet nu este afectată de substituție. Natura liganzilor aminici în general are o influență neînsemnată asupra poziției și intensității benzilor de absorbție.

Spectrele electronice ale complexelor:

$p\text{-Etilanil.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-etilanol})_2]$ și $p\text{-Fenet.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(p\text{-fenet})_2]$ au fost interpretate pe baza teoriei câmpului liganzilor. Valorile parametrului D_q în cazul analogilor de mai sus sînt apropiate de cea a complexului $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$, ceea ce confirmă că în diamino-tetratiocianato-complecși, liganzii NCS^- se coordonează la atomul central prin azot, la fel ca în hexatiocianato-cromatul(III) de potasiu. Concluzia este în concordanță cu datele spectrale din infraroșu. Valorile destul de scăzute ale parametrilor D_t și D_s dovedesc că deformarea octaedrului nu este prea accentuată, iar valorile parametrilor: B , β și PC confirmă că legăturile Cr(III)-ligand au un pronunțat caracter covalent

7). S-a studiat cinetica procesului de solvoliză a complexelor: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ și $\text{Py.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$ în funcție de compoziția solventului, de temperatură și de aciditatea soluției. S-a constatat că în timpul solvolizei, atât liganzii NCS^- cît și liganzii aminici pot fi substituiți cu molecule ale solventului consecutiv sau simultan conform reacțiilor:



"S" = molecule ale solventului.

- În timpul solvolizei complexului $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]$ în ambele sisteme de solvenți, atât în soluții neutre cît și acide are loc numai substituția liganzilor NCS^- . Primii doi liganzi se substituie practic simultan. În decursul procesului de solvoliză se substituie și al treilea respectiv al patrulea ligand NCS^- ; această

substituție este suprimată la concentrații mari de acetonă.

Valorile constantei globale aparente de viteză sînt de aproximativ 5 ori mai mici în sistemul apă-acetonă față de sistemul apă-etanol și scad cu creșterea concentrației acetonei, în timp ce în soluții alcoolice constanta globală aparentă de viteză rămîne practic neschimbată.

Influența acidului percloric este similară în ambele sisteme de solvenți; creșterea concentrației în HClO_4 duce la micșorarea constantei globale aparente de viteză și nu influențează practic entalpia și entropia aparentă de activare.

- În timpul solvolizei complexului $\text{Py.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{py})_2]$ în amestecuri apă-acetonă, în soluții neutre și acide, se substituie atît liganzii NCS^- cît și moleculele de piridină coordinate, cu molecule ale solventului.

În soluții neutre valorile constantei globale aparente de viteză sînt cu aproximativ 50% mai mici decît cele corespunzătoare solvolizei ionului complex $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{bam})_2]^-$ în același sistem de solvenți și spre deosebire de acestea cresc cu creșterea concentrației acetonei.

În soluții acide, cu creșterea concentrației acidului percloric crește constanta globală aparentă de viteză la fel și entalpia și entropia aparentă de reacție.

8). Diamino-tetratiocianato-cromatii(III) formează derivați greu solubili cu unii ioni de metale grele (I) și (II) și cu diferite baze organice cu azot.

Bazați pe aceste constatări am elaborat metode gravimetrice și colorimetrice pentru determinarea taliului(I) și mercurului(II) sub formă de $\text{Tl}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ unde amină = anilină, p-toluidină și de $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$ unde amină = anilină, benzilamină, p-anisidină, p-fenetidină și p-etilanilină, precum și metode gravimetrice și volumetrice pentru determinarea cuprului(II) sub formă de $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]_2$ unde amină = NH_3 , anilină, p-toluidină și benzilamină.

Dintre bazele organice cu azot, stricnina și scopolamina au fost determinate volumetric respectiv colorimetric sub formă de $\text{Bază.H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{amină})_2]$ unde amină = NH_3 , anilină și p-toluidină în cazul determinării stricninei și amină = p-toluidină în cazul

determinării scopolaminei. Vitamina B₁ a fost determinată volumetric și colorimetric sub formă de Tiamină.H₂[Cr(NCS)₄(anil)₂]₂.

În toate cazurile rezultatele obținute au fost interpretate statistic și s-a constatat că metodele elaborate sînt exacte, precise și cu probabilitate de 95% nu sînt afectate de erori sistematice.

9). Prezenta teză reprezintă sinteza și sistematizarea unui material experimental din 16 note științifice în colaborare, publicate în diverse reviste din țară și de peste hotare, unele fiind comunicate în ședințe ale Conferințelor Internaționale de Chimie Coordinativă de la Zakopane 1970 și de la Moscova 1973.

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

1. S.M. JORGENSEN, J.Pract.Chem., 39, 15 (1889)
2. A. WERNER, Ber.dtsch.Chem.Ges., 34, 1733 (1901)
3. A. WERNER și H. HERTZOG, Z.Phys.Chem.(Frankfurt), 38, 33 (1901)
4. J. LOCKE și G.H. EDWARDS, Amer.Chem.Journal, 20, 594 (1908)
5. L. CHILEZOTTI, Gazz.chim.ital., 34, 493 (1904)
6. J. MAAS și J. SAND, Ber.dtsch.Chem.Ges., 41, 1506 (1908)
7. A. ROSENHEIM, G.ABEL și R.LEWY, Z.anorg.allg.Chem., 197, 189 (1931)
8. L. BARBIERI, Atti Acad.Lincei, 6, 12, 55 (1930)
9. G. SPACU și G. GRECU, Bul.soc.șt.Cluj, 2, 13 (1932)
10. W.D. KINGERY și D.N. HUME, J.Amer.Chem.Soc., 71, 2393 (1949)
11. A. WERNER și M. HOLBAN, Ber.dtsch.Chem.Ges., 39, 2669 (1900)
12. J. ROESSLER, Ann.Chem. und Pharm., 141, 189 (1867)
13. C. MAHR, Mikrochem.Acta., 3, 300 (1930)
14. A. SCAGLIARINI și B. TARTARINI, Gazz.chim.ital., 53, 617 (1928)
15. P. PFEIFFER și A. STERN, Ber.dtsch.Chem.Ges., 40, 3834 (1907)
16. G. SPACU și G. GRECU, Bul.soc.șt.Cluj, 5, 422 (1930)
17. R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI și I.GANESCU, Rev.Roumaine Chim., 11, 473 (1966)
18. R. RIPAN, I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Rev.Roumaine Chim., 11, 717 (1966)
19. R.C. BUCKLEY și J.C. WARDESCA, J.inorg.Chem., 11, 1723 (1972)
20. P. SPACU și C. IANCU, Anal.Sti.Univ."I.C.Parhon" București, 20, (59), 63 (1958)
21. P. SPACU și C.IANCU-COSTIN, Anal.Sti.Univ. "I.C.Parhon" București, 41, 31 (1963)
22. P. SPACU și C. COSTIN, Anal.Sti.Univ."I.C.Parhon" București, 13, (1), 19(1964)
23. P. SPACU, E. ANTONESCU și C. GHEORGHIU, Studii și cercetări Chim. Acad. R.P.R., 6, 573 (1958)
24. P. SPACU și E. ANTONESCU, Studii și cercetări Chim.Acad. R.P.R., 2, 389 (1959)
25. C. GHEORGHIU și R. COSTEA, Anal.Sti.Univ. "I.C.Parhon" București, 26, 69 (1960)

26. P. SPACU și E. ANTONESCU, Studii și cercetări chim. Acad. R.P.R. 8, 73 (1960)
27. R. RIPAN, I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Rev. Roumaine Chim., 11, 105 (1966).
28. R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Rev. Roumaine Chim., 11, 1057 (1966)
29. J. BJFRRUM, Z. anorg. allg. Chem., 119, 54 (1921)
30. J. BJFRRUM, Z. anorg. allg. Chem., 119, 179 (1921)
31. F. HEIN și H. LILIE, Z. anorg. allg. Chem., 260, 45 (1953)
32. J. ZSAKÓ, I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Rev. Roumaine Chim., 13, 727 (1968)
33. A. ROSENHEIM, E. HILZHEIMER și J. WOLF, Z. anorg. allg. Chem., 157, 211 (1926)
34. K. ISSLEIB și K. O. FRÖHLICH, Z. anorg. allg. Chem., 298, 84 (1959)
35. K. ISSLEIB și G. BOHN, Z. anorg. allg. Chem., 301, 138 (1959)
36. K. ISSLEIB și M. KEIL, Z. anorg. allg. Chem., 333, 10 (1964)
37. K. ISSLEIB, Z. anorg. allg. Chem., 305, 1 (1960)
38. K. ISSLEIB și B. BIERMANN, Z. anorg. allg. Chem., 347, 39 (1966)
39. M. BERGMANN, J. Biol. Chem., 110, 476 (1935)
40. I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Rev. Roumaine Chim., 12, (4), 359 (1967)
41. Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Monatshefte Chem., 98, (2), 472 (1967)
42. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și I. PAPA, Z. anorg. allg. Chem., 409, 121 (1974).
43. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și M. PROTEASA, Rev. Chim. Minerale, 10, 671 (1973).
44. I. GANESCU, A. POPESCU și M. PROTEASA, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 36, 3088 (1971)
45. P. PFEIFFER, Ber. dtsh. Chem. Ges., 39, 2121 (1906)
46. R. RIPAN, Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Z. anorg. allg. Chem., 357, 140 (1968)
47. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și Al. POPESCU, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 14, (2), 89 (1969)
48. C. GHEORGHIU și C. GRUAN, Anul. Univ. din București, 21, (1), 83 (1972)
49. K. ISSLEIB și A. TZSCHACH, Z. anorg. allg. Chem., 297, 121 (1958)
50. K. ISSLEIB și F. FREITAG, Z. anorg. allg. Chem., 332, 124 (1964)

51. K. ISSLEIB, A. TZSCHACH și H.O. FROHLICH, Z.anorg.allg.Chem., 298, 164 (1959)
52. A.W. ADAMSON și R.G. WILKINS, J.Amer.Chem.Soc., 76, 3379 (1954)
53. D.L. GAY și G.L. LALOR, J.Amer.Chem.Soc., 1966, 1179
54. J.M. WEIGEL și C.S. GARNER, J.Inorg.Chem., 4, 1569 (1965)
55. V. HOLBA, Chem.Zvesti, 18, 561 (1964); ibid 19, 54 (1965)
56. Cs. VÁRHELYI, J. ZSAKÓ și G. SIMO, Stud.Univ.Babeş-Bolyai, Chem., 18, (1), 123 (1973)
57. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI și F. MANOK, Rev. Roumaine Chim., 18, 1897 (1973)
58. G. THOMAS și V. HOLBA, J.Inorg.nuclear Chem., 31, 1749 (1969)
59. A.W. ADAMSON, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3183 (1958)
60. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Rev.Roumaine Chim., 13, (5), 581 (1968)
61. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și L. ZOLDI, Monatshefte Chem., 99, 2235 (1968)
62. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și J. TUROS, Acta Chim.Acad. Sci.Hung., 61, (2), 167 (1969)
63. J. ZSAKÓ, I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și A. POPESCU, Z.anorg.allg. Chem., 380, 216 (1971)
64. J. ZSAKÓ, I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și A. POPESCU, Rev.Chim. Minerale (Paris), 7, 927 (1970)
65. J. ZSAKÓ, V. VOICULESCU, I. GANESCU și A. POPESCU, Rev.Roumaine Chim., 7, (12), 1977 (1972)
66. I. GANESCU, V. VOICULESCU și Cs. VÁRHELYI, Monatshefte Chem., 106, 801 (1975).
67. P. DUQUENOIS și M. FALLNER, Bul.Soc.chim.France, 6, 998 (1939)
68. J. KAPFFMAYER, H. SPÖRER, Z.physiol.Chem., 173, 245 (1927)
69. L. ROSENTHALER, Arch.Pharm. und Ber.dtsch.Pharm.Ges., 265, 319 (1927)
70. L. BAGBANLI "Primenenie tetrahodano-diammin-hromista ammonia v analitičeskoj khimii redkih i zvetnih metalov" Izd. A.N.Azerb. S.S.S.R. Baku, 1961
71. L. BAGBANLI, Izvest. A.N.Azerb. S.S.S.R., 1, 35 (1952); ibid 12, 489 (1956)
72. L. BAGBANLI și T.R. MIRZOEVA, Dokl.Akad.Nauk.Azerb. S.S.S.R., 9, 373 (1953)
73. C. MAHR, Z.anorg.allg.Chem., 225, 386 (1935)

74. C. MAHR, Z.analyt.Chem., 104, 241 (1936)
75. E. KAHANE și R. COUPECHOUX, Bul.Soc.chim.France, 3, 1588 (1936)
76. Gr. TEODORESCU și C. POPOVICI, Revista de Chimie (București), 24, 386 (1973)
77. Gr. TEODORESCU, Bul.Inst.Politehnic București, 29, (5), 83 (1967); *ibid* 29,(6),55 (1967); *ibid* 31,(3),51 (1969); *ibid* 31, (5), 61 (1969); *ibid* 32,(4),79 (1970); *ibid* 33,(1),1 (1971)
78. Gr. TEODORESCU și A. DINESCU, Revista de Chimie (București), 20, 727 (1969)
79. P. SPACU și Gr. TEODORESCU, Revista de Chimie (București), 8, 41 (1957)
80. Gr. TEODORESCU, Chimie analitică, 1, (2), 65 (1972)
81. Gr. TEODORESCU și A.M. LUPU, Chimie Analitică, 2, (2), 151(1972)
82. G. SPACU și G. GRECU, Bul.soc.șt.Cluj, 7, 13 (1932)
83. G. SPACU și G. GRECU, Bul.soc.șt.Cluj, 7, 113 (1932)
84. O.A. CHRISTENSEN, J.prakt.Chem., 45, 213 (1892)
85. G. SPACU și G. GRECU, Bul.soc.șt.Cluj, 6, 238 (1931)
86. Cs. VÁRHELYI, I. SOOS și G. BODA, Acta, Physica et Chimica Univ. Szegedinensis, 13, (3-4), 103 (1967)
87. Cs. VÁRHELYI, G. BODA și L. BRADU, Anal.Univ.București, Ser.St. nat.chim., 14, (1), 69 (1965).
88. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și A. POPESCU, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 15, (1), 145 (1970).
89. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și A. POPESCU, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 18, (1), 31 (1973)
90. Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și L. BOBOC, Die Pharmazie, 29, (H.5), (1974)
91. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și C. CIRLASA, Revista de Chimie (București), 24, 826 (1973)
92. Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Monatshefte Chem., 98, 472 (1967)
93. A. ROSENHEIM și M. COHN, Z.anorg.Chem., 28, 337 (1901)
94. Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și D. OPRESCU, Rev.Roumaine Chim., 17, (5), 695 (1971)
95. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și D. OPRESCU, J.inorg.nucl.Chem., 37, 324 (1975)
96. Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și D. OPRESCU, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 13, (2), 41 (1968)
97. I. GANESCU, D. OPRESCU și Cs. VÁRHELYI, Monatshefte Chem., 105, 525 (1974)

98. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și D. OPRESCU, Rev.Chim.Minerala, 6, 765 (1969)
99. I. GANESCU, Cs. VÁRHELYI și D. OPRESCU, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 14, (1), 113 (1969)
100. P.J. KRAUSZ și J. KOVACS, Ann.Univ.Sci.Budapestinensis de R. Eötvös nom.Sect.Chim., 4, 37 (1962)
101. G. BODA, Cs. VÁRHELYI și A. MOSTIS, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 10, 63 (1965)
102. Cs. VÁRHELYI, G. BODA și L. BRADU, Anal.Univ.București,Ser.St. Nat,Chim., 14, (2), 49 (1965)
103. H.H. HOROWITZ și G. METZGER, Analyt.Chem., 35, 1464 (1963)
104. H.W. COATES și J.P. REDFERN, Nature, 201, 68 (1964)
105. K.B. YATIMIRSKI, "Termochimia kompleksnih soedinenii" Izdat. Akad.Nauk, S.S.S.R.,Moscova, 1961, p.60-70
106. G. BRAUER, "Handbuch der preparativen anorganischen Chemie", 2. Aufl.Stuttgart,1962,Bd.2,p.1330-1350
107. H. MEISENHEIMER și E. KIDDELEN, Liebigs Ann.Chem., 438, 217 (1924)
108. A.WERNER, Liebigs Ann.Chem., 386, 1 (1912)
109. Cs. VÁRHELYI și S. KOVENDI, J.prakt.Chem., 34, 209 (1966)
110. A. GUGAEV, Ber.dtsch.chem.Ges., 39, 2692 (1906)
111. G. STEFANOVIĆ și T. JANIĆ, Analyt.Chim.Acta., 11, 550 (1954)
112. Y. YAMAMOTO, A. NAKAKARA și R. TSUCHIDA, J.Chem.Soc.Japan, 75, 232 (1954)
113. A. HAIM și N. SUTIN, J.Amer.Chem.Soc., 87, 4210 (1965)
114. M. ORHANOVIC, N.P. HENTY și N.SUTIN, J.Amer.Chem.Soc., 90, 7224 (1968)
115. M. ORHANOVIC și N. SUTIN, J.Amer.Chem.Soc., 90, 4286 (1968)
116. L.D. BROWN și D.F. PENNINGTON, J.Inorg.Chem., 10, 2117 (1971)
117. D.L. BALL și E.L. RING, J.Amer.Chem.Soc., 80, 1091 (1958)
118. J.D. BUSTIN și E.J. EARLY, J.Inorg.Chem., 7, 1238 (1963)
119. C.K. JORGENSEN, J.Inorg.Chem., 3, 1201 (1964)
120. F. BASOLO, H.B. GRAY și R.G. PEARSON, J.Amer.Chem.Soc., 82, 4200 (1960)
121. M. FARONA și A. WOJCICKI, J.Inorg.Chem., 4, 857 (1965); *ibid.*, 4, 1402 (1965)
122. M. CHAMBERLAIN și J.C. BAILAR, J.Amer.Chem.Soc., 81, 6412 (1959)
123. Y. FUJITA, K. NAKOMOTO și M. KOBAYASHI, J.Amer.Chem.Soc., 78, 3295 (1956)

124. A. SCHILT și R.C. TAYLOR, J.Inorg.nuclear Chem., 9, 211 (1959)
125. A. SCHILT, J.Amer.Chem.Soc., 81, 2966 (1959)
126. M. LINHARD și M. WEIGEL, Z.anorg.allg.Chem., 266, 49 (1951)
127. M. BAN și J. CSÁSZÁR, Magyar Kem.Folyóirat, 74, 587 (1968)
128. M. LINHARD și M. WEIGEL, Z.Physik.Chem., (Frankfurt am Main), 5, 20 (1955)
129. L.P. QUINN și C.S. GARNER, J.Inorg.Chem., 3, 1348 (1964)
130. F. WOLDBYE, Acta Chem.Scand., 12, 1079 (1958)
131. R. KRISHNAMURTY, W.B. SCHAAP și J.R. PERUMAREDDI, J.Inorg.Chem., 6, 1338 (1967)
132. E.E. WEGNER și A.W. ADAMSON, J.Amer.Chem.Soc., 88, 394 (1966)
133. A.W. ADAMSON, J.Inorg.Nuclear Chem., 28, 1955 (1966)
134. J. CSASZAR și E. HORVATH, Acta Chem.Acad.Sci.Hung., 71, 291 (1972)
135. J. CSÁSZÁR, Magyar Kem.Folyóirat, 75, 47 (1969)
136. J. ZSAKÓ, J. SATA și Cs. VÁRHELYI, Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 78, 387 (1973)
137. J. TAKEUCHI și J. SAITO, Bull.Chem.Soc.Japan, 29, 319 (1957)
138. R.A.D. WENTWORTH și T.S. PIPER, Inorg.Chem., 4, 709 (1965)
139. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI și D. OPRESCU, Monatshefte Chem., (sub tipar)
140. J.S. GRIFFITH, "The Theory of Transition-Metal Ions" University Press, Cambridge, 1964 p.310.
141. J.ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI, I. GANESCU și D. OPRESCU, Roczniki Chem. Ann.Soc.Chim.Polon., 49, 1141 (1974)
142. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI, D. OPRESCU și I. GANESCU, Acta Chim. Acad.Sci.Hung., 97, (2), 159 (1978)
143. J. ZSAKÓ, D. OPRESCU, Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Zhur.neorgan. Khim., 17, 3242 (1972)
144. J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI și Z. FINTEA, Stud.Univ.Babeş-Bolyai, Chem., 14, (1), 51 (1969)
145. J. ZSAKÓ, Stud.Univ.Babeş-Bolyai, Chem., 15, (1), 93 (1970)
146. KUM-TATT LEE (Dept.Chem.Singapore), Nature, 182, 655 (1958)
147. I. GANESCU, Stud.Univ.Babeş-Bolyai, Chem., 12, (1), 103 (1967)
148. D. OPRESCU, Cs. VÁRHELYI și I. GANESCU, Stud.Univ.Babeş-Bolyai, Chem., 17, (1), 23 (1972)
149. J. BODNAR și A. TERENYI, Z.analyt.Chem., 69, 32 (1926)
150. F. MACH și W. LEPPERER, Z.analyt.Chem., 68, 40 (1926)
151. A.S. CUSHAM, Amer.Chem.J., 24, 227 (1900)
152. P. SPACU și E. BALANTEL, Anal.Univ.Bucureşti, Ser.Sti.nat., 9, 51 (1960)

153. R. BERG și S. FAHRENKAMP, Z.analyt.Chem., 109, 305 (1935)
154. G. SPACU și M. KURAS, Z.analyt.Chem., 104, 90 (1936)
155. C. MAHR și H. OHLE, Z.analyt.Chem., 115, 254 (1938)
156. W.T. SMITH, Analyt.Chem., 20, 937 (1948)
157. W.W. WENDLANDT, Anal.Chim.Acta, 16, 216 (1957)
158. D.S. GORBENKO-GERMANOV și R.A. TENKOVA, Zhur.analit.Khim., 20, 1020 (1965)
159. J. BAGBANLY și T. MIRZOEVA, Doklady Akad.Nauk Azerb. S.S.S.R., 9, 373 (1953)
160. C. LITEANU și G. BODA, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 7, (2), 139 (1962)
161. D. CEAUSESCU, "Tratarea statistică a datelor chimico analitice", Ed.tehnică, București, 1973.
162. D. OPRESCU, I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Stud.Univ.Babeș-Bolyai, Chem., 16, (2), 19 (1971)
163. H. WILLARD și J. THOMPSON, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 3, 398 (1931)
164. C.J. PRETZFELD, J.Amer.Chem.Soc., 25, 198 (1903)
165. A. PINKUS și M. KATZENSTEIN, Bull.soc.chim.Belges., 39, 179 (1930)
166. H. FUNKUND și F. ROMER, Z.analyt.Chem., 101, 85 (1935)
167. R. BERG și W. ROEBLING, Z.angew.Chem., 48, 597 (1935)
168. G. SPACU și G. SUCIU, Z.analyt.Chem., 77, 334 (1929)
169. G. SPACU și P. SPACU, Z.analyt.Chem., 89, 187 (1932)
170. G.S. JAMIESON, Ind.Eng.Chem., 11, 296 (1919)
171. C. MAHR, Z.analyt.Chem., 104, 241 (1936)
172. A. DOADRIO și C. MOLINA, Inform.Quim.Anal., 18, 148 (1964)
173. I. GANESCU, D. OPRESCU, A. POPESCU și Cs. VÁRHELYI, Chimie analitică, 2, 52 (1972)
174. G. SPACU, Bul.Soc.științe, Cluj, 1, 352 (1922)
175. R. RIPAN, Bul.Soc.științe, Cluj, 6, 286 (1931)
176. H.T. GEBHART și H. SOMMER, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 3, 24 (1931)
177. LU.YU.LURIE și L.B. GINSBURG, Zavodskaya laboratorya, 8, 271 (1931)
178. F. SIERRA și C. ABRISQUETA, Anales real.soc.espan, fis.y quim Madrid, Ser.B.5o B, 421 (1954)
179. I.M. KOLTHOFF și A.P. MEENE, Z.analyt.Chem., 72, 337 (1927)
180. G.S. JAMIESON și H.L. WELLS, J.Amer.Chem.Soc., 30, 750 (1908)
181. D. OPRESCU, I. GANESCU și Cs. VÁRHELYI, Chemija Analytyczna, 19, 1149 (1974)

182. Y. TAKEDA, Chem.Ind.Ltd.,Japan Patent, 14, 753 (1962); Chem. Abstr., 60, 6707 (1964)
183. Y. TAKEDA, Chem.Ind.Ltd.,Japan Patent, 792 (1963);Chem.Abstr., 59, 7178 (1963)
184. L.M. BATUNER și M.F. POZIN, "Metode matematice în tehnica chimică", Ed.tehnică,București, 1956,p.436.
185. I. GANESCU, D. OPRESCU și Cs. VÁRHELYI, Pharmazie, 32, (819), 425 (1977)
186. M. SARSUNOVA și J. MENKYŇOVA, Chem.Zvesti, 17, (8), 556 (1963)
187. G. BORS, I. IONESCU și N. IOANID, Farmacia (București), 12, (8), 479 (1964)
188. W. RUSIECKI și M. HENNEBERG, Ann.Pharm.Franc., 21, (12), 843 (1963)
189. H. ŠATLER, Pharm.Ztg., 109, (16), 584 (1964)
190. H.M. PERRY și M.L. SHEPARD, J.Pharm.Pharmacol.Suppl., 16, 136 (1964)
191. P. BONET-MAURY, Ch. LORMAND și J. GUY, Ann.Pharm.Franc., 22, (6-7), 405 (1964)
192. M. SIBICZEWSKA, Farm.Polaka, 20, (1-2), 35 (1964)
193. L. NYTRAY, Acta Pharm.Hung., 35, (5), 219 (1965)
194. E. POSGAY-KOVACS și J. BAYER, Acta Pharm.Hung., 33, (9), 14 (1963)
195. E. POSGAY-KOVACS și J. BAYER, Pharmazie, 20, (1), 46 (1965)
196. D. OPRESCU, ST. IMREH, M. BRAILOI și D. BUCUR, Revista de chimie, 27, (1), 71 (1976)
197. A. IONESCU și C. POPESCU, Bul.Soc.Chim.Biol., 17, 671 (1935)
198. R. REISS, Z.analyt.Chem., 167, 17 (1959)
199. M.G. ASHLEER, J. Pharm.Pharmacol., 4, 181 (1952)
200. A. DEL POZO, Galenica Acta,Madrid, 2, (1), 7 (1949)
201. R.H. ROBINSON, J.Amer.Pharmac.Assoc.Sci.Ed., 41, 392 (1952)
202. D. VITALI, Z.analyt.Chem., 20, 563 (1881)
203. W.C. FULLER și M.R. GIBSON, J.Amer.Pharmac.Assoc.Sci..d., 41, 263 (1952)