

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"

T I M I S O A R A

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

KUZMAN-ANTON, ROZALIA

STUDII ASUPRA COMPLEXSILOR COBALTULUI CU ACID

AMERANIL-N,N-DIACETIC SI ALTI LIGANZI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

- TEZA DE DOCTORAT -

264.075
Data 257 Lit. F

CONDUCATOR STIINTIFIC :

Acad.Prof.Dr.Doc.

CORIOIAN DRAGULESCU

- 1973 -

C U P R I N S

	Pag.
INTRODUCERE.	1
A. CONSIDERATII GENERALE ASUPRA CELOR DOI PRINCIPALI REACTANTI : COBALIT SI ANDA.	3
I. COBALITUL CA GENERATOR DE COMPLECSI	3
1. Complecși ai cobaltului(II), d^7	5
2. Complecși ai cobaltului(III), d^6	7
II. ACIDUL ANTRANIL-N,N-DIACETIC (ANDA) CA LIGAND.	15
B. PARTEA EXPERIMENTALA	21
III. TEHNICI DE LUCRU UTILIZATE	21
1. Metoda spectrofotometrică	21
2. Măsurarea pH-ului	21
3. Studii termice	21
4. Spectroscopia în infraroșu.	23
5. Determinări magnetice	23
6. Analizele chimice	23
IV. FORMAREA COMPLEXULUI ANTRANIL-N,N-DIACETATUL DE COBALIT(II), IN SOLUTII APOASE.	25
V. COMPLECSI MICSTI AI COBALITULUI CU ACID ANTRANIL-N, N-DIACETIC SI ALTI LIGANZI	31
1. Studiul cinetic al reacției dintre antranil-N, N-diacetatul de cobalt(II), ($CoANDA^-$) și apă oxigenată	31
2. Studiul spectrofotometric al cineticii de reac- ție dintre antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II) și NO_2^-	38

VI.	SEPARAREA UNOR SARURI ALE ANIONULUI COMPLEX	
	CoANDA ⁻ CU CATIONI MONOVALENTI.	46
1.	Antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II)	
	(CoANDAH.3H ₂ O)	46
2.	Sarea de litiu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDALi.3H ₂ O)	47
3.	Sarea de sodiu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDANA).	48
4.	Sarea de potasiu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II), (CoANDAK.2H ₂ O)	48
5.	Sarea de rubidiu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDARb.3H ₂ O)	49
6.	Sarea de cesiu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDACs.3H ₂ O)	49
7.	Sarea de taliu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDATl.2H ₂ O)	50
8.	Sarea de amoniu a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDANH ₄ .2H ₂ O).	50
9.	Sarea de argint a antranil-N,N-diacetatului de	
	cobalt(II) (CoANDAAG.H ₂ O).	51
VII.	STUDII FIZICO-CHIMICE ASUPRA COMPUSILOR OBTINUTI	
	IN STARE SOLIDA	54
1.	Studii termice	54
	a). Antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II)	
	(CoANDAH.3H ₂ O)	56
	b). Sarea de litiu a antranil-N,N-diacetatului	
	de cobalt(II) (CoANDALi.3H ₂ O).	58
	c). Sarea de sodiu a antranil-N,N-diacetatului	
	de cobalt(II) (CoANDANA)	61

d).	Sarea de potasiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDAK.2H ₂ O)	62
e).	Sarea de rubidiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDARb.3H ₂ O)	64
f).	Sarea de cesiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDACs.3H ₂ O)	65
g).	Sarea de taliu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDATl.2H ₂ O)	68
h).	Sarea de argint a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDAAG.H ₂ O)	69
i).	Sarea de amoniu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) (CoANDANH ₄ .2H ₂ O)	71
2.	Cinetica de deshidratare	74
a).	Cinetica de deshidratare pentru CoANEAH.3H ₂ O	77
b).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDALi.3H ₂ O	79
c).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDAK.2H ₂ O	81
d).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDARb.3H ₂ O	83
e).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDACs.3H ₂ O	87
f).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDATl.2H ₂ O	90
g).	Cinetica de deshidratare pentru CoANDANH ₄ .2H ₂ O	92
3.	Analiza spectrală în infraroșu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) și sărurile sale	96
4.	Determinări magnetice	104
VIII.	CONCLUZII	108
	BIBLIOGRAFIE	112

INTRODUCERE

Combinatiile cobaltului s-au utilizat încă în antichitate, în Egipt și China, pentru colorarea în albastru a obiectelor de porțelan și sticlă. Cobaltul metalic însă, a fost obținut abia în 1735 de Brandt, care a și descris câteva din proprietățile lui fizice și chimice. Chimia cobaltului a fost definitiv fixată prin lucrările lui Thénard în 1802, Proust în 1806 și Berzelius începând din 1812 etc.

Prin 1910, se constată că cobaltul metalic îmbunătățește foarte mult calitatea oțelurilor pentru cuțite rapide. De atunci se brevetează o mulțime de oțeluri speciale, superaliaje rezistente la temperatură înaltă, aliaje pentru osteosinteză și proteze dentare, aliaje sudabile cu sticla. Oțelurile aliate cu cobalt, crom, nichel, wolfram și molibden, se folosesc în tehnologia chimică pentru confecționarea aparaturii rezistente la acțiunea acizilor, bazelor și a altor substanțe chimice. Se semnalează de asemenea descoperiri mai recente de aliaje remarcabile pentru magneți permanenți. Izotopul Co^{60} , se întrebuințează pe scară largă în radiografii industriale și în radioterapii. Multe combinații ale cobaltului, se bucură de o activitate catalitică ridicată și servesc drept catalizatori în sinteza diferitelor combinații chimice. O serie de combinații complexe organice ale cobaltului influențează asupra metabolismului plantelor și animalelor.

În fine, din punct de vedere teoretic, studiul a foarte

numeroși complecși hexacoordinați ai cobaltului trivalent, a jucat un rol foarte important în elaborarea teoriei complecșilor metalici.

Importanța metalului, aliajelor și foarte numeroaselor lui combinații au deschis calea și fac necesare noi investigații, noi metode de lucru, analize, sinteze, pentru cunoașterea acestui element destul de rar dar cu atât mai prețios atât pentru chimie cât și pentru tehnică.

A. CONSIDERATII GENERALE ASUPRA CELOR DOI PRINCIPALI REACTANTI, COBALT SI ANDA.

I. COBALTUL CA GENERATOR DE COMPLECSI

Cobaltul, face parte din prima serie de elemente de tranziție ; el este în centrul triadei fierului. Proprietățile sale sînt calitativ "intermediare" între cele ale fierului și ale nichelului.

Cobaltul, se întilnește cel mai des, la gradul de oxidare 2 și 3. În mod excepțional, se întilnesc de asemenea și gradele de oxidare -1, +1, +4 și 0.

Sărurile simple ale cobaltului, stabile în timp, sînt cele la gradul de oxidare 2, sărurile cobaltoase, care dizolvate în apă, dau soluții colorate în roz. Se cunosc săruri cobaltoase cu toți anionii obișnuiți. Ele se obțin ușor, prin reacția Co(OH)_2 cu acidul corespunzător. Sărurile hidratate, conțin Co(II) , coordonat octaedric.

Sărurile simple ale cobaltului la gradul de oxidare 3, sînt puține și foarte instabile. Ele nu se cunosc decît în stare solidă, ca fluorura, sulfatul și seleniatul. Pe de o parte, ele sînt oxidanți extrem de energici, descompunînd apa cu degajare de oxigen la temperatura obișnuită, pe de altă parte însă, compușii simpli ai cobaltului trivalent dau ușor complecși, cel mai adesea hexacoordinați și care sînt aproape întotdeauna stabili.

Gradele de oxidare și stereochemia cobaltului, sînt cuprinse în tabela 1, /1/.

Cobaltul, mai ales sub forma ionului trivalent, este u-

nul din cei mai prolifici formatori de complecși cunoscuți. Descrierea detaliată și clasificarea lor a constituit obiectul multor tratate /1, 2, 3, 4, 5/.

Atomii donori importanți, în ordinea tendinței descrescătoare de complexare sînt : azotul, carbonul (în cianuri), oxigenul, sulful și halogenii.

Tabela 1

Stările de oxidare și stereochemia cobaltului

Starea de oxidare	Numărul de coordinație	Geometria	Exemple
Co^{-1}	4	tetraedric	$\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$
Co^0	4	tetraedric (?)	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$
$\text{Co}(\text{I}), d^8$	4	tetraedric (?)	$[\text{Co}(\text{CN})_3\text{CO}]^-$, $\text{Co}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}_2$
	5	trigonal	$[\text{Co}(\text{NCR})_5]^+$,
		bipiramidal	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+$
		tetragonal	$(\text{R}_2\text{CS}_2)_2\text{CoNO}$
		bipiramidal	
$\text{Co}(\text{II}), d^7$	6	octaedric	$[\text{Co}(\text{dipy})_3]^+$
	4 ^a	tetraedric	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\text{Co}(\text{II})$ în Co_3O_4
	4	patrat	$[\text{Co en}_2]$ $(\text{AgI}_2)_2$
	5	trigonal	$[\text{Co}(\text{N-metilsalicilaldimina})_2]_2$
		bipiramidal	
$\text{Co}(\text{III}), d^6$	6 ^a	octaedric	CoCl_2 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
	4	tetraedric	în heteropoliwolframati
	6 ^a	octaedric	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, ZnCoO_4
$\text{Co}(\text{IV}), d^5$	6	octaedric	$[\text{CoF}_6]^{2-}$

^a Cea mai obișnuită stare.

1. Complecși ai cobaltului (II), d^7

Cobaltul bivalent formează complecși de tip stereochimic diferit. Cele mai obișnuite, sînt structurile octaedrice și tetraedrice, dar există și un număr apreciabil de complecși plan patrați, ca și cîțiva pentacoordinați.

Complecșii cu structură tetraedrică au un moment magnetic cuprins între 4 și 5 M.B. Aceasta înseamnă că există trei electroni impari ca în cazul ionului Co(II) liber, ceea ce presupune o hibridizare sp^3 a orbitalilor. Cu liganzi monodentați anionici, Co(II) formează în general complecși tetraedrici

$[CoX_4]^{2-}$, în care $X = Cl^-$, Br^- , I^- , SCN^- , OH^- . Prin diluarea soluțiilor acestora, se obțin ioni $[CoX_3]^-$, $[CoX_2]$ și $[CoX]^+$. Studiile fizico-chimice au fost făcute pe ionul $[CoCl_4]^{2-}$ colorat în albastru, care la diluții mari trece în ionul $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, colorat în roz.

Cu doi liganzi anionici și doi liganzi neutri, se formează de obicei complecși tetraedrici de tipul CoL_2X_2 . În unele cazuri, se formează complecși tetraedrici și cu anionii de β -dicetone. Complecșii tetracoordinați ai cobaltului bivalent care au o structură plan patrată, posedă un moment magnetic net mai mic decît a celor tetraedrici. El este cuprins între 2 și 3 M.B. Pentru realizare structurii plan patrate, trebuie să se efectueze hibridizarea dsp^2 a orbitalilor ; cobaltul (II), dispune atunci cei 7 electroni ai săi cu un singur electron impar în loc de 3.

Complecșii hexacoordinați ai cobaltului (II), au toți o structură octaedrică, care corespunde la o hibridizare sp^3d^2 . Ei se clasează în două grupe :

a. Complecși mai puțin stabili, care posedă trei electroni impari și la care sînt implicați în formarea legăturilor, doi orbitali externi 4d. Aceștia sînt complecșii octaedrici cu spin înalt și au momentul magnetic de la 4,7 pînă la 5,2 M.B., adică prezintă o foarte mare contribuție orbitală, întrucît numai momentul de spin pentru 3 electroni impari, este de 3,89 M.B.

Formula $\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$ conduce la $\sqrt{27} = 5,2$ M.B. Această contribuție orbitală mare se poate atribui degenerării stării de bază $^4T_{1g}$ și poate fi interpretată cantitativ, utilizînd teoria detaliată a câmpului liganzilor.

b. Complecși mai stabili, care nu au decît un singur electron impar, ceea ce permite moleculelor sau ionilor coordinați de a folosi un orbital 3d al cobaltului. Pauling a presupus că electronul impar din substratul 3d, trece în substratul 5s, ceea ce ar explica ușurința cu care se oxidează acești complecși. Acest transfer electronic însă, ar necesita un consum de energie prea mare, și din această cauză ipoteza a fost abandonată.

Calculul momentului magnetic pentru complecșii cu un electron impar, se poate face aplicînd formula simplă $\sqrt{4S(S+1)}$, în care nu intervine decît spinul. Aceștia au momentul magnetic cuprins între 1,72 și 1,81 M.B. Se cunosc însă complecșii care au un moment magnetic intermediar între 1,8 și 4,9 M.B. ; în anumite cazuri, există un echilibru între formele cu 3 și 1 electron impar și acest echilibru se modifică în timp ce temperatura variază.

Un aspect important în chimia cobaltului bivalent, este oxidarea foarte rapidă de către oxigenul molecular în prezența

unor liganzi complexanți, în special donori cu azot. Prima fază a oxidării ar putea include coordinarea O_2 , formându-se intermediar cobalt tetravalent, care reacționează cu cobaltul bivalent prezent, trecînd într-un complex binuclear. Astfel, oxidarea soluțiilor de $CoCl_2$, în prezență de amoniac, la aer, duce la complecșii diamagnetici, $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$ și $[(CN)_5Co(O_2)Co(CN)_5]^{6-}$, în prezență de ioni cianici. Acești complecși sînt stabili în stare solidă și în absența apei. Peroxocomplecșii de mai sus, se pot oxida uneori într-o fază mono-electronică, pentamina de mai sus, dînd de exemplu ionii verzi de $[(NH_3)_5Co(O_2)Co(NH_3)_5]^{5+}$. S-a crezut că acest ion conține $Co(III)$ și $Co(IV)$, dar studii de structură cu raza X și studii de rezonanță de spin, arată că cei doi atomi de cobalt sînt identici și electronul impar este distribuit egal la ambii; de aceea, interpretarea numerelor de oxidare integrale este fără importanță. Acest tip de localizare a electronilor impari apare și la alți complecși polinucleari cu structură simetrică.

2. Complecși de cobalt (III), d^6

După cum s-a amintit, sărurile cobaltice sînt dificil de preparat și foarte puțin stabile. Cînd cobaltul trivalent este angajat înă într-un complex, dobîndește o remarcabilă stabilitate. De altfel, potențialul de oxidare corespunzător trecerii ionului cobaltos în ion cobaltic, coboară considerabil dacă mediul este favorabil formării complecșilor.

De asemenea, sărurile cobaltoase se oxidează relativ ușor, fie în prezența amoniacului sau a aminelor organice, fie

în prezența radicalilor negativi cu electroafinitate slabă (CN, C₂O₄, NO₂, CO₃). Se cunosc actualmente mai multe mii de complecși cobaltici.

Deoarece acești complecși, în general dau reacții lente, dar nu excesiv de lente, de schimb de ligand, ei au fost studiați extensiv, încă de pe vremea lui Jørgensen și Werner. O mare parte a cunoștințelor noastre asupra izomeriei, a tipurilor de reacții, a proprietăților generale a complecșilor octaedrici ca o clasă aparte, se bazează pe studii asupra complecșilor de cobalt (III). Toți complecșii cunoscuți de cobalt trivalent, sînt octaedrici. Co(III) tetraedric, se cunoaște numai în heteropolivolframați.

Din punct de vedere al structurii, complecșii octaedrici se împart în două grupe :

a. Complecși externi sau ionici, mai rari și puțin stabili, la formarea cărora sînt implicați și orbitalii 4d. Ei posedă 4 electroni impari, de unde un moment magnetic calculat egal cu 4,9 M.B., neținînd cont de spin. Exemplul cel mai citat este ionul $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Efectiv, s-a găsit valoarea 5,3 M.B. pentru sarea de potasiu corespunzătoare.

b. Complecși covalenți sau "de pătrundere", sînt cei mai numeroși, foarte stabili și corespund hibridizării $3d^2 4s 4p^3$, care conduce de asemenea la o structură octaedrică. Aici se realizează configurația electronică de gaz inert (Kr), de unde rezultă stabilitatea lor deosebită. Nerămînd nici un electron impar, acești complecși trebuie să fie diamagnetici, ceea ce s-a verificat cu precizie în foarte numeroase cazuri. Subzistă uneori un paramagnetism "rezidual" mai mult sau mai puțin important.

Dispoziția electronilor 3d în acești complecși, a fost studiată mai ales de către Pauling /6/ și Busch /7/. Teoria câmpului cristalin și aceea a orbitalilor moleculari a fost aplicată aici de către Basolo și Pearson /8/.

Foarte numeroase lucrări au fost publicate asupra spectrelor de absorbție invizibil sau ultraviolet a complecșilor cobaltului trivalent /9, 10, 11, 12, 13/. Au fost studiate numeroase spectre în infraroșu a acestor complecși. S-a examinat de către Busch și alții mai ales vibrația moleculelor de amoniac coordinate.

Coordinanța cobaltului trivalent se poate considera constantă și egală cu 6.

Prepararea complecșilor de cobalt trivalent, se bazează pe oxidarea sărurilor cobaltoase : spontan la aer, prin acțiunea unui curent de aer, prin acțiunea oxidanților sau în mod excepțional, prin descompunerea apei cu degajare de hidrogen. Aceste reacții de oxidare, sînt în general complexe și puțin cunoscute. Probabil că primul stadiu al reacției corespunde la formarea sărurilor peroxidice sau percobaltice, din care unele au fost izolate. În toate cazurile, se obțin în general amestecuri a unui mare număr de complecși, de unde se izolează specii mai mult sau mai puțin pure, profitînd de solubilitatea lor mai mică în mediu potrivit. Aceste specii sînt de altfel aproape întotdeauna de echilibru. Deplasarea echilibrului în sensul dorit, se poate face folosind catalizatori. Numărul complecșilor care se pot prepara direct, este destul de restrîns ; ei servesc ca punct de plecare, pentru prepararea tuturor celorlalți. Metodele de preparare sînt aproape întotdeauna empirice și nu se poate scoa-

te nici o regulă generală din numeroasele fapte experimentale actualmente cunoscute.

Radicalul complex al acestor complecși, conține unul sau mai mulți atomi de cobalt, molecule neutre și radicali negativi. Dacă se notează cu A moleculele neutre monodentate, prin B cele bidentate, etc. iar radicalii monovalenți prin X, cei bivalenți prin Y etc., formula generală a complecșilor mononucleari ar fi $[\text{CoA}_6] \text{X}_3$, $[\text{CoB}_3] \text{X}_3$, $[\text{CoC}_2] \text{X}_3$ sau $[\text{CoA}_6] 2\text{Y}_3$, $[\text{CoB}_3] 2\text{Y}_3$, $[\text{CoC}_2] 2\text{Y}_3$ etc.

Ținând seama că în formulele generale de mai sus pot varia după cum se vede, atât moleculele neutre cât și radicalii negativi, se poate trage ușor concluzia că numărul acestor complecși este foarte mare.

Să considerăm de exemplu, reprezentantul grupei vaste de complecși cu formula generală $[\text{CoA}_6] \text{Z}_3$, de tipul hexaminelor, - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ - . Clorul poate fi înlocuit aici parțial sau total cu anioni mono- sau bivalenți, cum ar fi F^- , Br^- , I^- , OH^- , ClO_2^- , ClO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} etc., obținându-se astfel sărurile respective.

Se cunosc de asemenea numeroase alte săruri de tipul hexaminelor, în moleculele cărora amoniacul este înlocuit total sau parțial prin alte molecule neutre legate de Co(III) tot prin atomul de azot. Astfel sînt numeroase săruri în care toate cele șase molecule de amoniac sînt înlocuite cu molecule de hidroxilamină. Compoziția lor este $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})] \text{X}_3$ și sînt perfect analoge cu sărurile de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$.

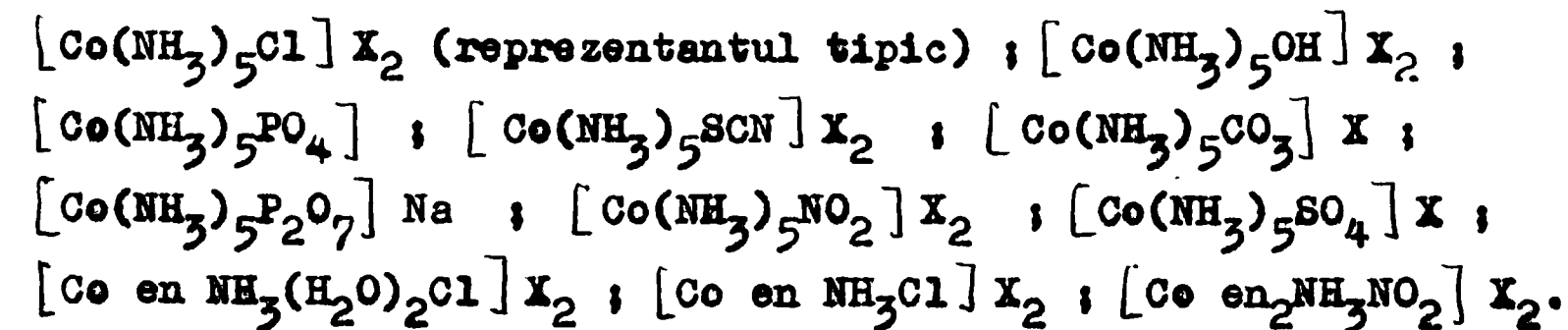
În afară de acestea, sînt bine studiați complecșii de Co(III) în care amoniacul este substituit cu etilendiamină pre-

cum și cu alte α -diamine alifaticе, care conțin grupe NH_2 și din care o moleculă de amină este echivalentă cu două molecule de amoniac. Ei corespund formulei generale $[\text{CoB}_3] \text{X}_3$. Tot de tipul hexaminelor, sînt și complecșii cu formula generală $[\text{CoC}_2] \text{X}_3$.

Intr-un număr foarte mare de combinații complexe, ionul central Co(III) , leagă în același timp, molecule neutre diferite, ca de exemplu, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \text{en}_2] \text{X}_3$, $[\text{Co} \text{en}_2 \text{NH}_3 \text{Py}] \text{X}_3$, dînd complecși de tip mixt. Studiul acestora se face mai ales în legătură cu problemele de izomerie.

Dacă în complecșii de tipul hexaminelor, se substituie o moleculă de amoniac cu un anion mono-, bi-, sau polivalent, se obțin complecși de tipul acidopentaminelor. Formula generală a combinațiilor de acest tip, poate fi reprezentată în felul următor : $[\text{Co(III)A}_5\text{Z}^m]^{3-m}$. Această formulă generală ilustrează marea varietate a combinațiilor de acest tip. De fapt, pot varia: moleculele neutre, anionii legați coordinați la cobalt și anionii din sfera exterioară. Există de asemenea, acidopentamine mixte, adică combinații ale căror ioni complecși conțin diferite molecule neutre.

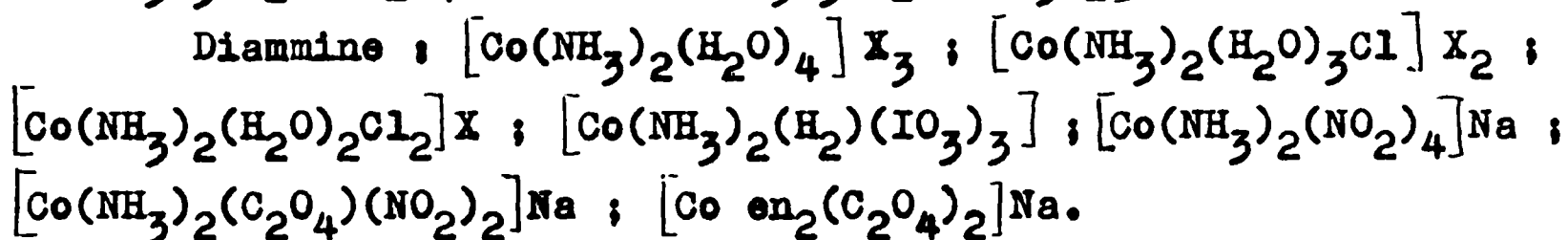
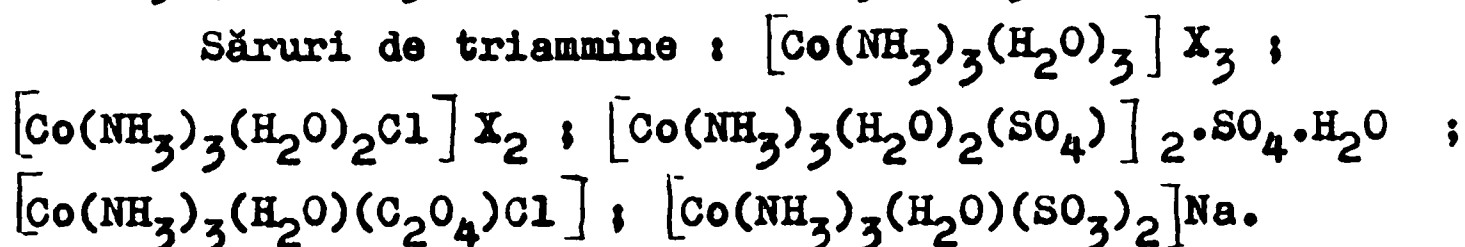
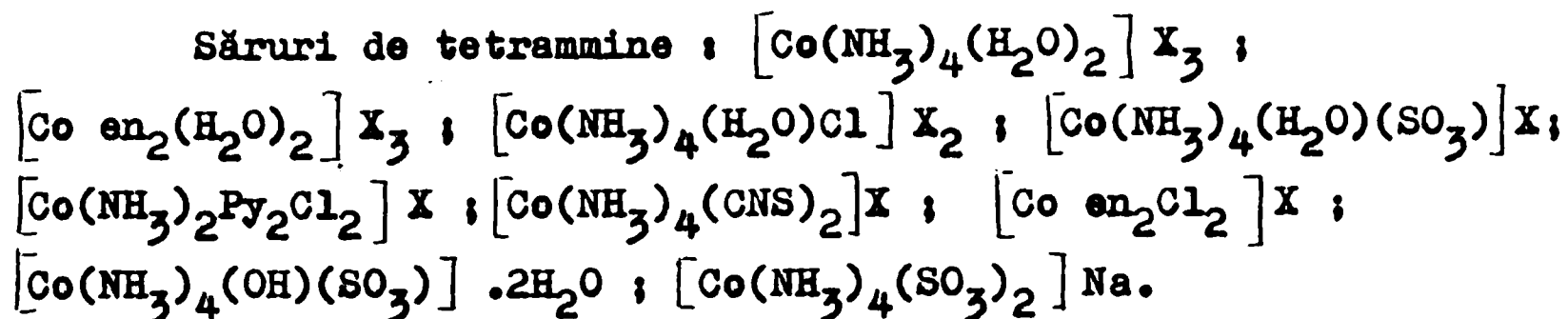
Ca exemplu, se pot da următoarele combinații :



Anionii sau cationii care se află în afara nucleului complex, se pot ușor înlocui, în urma unor reacții obișnuite de dublu schimb.

Inlocuind mai departe amoniacul sau aminele cu grupări

neutre fără azot în moleculă sau cu anioni, se obțin săruri de tetra-, tri-, di- și monoammine. Radicalul complex va avea încărcare pozitivă sau negativă, în funcție de încărcarea celui de al doilea ligand. Exemplele de mai jos, vor ilustra mai bine acest lucru.



Au fost studiați de asemenea un mare număr de compuși chelați de tipul diamminelor, în care molecula donor, este polifuncțională. În această categorie intră acizii poliaminocarboxilici, complexonii. Cei mai cunoscuți sînt complecși acidului etilen-diammino-tetraacetic, $\text{C}_{10} \text{H}_{16} \text{O}_8 \text{N}_2$; sau YH_4 . Y este un radical hexadentat, care leagă cationul, Co(III), prin cei doi atomi de azot și patru grupe carboxil, obținîndu-se patru inele chelatice pentaatomice de mare stabilitate. Sarea de sodiu a anionului complex YCo^- , a fost obținută pentru prima dată de către Brintzinger, Thiele și Müller /14/. Schwarzenbach /15/, a preparat o serie de săruri ale anionului complex CoY^- :

Li $[\text{CoY}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Na $[\text{CoY}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; K $[\text{CoY}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Rb $[\text{CoY}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
Cs $[\text{CoY}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Mg $[\text{CoY}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Co $[\text{YCo}]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CoY}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

cis- $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoY}]$; trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2][\text{CoY}]$. Aceste săruri sînt relativ nestabile, ionul CoY^- fiind un oxidant puternic.

Prin oxidarea complexului de cobalt bivalent cu brom la rece, se formează complecși de cobalt trivalent, în care însă acidul etilen-diamino-tetraacetic, este un ligand pentacoordinat, iar al șaselea loc în sfera de coordinație este ocupat de brom. Anionul CoYBr^{2-} are culoarea verde închis. Schwarzenbach a izolat sărurile de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Co^{+2} , Ba^{+2} a acestui anion complex. La fierbere, ele se descompun pierzînd ușor bromul. În aceeași lucrare /15/, Schwarzenbach semnalează posibilitatea obținerii complecșilor micști, $\text{K}[\text{Co}(\text{HY})\text{NO}_2]$ și $\text{Na}[(\text{CoHY})\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acești complecși sînt mai stabili decît complecșii corespunzători, care conțin ionul de brom ca al doilea ligand.

Dintre monoammine se cunoaște numai un reprezentant tipic, $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{BO}_2)_5] \text{Na}_2$.

Complecșii care nu conțin atomi donori de azot, sînt mai puțini și vom cita aici doar pe cei mai cunoscuți : $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$; $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]\text{Na}$; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{NO}_2)_4]\text{Na}_2$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{SO}_3)_3]\text{Na}$.

În compușii studiați pînă aici, radicalul complex nu conținea decît un atom de cobalt. Complecșii care conțin doi sau mai mulți atomi de cobalt legați între ei prin grupe polidentate, numite punți, aparțin unei grupe mai speciale de combinații complexe, complecșii polinucleari. Numărul acestora este mult mai mic decît al celor mononucleari, datorită dificultăților de obținere și studiu. O parte din ei, peroxocomplecșii, au fost amintiți deja la oxidarea cobaltului bivalent cu oxigen, în pre-

sența unor liganzi donori. Mai dăm câteva exemple, dintre cei mai bine studiați : $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_4$; $[(\text{Co en}_2)_3(\text{triam})_2]\text{X}_9$
 $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_5$; $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_4$;
 $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{III})(\text{NH}_2)(\text{O}_2)\text{Co}(\text{IV})(\text{NH}_3)_4]\text{X}_4$;
 $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{X}_4$;
 $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{OCoH}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{Co en}_2]\text{X}_4$ etc.

Această succintă prezentare arată posibilitățile largi ale cobaltului de a fi legat în complecși, în prezența unor liganzi donori.

Printre elemente, puține se pot compara cu el în privința multiplelor posibilități de a se lega, în diverse etape de valență.

II. ACIDUL ANTRANIL-N,N-DIACETIC (ANDA), CA LIGAND

Acidul antranil-N,N-diacetic, a fost obținut de Heuman în 1890 ca produs secundar, în cantități mici, din leșiile mume ale sintezei acidului fenil-glicin-orto-carbonic. În 1900, D.Vorländer și Mume /16/, încearcă sinteza acidului antranil-N,N-diacetic, dar produsul obținut de ei, este impurificat cu acid fenil-glicin-orto-carbonic și randamentul este foarte mic. I.G.Jackson și Kenner /17/, reluând problema sintezei acidului antranil-diacetic în scopul lucrărilor asupra stereochemiei azotului trivalent, obțin randamente de 45%, fără a preciza însă starea de puritate.

În anul 1958, noi am propus o metodă îmbunătățită pentru sinteza acestui ligand, față de cele din literatură, asigurând un randament mai mare și o puritate mai avansată /18/.

G.Schwarzenbach /19/, a inițiat primele studii asupra acidului antranil-N,N-diacetic. Astfel, i-a determinat cele trei constante de disociere prin metoda potențiometrică. Valorile găsite sînt : $pK_1 = 2,35 \pm 0,05$; $pK_2 = 2,98 \pm 0,01$; $pK_3 = 7,75 \pm 0,01$. Cu aceeași ocazie, s-au determinat constantele de instabilitate ale complexilor acidului antranil-N,N-diacetic, cu magneziul, calciul, stronțitul și bariul.

Pentru complexul de Ca , $pK = 5,06$

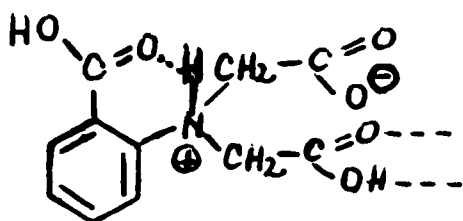
" " " Sr , $pK = 3,91$

" " " Ba , $pK = 3,57$

" " " Mg , $pK = 3,91$

Ample contribuții în studiul acestui ligand, atât ca număr de metode cât și ca număr de ioni, au fost aduse de colectivul condus de Acad.C.Drăgulescu.

Din spectrul în infraroșu /20/ al acidului antranil-N,N-diacetic, efectuat în stare solidă, ANDA apare ca un ion dipolar, avînd o grupă carboxil alifatică ionizată. Grupa carboxil aromatică, se presupune că participă la o asociere intramoleculară, prin intermediul unei legături de hidrogen, cu hidrogenul betainic al atomului de azot, în poziția orto (I).



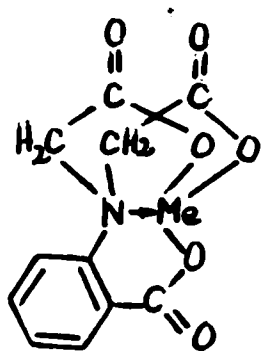
(I)

Elucidarea structurii complexilor metalici ai acidului antranil-N,N-diacetic (ANDA), obținuți în stare solidă, s-a făcut de asemenea, prin cercetarea spectrelor IR /20/. În funcție de natura ionilor metalici și a condițiilor de reacție, a fost pusă în evidență, capacitatea acidului antranil-N,N-diacetic, de a acționa atât ca ligand tetradentat cât și tridentat. S-a constatat astfel, că în complexii cu metalele trivalente, Fe(III), La(III) /20/ și Cr(III) /21/, precum și în sărurile complexilor cu metale bivalente, ANDA funcționează ca ligand tetradentat, iar în acizii formați cu metale bivalente, apare ca tridentat.

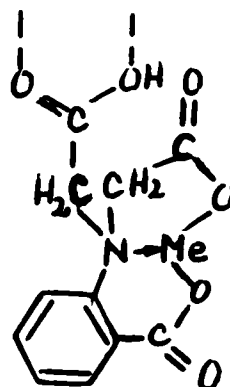
Structurile corespunzătoare ale chelaților în care ANDA este tetradentat sau tridentat, sînt arătate prin formulele (II) și (III).:

În formularea (II), se vede că sînt angrenați în legături chelate toți cei patru atomi donori, cu formarea a două

cicluri de cinci membri și a unui ciclu de șase membri. Când ANDA funcționează ca ligand tridentat, se formează numai două cicluri chelate, unul pentaatomic, la care participă o grupă funcțională carboxil alifatică și atomul de azot și unul hexaatomic închis prin contribuția carboxilului aromatic și a aceluiași atom de azot.



(II)

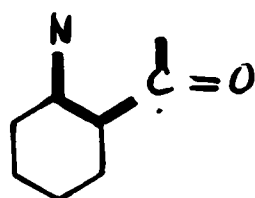


(III)

T.Tomita, E.Kyuno și R.Tsuyuchiya /21/, efectuând studii asupra complexelor cromului (III) cu acidul antranil-N,N-diacetic (ATDA - denumit de ei) și alți liganzi, în comparație cu complexii corespunzători NTA, ajung de asemenea la concluzia că toți cei patru atomi terminali din ligand, atomul de azot și cei trei atomi de oxigen, se coordonează la ionul metalic central, atât în soluție apoasă, cât și în stare solidă, chiar în condițiile formării unui complex mixt. Existența unor tensiuni în unul din cele trei cicluri ale NTA-ului, face ca acesta să apară de cele mai multe ori tridentat.

Rațiunea unei astfel de diferențe va fi atribuită prezenței inelului aromatic în ANDA. Interacțiunea de rezonanță ce se poate obține între unul din cei trei carboxili și azotul terțiar prin inelul benzenic, poate avea ca rezultat scurtarea legăturilor - așa cum se poate vedea mai jos (IV), (arătate prin linii groase), cu o oarecare energie de stabilizare, care va

genera o putere chelatică mai mare. Ca urmare, ANDA se comportă aproape întotdeauna ca ligand tetradentat, cu tendințe slabe de disociere a atomului de azot coordinat, sau de formare a grupărilor libere de carboxil.



(IV)

Valorile mici ale lui pK pentru ANDA, permit de asemenea o explicație a caracteristicilor de coordinare menționate mai sus.

Lucrările efectuate asupra chelaților acidului antranil-N,N-diacetic sînt numeroase. Cele mai multe au fost efectuate de colectivele de la Catedra de chimie anorganică și analitică a Facultății de chimie industrială din Timișoara și Centrul de chimie din Timișoara, conduse de Acad.C.Drăgulescu.

Intr-o serie de lucrări s-a urmărit capacitatea de complexare a acestui ligand cu un număr de ioni metalici : Cu(II), Ni(II), Th(IV) /22/, Fe(III) /23/, Pb(II), La(III), Cd(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) /24/, In(III) /25/, pe cale fotocolorimetrică, iar pentru Sc(III), Y(III), La(III) /26/, Ga(III), In(III) /27/, ZrO^{2+} , HfO^{2+} /28/, Au(III) /29/, Bi(III) /30/, spectrofotometric.

Există o concordanță bună între valorile constantelor de stabilitate ale unui chelat studiat prin diferite metode precum și între valorile date de diferiți autori. Astfel pentru Co(II), $pK = 8,42$, valoare determinată pe cale polarografică /31/ și $pK = 6,55$, prin determinare fotocolorimetrică /24/. De asemenea, pentru La(III), $K = 3,9 \cdot 10^{-6}$ /24/ fotocolorimetric și $K = 2,9 \cdot 10^{-6}$ /26/ spectrofotometric.

Cunoscând astfel valorile constantelor de instabilitate ale chelaților mai sus citați, s-au instituit metode de titrare complexometrică ale Cu(II) /18/, Ni(II) /32/, Th(IV) /33/, Fe(III) /23/, Bi(III) /34, 35/, In(III) /25/.

Formarea unor chelați metalici ai acidului antranil-N, N-diacetic, având benzi de absorbție caracteristice cationului, în vizibil sau ultraviolet, a permis punerea la punct a unor metode de dozare fotocolorimetrică ale Cu(II) /36/, spectrofotometrică a Ga(III), In(III) /27/, ZrO^{2+} , HfO^{2+} /37/, Fe(III) /38/, Sc(III), Y(III), La(III) /26/, fotocrometrică a Fe(III) /39/. Solubilitatea mică a sării CuANDAAG în soluții etanolice, ne-a permis instituirea unei metode de dozare gravimetrică a Ag(I), folosind ca reactiv de precipitare CuANDANa /39/.

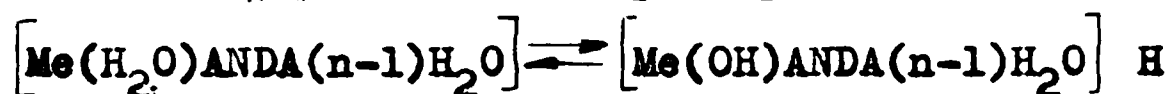
Paralel cu studiile efectuate în soluție, s-a încercat și obținerea unor chelați metalici cu acidul antranil-N,N-diacetic precum și cercetarea proprietăților fizico-chimice ale acestora.

S-au izolat astfel în stare pură complecșii : CuANDAH, /22/, sarea de sodiu, CuANDANa /22/ și de argint, CuANDAAG /39/ a acestui acid complex.

Acidul complex CuANDAH, formează cristale de culoare albastru-verzui, pe când sarea de sodiu și cea de argint, sînt colorate în albastru deschis. În soluții apoase, CuANDAH se comportă ca un acid tare, monobazic, care poate fi titrat potențio-metric cu NaOH.

Complecșii corespunzători altor cationi bivalenți, nu au putut fi obținuți în forma acizilor liberi, ci numai sub forma anumitor săruri ca : NiANDAK.2H₂O /22/, (ANDA)₂Pb₃ /24/.

Combi-națiile formate de către ANDA cu cationii triva-lenți, $\text{FeANDA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /23/ și $(\text{LaANDA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /24/ ar trebui să fie neelectroliti ; totuși soluțiile lor apoase prezintă o conducti-bilitate apreciabilă și sînt acizi slabi. Aciditatea soluțiilor acestor compuși poate fi atribuită unei disociații intracomplexe, suferită de către o moleculă de apă după schema :



Din datele obținute asupra comportării termice a chela-ților care au putut fi izolați, CuANDA H , CuANDA Ag /39/, $\text{LaANDA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_2(\text{ANDA})_3$ /24/, $\text{Fe(III)ANDA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /40/, $\text{NiANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiANDA}(\text{NH}_3)_2$ /41/, se poate conchide că aproape toți au aceeași stabilitate termică și că aceasta este determinată mai ales de natura ligandului, Acest fapt reiese din domeniul restrîns de temperatură în care are loc piroliza chelațiilor aceluiași li-gand /42/.

Au mai fost studiați pe cale spectrofotometrică și pola-rografică, reacțiile care au loc între ANDA și anumiți cationi bivalenți (Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd) în soluții amoniacale. Au fost determinate constantele de stabilitate ale complecșilor micști, care au formula generală, $\text{MeANDA}(\text{NH}_3)_2$ /43/.

Reacția între complexul Fe(III) - ANDA și apă oxigenată, duce la formarea unui compus intens colorat a cărui stabilitate depinde în mare măsură de condițiile de lucru /40/. Formarea compusului Fe(III) - ANDA- H_2O_2 , are loc în timp, cu viteză maxi-mă la $\text{pH} \approx 5,0$. În mod similar, reacționează acidul antranilic și antranil-N-monoacetic cu Fe(III) și apa oxigenată. Reacția a fost studiată spectrofotometric, comparativ pentru cei trei li-ganzi /44/.

B. PARTEA EXPERIMENTALA

I. TEHNICI DE LUCRU UTILIZATE

1. Metoda spectrofotometrică

Deoarece stit complexul CoANDA⁻ cit și compuşii acestuia cu H₂O₂ și NO₂⁻, sînt colorați - deci absorb lumina în domeniul vizibil al spectrului - , studiul formării acestora a fost urmărit pe cale spectrofotometrică. Avantajul acestei metode constă în faptul că permite măsurarea concentrației în fiecare moment, sau la echilibru, a unei specii, fără a influența starea acestora. Atit curbele de absorbție în funcție de lungimea de undă, cit și absorbția soluțiilor la lungime de undă constantă, s-a făcut cu un spectrofotometru înregistrator Unicam SP 800, înzestrat cu ultratermostat.

2. Măsurarea pH-ului

Din încercările calitative, s-a observat că pH-ul are o mare influență asupra formării și stabilității complexilor studiați. Stabilirea condițiilor optime de lucru, s-a făcut prin alegerea pH-ului adecuat. În acest scop, s-a folosit un pH-metru M.V. 11, înzestrat cu un electrod de sticlă indicator și un electrod de calomel, ca referință.

3. Studii termice

Pentru obținerea de informații asupra stabilității termice a compuşilor separați în stare solidă, s-a folosit metoda

termogravimetrică (ATG) și termică diferențială (ATD).

Analiza termogravimetrică se bazează pe urmărirea variației greutății substanțelor, în funcție de temperatură în cursul încălzirii lor. Rezultatul se consemnează în graficul greutate - temperatură, denumit curbă termogravimetrică sau termogramă.

Prin analiza termodiferențială, se urmăresc variațiile de entalpie survenite în probă, la încălzire uniformă. Principiul acestei metode, a fost inițiat de Le Châtelier și definitivat în forma ei de astăzi de către Roberts Austen (1899). Curba obținută prin reprezentarea ΔT în funcție de T , se numește curbă termodiferențială.

Pe curba ATD, se observă devieri de la linia de zero, de câte ori în probă au loc schimbări însoțite de absorbție sau degajare de căldură. Aceste devieri apar sub forma unor picuri (vîrfuri) îndreptate în sus, respectiv în jos, în funcție de natura procesului, exoterm sau endoterm. Curba se interpretează de cele mai multe ori, prin confruntare cu cea termogravimetrică. Analiza termodiferențială este foarte simplă și furnizează informații deosebit de valoroase, asupra tuturor schimbărilor ce au loc în probă, care sînt însoțite de variații de entalpie ca : descompunere, eliminarea apei (se poate diferenția apa de cristalizare, de apa de constituție), reacții chimice, schimbări structurale, transformări alotropice, recristalizări etc.

Urmărirea în timp a fenomenelor observate, permite studiul cinetic în stare solidă sau topituri.

Studiile termice arătate în lucrarea de față, s-au efectuat prin intermediul unei termobalanțe adaptate în acest scop și care permite citirea temperaturii, cu o precizie de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. La

această termobalanță, s-au făcut determinări în aer, la presiune atmosferică. Pentru verificarea unor date privind ATD, s-au mai efectuat câteva determinări la un aparat al firmei "Setaram", cu posibilități de lucru în diferite medii. Se execută concomitent ATD și ATG, încălzirea probei este liniară, cu mai multe trepte de viteză. Sensibilitatea relativă a balanței : $5 \cdot 10^{-7}$.

4. Spectroscopia în infraroșu

Concluzii foarte prețioase, în ceea ce privește natura legăturii metal-ligand, s-au obținut din interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu. Inregistrarea acestor spectre, s-a făcut cu un spectrofotometru Perkin-Elmer model 437, aplicând tehnica pastilării cu KBr, sau în suspensie de nujol.

5. Determinări magnetice

Completarea cunoștințelor noastre asupra unor elemente structurale ale sărurilor anionului complex CoANDA^- , le-am obținut prin determinarea susceptibilității magnetice a acestora. Susceptibilitatea specifică, s-a măsurat cu o balanță Gouy, folosind bioxidul de mangan ca etalon.

6. Analizele chimice

Determinarea cobaltului, în soluțiile standard utilizate și în compușii obținuți de noi, s-a făcut complexometric și gravimetric.

Analiza elementară, în ceea ce privește conținutul de C, N și H a compușilor, s-a efectuat cu un analizor automat (CHN+O) Carlo-Erba, model 1100, dotat cu o electrobalanță Cahn, folosin-

du-se creuzete de argint.

Concentrația soluțiilor de apă oxigenată și nitrit de sodiu, s-a stabilit prin referire la o soluție de permanganat de potasiu 0,1 N cu titrul cunoscut.

IV. FORMAREA COMPLEXULUI ANTRANIL-N,N-DIACETATUL DE COBALT(II), IN SOLUTII APOASE /60/

După cum s-a arătat în partea bibliografică, acidul antranil-N,N-diacetic, formează complecși chelatici cu mulți cationi, a căror formulare simplă este $[Me^2ANDA]^{2-3}$. Stabilitatea lor este diferită, depinzând de structura electronică a cationului.

Complexul cobaltului cu acidul antranil-N,N-diacetic (ANDA), a fost studiat doar tangențial. Noi am determinat constanta lui de instabilitate, pe cale fotocolorimetrică /24/. În același timp, Donald L.Dinsel și Thomas R.Sweet /38/, cercetând condițiile de dozare spectrofotometrică a Fe(III) cu ANDA și influența ionilor străini, găsesc că complexul cobaltului cu ANDA, este de culoare roșie-violetă la pH = 7,0, având maximum de absorbție la 525 nm. Ei ajung la concluzia că la acest pH, complexul este instabil.

În continuarea cercetărilor noastre asupra complecșilor acidului antranil-N,N-diacetic, ne-am propus un studiu mai amănunțit asupra complexului pe care îl formează acesta cu cobaltul în soluție, precum și asupra reacției dintre complexul anionic $CoANDA^-$ și H_2O_2 sau NO_2^- .

Am încercat de asemenea, separarea complexului $CoANDA^-$, prin precipitarea lui cu cationi monovalenți, în mediu potrivit.

Complexul cobaltului cu ANDA absoarbe într-un domeniu larg în vizibil, având un maxim la 514 nm și altul la 480 nm

(figura 1). Apariția acestei benzi, se datorește proceselor ce au loc în invelișul electronic d, incomplet al ionului central. Caracterul acestei benzi, cu maxime nu prea ascuțite, denotă că apariția ei, este condiționată de prezența unor tranziții d-d interzise. Originea absorbției în domeniul lungimilor de undă mari,

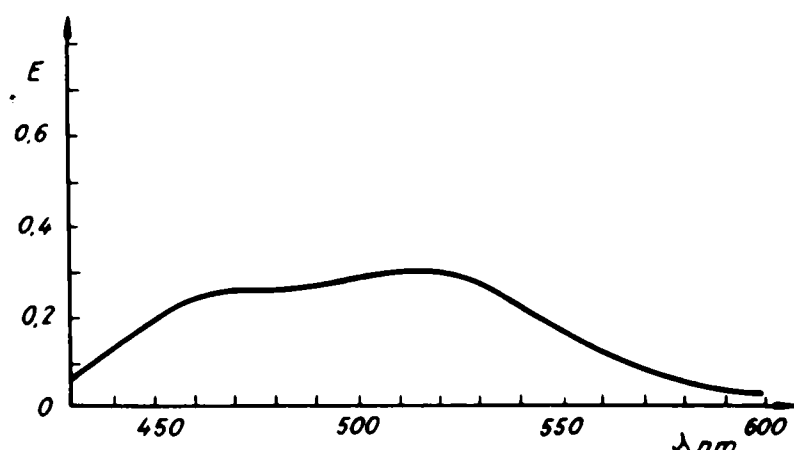


Fig.1. Spectrul de absorbție al complexului CoANDA⁻

este câmpul creat de liganzi. Aceasta reiese în primul rând, din faptul că diferențele de energie între orbitalii d, neechivalenți în câmp cristalin, diferențe apreciate prin parametrul de scindare Δ , sînt relativ mici. Aceasta înseamnă că numărul benzilor prezente în spectrul de absorbție al unei combinații complexe, în domeniul lungimilor de undă mari, este determinat de numărul nivelelor energetice posibile pentru sistemul considerat. După cum se știe, numărul unor astfel de nivele este determinat de configurația electronică a ionului metalic central și de simetria câmpului creat de liganzi /45/.

Pentru obținerea unor informații asupra naturii și stabilității complexului CoANDA⁻, am întreprins un studiu spectrofotometric.

Urmărind stabilitatea complexului în funcție de pH, la un raport echimolecular între ANDA și cobalt, se observă că pînă

la pH = 1,85 , densitatea optică este zero (complexul nu se formează), prezintă însă o variație accentuată între pH = 2,5-5,0 , iar în intervalul de pH = 5,0-7,0 , densitatea optică este constantă. La valori ale pH-ului peste 7, absorbția optică variază în timp, complexul fiind instabil (figura 2).

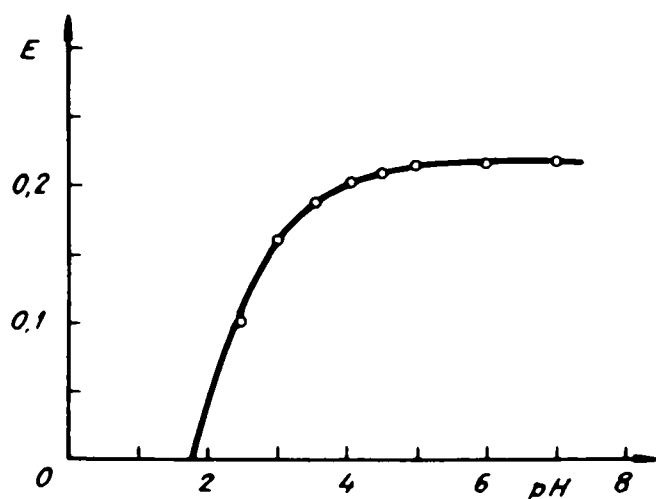


Fig.2. Stabilitatea complexului CoANDA⁻ în funcție de pH-ul soluției.
 $[Co] = [ANDA] = 5 \cdot 10^{-3} M$; $\lambda = 520 \text{ nm}$

Din figura 2 reiese deci că formarea complexului începe la pH = 1,85 și are stabilitate maximă între pH = 5,0-7,0. La același rezultat, se ajunge aplicând formula generală de calcul introdusă de Prof.C.Liteanu, la descompunerea și formarea complexonărilor, prin reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre /46/.

Intrucât formarea complexonărilor metalici are loc după reacția de echilibru :



creșterea acidității în timpul reacției poate duce la deplasarea echilibrului spre stînga. Această deplasare, este mult ajutată cînd soluția însăși este acidă. La concentrații mai mari în ioni

de hidrogen, deplasarea echilibrului poate avea loc pînă la descompunerea practic totală a complexonatului.

Condițiile de pH la care complexonatul de cobalt este stabil pot fi calculate exact din mărimile care caracterizează echilibrul :



Efectuînd calculele pe baza formulei :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{CoANDA}^-} \cdot \beta^2 \cdot \text{Co}}{K_{\text{ANDA}^{2-}}(1-\beta)}} \quad (3)$$

unde : K_{CoANDA^-} - constanta de instabilitate a antranil-N,N-diacetatului de cobalt (II), $K = 3,6 \cdot 10^{-6}$ /24/

β - gradul de transformare al CoANDA^- în reacția(2)

Co - concentrația analitică inițială a CoANDA^-

$K_{\text{ANDA}^{2-}}$ - constanta de stabilitate a ionului ANDA^{2-}

Acceptînd următoarele constante : $K_{\text{CoANDA}^-} = 2,7 \cdot 10^5$ /24/

și $K_{\text{ANDA}^{2-}} = 5,61 \cdot 10^7$, se obțin datele din tabela 2.

Tabela 2

pH				
$\text{Co} \backslash \beta$	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	4,23	2,80	0,80	0,30
10^{-2}	5,30	4,3	1,30	0,80
10^{-3}	5,23	4,8	1,80	1,3

Datele din tabela 2, arată că antranil-N,N-diacetatul de cobalt începe să se descompună la $\text{pH} < 3-5$ și este practic total descompus la $\text{pH} < 1,8$, în funcție de condițiile de lucru. Rezul-

tatele calculelor concordă perfect cu determinările spectrofotometrice.

Ca urmare, toate studiile asupra acestui complex, determinări spectrofotometrice, complexonometrice, trebuie efectuate la $\text{pH} > 5$, pentru a evita erorile provenite din descompunerea parțială a complexului CoANDA^- , respectiv a neformării sale integrale, în mediul de reacție acid.

Raportul de combinare $\text{Co} : \text{ANDA}$, s-a determinat prin metoda raporturilor molare variabile /47/. Inflexiunea care apare pe curbă, ne indică raportul $\text{Co} : \text{ANDA} = 1 : 1$ (figura 3).

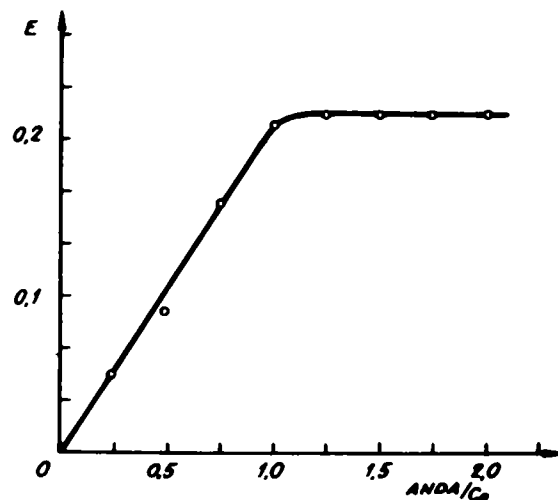


Fig.3. Curba raporturilor molare variabile pentru Co(II)-ANDA . $[\text{Co}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ și cantități variabile de ANDA; $\text{pH} = 5$

Curba din figura 3, arată existența unei apreciable disociații în sistemul studiat și ne dă posibilitatea să calculăm gradul de disociație α din relația (4), /48/ :

$$\alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m} \quad (4)$$

unde, E_m este densitatea optică maximă pentru porțiunea orizontală a curbei corespunzând reacției complete a cationului, E_s este densitatea optică pentru raportul molar stoichiometric li-

gand-metal. Din figura 3, am obținut pentru E_m și E_s valorile 0,215 respectiv 0,208, cu ajutorul cărora se ajunge la $\alpha = 0,037$.

Constanta aparentă de instabilitate a complexului $CoANDA^-$ este :

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (5)$$

unde, C este concentrația totală a complexului, egală cu concentrația cobaltului, $C = 5 \cdot 10^{-3}$.

$$K = \frac{0,037^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{1 - 0,037} = 7,06 \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

Valoarea constantei de instabilitate corespunde cu cea găsită de noi prin altă metodă /24/ și permite instituirea unei metode complexonometrice de dozare a cobaltului. Incercările preliminare făcute în acest sens, au fost mulțumitoare și vor intra în cadrul preocupărilor noastre de viitor.

V. COMPLECȘI MICȘTI AI COBALTULUI CU ACIDUL
ANTRANIL-N,N-DIACETIC ȘI ALȚI LIGANZI

1. Studiul cinetic al reacției dintre antranil-N,N-diacetatul de cobalt (II) și apa oxigenată

Acidul antranil-N,N-diacetic (ANDA), formează complecși cu aproape toți cationii. În acești complecși, ANDA este un ligand tri- sau tetradentat. Când cationul central are cifra de coordinare mai mare decât patru, apare posibilitatea formării complecșilor micști. Posibilitate chiar mai mare decât la EDTA, care fiind hexadentat, de cele mai multe ori, procesul de formare al complecșilor micști, este însoțit de deschiderea unui ciclu.

În soluții neutre, complecșii cobaltului (II) cu aminoacizii, suferă un proces lent de oxidare, de către oxigenul din aer. În prezența apei oxigenate însă, oxidarea este rapidă și se poate constata cu ușurință și pe cale vizuală, întrucât soluția complexului de cobalt (II) își schimbă și intensifică culoarea de la roz la roșu-violet /49/.

Reacția de oxidare a cobaltului (II) din complecșii cu liganzi de tip complexonic, a fost semnalată de multă vreme /50, 51, 52, 53, 54/. Studiile efectuate asupra complexului CoY^{2-} în prezența apei oxigenate, au dovedit formarea intermediară a peromocomplexului YCoOCoY^{4-} /51/, care în funcție de pH-ul mediului poate trece în compuși diferiți.

Prezentăm în continuare, rezultatele obținute în studiul

reacției de culoare între CoANDA^- și apa oxigenată /55/. În condiții determinate, reacția se desfășoară cu viteză măsurabilă și poate fi urmărită spectrofotometric, prin variația intensității culorii.

Amestecul de reacție a fost preparat prin adăugarea rapidă a cantității necesare de apă oxigenată la complexul Co(II)ANDA^- . Soluției de Co(II)ANDA^- i s-a adăugat în prealabil, o cantitate determinată de $(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3)$, ca tampon, în așa fel încît pH-ul final al amestecului să ajungă la valoarea 8,75, la care viteza de reacție este convenabilă pentru efectuarea măsurătorilor.

Formarea unui nou complex, prin reacția dintre Co(II)ANDA^- și apa oxigenată, se observă prin compararea curbelor de absorbție a complexului anionic Co(II)ANDA^- și a amestecului de reacție.

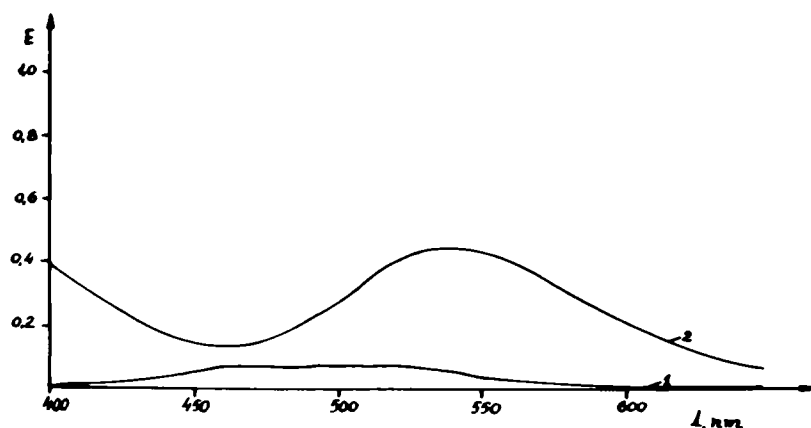


Fig.4. Spectrele de absorbție în vizibil ale compuşilor:

1. $[\text{CoANDA}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



În figura 4 se poate vedea diferența mare între alura curbelor de absorbție, poziția maximului și intensitatea absorbției. Astfel, valoarea maximă a coeficientului molar de absorbție pentru Co(II)ANDA^- este 9, în timp ce pentru complexul rezultat în reacția ^{anionului} Co(II)ANDA^- cu apa oxigenată, valoarea este 140.

Studiul cineticii de oxidare a cobaltului bivalent din complexul Co(II)ANDA^- , s-a făcut prin urmărirea absorbției optice la lungimea de undă a maximumului de absorbție a compusului format, $\lambda = 540 \text{ nm}$.

Observarea directă a amestecului de reacție a arătat că viteza de reacție este mult influențată de concentrația ionilor de hidrogen. După cum era de așteptat, reacția nu are loc la $\text{pH} < 5,0$, iar la $\text{pH} = 5,0 - 6,0$, se desfășoară cu viteză foarte mică, prezentînd o perioadă de inducție de cîteva ore. Incepînd cu $\text{pH} = 6,0$ viteza de reacție crește rapid și liniar cu pH -ul mediului, așa cum reiese din figura 5.

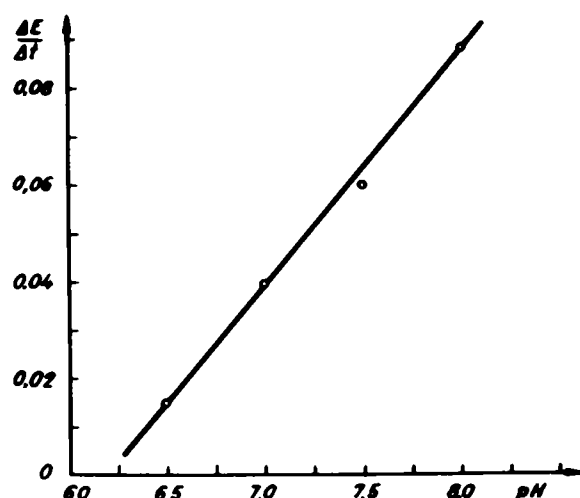


Fig.5. Variația vitezei de reacție în funcție de pH -ul soluției.

$$[\text{CoANDA}^-] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\lambda = 540 \text{ nm}$$

Pentru a obține rezultate reproductibile în stabilirea parametrilor cinetici, experimentarea s-a efectuat în mediu tampon. S-a urmărit în primul rând influența concentrației fiecărui reactant, asupra vitezei de reacție. În figura 6, se reprezintă variația în timp a absorbției luminii, a unor amestecuri de reacție, în care concentrația apei oxigenate se menține constan-

tă, modificându-se însă concentrația anionului complex Co(II)ANDA^- .

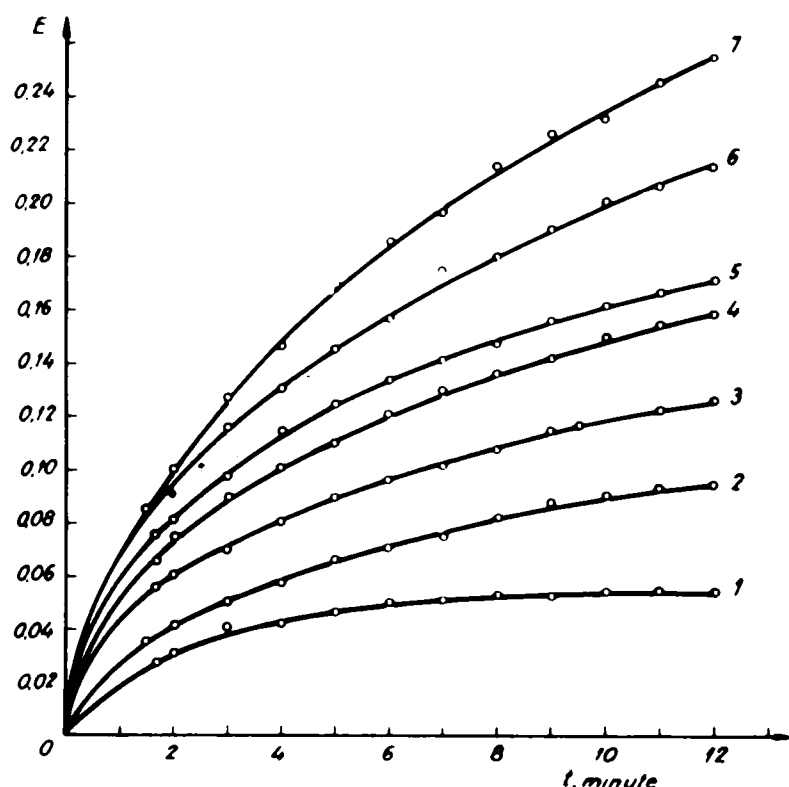


Fig.6. Variația absorbției unor amestecuri de reacție, la concentrații diferite în CoANDA^- .

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda = 540 \text{ nm}$, $[\text{CoANDA}^-]$: 1. $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 2. $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 3. $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4. $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 6. $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 7. $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Se observă că viteza inițială depinde de concentrația complexului Co(II)ANDA^- , și crește liniar cu creșterea acestuia, după cum reiese din figura 7.

Menținând constantă concentrația Co(II)ANDA^- și modificând concentrația apei oxigenate, se observă aceeași dependență liniară a vitezei de reacție, în funcție de concentrația apei oxigenate (figura 8).

Din datele de mai sus, rezultă ordine parțiale unitare de reacție, în raport cu fiecare din cei doi parteneri de reacție, încît expresia vitezei de reacție poate fi scrisă :

$$V = kC_{\text{CoANDA}^-} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (7)$$

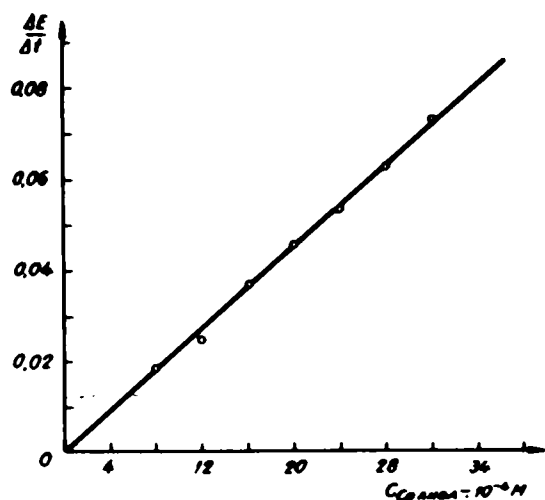


Fig.7. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația anionului $CoANDA^-$.
 $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3} M$. $\lambda = 540 nm$

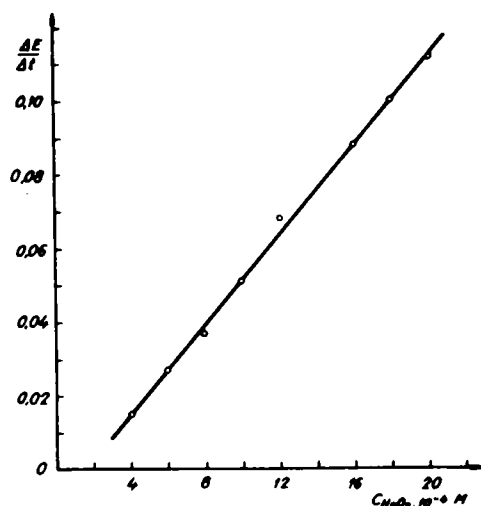


Fig.8. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația apei oxigenate.
 $[CoANDA^-] = 2 \cdot 10^{-3} M$. $\lambda = 540 nm$

Pentru calculul constantei de viteză și a energiei de activare, s-au efectuat trei serii de probe, la trei temperaturi diferite, concentrațiile inițiale ale reactanților fiind egale între ele. Constantele de viteză s-au calculat din reprezentarea grafică $1/c = f(\text{timp})$ (figura 9), găsindu-se valorile din tabela 3.

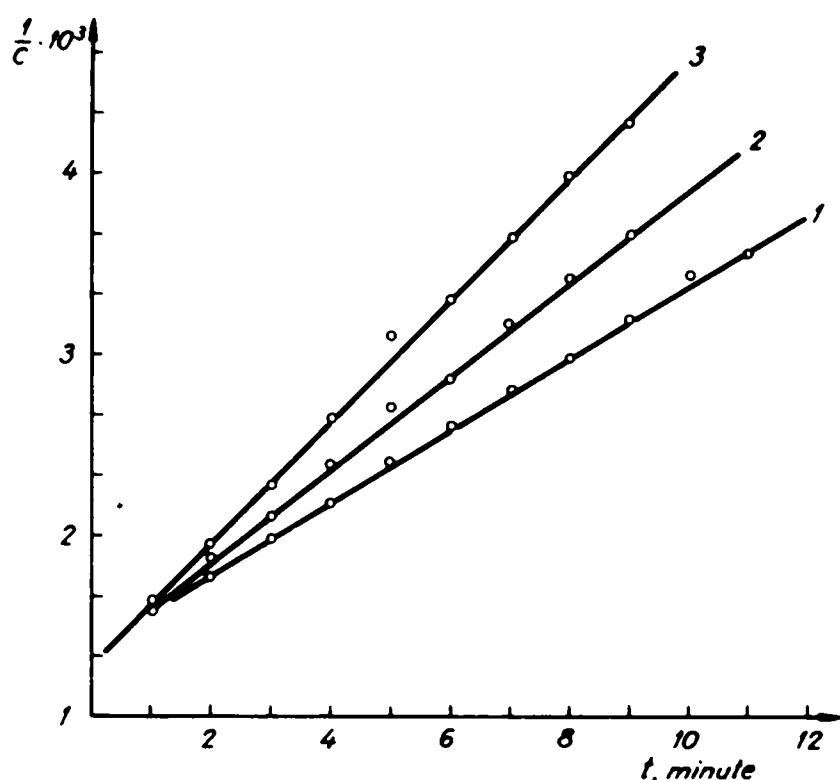


Fig.9. Variația concentrației în timp la diferite temperaturi. $[CoANDA^-] = [H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3} M$ $\lambda = 540 \text{ nm}$; 1. $298,4^\circ K$; 2. $303,3^\circ K$; 3. $307,8^\circ K$.

Tabela 3

Constantele de viteză ale reacției între $CoANDA^-$ și H_2O_2 , la diferite temperaturi

$T^\circ K$	298,4	303,3	307,8
$k(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1})$	$3,72 \cdot 10^3$	$4,88 \cdot 10^3$	$5,97 \cdot 10^3$

Energia de activare a procesului, s-a calculat din reprezentarea logaritmică a valorilor constantei de viteză în funcție de $1/T$, conform ecuației Arrhenius (figura 10), găsindu-se pentru parametrii acestei ecuații, valorile :

$$E = 10.510 \text{ cal/mol}$$

$$A = 1,862 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

Cu aceste date, s-au evaluat în continuare ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger și ΔG^\ddagger , entalpia, entropia, respectiv entalpia liberă normală de activare :

$$\Delta H^{\ddagger} = 9920 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -9 \text{ U.E.}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 12.620 \text{ cal/mol}$$

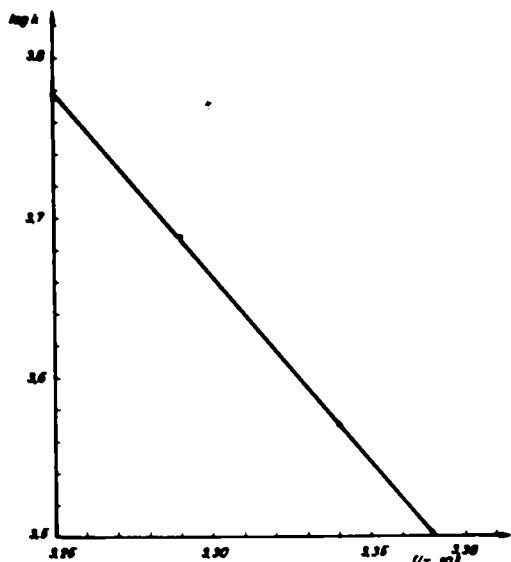
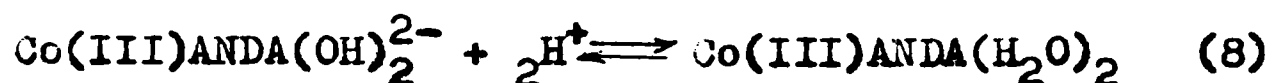


Fig.10. Dependența constantei de viteză de temperatură.

Valorile și semnul entropiei și entalpiei libere de activare sînt în concordanță cu condițiile desfășurării procesului. Astfel, entropia de activare negativă, denotă că asocierea celor două specii reactante în complexul activat, are loc cu pierderea unor grade de libertate, cel puțin de translație, cînd entropia complexului activat este mai mică decît cea a reactanților liberi. De ase-

menea valoarea pozitivă relativ mare a entalpiei libere de activare, pune în evidență un complex activat, bogat în energie și instabil, care se descompune cu ușurință în produșii finali de reacție, de unde și o viteză de reacție mare.

Tinînd cont de condițiile de $\text{pH} = 8,75$, la care s-a studiat cinetica de oxidare a cobaltului (II) din complexul CoANDA^- , se poate spune că final se ajunge la $[\text{Co(III)ANDA(OH)}_2]^{2-}$. Trecînd în mediu neutru sau acid, ligandul OH^- se înlocuiește cu H_2O , conform echilibrului :



Din păcate, toate eforturile noastre de a obține în formă solidă, hidroxo- sau aquocomplexul, nu au dus pînă în prezent la rezultate sigure.

Cinetica de înlocuire a ligandului OH^- cu H_2O , așa cum s-a făcut la CoYOH^{-2} /56/, va fi o continuare a studiilor începute de noi asupra acestui complex.

Reacția de oxidare a cobaltului (II) la cobalt (III) în complexul cu acid antranil-N,N-diacetic, poate fi aplicată la dozarea spectrofotometrică a cobaltului. După 12-13 minute, reacția este încheiată și extincția este constantă. În condițiile la care s-au făcut determinările cinetice ($\text{pH} = 8,75$ și $\lambda = 540 \text{ nm}$), se respectă legea lui Lambert-Beer. Cu ajutorul unei curbe de etalonare, se pot doza cantități de cobalt de la $11,8 \mu\text{g Co/cm}^3$. În prezența ionilor străini, se va adăuga ANDA în cantitate mai mare. Determinarea este deranjată de Cr(III) , Cu(II) , mai puțin de Ni(II) .

2. Studiul spectrofotometric al cineticii de reacție între complexul CoANDA^- și NO_2^- /57/

Dacă se amestecă o soluție neutră de CoANDA^- cu nitrit și se acidulează slab cu acid acetic, are loc o intensificare a culorii soluției, în timp.

Aceasta se datorește formării unui nou complex, cu caracteristici structurale noi. Spectrele de absorbție în vizibil, ilustrează foarte bine cele spuse (figura 11).

Absorbția soluțiilor care conțin nitrit, este mai mare (curba b), coeficientul molar de absorbție fiind 39 față de 9 al soluției originale de CoANDA^- .

Variația în timp a absorbției luminii, de către o soluție echimoleculară de CoANDA^- și NO_2^- este arătată în figura 12.

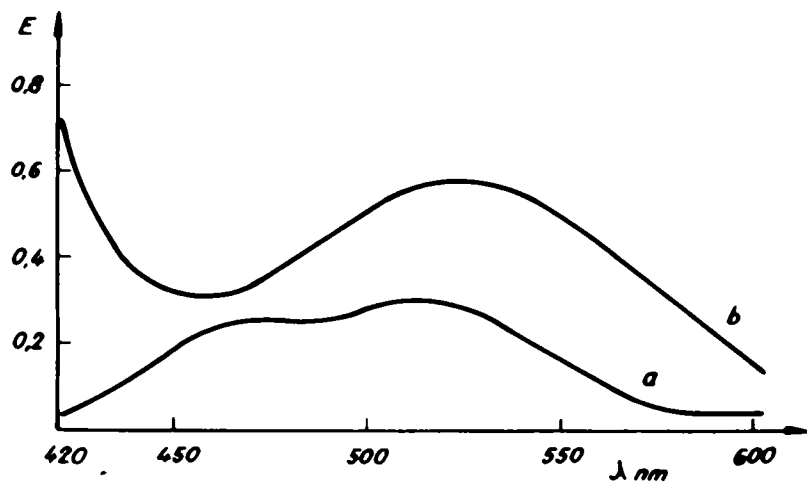


Fig.11. Spectrele de absorbție ale complexilor :
a. CoANDA^- , $[\text{Co}] = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{ANDA}] = 10^{-3}\text{M}$;
b. $\text{CoANDA}^- + \text{NO}_2^-$, $[\text{Co}] = 10^{-3}\text{M}$; $[\text{ANDA}] = 10^{-3}\text{M}$;
 $[\text{NO}_2^-] = 10^{-3}\text{M}$

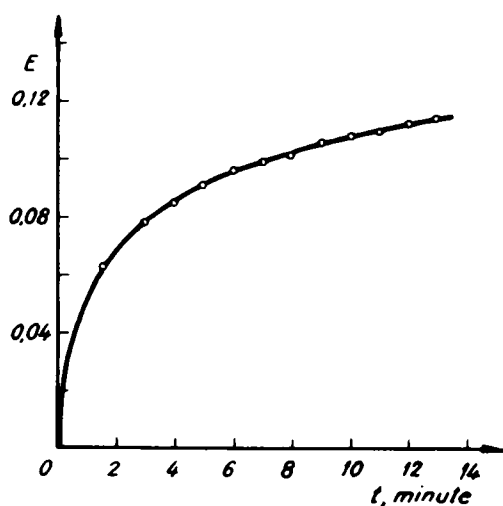


Fig.12. Variația absorbției luminii în funcție de timp
a unei soluții de $\text{CoANDA}^- + \text{NO}_2^-$ $[\text{CoANDA}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$;
 $[\text{NO}_2^-] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ $\lambda = 500 \text{ nm}$; $\text{pH} = 2,5$

Creșterea relativ lentă a absorbției în timp, abia după 30 minute se ajunge la valoarea constantă, indică posibilitatea de a urmări desfășurarea reacției prin măsurători de absorbție optică.

Deoarece încercările preliminare au arătat că reacția dintre Co(II)ANDA^- și NO_2^- are loc în mediu slab acid, am stabilit în primul rând dependența vitezei de reacție, în funcție de pH.

Drept măsură a vitezei de reacție, am luat viteza de

creștere a absorbției luminii după două minute de la amestecarea reactanților.

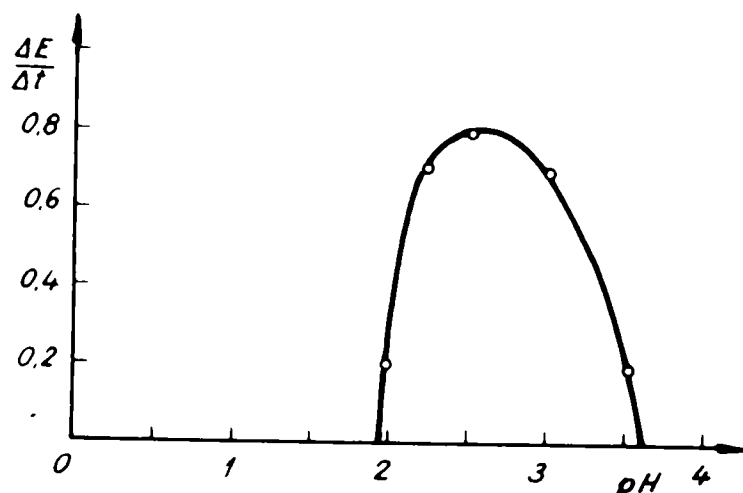
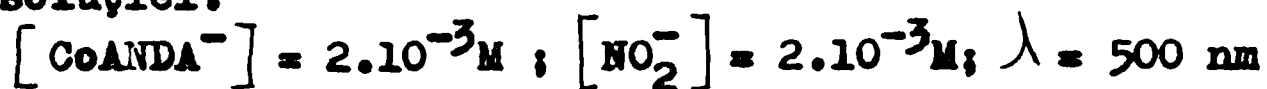


Fig.13. Variația vitezei de reacție, în funcție de pH-ul soluției.



Din figura 13, reiese că viteza maximă de reacție între cei doi componenți, are loc la un pH = 2,5 , după care scade brusc încît la pH = 3,5 , reacția să nici nu poată avea loc, cel puțin cu viteză măsurabilă. Dacă avem în vedere că domeniul de maximă stabilitate a complexului inițial CoANDA^- este la un pH=5 , rezultă că limita superioară de pH, peste care reacția nu mai are loc, este determinată de reactivitatea grupării NO_2^- , care scade mult cu creșterea pH-ului, după cum limita inferioară trebuie să fie determinată de CoANDA^- , care nu este stabil la valori de pH sub 1,85 (vezi figura 2, pagina 27).

Intrucît curba reprezentată în figura 13 arată o viteză de reacție maximă la pH = 2,5 , toate determinările cinetice s-au efectuat în continuare la acest pH.

Pentru stabilirea parametrilor cinetici ai reacției, s-a urmărit în primul rînd, influența fiecărui reactant asupra vitezei de reacție. În figura 14, se arată variația în timp a absorbției luminii a unor soluții, în care se menține constantă con-

stantă concentrația Co(II)ANDA^- , iar concentrația NO_2^- , se schimbă.

Se observă că viteza inițială depinde de concentrația NO_2^- , dependență arătată mai explicit în figura 15, în care se reprezintă $\Delta E/\Delta t$, în funcție de concentrația NO_2^- .

Dependența liniară a vitezei de reacție de concentrația NO_2^- , se regăsește și ca funcție de concentrația complexului CoANDA^- (figura 16).

Din datele de mai sus, rezultă că reacția este de ordinul I, în raport cu fiecare din cei doi reactanți, însoțit viteza acesteia este de forma :

$$V = kC_{\text{CoANDA}^-} \cdot C_{\text{NO}_2^-} \quad (9)$$

în care constanta k, este funcție nu numai de temperatură, ci și de pH-ul mediului. Pentru calculul constantei de viteză și a energiei de activare, s-au efectuat trei serii de probe, ^{la} trei temperaturi : 25°C , 29,5°C și 37,5°C, concentrațiile inițiale ale reactanților fiind egale între ele. Constantele de viteză s-au calculat din reprezentarea grafică $1/C = f(\text{timp})$, (figura 17), găsindu-se valorile din tabela 4 :

Tabela 4

Valorile constantelor de viteză ale reacției la diferite temperaturi

T °K	298,3	302,7	310,8
k (cm ³ mol ⁻¹ sec ⁻¹)	6,0.10 ³	13,2.10 ³	29,0.10 ³

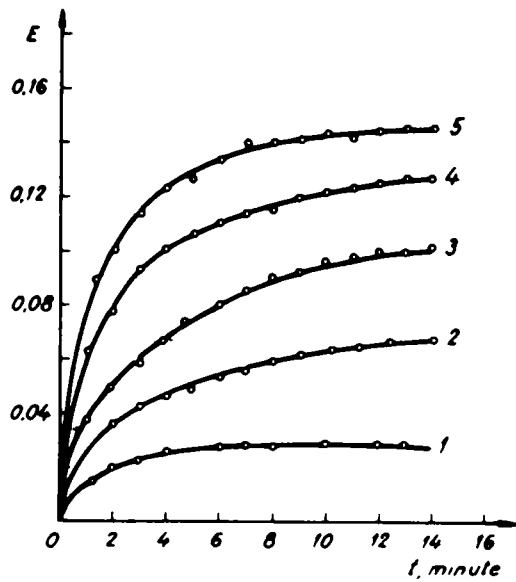


Fig.14. Variația absorbției luminii la concentrații diferite în NO_2^- și concentrație constantă a CoANDA^- .

$[\text{CoANDA}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 500 \text{ nm}$
 $[\text{NO}_2^-] = 1) : 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 2) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
3) $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4) $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
5) $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

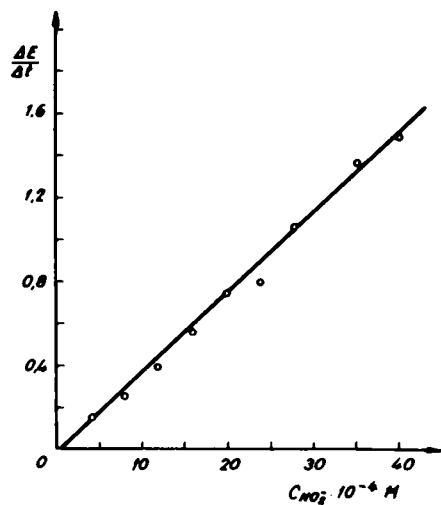


Fig.15. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația NO_2^- .

$[\text{CoANDA}^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 500 \text{ nm}$

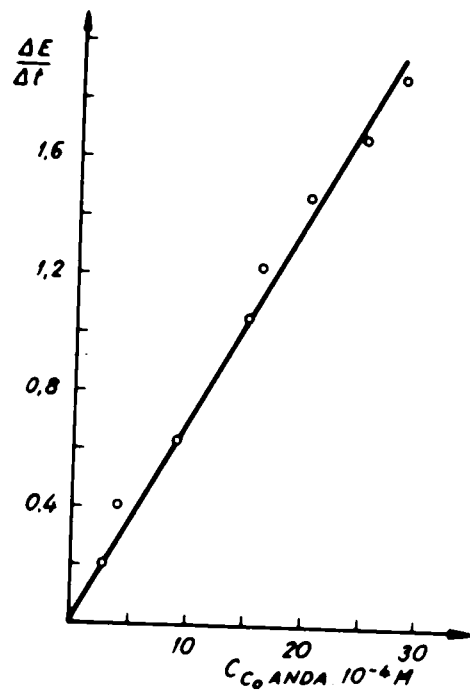


Fig.16. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrația $CoANDA^-$.
 $[NO_2^-] = 2 \cdot 10^{-3} M$; $\lambda = 500 \text{ nm}$

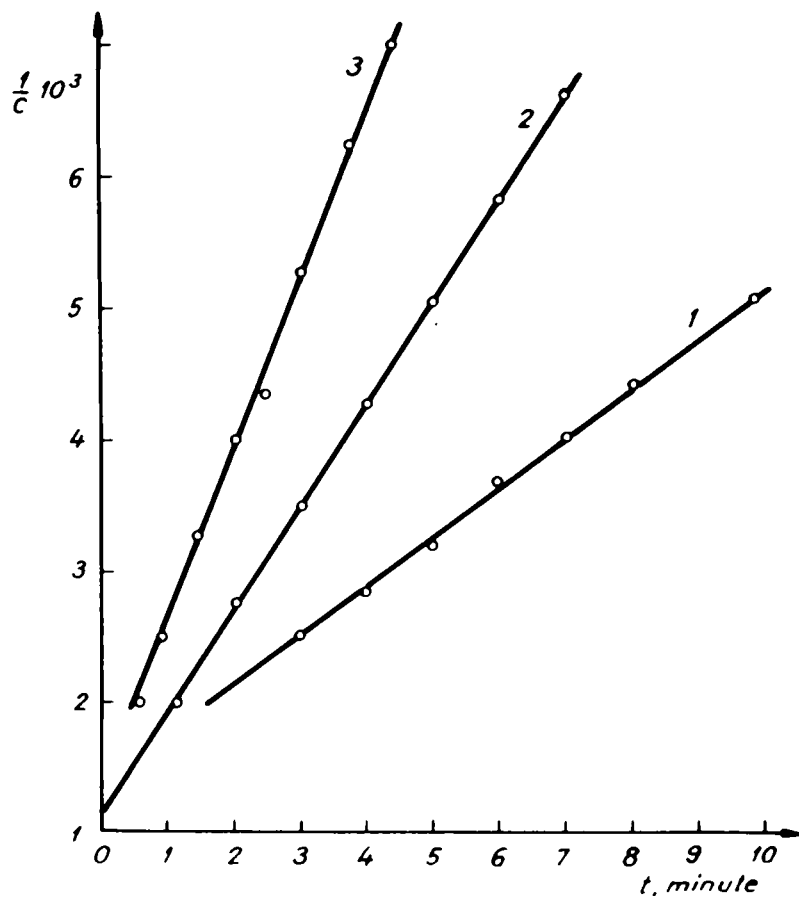


Fig.17. Variația concentrației în timp, la diferite temperaturi.
 $[NO_2^-] = [CoANDA^-] = 2 \cdot 10^{-3} M$
1). $298,3^\circ K$; 2). $302,7^\circ K$; 3). $310,8^\circ K$

Energia de activare E , s-a calculat din dependența $\log k = f(1/T)$, arătată în figura 18 :

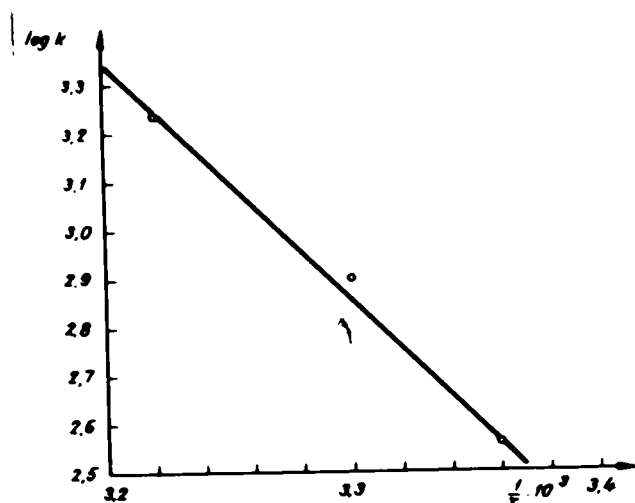


Fig.18. Dependenta constantei de viteză de temperatură

Pentru energia de activare, s-a găsit valoarea $E = 22.100$ cal/mol, iar pentru factorul preexponențial, A , al ecuației Arrhenius, $1,17 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Cu aceste valori, expresia constantei de viteză, în intervalul de temperatură studiat, este dată de ecuația :

$$k = 1,17 \cdot 10^{20} \cdot e^{-22.100/RT} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (10)$$

Entalpia și entropia de activare, ΔH^\ddagger și ΔS^\ddagger , s-au calculat pentru temperatura de $302,8^\circ \text{K}$, cu ajutorul energiei de activare și a factorului preexponențial, găsindu-se valorile :

$\Delta H^\ddagger = 21.500$ cal/mol și $\Delta S^\ddagger = 31,5$ U.E., în timp ce entalpia liberă de activare corespunde la $\Delta G^\ddagger = 12.100$ cal/mol.

Entropia de activare pozitivă și mare în valoare absolută arată că formarea complexului activat, are loc în urma interacțiunii a două particole încărcate și de sarcină contrară. Dacă ținem cont de structura complexului CoANDA^- și de condițiile de pH în care se desfășoară procesul ($\text{pH} = 2,5$), ea și de faptul că

complexul CoANDA^- , începe să se formeze la un pH superior lui 1,8, stabilitatea lui crescînd pînă la pH = 5 și corelăm aceste date cu indicațiile furnizate de entropia de activare, ajungem la concluzia că, anionul CoANDA^- , în condițiile date, se găsește parțial protonat.

Incercările noastre de a obține compusul în stare solidă, au dus întotdeauna la sarea de potasiu sau taliu a acestui anion. Solubilitatea extrem de mare a acestor săruri, nu ne-a permis obținerea unor cantități suficient de mari, pentru a fi supuse unor studii fizico-chimice.

Reacția dintre CoANDA^- și nitrit, poate fi aplicată la determinarea spectrofotometrică a cobaltului, făcînd în prealabil o curbă de etalonare. Ea ar avea importante aplicații și în chimia analitică calitativă, pentru identificarea NO_2^- .

Se poate identifica NO_2^- alături de NO_3^- în orice cantitate, cu condiția ca, dacă NO_3^- provine din HNO_3 și nu din azotați, soluția să fie adusă cu hidroxid de sodiu la un pH slab acid. Reacția este deranjată de ioni colorați.

VI. SEPARAREA UNOR SARURI ALE ANIONULUI COANDA⁻, CU
CATIONI MONOVALENTI /61/.

Primele combinații complexe cu metale grele ale acidului antranil-N,N-diacetic au fost obținute în laboratorul nostru /22, 23, 24/. Solubilitatea mare a acestor combinații a făcut să întâmpinăm unele dificultăți la separarea lor.

În această lucrare se descriu complecșii : CoANDAH.3H₂O, CoANDALi.3H₂O, CoANDANa, CoANDAK.2H₂O, CoANDARb.3H₂O, CoANDACs.3H₂O, CoANDANH₄.2H₂O, CoANDATl.2H₂O și CoANDAag.H₂O.

Solubilitatea lor mare în soluție apoasă, ne-a condus la ideea utilizării unor sisteme de solvenți amestecați și la diferite procedee de amestecare a acestora cu soluția apoasă a complexului, pentru a provoca cristalizarea.

1. Antranil-N,N-diacetatul de cobalt (II), (CoANDAH,3H₂O

Se dizolvă 2,49 g Co(CH₃COO)₂.4H₂O (0,01 moli) în foarte puțină apă la cald, iar la această soluție se adaugă 2,5 g (0,01 moli) ANDA solid în porțiuni mici. Se formează o soluție intens violetă cu un pH = 2,0. Volumul total al soluției nu depășește cca. 10 cm³. Nu apar cristale nici la o evaporare foarte avansată, ci o masă siropoasă sau sticloasă. Toate încercările noastre de a separa complexul prin adăugare de solvenți neapoși la soluția apoasă a complexului au dus la cleiuri. Fenomenul este caracteristic mai ales pentru complecșii protonați /58, 59/. S-a reușit să se separe complexul cu un randament apreciabil adăugând

soluția apoasă a acestuia la etanol fierbinte. Adăugarea se face numai în picături și sub continuă agitare, altminteri apare și în acest fel un clei. Pentru a mări randamentul se adaugă eter etilic o cantitate egală în volum cu volumul total al soluției. Se filtrează la vid și se spală cu alcool, apoi cu amestec de alcool și eter. Se purifică prin recristalizări repetate în același mod cum a avut loc separarea.

Analiza pentru $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, calculat : C, 36,26; H, 4,12 ; N, 3,84 ; Co, 16,20 și H_2O , 14,83. Găsit : C, 35,40 ; H, 3,96 ; N, 3,83 ; Co, 17,03 și H_2O , 15,10.

pH-ul unei soluții 10^{-2}M este egal cu 3,5.

2. Sarea de litiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II) (CoANDALi.3H₂O)

2,49 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,01 moli) se dizolvă în cât mai puțină apă la cald și se adaugă 2,5 g ANDA (0,01 moli). La soluția obținută se adaugă $\text{LiOH}(\text{OH})_2$, (0,01 moli), treptat în așa fel ca să se evite creșterea unor puncte de alcalinitate crescută care ar putea duce la precipitarea cobaltului sub formă de hidroxid. Pentru precipitarea complexului se procedează în modul arătat mai sus la CoANDAH.3H₂O.

CoANDALi.3H₂O, se obține ca un precipitat foarte fin, colorat intens în violet, foarte solubil în apă, parțial solubil în alcool, insolubil în acetonă și eter.

Analiza pentru $\text{Li}[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Calculat: C, 36,68; H, 3,78; N, 3,78; Co, 13,23; H_2O , 14,59. Găsit : C, 35,53; H, 3,73; N, 3,90; Co, 13,15; H_2O , 14,40.

3. Sarea de sodiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II)
(CoANDANa)

La separarea complexului CoANDANa se întâlnesc aceleași dificultăți ca în cazul primilor doi, adică trecerea lui în eleiuri. Am reușit să eliminăm aceste neajunsuri prin tamponarea soluției cu acetat de sodiu. Se procedează astfel : la 2,5 g ANDA (0,01 moli) se adaugă 1,2 g NaOH (0,03 moli), dizolvat în foarte puțină apă. Soluția rezultată se adaugă la 2,5 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 moli). Se tamponează cu acetat de sodiu și se insolubilizează complexul prin adaus de alcool și acetonă. Apare un precipitat fin de culoare violetă. Se filtrează și se spală cu alcool și eter. Purificarea se face prin recristalizări repetate.

Analiza pentru CoANDANa. Calculat : C, 39,77; H, 2,42; Co, 17,74. Găsit : C, 39,85; H, 2,52; Co, 17,55.

4. Sarea de potasiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), (CoANDAK.2H₂O)

Se procedează analog ca la CoANDANa, dar în loc de NaOH se folosește KOH. Proprietățile acestei substanțe sînt însă diferite. Astfel la adăugarea alcoolului nu se mai formează clei, apare un precipitat cristalin foarte fin de culoare roz pal. Purificarea compusului se face prin recristalizări repetate din apă și alcool. Analiza corespunde formulei brute

$\text{K} \left[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6) \right] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calculat : Co, 15,29; C, 33,38; H, 3,14. Găsit : Co, 15,49; C, 33,43; H, 3,52.

5. Sarea de rubidiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), (CoANDArb.3H₂O)

2,49 g (0,01 moli) acetat de cobalt se dizolvă în puțină apă la cald, iar la această soluție se adaugă 2,5 g (0,01 moli) ANDA și aproximativ 2 g Rb₂SO₄. Volumul total al soluției este cca. 20 cm³. Prin adăugarea alcoolului precipită sarea de rubidiu a complexului CoANDA⁻, sub formă cristalină de culoare roz deschis. Se adaugă o cantitate de eter egală în volum cu jumătate din volumul total al soluției, când cantitatea de precipitat crește apreciabil. Se purifică prin dizolvare în apă și reprecipitare prin adaus de alcool și eter. Se filtrează la vid și se spală de două trei ori cu puțină apă distilată răcită cu gheață, apoi cu alcool și în final cu eter. Se usucă la aer pînă la pondere constantă.

Analiza pentru Rb [Co(C₁₁H₈NO₆)] .3H₂O. Calculat: C, 29,45; H, 3,12; N, 3,12; Co, 13,14; H₂O, 12,04. Găsit : C, 29,07; H, 3,27; N, 3,19; Co, 12,93; H₂O, 12,10.

6. Sarea de cesiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), (CoANDACs.3H₂O)

S-a procedat similar ca în cazul compusului CoANDArb.3H₂O, folosind însă Cs₂SO₄. Compusul cu cesiu are solubilitate mai mică, se formează parțial chiar în soluție apoasă. Prin adaus de alcool cantitatea de precipitat crește iar în prezența eterului, precipită aproape cantitativ, lucru ce se observă prin slăbirea intensității culorii soluției mume. CoANDACs.3H₂O are aspect cristalin, de culoare roz foarte asemănător cu CoANDArb.3H₂O. După purificare și uscare la pondere constantă, precipitatul corespun-

de formulei brute $\text{Cs Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ conform analizei. Calculat : C, 26,63; H, 2,82; N, 2,82; Co, 11,92; H_2O , 10,89. Găsit: C, 26,03; H, 2,75; N, 2,87; Co, 11,96; H_2O , 11,1.

7. Sarea de amoniu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), $(\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

Se dizolvă 2,49 g (0,01 moli) acetat de cobalt în puțină apă la cald, apoi se adaugă 2,5 g (0,01 moli) ANDA. Se încălzește pentru a îndepărta parțial acidul acetic și pentru a ajunge la un volum mic de soluție. La soluția obținută care are un pH = 2,0 se adaugă 0,9608 g (0,01 moli) carbonat de amoniu în porțiuni mici, deoarece datorită degajării bioxidului de carbon respectiv efervescenței ar putea avea loc pierderi. $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipită parțial chiar în soluție apoasă, iar în amestecul de alcool-acetonă sau alcool-eter precipită aproape cantitativ. Complexul este cristalin de culoare roz și corespunde următoarei formule brute : $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calculat : C, 36,37; H, 4,44; N, 7,70; Co, 16,22; H_2O , 9,90. Găsit : C, 36,80; H, 4,58 ; N, 7,40; Co, 16,37; H_2O , 11,1.

8. Sarea de taliu antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II)
 $(\text{CoANDATl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

Se dizolvă 2,63 g (0,01 moli) acetat de taliu în cât mai puțină apă, se adaugă apoi 2,5 g (0,01 moli) ANDA, când se obține o soluție clară. pH-ul soluției este aproximativ 5,5. În scurt timp apare un precipitat alb care devine din ce în ce mai abundent. La ușoară încălzire precipitatul se dizolvă. La această so-

luție se adaugă o soluție care conține 2,5 g (0,01 moli) acetat de cobalt. Apare un precipitat chiar la cald în soluție apoasă. Pe măsură ce soluția se răcește se depune o cantitate mai mare de precipitat și culoarea soluției supranatante scade în intensitate. Adăugând alcool, o cantitate egală în volum cu jumătate din volumul total al soluției compusului $\text{CoANDATl.2H}_2\text{O}$ precipită aproape cantitativ, solubilitatea lui fiind mult mai mică decât a sărurilor amintite mai sus, unde este prezent un metal alcalin. Se pare că la o concentrație potrivită de etanol s-ar putea precipita $\text{CoANDATl.2H}_2\text{O}$ practic cantitativ putându-se astfel folosi ca metodă de determinare gravimetrică a taliului. Analiza pentru $\text{Ti}[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calculat : C, 24,02 ; H, 2,54 ; Co, 10,72 ; H_2O , 6,56. Găsit : C, 24,30 ; H, 2,41 ; N, 2,74 ; Co, 10,60 ; H_2O , 6,10.

9. Sarea de argint a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II)
(CoANDAAG.2H₂O)

Se dizolvă 1,69 g (0,01 moli) azotat de argint în apă, iar la soluția acestuia se adaugă 2,5 g (0,01 moli) ANDA în porțiuni mici. După puțin timp de la adăugarea cantității totale de ANDA apare un precipitat alb brinzos, care se adaugă la o soluție cu un conținut de 2,49 g (0,01 moli) azotat de cobalt. Precipitatul $\text{ANDA} \cdot \text{H}_2\text{Ag}$ se dizolvă dar nu precipită sarea de argint a anionului CoANDA^- . Se adaugă apoi alcool și eter când apar cristale lamelare mătăsoase. Se filtrează la vid, se spală apoi cu apă distilată răcită cu gheață, apoi cu alcool și eter. Se purifică în modul indicat la ceilalți compuși. Analiza pentru $\text{Ag}[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Calculat : C, 30,35; H, 2,28; N, 3,22 ;

Co, 17,59; H₂O, 4,13. Găsit : C, 30,20; H, 2,17; N, 3,42 ;
Co, 17,70; H₂O, 4,00.

In tabela 5 sint date rezultatele analizei elementare asupra compuşilor de mai sus precum și formula lor brută corespunzătoare.

S-a mai încercat separarea sării cuproase, pornind de la clorură cuproasă și lucrând în mediu reducător de acid sulfuros. Deoarece rezultatele n-au fost totdeauna reproductibile, nu putem da aici o rețetă sigură pentru obținerea acesteia.

Tabela 5

Analiza elementară a compușilor sintetizați

Substanța	Greutate molară	C %		H %		N %		H ₂ O %			
		calcu- lat	găsit	calcu- lat	găsit	calcu- lat	găsit	calcu- lat	găsit		
H [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)] · 3H ₂ O	363,9332	16,19	17,30	36,29	35,40	4,12	3,81	3,84	3,83	14,83	15,1
Id [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)] · 3H ₂ O	369,96	13,23	13,15	35,68	35,53	3,78	3,73	3,78	3,90	14,59	14,40
Na [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)]	332,130	17,74	17,55	39,81	39,85	2,42	2,52	4,21	-	-	-
K [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)(H ₂ O) ₂]	385,73	15,29	15,49	34,38	34,43	3,14	3,52	3,69	3,19	12,04	10,11
Rb [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)H ₂ O] · 2H ₂ O	448,429	13,14	12,935	29,45	29,07	3,12	3,27	3,12	3,19	12,04	12,10
Cs [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)H ₂ O] · 2H ₂ O	495,869	11,92	11,96	26,63	26,03	2,82	2,75	2,82	2,82	10,89	11,1
Tl [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)(H ₂ O) ₂]	549,42	10,72	10,60	24,02	24,30	2,54	2,41	2,54	2,74	6,56	6,10
Ag [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)] · H ₂ O	434,889	13,56	13,70	30,35	30,20	2,28	2,17	3,22	3,42	4,13	4,00
NH ₄ [Co(C ₁₁ H ₈ NO ₆)(H ₂ O) ₂]	363,1919	16,22	16,37	36,37	36,80	4,44	4,58	7,70	7,40	9,9	11,0

VII. STUDII FIZICO-CHIMICE ASUPRA COMPUSILOR OBTINUTI IN STARE SOLIDA

1. Studii termice

Metodele termice de analiză se bazează pe legătura strînsă care există între substanțe și temperatură, adică pe studierea stării termice a substanțelor și a schimbărilor care se produc în substanță, în funcție de temperatură.

Temperatura este una dintre mărimile, care definește starea, echilibrul și cinetica sistemelor materiale, ea influențînd aproape toate constantele fizice și chimice ale substanțelor. Stările termodinamice ale substanțelor sînt determinate de două procese strîns legate între ele : mecanismul de transfer termic, considerat ca un întreg într-un moment dat, și procesele termocinetice, care determină variațiile proprietăților fizice și chimice ale substanței cercetate. Aceste două procese termice și fenomenele de natură fizică sau chimică, care iau naștere la încălzirea unei substanțe, determină toate aspectele metodelor termice de analiză.

Desfășurarea unui proces termic, fie de natură fizică, fie de natură chimică, într-un sistem material bine definit, care constituie scopul cercetărilor termoanalitice, este condiționată de modul în care sistemul analitic instrumental este alimentat cu energie termică. Astfel un sistem material poate fi adus la o temperatură dorită, prin încălzire sau răcire.

Metodele termice de analiză, care au fost puse la punct în decursul timpului, avînd drept scop cercetarea fenomenelor

termice ce iau naștere atunci cînd se încălzește sau răcește un produs solid, sînt numeroase. Dacă se dorește să se facă o clasificare a acestor metode, trebuie să se pornească, în primul rînd, de la natura fenomenelor termice care iau naștere și sînt înregistrate în funcție de temperatură sau de timp. O primă clasificare, s-a făcut încă de la descoperirea lor ca metode analitice, grupîndu-le în două categorii :

- metode termice de analiză, prin care se determină variațiile de temperatură ;
- metode termice de analiză, prin care se determină variațiile de masă.

În ultimii ani, termogravimetria a pătruns în cercetarea de laborator, ca metodă de lucru pentru stabilirea compoziției substanțelor sau pentru verificarea formulelor stabilite prin alte metode. Rolul mare în această direcție, îi revine lui C. Duval /62/ și colaboratorilor săi, care au verificat termogravimetric majoritatea metodelor analitice propuse, prin precipitare și apoi uscare sau calcinare.

Metoda termogravimetrică se mai poate folosi pentru determinarea cantității de apă în fiecare fază a complexilor, a amestecurilor complexe de săruri sau hidrați. În acest caz, se ține cont de faptul că încălzirea precipitatelor făcîndu-se cu o anumită viteză, are loc o descompunere selectivă, descompunerea fiind caracterizată printr-o anumită tensiune de vapori /63/.

Combinarea analizei termogravimetrice cu cea termică diferențială, permite cunoașterea mai amănunțită a proceselor ce au loc în substanțe în cursul încălzirii lor.

Deși liganzii de tip complexonic și complexonații au o

largă utilizare în chimia analitică, în alte domenii ale chimiei și în industrie, proprietățile lor termice sînt foarte puțin cunoscute /64, 65, 66, 67/.

Asupra unor complexonați metalici sau săruri cu acidul antranil-N,N-diacetic, s-au făcut unele studii termogravimetrice, din care s-au tras concluzii prețioase /24, 39, 40/.

Pentru confirmarea datelor analitice, asupra conținutului de apă a compuşilor obținuți de noi în stare solidă, precum și pentru a obține informații asupra stabilității lor termice, aceștia au fost supuși analizei termogravimetrice și termice diferențiale /68/.

În prima parte se prezintă datele cu privire la stabilitatea termică a cristalohidraților și a combinațiilor anhidre, iar în partea a doua, rezultatele studiilor cinetice asupra procesului de deshidratare.

Cantitățile de substanță luată în lucru au fost 0,1000g. Viteza de încălzire în analiza termogravimetrică a fost 2,5 - 4 °C/minut, viteză potrivită pentru surprinderea și înregistrarea evoluției termice a probelor.

a). Antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), (CoANDAH.3H₂O)

Supus analizei termice, gravimetrice și diferențiale, se comportă în modul arătat în figura 19. Pe curba termogravimetrică se observă că pierderea apei începe la temperatură relativ joasă, ~ 45°C, iar la 120°C, apa s-a eliminat complet. Pierderea în greutate pînă la 120°C, corespunde la 15,1 % față de 14,83 % calculat pentru cele trei molecule de apă, conform procesului :



Urmează apoi un palier pînă la 255°C , de-a lungul căruia substanța anhidră este stabilă. La 255°C are loc descompunerea complexului urmată de arderea substanței organice. Pierderea apei și descompunerea substanței anhidre se observă și pe curba ATD, unde apare un pic endoterm corespunzător eliminării apei, apoi unul exoterm, datorită arderii.

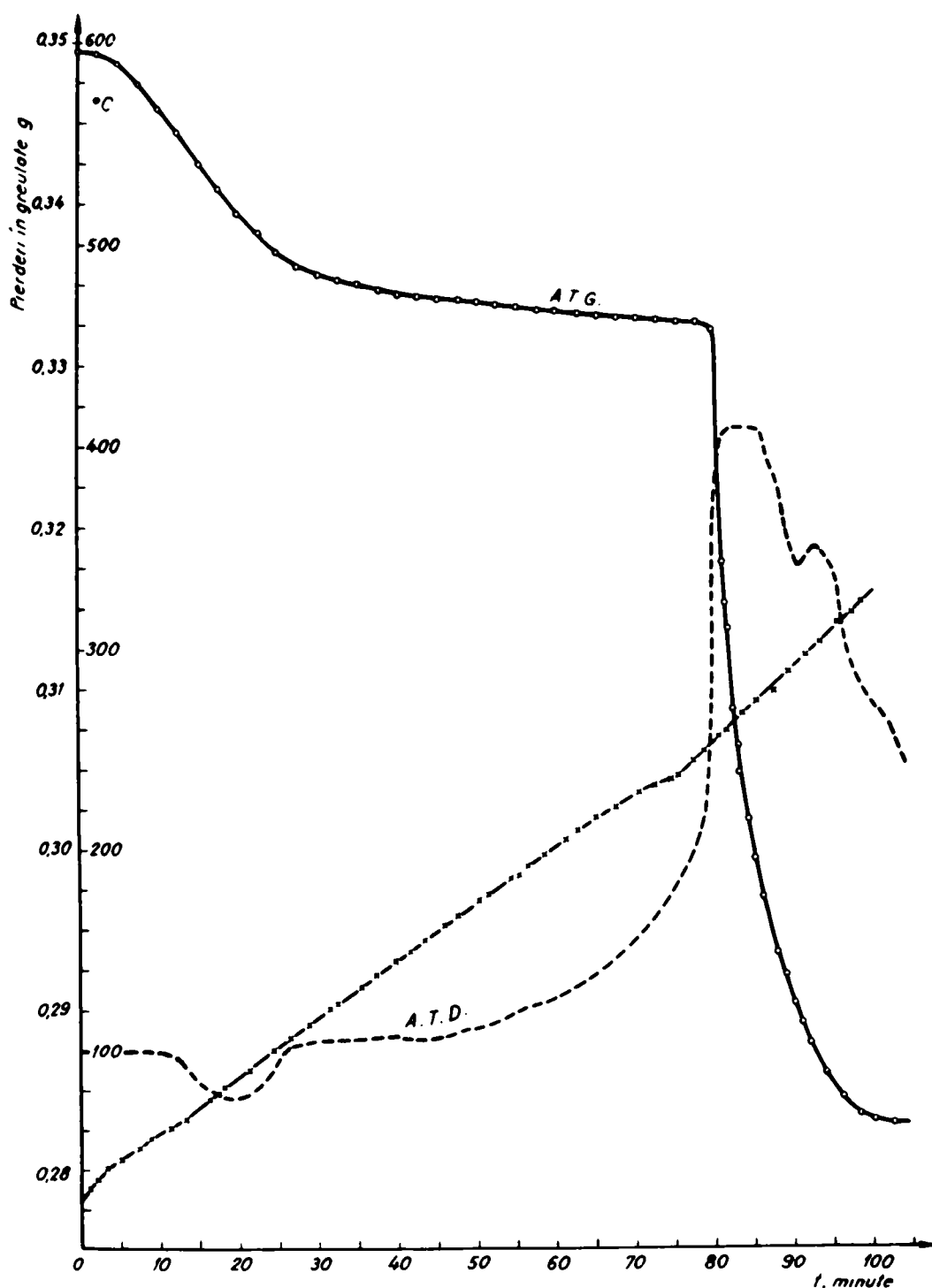


Fig.19. Curba ATG și ATD pentru compusul $\text{CoANDAH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în aer.

Pentru verificarea și confirmarea datelor obținute la studiile termice în aer, au fost înregistrate, curba termogravimetrică și termică diferențială și în atmosferă inertă, obținând rezultate similare pe curba pierderii în greutate, dar puțin diferite pe ATD (figura 20). Se regăsește și aici picul endoterm la pierderea apei, dar pe această curbă mai apare și un pic endoterm care marchează descompunerea substanței.

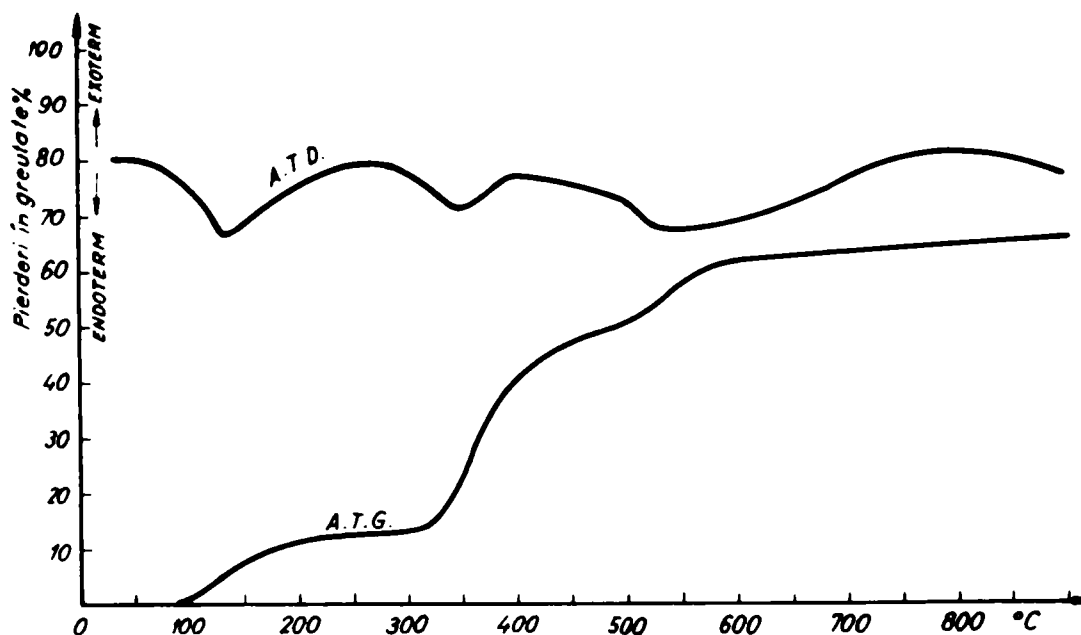


Fig.20. Curba ATG și ATD, pentru compusul $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în mediu de azot.

b). Sarea de litiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II), $(\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$

Compoziția compusului $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, este apropiată de aceea a compusului protonat $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care H^+ , a fost înlocuit cu Li^+ . Ca urmare și comportarea termică a celor doi compuși este asemănătoare. Pierderea apei are loc și în acest caz la temperatură mică, $45-50^\circ\text{C}$, ceea ce denotă că în ambii compuși, apa este legată slab și nu intră în sfera de coordinație a cobaltului(II). Culoarea compușilor este violetă atât la hidrați

cît și după deshidratare. Eliminarea apei are loc într-o singură etapă după reacția :

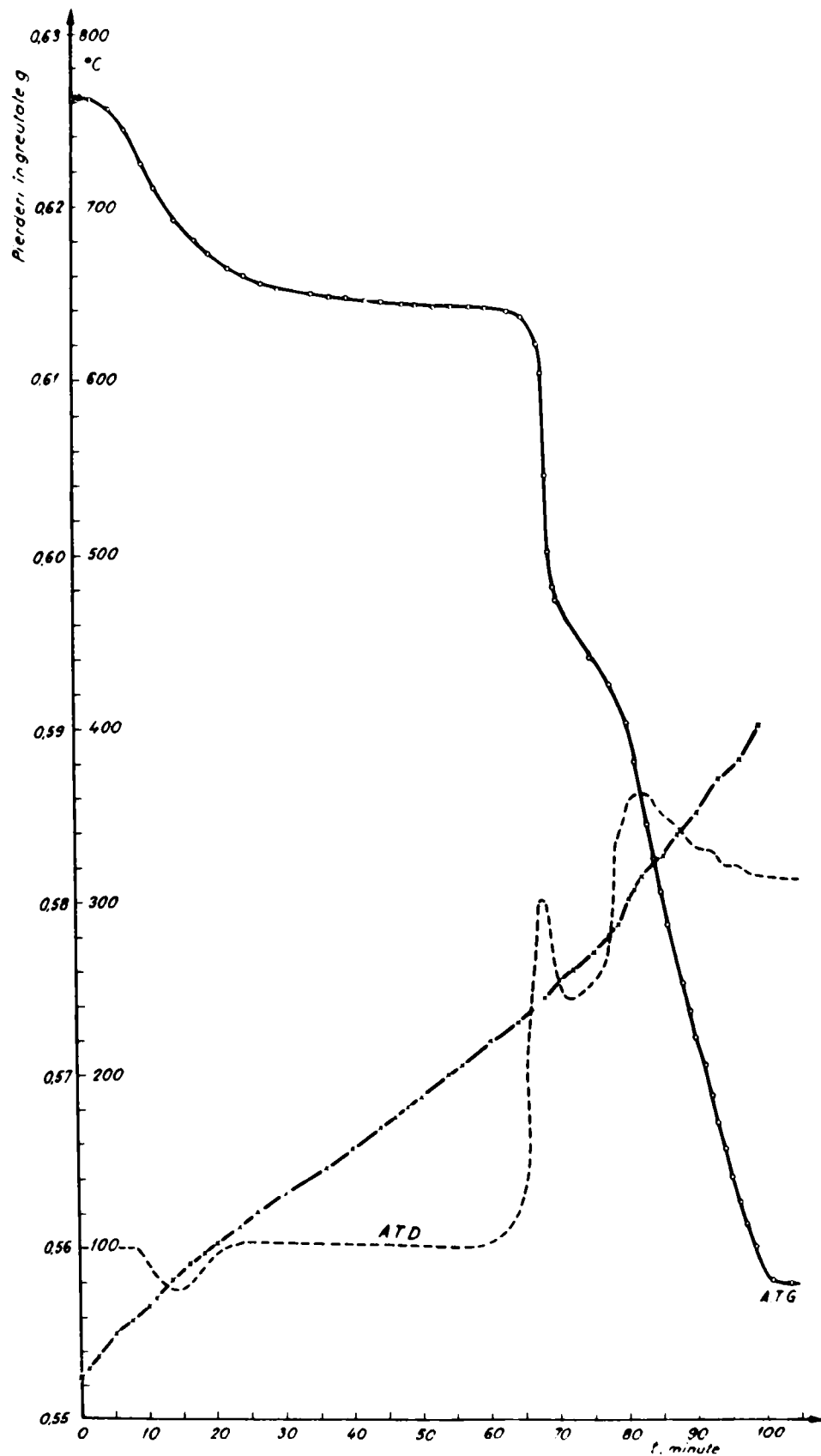


Fig.21. Curba ATG și ATD pentru compusul CoANDALi.3H₂O în aer.

Pierderea în greutate pînă la 120°C , este de 14,40 % față de 14,59 % calculat. Intre $120-240^{\circ}\text{C}$ există un palier, care corespunde stabilității termice a compusului anhidru, CoANDALi . Urmează apoi descompunerea compusului și arderea substanței organice.

Pe curba diferențială se observă un pic endoterm înregistrat concomitent cu scăderea în greutate datorită eliminării apei pe curba termogravimetrică. În continuare apar efecte exoterm în urma arderii substanței organice (figura 21).

Analiza termică efectuată în atmosferă inertă, (figura 22), nu aduce schimbări în alura curbei termogravimetrice. Pe curba diferențială apare picul endoterm la deshidratarea complexului, urmat de al doilea pic endoterm, la temperatura de descompunere.

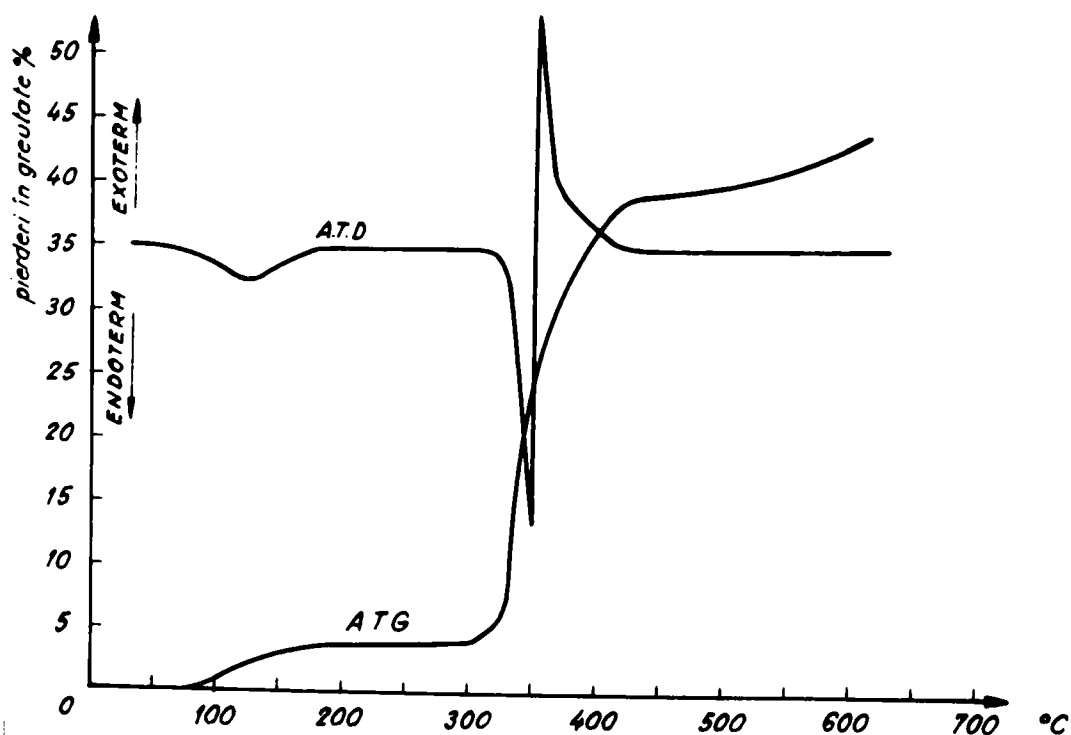


Fig.22. Curba ATG și ATD pentru $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în mediu de azot.

Este curios faptul că și la descompunerea substanței în mediu inert, după picul endoterm pe curba ATD apare și unul exoterm corespunzător arderii, determinată probabil de oxigenul existent în moleculă, precum și de oxigenul adsorbit pe substanță, ca urmare a unei degazări incomplete /69/.

Rezidiul de la analiza termică nu este un compus bine definit. Ar putea fi $\text{LiCO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$ sau $\text{Li}_2\text{O} + \text{Co}_3\text{O}_4$.

c). Sarea de sodiu a antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II) (CoANDANA).

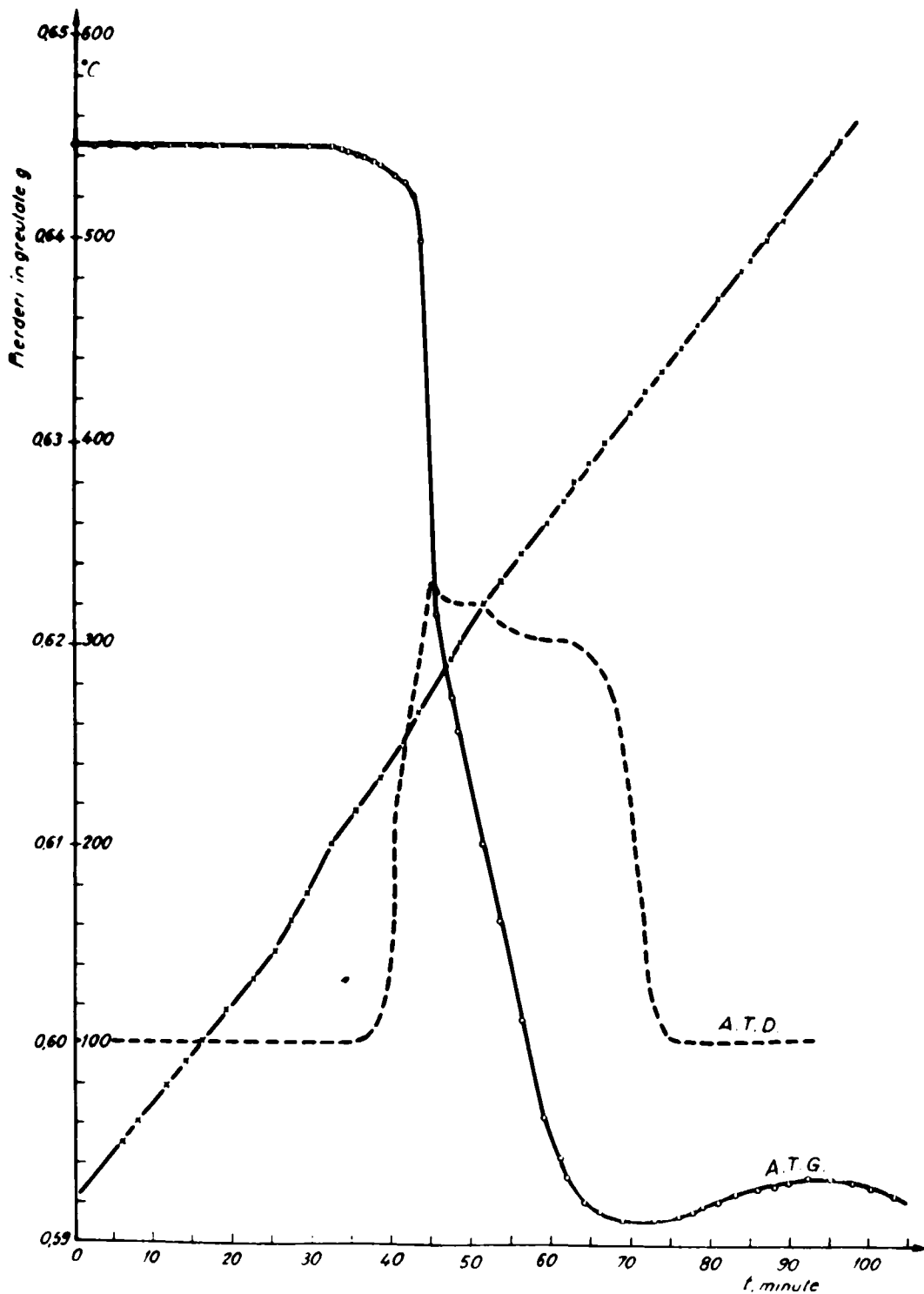


Fig.23. Curba ATG și ATD pentru compusul CoANDANA în aer.

Sarea de sodiu a anionului CoANDA^- , se obține în stare pură, ca o substanță fără apă, așa cum rezultă din analizele chimice sumarizate în tabela 4. Culoarea compusului CoANDANa este violetă caracteristic, după cum vom vedea mai departe, complexilor nehidratați.

Analiza termică confirmă rezultatele analizei chimice, prin existența unui palier perfect pe termogramă pînă la 250°C , cînd are loc descompunerea (figura 23).

Pe diferențială, apare numai efectul exoterm produs de arderea produșilor de descompunere. La analiza în mediu inert, alura termogramei este aceeași, iar pe curba diferențială, se înregistrează un pic endoterm în timpul descompunerii substanței, apoi un pic exoterm, a cărei explicație ar fi aceeași ca în cazul compusului $\text{CoANDALi}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Rezidiul descompunerii termice este $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

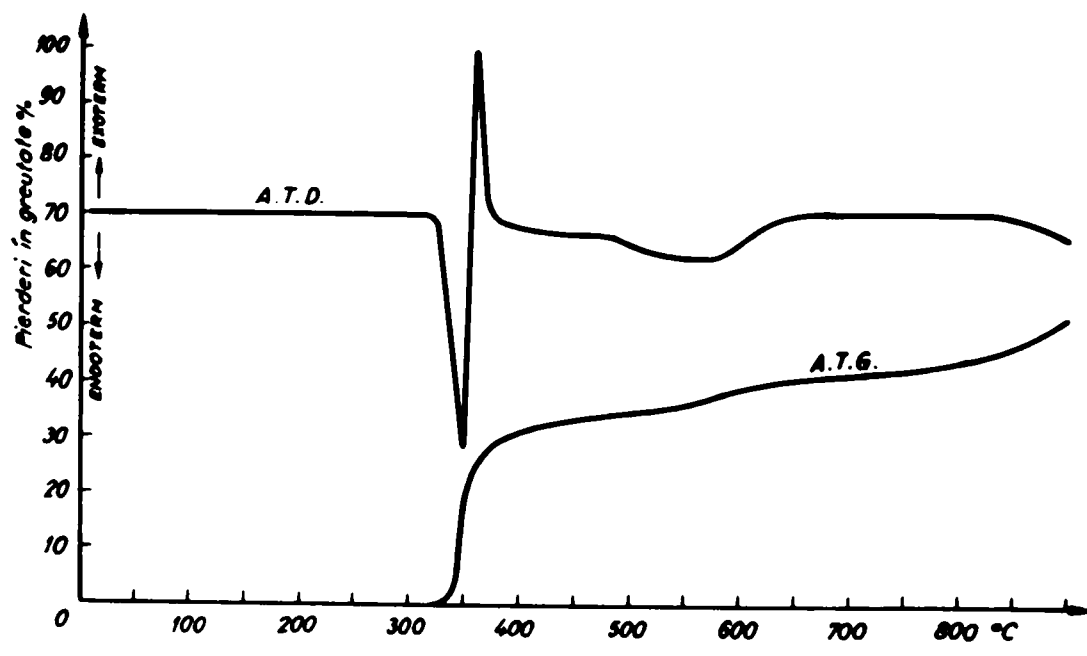


Fig.24. Curba ATG și ATD pentru CoANDANa în mediu de azot.

d). Sarea de potasiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), ($\text{CoANDAK}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

În figura 25 este redată ATG și ATD pentru $\text{CoANDAK}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

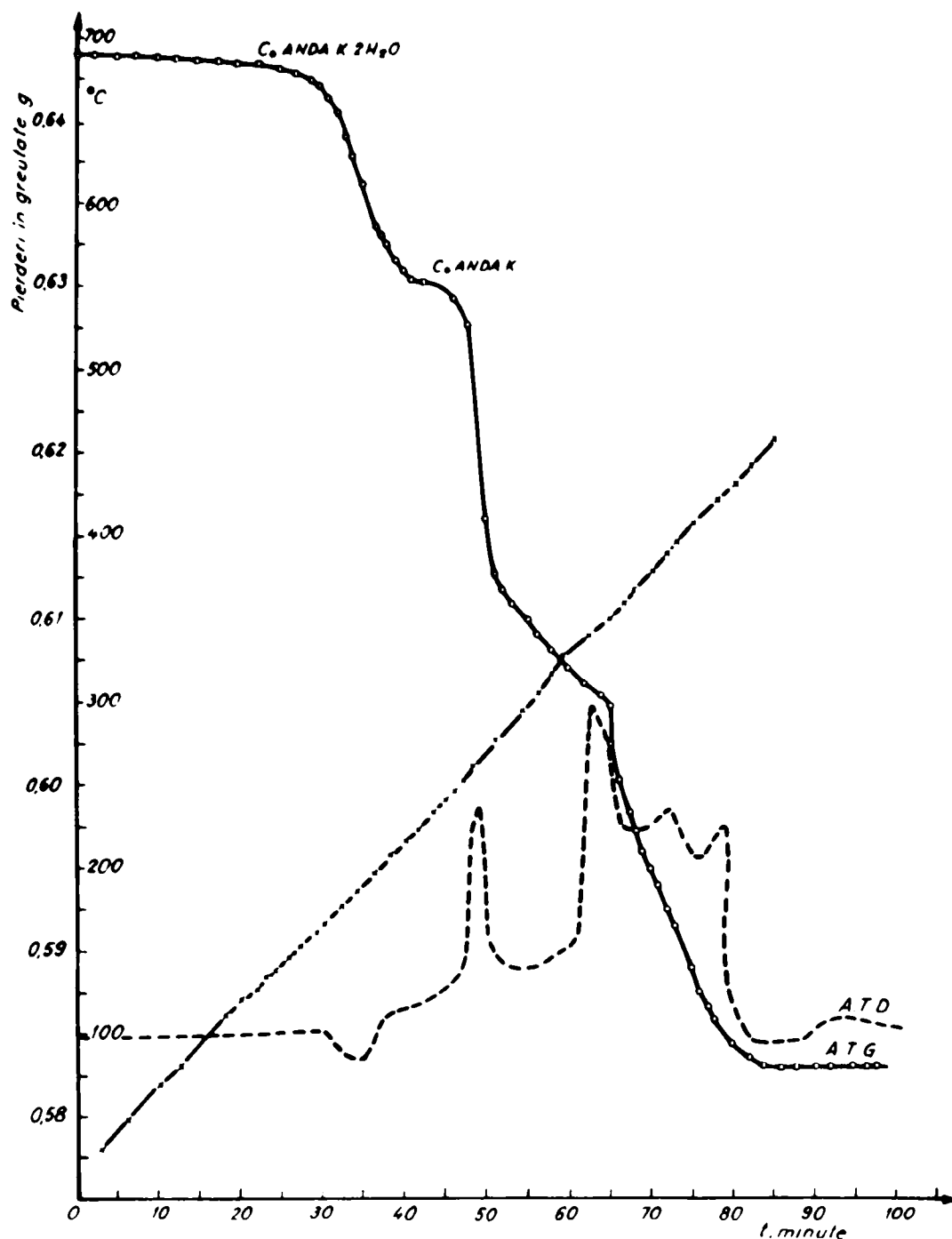


Fig.25. Curba ATG și ATD pentru $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în aer.

Se observă o stabilitate termică diferită a compusului hidratat față de primii doi compuși, $\text{CoANDAK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDAK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. În timp ce din acești doi compuși apa se elimină complet până la 120°C , $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, este stabil până la 150°C . Abia aici are loc eliminarea apei, într-o singură etapă, conform reacției :



Pierderea în greutate, corespunde la 10,1 % față de 9,36% calculat pentru compusul cu două molecule de apă. Deshidratarea începe la 150°C și se continuă pînă aproape de temperatura de descompunere, fără a putea distinge prea net încheierea procesului de deshidratare și începutul descompunerii, care are loc la ~ 240°C.

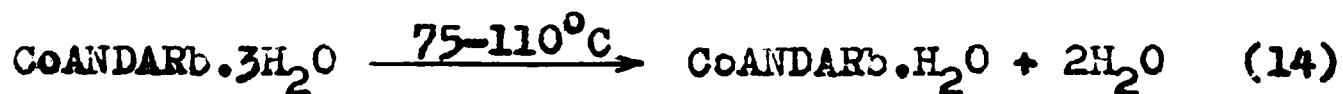
Pe curba ATD, se observă un pic endoterm, care marchează procesul de deshidratare și trei picuri exoterme, primele două corespunzînd procesului de ardere, iar ultimul probabil, ca efect al oxidării parțiale a cobaltului.

Prin eliminarea apei, culoarea substanței, inițial roz pal, aproape albă, virează în roșu-violet.

Temperatura ridicată la care are loc pierderea apei, precum și schimbul de culoare pronunțat, în urma deshidratării, ne face să presupunem că apa este coordnată la ionul metalic central.

e). Sarea de rubidiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), (CoANDARb.3H₂O)

Analiza termică asupra acestui compus, a arătat că cele trei molecule de apă se pierd treptat, la temperaturi diferite. Astfel, pînă la 75-80°C, greutatea substanței supuse încălzirii rămîne constantă, pînă aici fiind stabil compusul CoANDARb.3H₂O. Între 75-110°C, are loc o scădere în greutate de 7,8 %, ceea ce corespunde la două molecule de apă.



CoANDARb.H₂O rezultat, este stabil între 110-150°C, iar între 150-180°C, se înregistrează o pierdere în greutate de 4,3 % prin

eliminarea celei de a treia molecule de apă, astfel :



Pierderea totală în greutate pînă la 180°C este de 12,1 % față de 12,04 % calculat pentru trei molecule de apă. Intre $180-243^\circ\text{C}$ există un palier perfect de-a lungul căruia este stabil compusul anhidru CoANDArb. Urmază apoi o scădere bruscă în greutate ca urmare a descompunerii substanței, apoi o scădere ceva mai lentă datorită arderii cărbunelui (figura 26).

Pe curba ATD, se observă efectele endoterme pentru cele două etape de deshidratare și un pic exoterm corespunzător arderii substanței organice.

Schimbarea de culoare observată la CoANDAK \cdot 2H $_2$ O, în urma deshidratării se regăsește și aici, sarea hidratată, fiind roz deschis, iar după deshidratare, roșu-violetă. Dacă ținem cont de faptul că o moleculă de apă este legată mai puternic în complex, eliminarea ei completă se face abia la 180°C , se poate crede că în acest compus, cobaltul este pentacoordinat.

f). Sarea de cesiu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), (CoANDACs \cdot 3H $_2$ O)

Compoziția și proprietățile sării de cesiu sînt cu totul asemănătoare cu cele ale sării de rubidiu. Forma curbei termogravimetrice este aproape identică pentru cei doi compuși. Astfel, pînă la 85°C avem și aici un palier, începe apoi pierderea parțială a apei, înregistrînd o pierdere în greutate de 6,3 %. Aceasta corespunde la eliminarea primelor două molecule de apă.



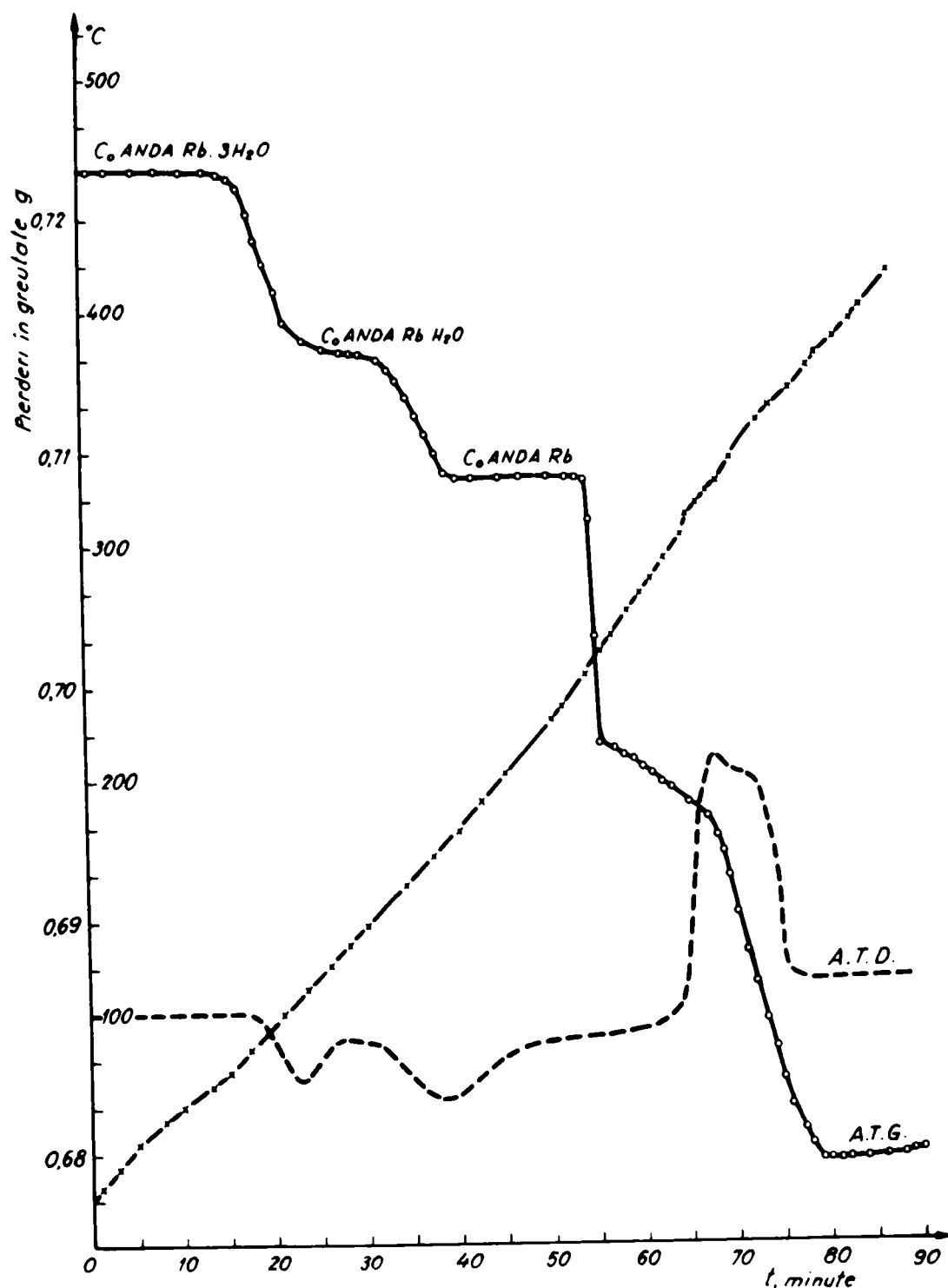


Fig.26. Curba ATG și ATD pentru compusul CoANDARb.3H₂O în aer.

Pînă la 150°C, este stabil compusul cu o moleculă de apă, CoANDACs.H₂O, iar la 190°C se ajunge la deshidratare completă, prin scăderea greutății cu 4,8 %.



Pierderea totală în greutate în cele două etape, este de 11,1 % și concordă foarte bine cu cantitatea de apă stabilită

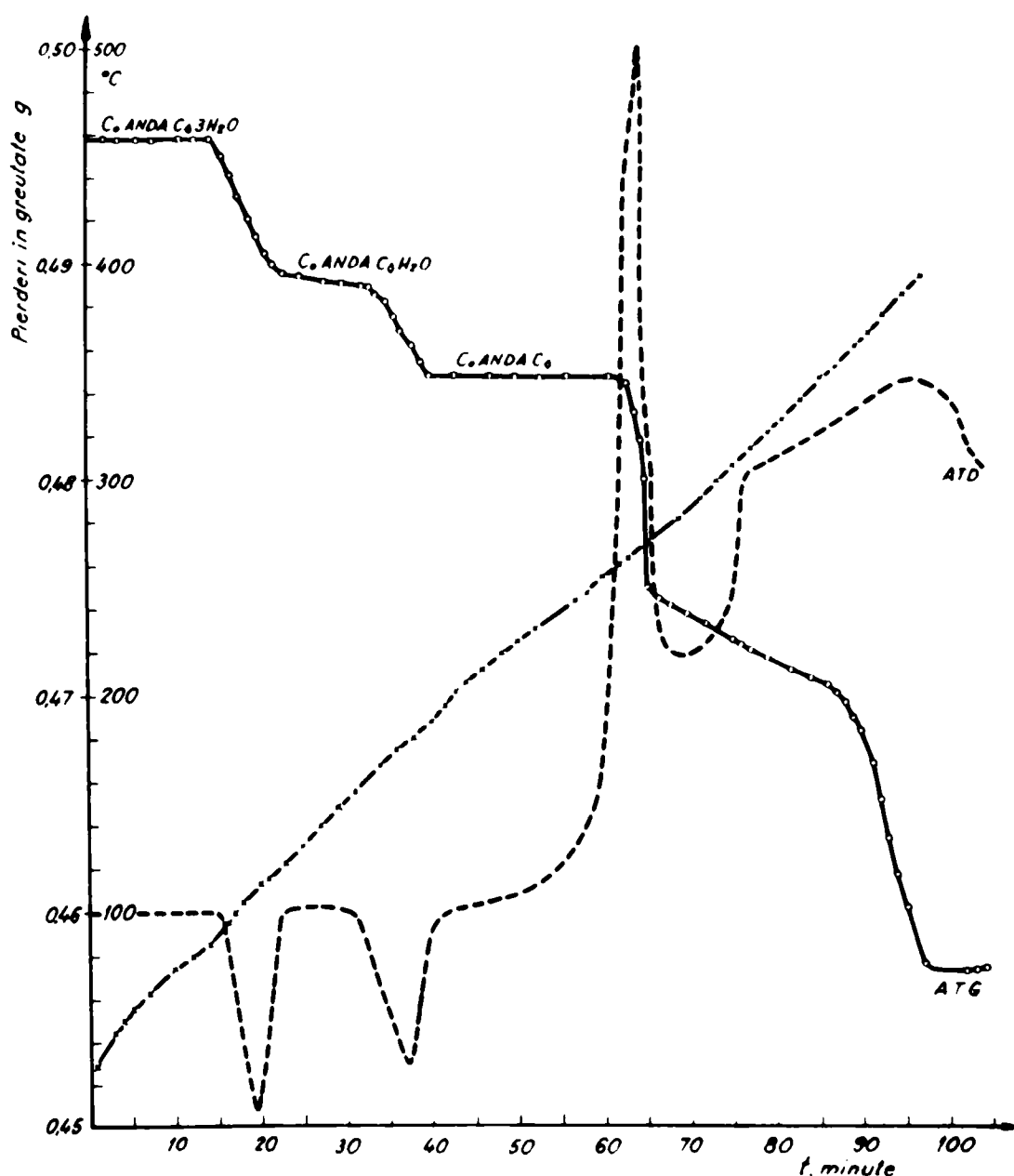


Fig.27. Curba ATG și ATD pentru compusul $\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în aer.

prin analiza elementară, de 10,89 %. Intre $190\text{--}260^\circ\text{C}$, avem o porțiune orizontală, domeniu de stabilitate al formei anhidre, CoANDACs . La 260°C , apare o scădere bruscă în greutate în urma descompunerii compusului CoANDACs și apoi o scădere mai lentă, o "perioadă de inducție" s-ar putea spune, pînă la aprinderea cărbunelui, cînd scăderea devine din nou accentuată.

Pe curba ATD se înregistrează două picuri endoterme, pentru cele două etape de deshidratare, un pic exoterm, imediat după descompunere, și un al doilea după "perioada de inducție" (fi-

gura 27). Noi am numit aici "perioadă de inducție", timpul necesar difuzării oxigenului din aer în substanța supusă arderii.

g). Sarea de talie a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), (CoANDAT1.2H₂O)

Urmărind degradarea termică a compusului CoANDAT1.2H₂O, pe curba din figura 28, surprindem următoarele etape distincte:

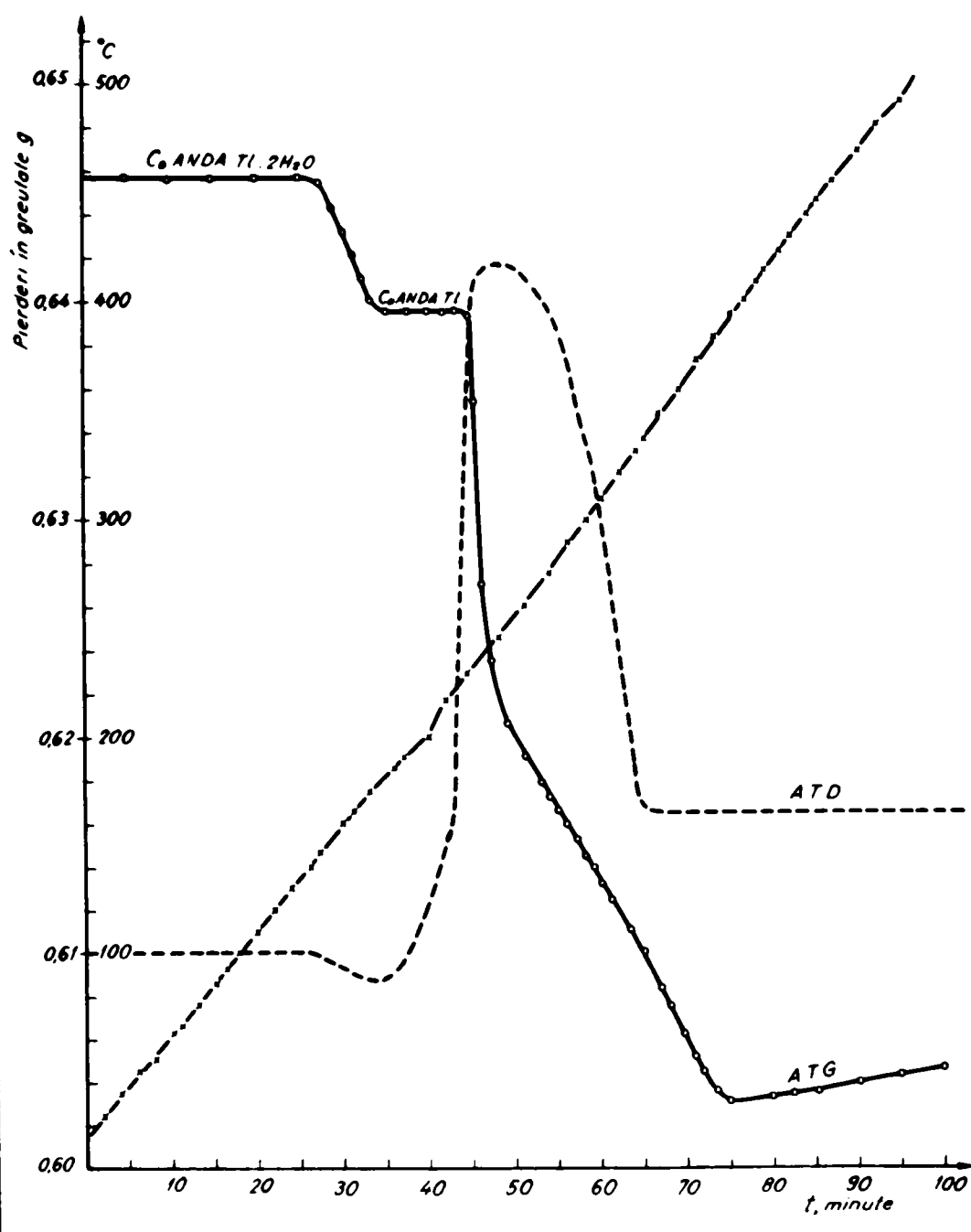
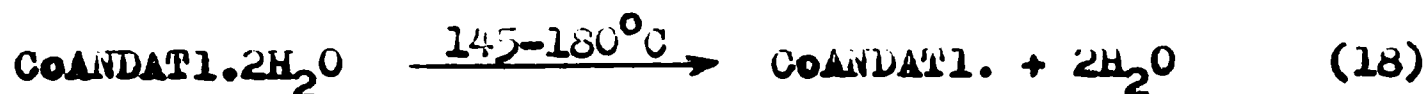


Fig.28. Curba ATG și ATD, pentru compusul CoANDAT1.2H₂O în aer.

- Pe curba ATG, o porțiune orizontală pînă la 145°C, care indică stabilitatea termică a substanței hidratate CoANDAT1.2H₂O.

- Intre 145-180°C, are loc o pierdere în greutate de 6,10 %, ceea ce corespunde la două molecule de apă



- Intre 180-230°C, o porțiune orizontală, domeniul de stabilitate al compusului CoANDAT1.

- La 230°C, are loc descompunerea complexului, urmată imediat de arderea părții organice.

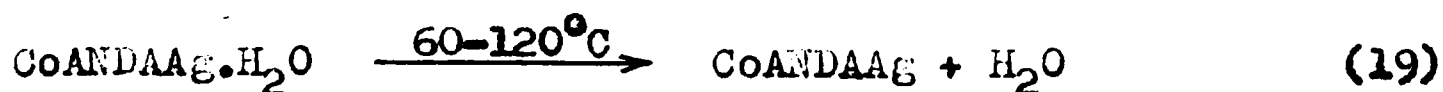
Pe curba ATD, există un pic endoterm, care indică procesul de deshidratare și un pic exoterm, care corespunde procesului de ardere.

Sarea hidratată este de culoare roz deschis, iar prin deshidratare, trece în roșu violet, fenomen observat la toți compușii studiați de noi aici, la care pierderea apei are loc la temperatură mai mare de 140-150°C.

Indicațiile primite prin efectuarea analizei termice asupra sării de taliu, CoANDAT1.2H₂O, ne permit instituirea unei metode de dozare a taliului, prin precipitare cu anionul complex CoANDA⁻ și uscare la 110-120°C.

h). Sarea de argint a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), (CoANDAAg.H₂O)

Prin analiza termică asupra acestui compus (figura 29), se pune în evidență în primul rând, existența unei molecule de apă care corespunde pe termogramă cu o pierdere de 4,0 %, față de 4,13 % calculat.



Prin faptul că se pierde apa atât de ușor ($\sim 60^\circ\text{C}$), pu-

tem afirma că nu este apă coordnată la ionul central.

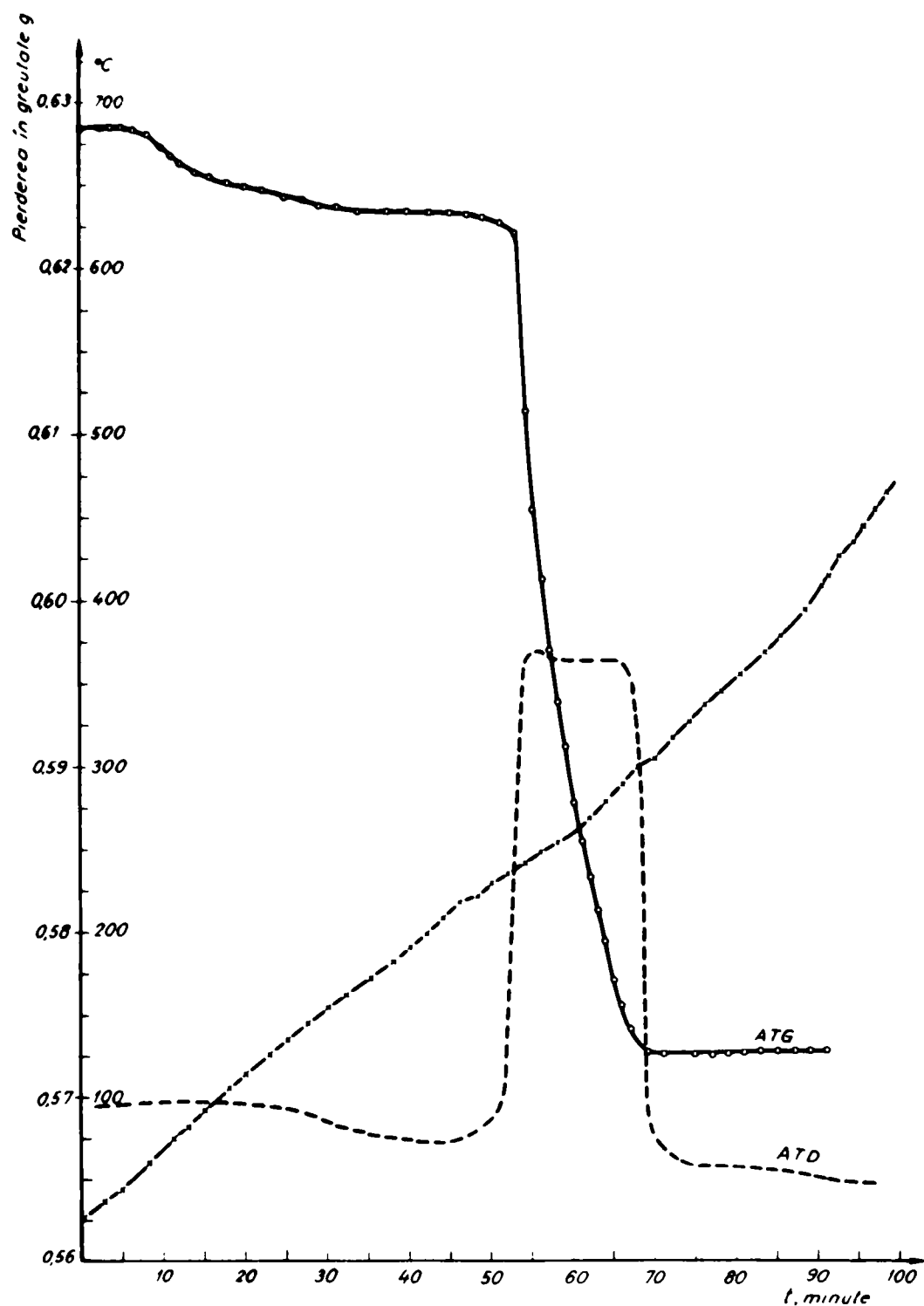


Fig.29. Curba ATG și ATD pentru compusul CoANDA.Ag.H₂O în aer.

Descompunerea are loc la 240°C, urmată de ardere, care de data aceasta este completă, iar reziduiul la calcinare este compus din Co₃O₄ și Ag.Co₃O₄ + Ag calculat este 54,6 %, iar reziduiul după calcinare a fost 53,2 %.

Pe curba ATD, nu se înregistrează un efect endoterm la

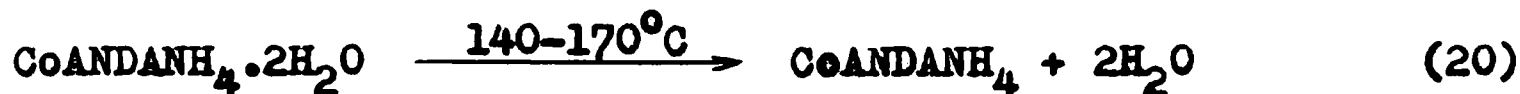
eliminarea apei, probabil fiind mult prea slab pentru sensibilitatea aparatelor cu care s-a lucrat. După descompunere, apare însă efectul exoterm, ca urmare a procesului de degradare oxidativă.

i). Sarea de amoniu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II), (CoANDANH₄·2H₂O)

Etapele care se pot urmări pe curba termogravimetrică din figura 30, sînt :

- Pînă la 140°C, există o porțiune orizontală, care indică stabilitatea termică a compusului CoANDANH₄·2H₂O.

- Intre 140-170°C are loc o scădere în greutate de 11,1 %, prin eliminarea celor două molecule de apă. Cantitatea calculată este de 9,9 %.



Scăderea lentă în greutate între 170-260°C nu am reușit să o explicăm. Am presupus doar că ar putea fi datorată eliminării ionului NH₄⁺, dar nu se poate afirma sigur, fără analiza cromatografică a gazelor, care se degajă în timpul analizei termice.

- La 260°C se constată o scădere foarte accentuată în greutate, în urma descompunerii compusului și arderii produșilor de descompunere.

Rezidiul final a fost întotdeauna Co₃O₄.

Efectele termice înregistrate pe curba ATD, corespund procesului de deshidratare, prin picul endoterm, care apare și procesului de degradare oxidativă, printr-un pic exoterm.

Pentru a avea o privire de ansamblu asupra proceselor ce

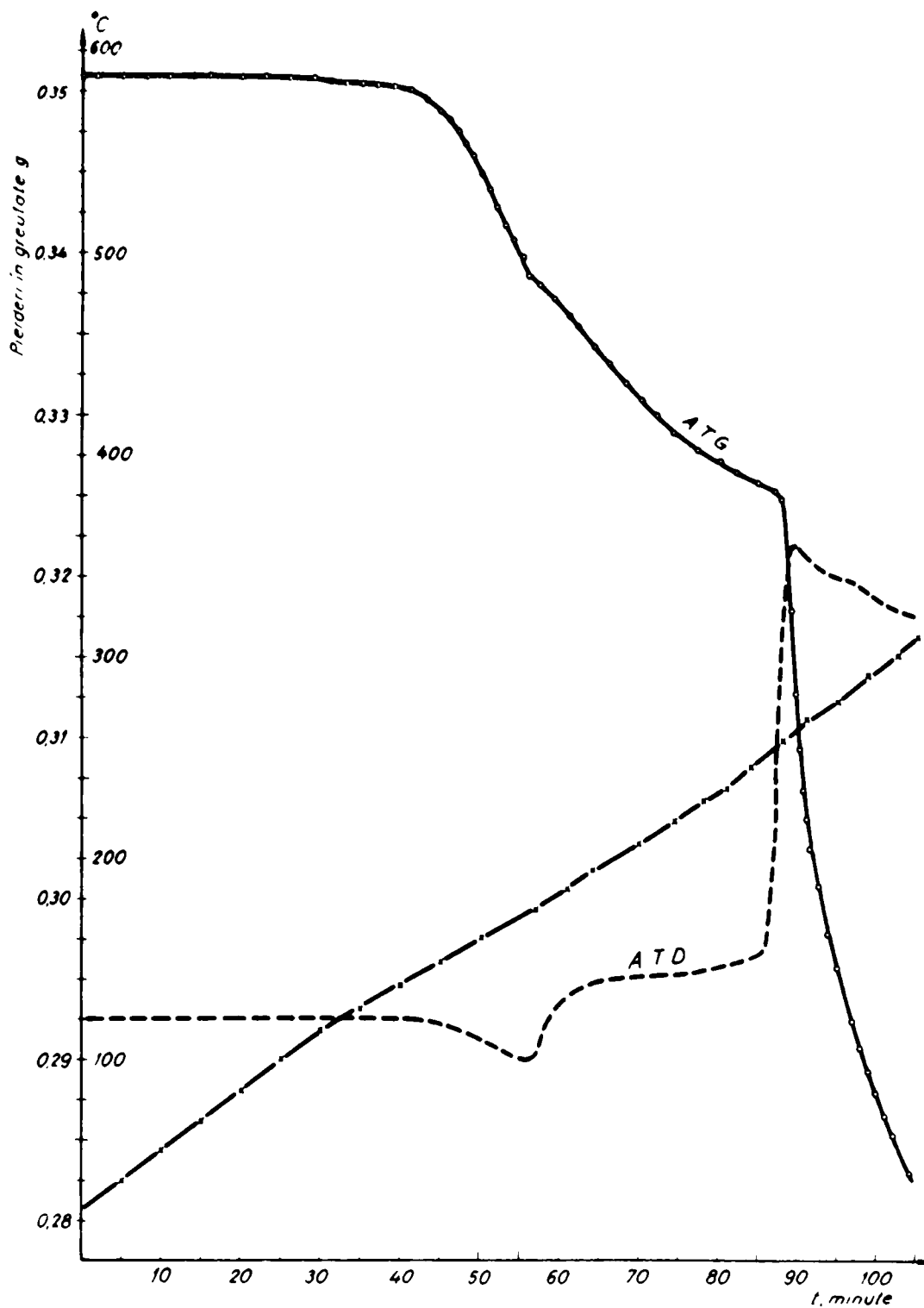


Fig.30. Curba ATG și ATD pentru compusul $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în aer.

au loc la încălzirea substanțelor studiate, în tabela 6, se arată transformările distincte și temperatura la care acestea încep, pentru fiecare compus.

Tabela 6

Rezultatele analizei termice a $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și sărurile sale
(Temperaturile minime de descompunere)

Compusul	Figura la care se referă	Transformarea	Temp. °C
$\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19, 20	$\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDAH}$	45
	19, 20	$\text{CoANDAH} \longrightarrow \text{descompunere}$	255
$\text{CoANDAIa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21, 22	$\text{CoANDAIa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDAIa}$	40
	21, 22	$\text{CoANDAIa} \longrightarrow \text{descompunere}$	240
CoANDANA	23, 24	$\text{CoANDANA} \longrightarrow \text{descompunere}$	250
$\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25	$\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDAK}$	150
	25	$\text{CoANDAK} \longrightarrow \text{descompunere}$	240
$\text{CoANDARb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26	$\text{CoANDARb} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDARb} \cdot \text{H}_2\text{O}$	75
	26	$\text{CoANDARb} \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDARb}$	150
	26	$\text{CoANDARb} \longrightarrow \text{descompunere}$	243
$\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27	$\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDACs} \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
	27	$\text{CoANDACs} \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDACs}$	166
	27	$\text{CoANDACs} \longrightarrow \text{descompunere}$	260
$\text{CoANDATl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28	$\text{CoANDATl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDATl}$	145
	28	$\text{CoANDATl} \longrightarrow \text{descompunere}$	232
$\text{CoANDAAg} \cdot \text{H}_2\text{O}$	29	$\text{CoANDAAg} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDAAg}$	60
	29	$\text{CoANDAAg} \longrightarrow \text{descompunere}$	240
$\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	$\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoANDANH}_4$	140
	30	$\text{CoANDANH}_4 \longrightarrow \text{descompunere}$	260

2. Cinetica de deshidratare

Pentru studiile de cinetică prin termogravimetrie, se utilizează astăzi două metode diferite :

- metoda clasică izotermă, și
- metoda neizotermă, destul de recent introdusă /70-77/.

Noi am ales metoda izotermă, mai precisă și mai sigură. În această metodă, din variațiile greutății probei în funcție de timp la temperatură constantă, se determină valorile necesare pentru calculele cinetice.

Eliminarea apei din compuşii studiați, se încadrează în categoria reacțiilor ce au loc după schema :



Astfel, cinetica ar putea fi urmărită fie pe cale manometrică, fie pe cale gravimetrică. Am ales calea termogravimetrică, fiind mai avantajoasă și suficient de precisă.

În interpretarea datelor, am presupus că particulele supuse experiențelor sînt sferice și rămîn sferice în timpul reacției, iar viteza de reacție este proporțională cu suprafața lor /78, 79, 80/, încît expresia vitezei de reacție, poate fi scrisă în forma :

$$-\frac{dm}{dt} = ks \quad (22)$$

în care : s - suprafața granulelor

m - masa substanței supusă descompunerii

k - constanta de viteză a reacției

Dacă se consideră că în cantitatea de substanță supusă descompunerii, se găsesc n granule, suprafața totală a granulelor

este :

$$S = n \cdot 4 \pi r^2 \quad (23)$$

unde : r = raza medie a granulelor, care se determină din condiția :

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{m}{\rho} \quad (24)$$

ρ , fiind densitatea substanței.

Ținând seama de relațiile de mai sus, pentru expresia vitezei de reacție, obținem :

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot n^{1/3} \cdot 4 \pi \left(\frac{3}{4 \pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{1}{\rho^{2/3}} \cdot m^{2/3} \quad (25)$$

care integrată devine :

$$m^{1/3} = m_0^{1/3} - k' t \quad (26)$$

unde m_0 - este masa inițială a substanței, iar constanta k' este:

$$k' = 1,61 \cdot \frac{m^{1/3}}{2/3} \cdot k$$

Relația (26), arată o dependență liniară între rădăcina cubică a masei substanței nedescompuse și timpul de reacție t . Reprezentând grafic $m^{1/3} = f(t)$ la diferite temperaturi, obținem o serie de drepte din panta cărora se poate calcula constanta k' .

Din curbele ATG, am ales temperaturile potrivite pentru studiu, adică acelea la care procesul de deshidratare are loc cu viteză măsurabilă. S-au făcut pentru fiecare etapă de deshidratare, între 4 și 6 determinări, la temperaturi diferite /81/.

Pentru calcularea lui m_t - masa substanței nedescompuse la timpul t , am procedat în felul următor :

Reacția, care are loc în toate cazurile studiate, este:



în care notațiile reprezintă :

$A_{(s)}$ - substanța hidratată

$B_{(s)}$ - substanța anhidră sau deshidratată parțial când acest proces are loc în trepte

$C_{(g)}$ - cantitatea de apă, care se elimină, în moli

Scăzînd deci din cantitatea cîntărită (m_c), cantitatea de substanță, care a suferit procesul de deshidratare ($B_{(s)}$), vom obține cantitatea de substanță supusă procesului de deshidratare (m_t), la timpul t :

$$m_t = m_c - B_{(s)} \quad (28)$$

Din relația (27), reiese că $B_{(s)}$, este proporțională cu $C_{(g)}$ și se poate exprima în funcție de aceasta.

Dacă se notează :

M - greutatea moleculară a compusului deshidratat

P - pierderi pe mol de substanță descompusă

m_0 - cantitatea inițială de substanță

m_t - cantitatea de substanță nedescompusă, la timpul t

m_c - cantitatea de substanță cîntărită, la timpul t ,

se poate înlocui $B_{(s)}$ din relația (28), astfel :

M	P
$B_{(s)}$	p (pierderi la timpul t)
<hr style="width: 100%;"/>		

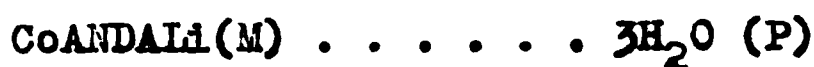
$$B_{(s)} = \frac{pM}{P}$$

$$m_t = m_c - \frac{pM}{P} \quad (29)$$

$$p = m_o - m_c \quad (30)$$

$$m_t = m_c - \left[\frac{m_o M}{P} - \frac{m_c M'}{P} \right] \quad (31)$$

Pentru exemplificare, să luăm un caz din cele care urmează să fie studiate.



$$x = \frac{M}{P} p$$

Prin înlocuirea lui p din relația (30), se ajunge la relația (31) din care se poate calcula m_t .

a). Cinetica de deshidratare pentru compusul CoANDAH \cdot 3H $_2$ O

Din analiza termogravimetrică (figura 19), reiese că deshidratarea se petrece între 45-120°C. Cinetica de deshidratare s-a urmărit izoterm, între 343-393°K, determinările făcându-se din 10 în 10°C. În acest interval de temperatură, reacția se petrece cu viteză măsurabilă și este ușor de urmărit. Deshidratarea în acest caz, are loc într-o singură etapă, conform reacției :



Aplicînd formula de calcul (31) se poate găsi în fiecare moment cantitatea de CoANDAH \cdot 3H $_2$ O, supusă deshidratării :

$$m_t = m_c - \left[\frac{m_o M}{P} - \frac{m_c M}{P} \right]$$

m_o s-a luat de fiecare dată egal cu 0,1000 g, $M = \text{CoANDAH} = 309,93$

și $P = 3H_2O = 54$.

Reprezentînd grafic $m_t^{1/3} = f(\text{timp})$ (figura 31), se obțin izotermele de deshidratare la temperaturile studiate. Faptul că punctele fiecărei determinări se situează pe cîte o dreaptă, arată că procesul studiat este descris corect de ecuația cinetică aleasă. În tabela 7 sînt date temperaturile la care s-au efectuat determinările și constantele k' calculate din izotermele respective.

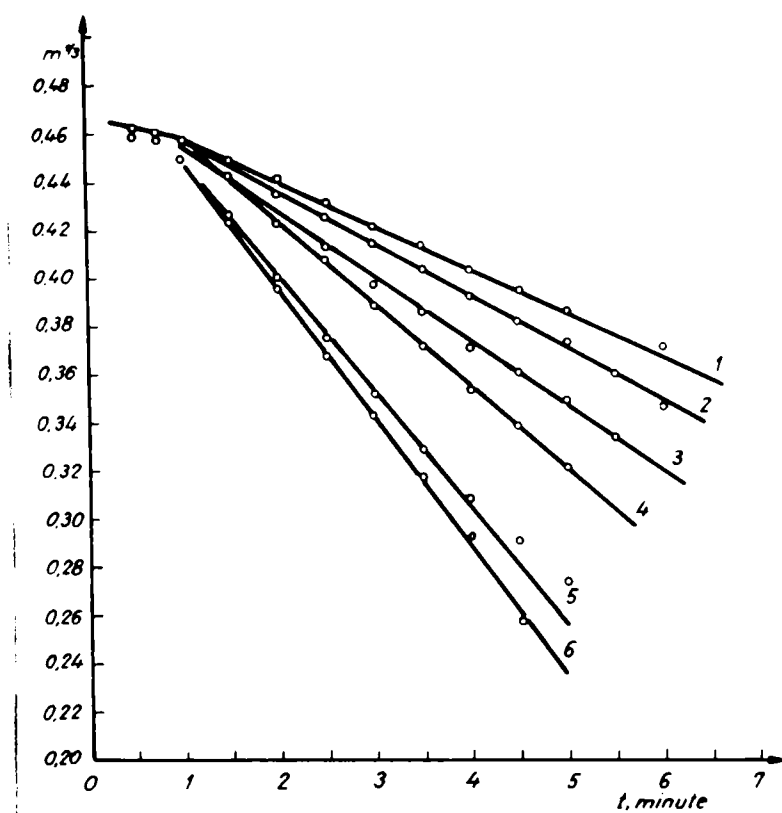


Fig.31. Izotermele de deshidratare pentru compusul CoANDAH.3H₂O.
 1). 343°K ; 2). 353°K ; 3). 363°K ; 4). 373°K ;
 5). 383°K ; 6). 393°K

Tabela 7

Valorile constantelor k'

$T^{\circ}K$	$k' (g^{1/3}min^{-1}).10^{-2}$
343	1,83
353	2,18
363	2,66
373	3,43
383	4,87
393	5,37

Cu ajutorul datelor din tabela 7, s-a reprezentat $\log k'$ în funcție de $1/T$ (figura 32), iar din panta dreptei obținute, s-a calculat energia de activare $E = 6800$ cal/mol.

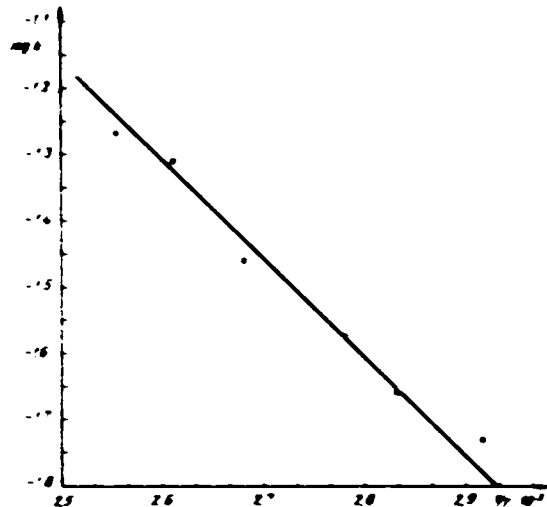


Fig.32. Variația $\log k'$ - $1/T$ la deshidratarea compusului $\text{CoANDAId} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

b). Cinetica de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDAId} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Cinetica de deshidratare a compusului $\text{CoANDAId} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, s-a urmărit izoterm, între $338-388^\circ\text{K}$. În acest interval se elimină cele trei molecule de apă, după reacția :



Tabela 8

Valorile constantelor k'

$T^\circ\text{K}$	$k' (\text{g}^{1/3} \text{min}^{-1}) \cdot 10^{-2}$
338	1,56
348	2,315
358	2,55
378	4,93
388	5,55

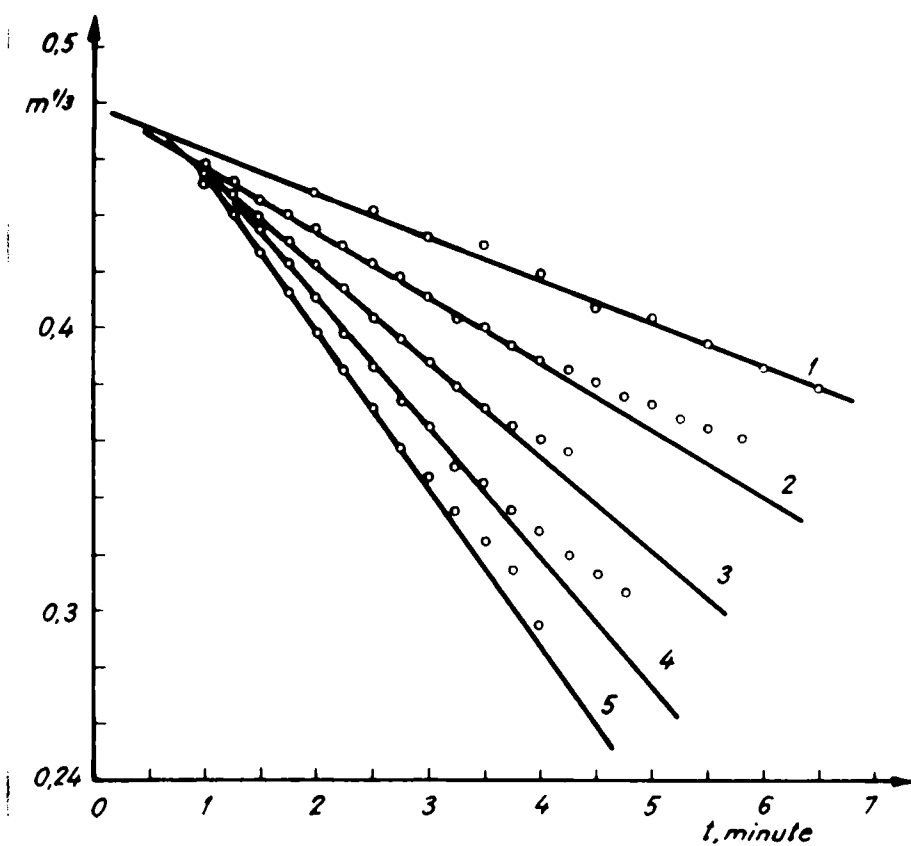


Fig.33. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
1). 338°K ; 2). 348°K ; 3). 358°K ; 4). 378°K ;
5). 388°K

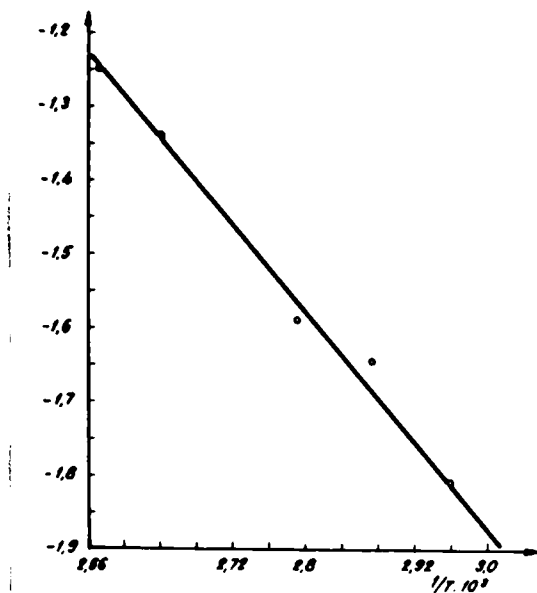


Fig.34. Dependența constantei de viteză de temperatură, pentru deshidratarea compusului $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Folosind ecuația (31) dedusă mai sus, se calculează (m_t), cantitatea de substanță nereacționată existentă în sistem, la timpul t . În fig. 33, sînt date izotermele obținute, iar în tabela 8, constantele k' , la temperaturile alese pentru studiu.

Reprezentînd grafic $\log k' = f(1/T)$ (figura 34), din panta dreptei obținute, s-a calculat energia de activare $E = 4980$ cal/mol.

S-a văzut deja de la descrierea sintezelor, apoi din analiza termogravimetrică, comportarea asemănătoare a primelor două substanțe din această serie. Amintim faptul că ambele au solubilitate foarte mare, se obțin în stare solidă cu trei molecule de apă, care se pierde ușor la încălzire, în ambele cazuri. Culoarea substanțelor hidratate este violetă.

Studiul cinetic al deshidratării, prin valorile foarte apropiate ale energiilor de activare, $E = 6800$ cal/mol pentru $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $E = 4980$ cal/mol pentru $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, susține afirmația noastră asupra structurii lor asemănătoare.

c). Cinetica de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sarea complexă $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, supusă încălzirii, pierde apa abia la 150°C , cînd are loc și o virare a culorii, din roz pal în violet. Pentru acest complex, s-a urmărit cinetica de deshidratare pe domeniul $413-453^\circ\text{K}$. În figura 35 sînt reprezentate izotermele de deshidratare, care permit calculul constantei k' pentru acest proces. Valorile constantelor pentru temperaturile respective, sînt trecute în tabela 9.

Pentru calculul energiei de activare, s-a făcut reprezentarea grafică a valorilor $\log k' - 1/T$ (figura 36). Din panta dreptei, s-a calculat energia de activare $E = 20.500$ cal/mol.

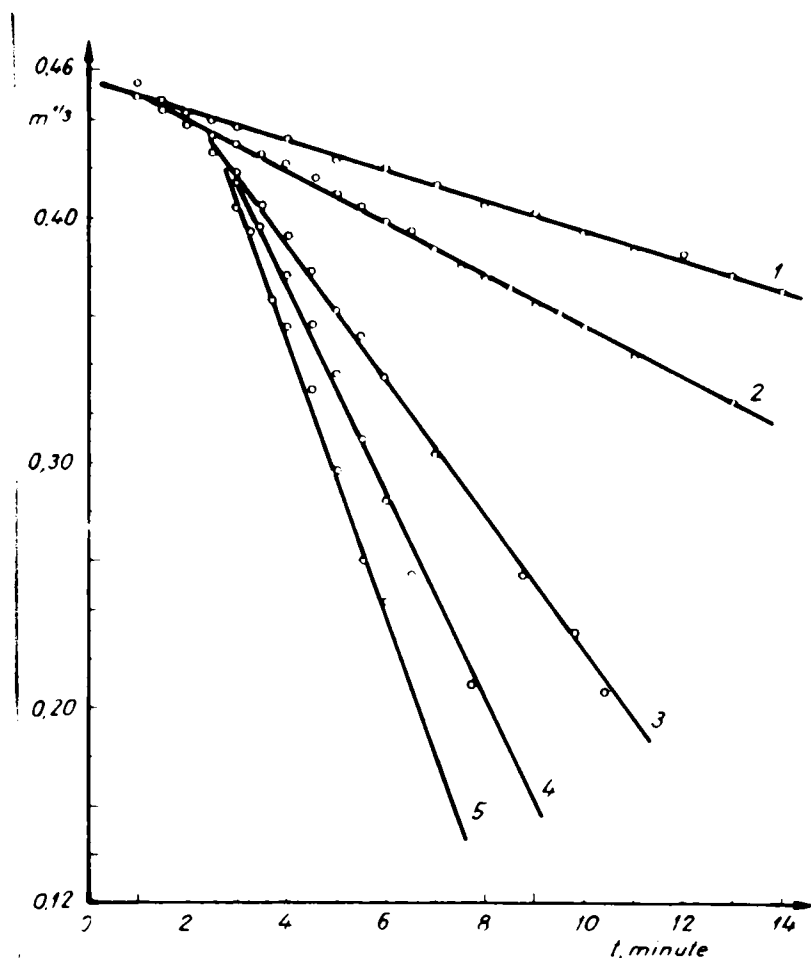


Fig.35. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
1). 413°K ; 2). 423°K ; 3). 433°K ; 4). 443°K ;
5). 453°K

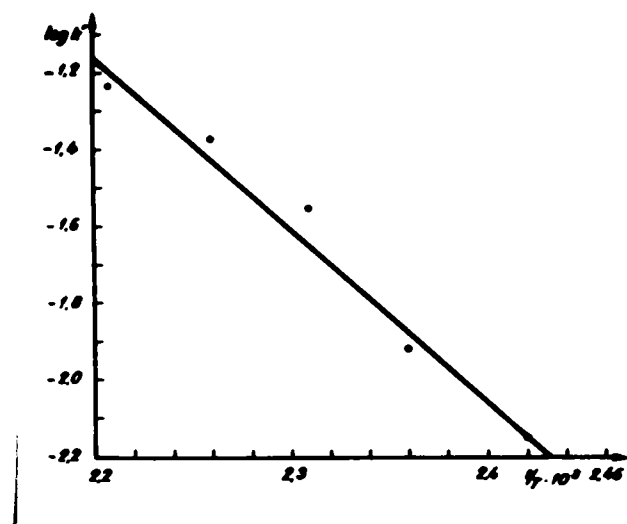


Fig.36. Dependența constantei de viteză de $1/T$.

Tabela 9

Valorile constantelor k'

$T^{\circ}K$	$k' (g^{1/3} \text{ min.}^{-1}) \cdot 10^{-2}$
413	0,623
423	1,06
433	2,766
443	4,273
453	5,75

Această valoare, depășește cu mult valorile găsite pentru primele două substanțe, la care deshidratarea se petrece la temperaturi mai scăzute.

d). Cinetica de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDARb.}3\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoANDARb.}3\text{H}_2\text{O}$ pierde apa în două etape distincte, astfel, avem posibilitatea să le studiem ușor.

În prima etapă are loc reacția :



Pentru calculul lui m_t în formula (31), se introduc următoarele valori : $m_0 = 0,1000 \text{ g}$, $M = \text{CoANDARb.}H_2O$ și $P = 2H_2O$.

Domeniul studiat pentru primul stadiu de deshidratare este $353-393^{\circ}K$. Izotermele pentru procesul de eliminare a primelor două molecule de apă sînt reprezentate în figura 37, iar valorile constantelor de viteză k' calculate din acestea sînt date în tabela 10.

Din panta dreptei din figura 38, se calculează energia de activare $E = 20.980 \text{ cal/mol}$.

Tabela 10

Valorile constantelor k'

$T^{\circ}K$	$k' (g^{1/3}min.^{-1})$
353	$3,825 \cdot 10^{-3}$
363	$1,745 \cdot 10^{-2}$
373	$3,346 \cdot 10^{-2}$
383	$5,616 \cdot 10^{-2}$
393	$8,550 \cdot 10^{-2}$

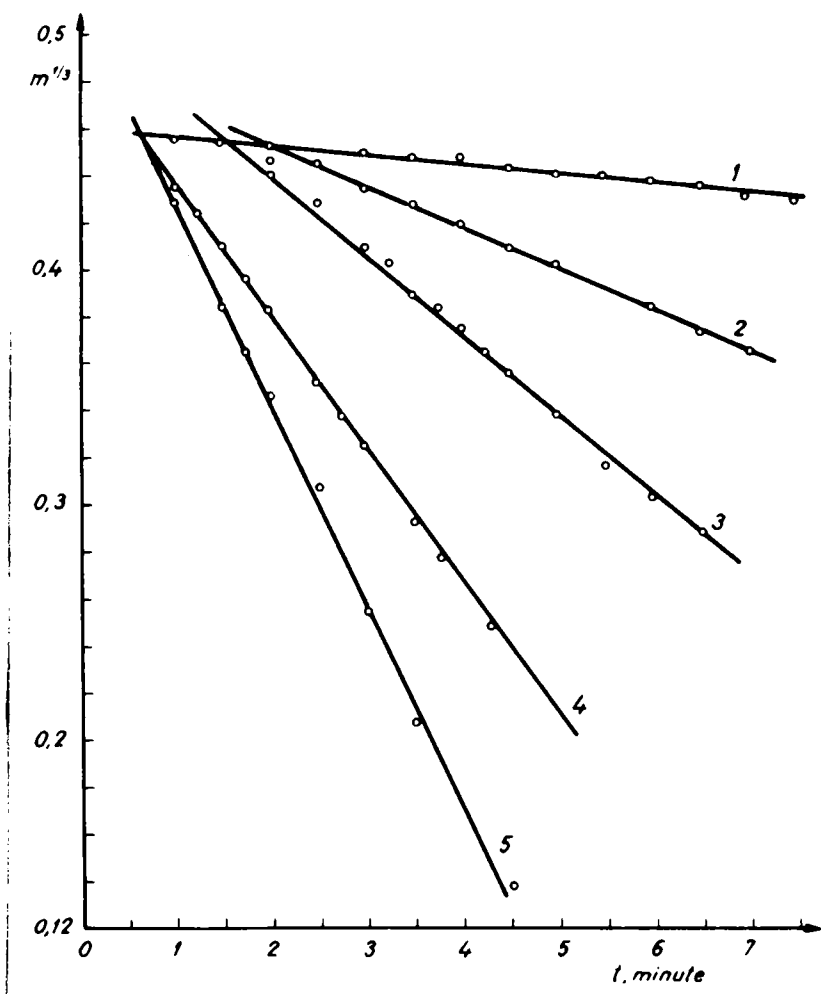


Fig.37. Izotermele de eliminare a primelor două molecule de apă pentru compusul $CoANDAHb \cdot 3H_2O$.
 1). $353^{\circ}K$; 2). $363^{\circ}K$; 3). $373^{\circ}K$; 4). $383^{\circ}K$;
 5). $393^{\circ}K$

Probele care au suferit deshidratare parțială, se păstrează în exicator, pentru a preveni reținerea apei și se supun studiului cinetic de deshidratare totală, după cum urmează :

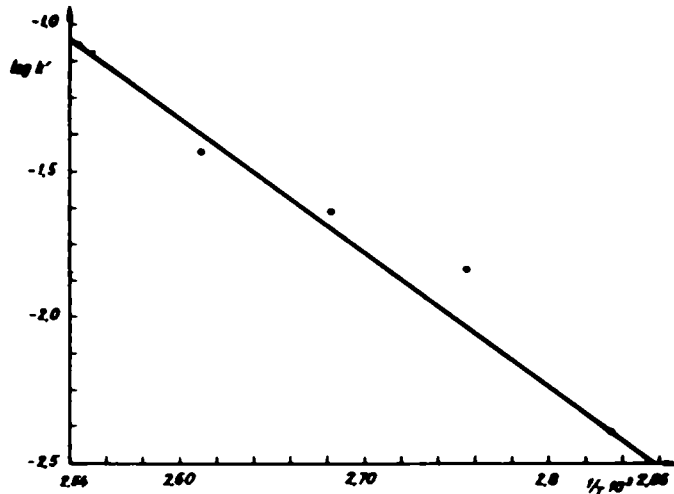


Fig.38. Dependența constantei de viteză de $1/T$.

În formula (31), m_t se referă la $\text{CoANDARb.H}_2\text{O}$, $P = \text{H}_2\text{O}$, $M = \text{CoANDARb}$ iar $m_0 = g$ de substanță rămasă după prima etapă de deshidratare.

Acest studiu s-a făcut la o temperatură mai ridicată, pe domeniul $423-453^\circ\text{K}$, unde are loc numai acest proces. Izotermele din figura 39, permit calculul constantelor de viteză k' , a căror valoare este trecută în tabela 11.

Tabela 11

Valorile constantelor k'

$T^\circ\text{K}$	$k' \cdot (\text{g}^{1/3} \text{min}^{-1}) \cdot 10^{-2}$
423	2,27
433	3,683
443	5,23
453	8,315

Calcularea energiei de activare se face din panta dreptei din figura 40, când se obține valoarea $E = 16.750 \text{ cal/mol}$.

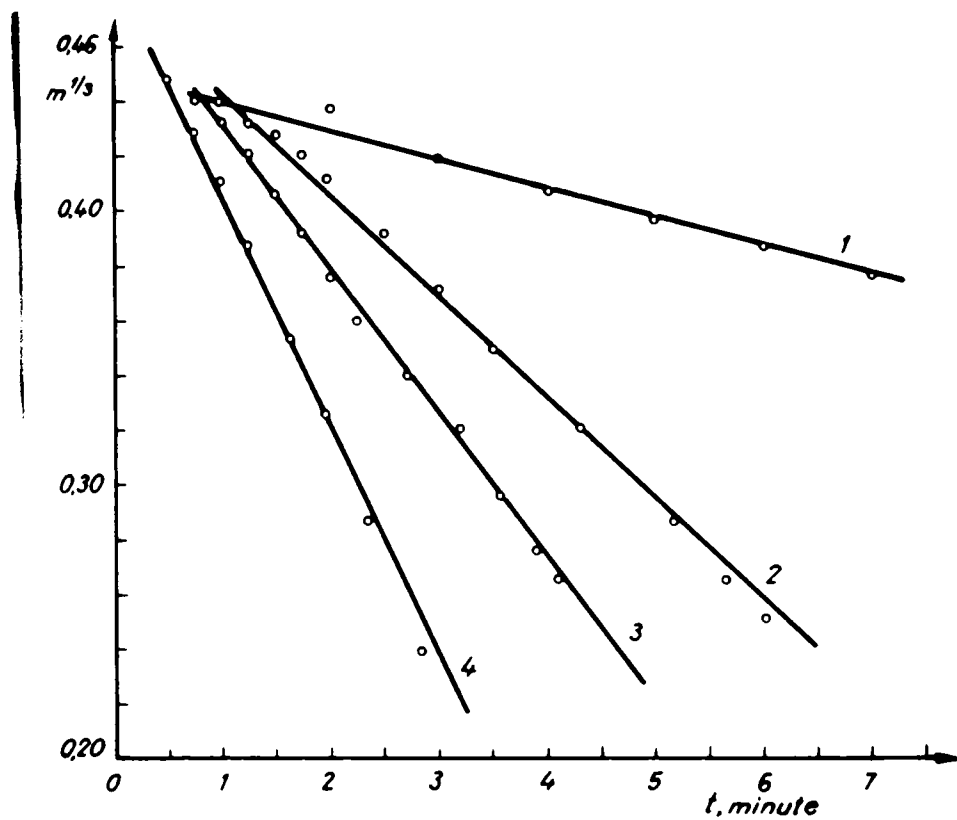


Fig.39. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDARb.H}_2\text{O}$.
1). 423°K ; 2). 433°K ; 3). 443°K ; 4). 453°K

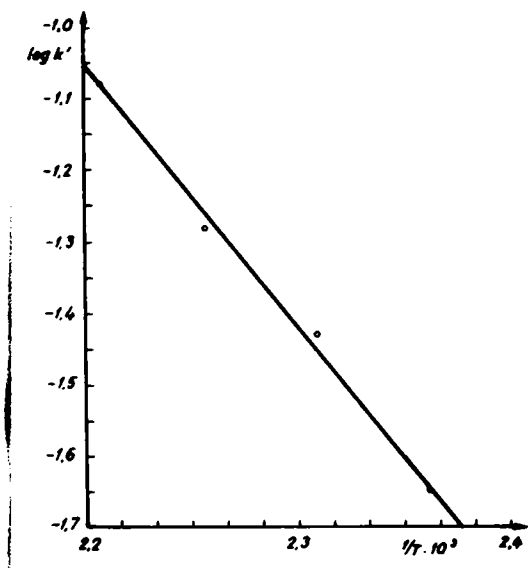
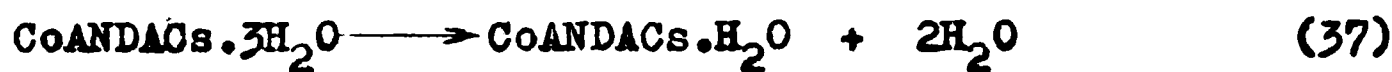


Fig.40. Dependența mărimii $\log k'$ de $1/T$ pentru procesul de deshidratare a compusului $\text{CoANDARb.H}_2\text{O}$.

e). Cinetica de deshidratare pentru compusul CoANDACs.3H₂O

Si în acest caz, eliminarea apei se face în două etape bine definite. Studiul cinetic al deshidratării urmează aceeași cale ca în cazul complexului CoANDARb.3H₂O.

În prima fază a deshidratării, are loc reacția :



Pentru această reacție, cinetica izotermă s-a studiat între 363-393°K. În figura 41, se pot urmări izotermele, care descriu reacția (37), iar în tabela 12, constantele de viteză k', corespunzătoare temperaturilor, la care s-a făcut determinarea.

Prin reprezentarea grafică a log k' în funcție de inversul temperaturii absolute (figura 42), se obține o dreaptă din panta căreia, se calculează energia de activare E = 11.100 cal/mol.

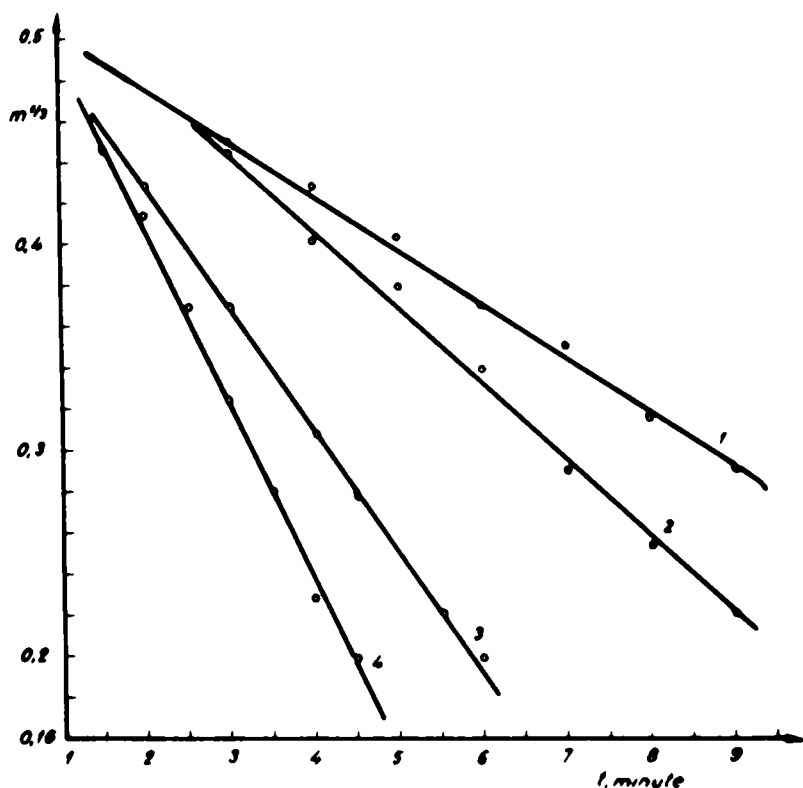


Fig.41. Izotermele de eliminare a două molecule de apă din compusul CoANDACs.3H₂O.

1). 363°K ; 2). 373°K ; 3). 383°K ; 4). 393°K.

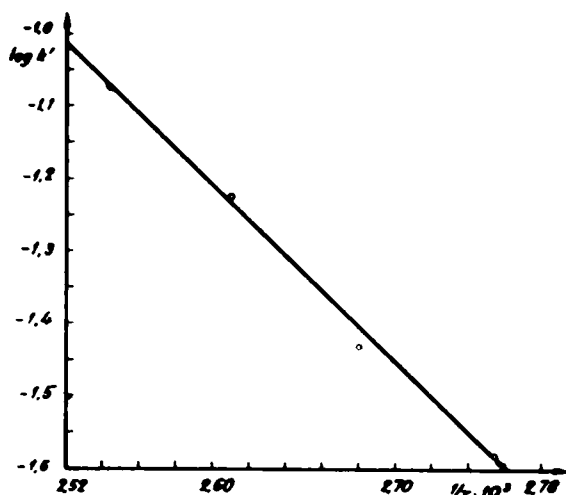


Fig.42. Dependența mărimii $\log k'$ de $1/T$ pentru deshidratarea parțială a $\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 12

Valorile constantelor k'

$T^\circ\text{K}$	$k' (\text{g}^{1/3} \text{min}^{-1}) \cdot 10^{-2}$
363	2,61
373	3,687
383	5,95
393	8,425

Asupra probelor de $\text{CoANDACs} \cdot \text{H}_2\text{O}$, s-au efectuat determinări similare cu cele de la punctul d), ținând cont de faptul că în această fază are loc reacția :



Presupunerea proporționalității directe a vitezei descompunerii termice cu suprafața substanței nedescompuse, prin dependența liniară între rădăcina cubică din masa încă nedescompusă a substanței și timp, se aplică și aici. Această dependență liniară, se realizează pe intervalul de temperatură $433-473^\circ\text{K}$. Tangentele acestor drepte sînt egale cu constantele k' (figura 43).

Rezultatele determinărilor pentru diferite temperaturi, sînt date în tabela 13.

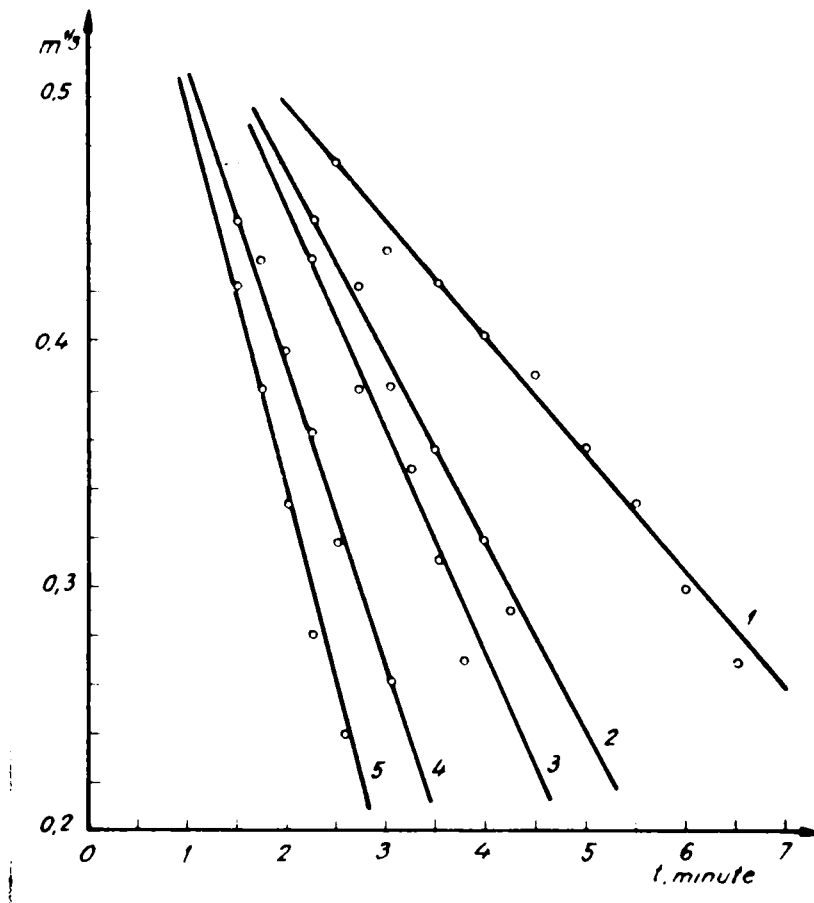


Fig.43. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDACs.H}_2\text{O}$.
 1). 433°K ; 2). 443°K ; 3). 453°K ; 4). 463°K ;
 5). 473°K

Tabela 13

Valorile constantelor k'

$T^\circ\text{K}$	$k' (\text{g}^{1/3}\text{min.}^{-1}).10^{-2}$
433	4,75
443	7,575
453	9,025
463	12,1
473	15,5

In figura 44 este reprezentată dependența $\log k'$ de inversul temperaturii absolute. Din coeficientul unghiular al drept-

tei, se calculează direct energia de activare $E = 12.000 \text{ cal/mol}$.

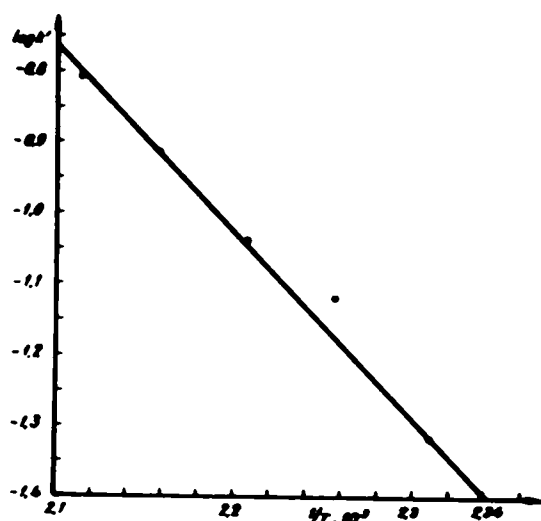


Fig.44. Dependența mărimii $\log k'$ de $1/T$, pentru deshidratarea compusului $\text{CoANDACs.H}_2\text{O}$.

f). Cinetica de deshidratare a compusului $\text{CoANDAT1.2H}_2\text{O}$

Din analiza termică gravimetrică, se constată că apa din $\text{CoANDAT1.2H}_2\text{O}$, se elimină complet între $145-180^\circ\text{C}$, și într-o singură etapă, astfel :



Cinetica izotermă, ne-a arătat că reprezentînd rădăcina cubică din masa nedescompusă în funcție de timp, punctele se înscriu pe drepte între temperaturile $413-453^\circ\text{K}$, așa cum se vede în figura 45.

Tabela 14

Valorile constantelor k'

$T^\circ\text{K}$	$k' \text{ (g}^{1/3}\text{min.}^{-1}\text{).}10^{-2}$
413	0,94
423	2,3
433	3,52
443	5,3
453	8,46

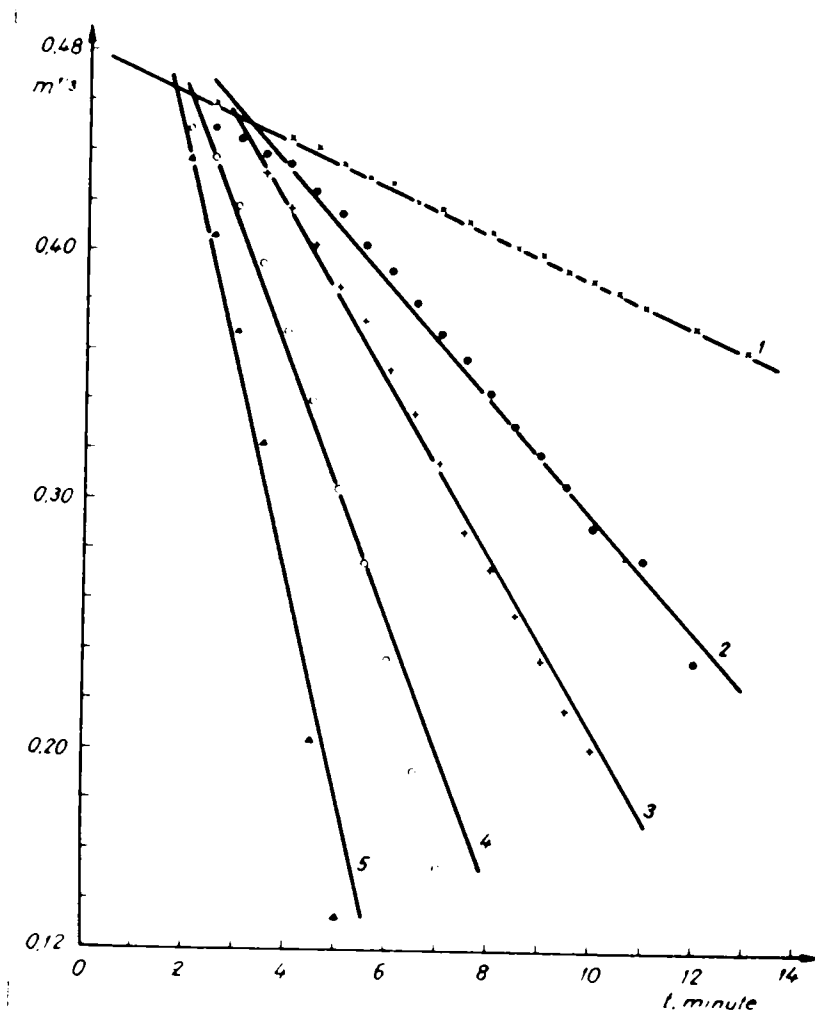


Fig.45. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDAT} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$.
1). 413°K ; 2). 423°K ; 3). 433°K ; 4). 443°K ;
5). 453°K

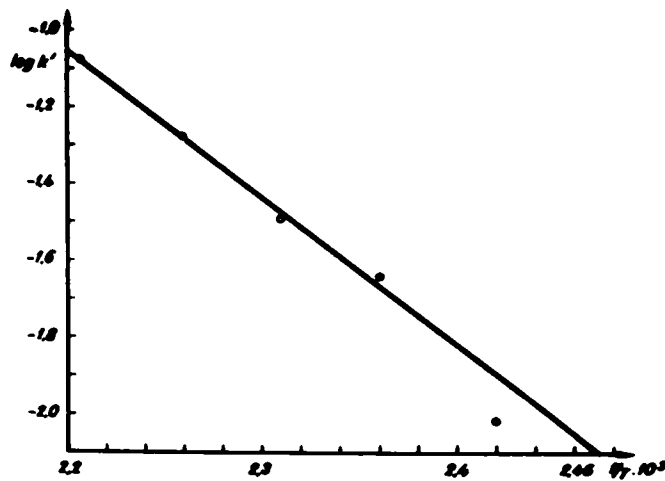


Fig.46. Dependența mărimii $\log k'$ de $1/T$ pentru deshidratarea compusului $\text{CoANDAT} \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$.

Din tangentele izotermelor din figura 45, s-au calculat constantele de viteză pentru reacția (39), la diferite temperaturi, așa cum sînt date în tabela 14. Energia de activare, s-a calculat din reprezentarea $\log k' = 1/T$ (figura 46), conform ecuației lui Arrhenius, găsindu-se valoarea $E = 18.970$ cal/mol.

g) Cinetica de deshidratare pentru compusul



Apa se pierde și în acest caz la temperatură mai mare decît 140°C, avînd loc aceeași schimbare de culoare de la roz deschis la violet. Deshidratarea se face într-o singură etapă după reacția :



Studiul cinetic izoterm este dat în figura 47, iar constantele de viteză calculate pentru fiecare temperatură, în tabela 15.

Tabela 15

Valorile constantelor k'

T°K	k' (g ^{1/3} min. ⁻¹).10 ⁻²
413	0,64
423	1,158
433	2,07
443	3,23

În figura 48, s-a reprezentat $\log k' - 1/T$, iar din panta dreptei rezultate, s-a calculat energia de activare $E = 20.100$ cal/mol, valoare foarte apropiată de cea găsită la CoANDAK.2H₂O.

În tabela 16 s-au sumarizat rezultatele studiului cine-

tic în ceea ce privește reacția care are loc și energia de activare care-i corespunde. Valorile găsite pentru energiile de activare sînt în concordanță cu proprietățile compușilor sintetizați de noi și cu unele asemănări imprimare de cationul monovalent.

Astfel, primele două combinații, $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDAl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în care cationii monovalenți au structură asemănătoare, se obțin în stare solidă cu compoziții asemănătoare.

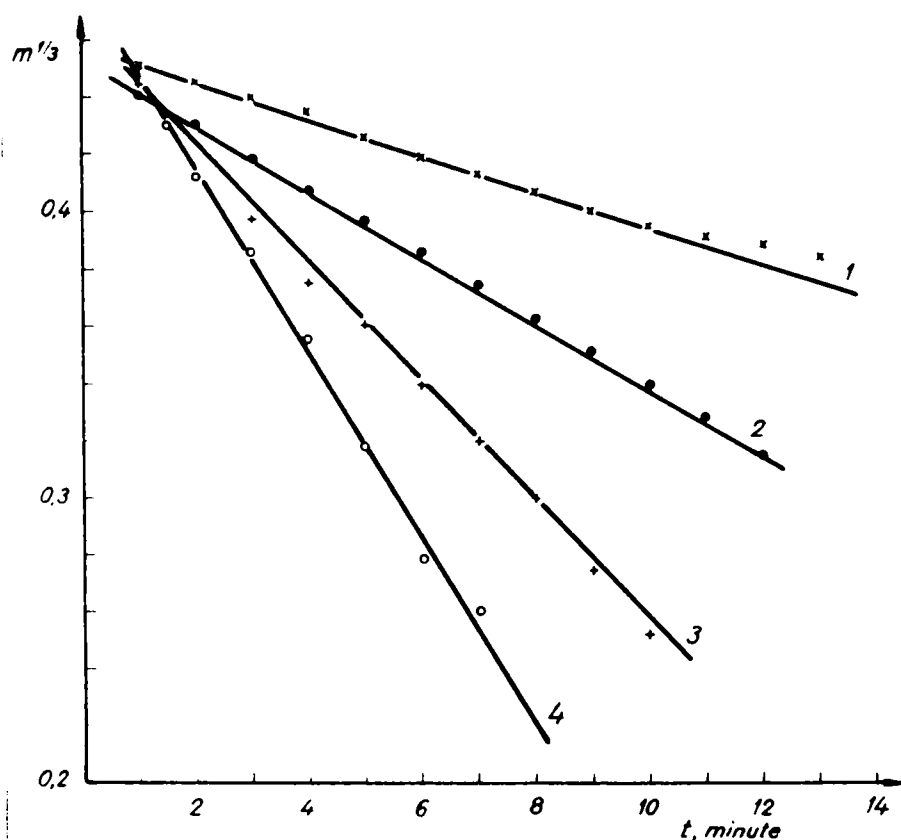


Fig.47. Izotermele de deshidratare pentru compusul $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
1). 413°K ; 2). 423°K ; 3). 433°K ; 4). 443°K

Cele trei molecule de apă sînt legate slab în ambii compuși, la încălzire treptată pierzîndu-se la o temperatură joasă $40-45^\circ\text{C}$. Atît compușii hidratați cît și cei anhidri au culoare violetă, ceea ce ne face să credem că nu are loc o modificare de structură prin deshidratare. Energia de activare găsită prin determină-

Tabela 16

Rezultatele studiilor cinetice asupra antrenil-N,N-diacetatului de cobalt(II) și sărurile sale cu cationi monovalenți

Compusul	Figura 13 care se referă	Reacția	Intervalul de temperatură studiat	H cal/mol
CoANDAH·3H ₂ O	31, 32	CoANDAH·3H ₂ O → CoANDAH + 3H ₂ O	343 - 393°K	6800
CoANDAlI·3H ₂ O	33, 34	CoANDAlI·3H ₂ O → CoANDAlI + 3H ₂ O	338 - 388°K	4900
CoANDAK·2H ₂ O	35, 36	CoANDAK·2H ₂ O → CoANDAK + 2H ₂ O	413 - 453°K	20500
CoANDARb·3H ₂ O	37, 38	CoANDARb·3H ₂ O → CoANDARb·H ₂ O + 2H ₂ O	353 - 393°K	20980
CoANDARb·H ₂ O	39, 40	CoANDARb·H ₂ O → CoANDARb + H ₂ O	423 - 453°K	16750
CoANDACS·3H ₂ O	41, 42	CoANDACS·3H ₂ O → CoANDACS·H ₂ O + 2H ₂ O	363 - 393°K	11100
CoANDACS·H ₂ O	43, 44	CoANDACS·H ₂ O → CoANDACS + H ₂ O	433 - 473°K	12000
CoANDATl·2H ₂ O	45, 46	CoANDATl·2H ₂ O → CoANDATl + 2H ₂ O	413 - 453°K	18970
CoANDANH ₄ ·2H ₂ O	47, 48	CoANDANH ₄ ·2H ₂ O → CoANDANH ₄ + 2H ₂ O	413 - 443°K	20100

rile cinetice este apropiată așa cum se vede în tabela 16.

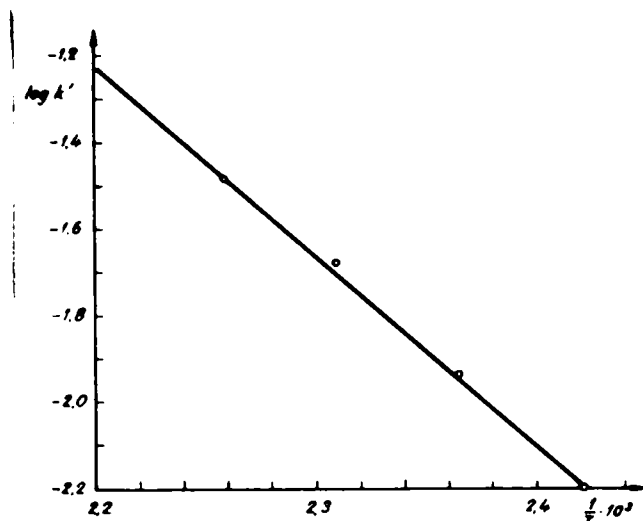


Fig.48. Dependența mărimii $\log k'$ de $1/T$ pentru deshidratarea compusului $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O asemănare izbitoare există între $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ambele au două molecule de apă, în formă hidratată au culoare roz deschis, aproape alb, iar după deshidratare, trec în violet. Cele două molecule de apă se pierd peste 140°C , deci mult mai greu decât la primele două substanțe discutate. Valoarea energiei de activare este aproape aceeași $E = 20.500$ cal/mol pentru $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $E = 20.100$ cal/mol pentru $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Alte două substanțe cu proprietăți asemănătoare, $\text{CoANDARb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, în ceea ce privește compoziția chimică, stabilitatea termică a compuşilor hidratați și anhidri, culoarea acestora, nu arată rezultate prea apropiate la studiile cinetice.

3. Analiza spectrală în infraroșu a antranil-N,N-diacetatului de cobalt și sărurile sale

Pentru furnizarea informațiilor asupra naturii legăturii în compuşii obținuți de noi, s-au efectuat spectrele I.R. în domeniul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Regiunea spectrelor care merită examinarea cea mai atentă este cea cuprinsă între $1550 - 1750 \text{ cm}^{-1}$. În această regiune are loc absorbția datorită grupurilor carboxil în forma : $-\text{COOH}$, $-\text{COOM}$ și $-\text{COO}^-$.

După cum se știe poziția maximului vibrației de valență a carbonilului în spectrele I.R. ale complexilor EDTA-ului s-au folosit mult ca indicație a naturii legăturii, în legătura metal-oxigen. Poziția maximului vibrației de valență provenind de la grupul $-\text{COOM}$ este influențată de mai mulți factori, din care doi sînt cei mai evidenți : încărcarea și dimensiunea ionului metalic /59/. O încărcare mare și o dimensiune mică par să mărească gradul de covalență metal-oxigen. S-a observat astfel o corelație interesantă cînd s-a comparat raportul încărcare/dimensiune (q/r) a ionului metalic, cu poziția maximului frecvenței carbonil. R.E. Severs și John C. Bailar, Jr. /59/, făcînd studii I.R. pentru chelați ai EDTA-ului și DTPA-ului cu aproximativ 33 ioni metalici de dimensiuni și încărcări și număr de electroni d variînd într-o gamă largă, ajung la concluzia că dacă $q/r > 3,6$, maximele carbonilului apar între $1625 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, iar cînd $q/r < 3,6$ maximele apar între $1590 - 1625 \text{ cm}^{-1}$. Alegerea lungimii de undă respectiv a domeniului lungimilor de undă în vederea împărțirii în două grupuri este arbitrară. Extensiunea acestei corelații

este așa de mare însă, încît nu se poate contesta valabilitatea ei. Nici un fel de excepții n-au fost observate în complexii metal-EDTA și metal-DTPA, în care este stabilit clar că doar atomii de azot terțiari, grupuri carboxilice sau molecule de apă sînt coordonate la ionul metalic.

Dacă apar grupuri ca Br^- , Cl^- sau OH^- în sfera de coordinație, pot apărea deviații în poziția benzii carbonilului.

Gradul caracterului ionic într-o legătură, depinde de diferența electronegativității atomilor legați ; q/r se poate lua ca măsură a electronegativității unui cation. Astfel un cation avînd o încărcare mare și o rază mică are afinitate mai mare pentru electronii legăturii coordonate, decît un cation cu un raport q/r mai mic /82/. Studiile anterioare confirmă datele discutate mai sus /58, 83, 84, 85, 86, 87, 88/. S-a constatat astfel că frecvența grupului carbonil variază considerabil cînd M se schimbă. Dacă M este un proton ca în H_4EDTA , absorbția grupei carbonil apare în jur de 1700 cm^{-1} , iar dacă M este ionul de potasiu ca în K_4EDTA , absorbția apare la 1595 cm^{-1} . În complexii metal-EDTA maximele de absorbție s-au găsit aproape de 1650 cm^{-1} cînd M era Co(III) și la 1600 cm^{-1} în cazul complexului de Co(II) /59/.

S-a sugerat că aceste variații pot fi puse pe socoteala naturii legăturii O-M. Dacă legătura este preponderent ionică, așa ca în sărurile de potasiu, posibilitățile de rezonanță a grupului carbonil sînt maxime. Pe măsură ce crește gradul de covalență a legăturii O-M, rezonanța carboxilului este parțial blocată și frecvența împinsă la lungimi de undă mai mari. Prin urmare localizarea benzii carbonilului poate fi luată ca o măsu-

ră a caracterului covalent al legăturii metal-oxigen.

Deoarece gruparea -COOH absoarbe într-o regiune diferită față de carboxilul coordinat la un ion metalic, este adesea posibilă detectarea existenței unor astfel de grupuri în prezența celorlalte. De asemenea este posibilă detectarea unui grup -COO^- necoordinat în prezența grupurilor carboxil coordinate. Cazul ultim însă, este posibil numai la complexii în care există o mare contribuție covalentă în legătura metal-oxigen. În complexii în care legătura este mai cu seamă ionică, absorbția grupului -COO^- apare în aceeași regiune ca și a grupului -COO^- , necoordinat, astfel că nu se poate face o distincție între aceste două cazuri. Se știe de asemenea că coordinarea anionului -COO^- duce la deplasarea frecvenței de vibrație a -COO antisimetric și simetric /88, 89, 90, 91, 92, 93/. Frecvența vibrației de valență antisimetrică va crește, iar frecvența vibrației de valență simetrică va scădea cu formarea legăturii covalente între cation și oxigen ($\text{-COO} - M$). Diferența între cele două maxime ale vibrației va crește cu creșterea caracterului covalent și va depăși 225 cm^{-1} . Ca exemplu se pot da complexii metalelor de tranziție : V(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Mn(III) cu EDTA a căror vibrație antisimetrică este localizată la 1630, 1640, 1635, 1645 cm^{-1} și diferența $\Delta\nu = \nu^a \text{COO} - \nu^s \text{COO}$ are valorile de 225, 280, 250, 275 cm^{-1} , indicând formarea legăturii între grupele carboxil și ionul central.

S-a încercat de asemenea o corelare a frecvențelor de vibrație a carboxilului cu constantele de formare ale complexilor în soluție /87, 94/. Se ajunge la concluzia că pe măsură ce crește gradul de covalență crește și constanta de stabili-

te. Această corelare nu s-a dovedit însă chiar totdeauna valabilă.

Din cele arătate rezultă că spectrul I.R. al unei substanțe este determinat de natura, numărul și pozițiile relative ale atomilor componenți ; cu alte cuvinte de structura moleculei. Modificarea oricărui element structural implică modificarea corespunzătoare a spectrului. Spectrul I.R. constituie, așa dar, una dintre caracteristicile fizice cele mai importante ale unei substanțe.

În cele ce urmează nu vom discuta toate benzile atribuite vibrațiilor din ligand, deoarece ele au fost studiate și bine stabilite /20, 95/.

Comparând spectrul de absorbție în I.R. al acidului antranil-N,N-diacetic (ANDA) fig. 49 cu spectrele sărurilor antranil-diacetatului de cobalt (II) cu cationi monovalenți fig.50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, se observă dispariția unor benzi de absorbție și apariția altora /96/.

În tabela 17 sînt date vibrațiile de valență care ne interesează și care vor fi discutate în continuare.

Vibrațiile de valență ale carbonilului pentru ANDA apar ca benzi intense, ν^a COO la 1725 cm^{-1} iar ν^s COO la $1375-1490 \text{ cm}^{-1}$. Pentru toate sărurile anionului CoANDA^- cele două maxime sînt deplasate spre frecvențe mai mici. Astfel ν^a COO are vibrația de valență între $1560 - 1615 \text{ cm}^{-1}$, iar ν^s COO între $1315 - 1415 \text{ cm}^{-1}$, indicînd așa dar o legătură preponderent ionică între Co(II) și acidul antranil-N,N-diacetic. După cum s-a menționat mai sus, poziția maximului vibrației de valență a carbonilului este influențată de raportul q/r al ionului metalic.

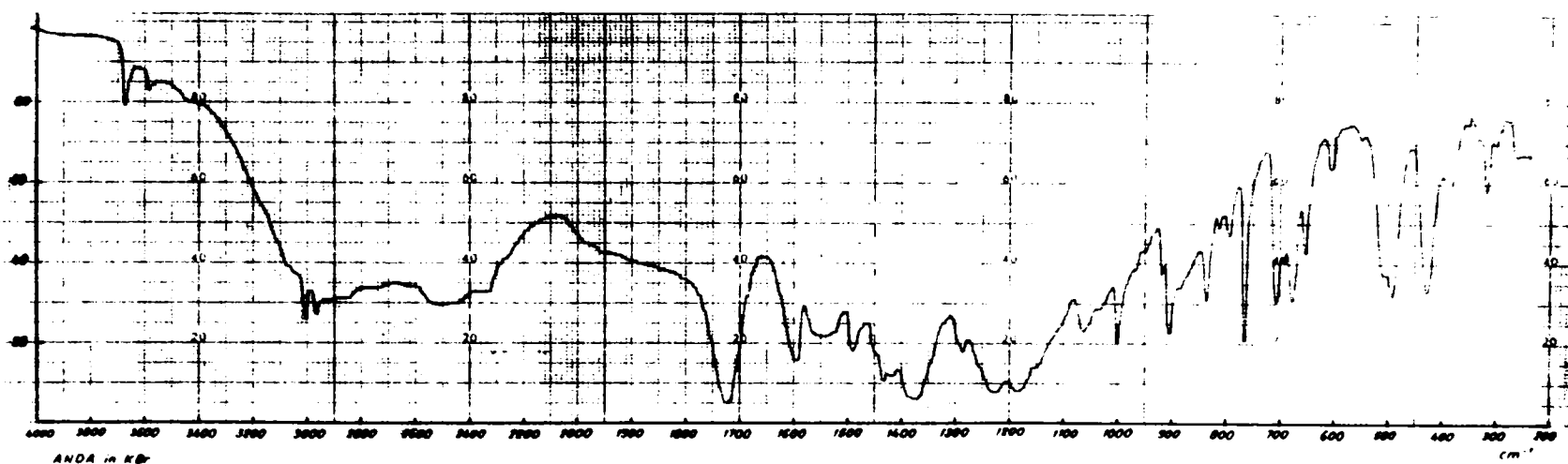


Fig.49. Spectrul de absorbție în I.R. al acidului antranil-N, N-diacetic (ANDA).

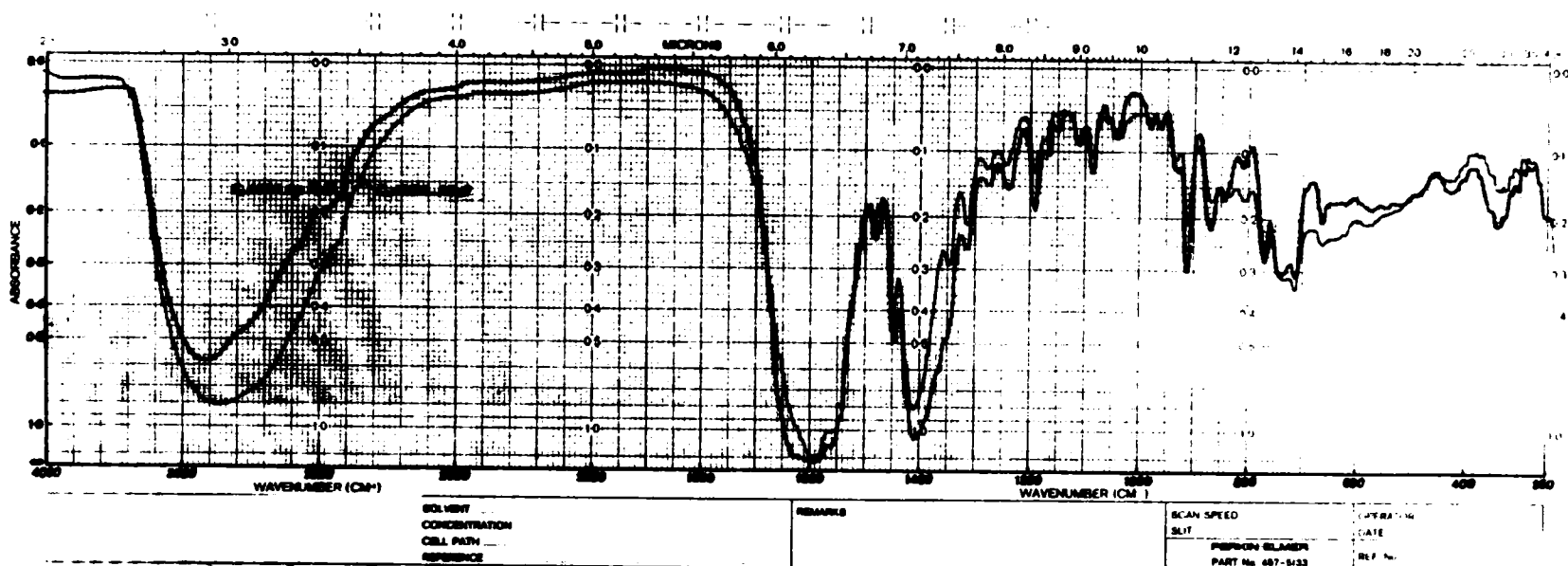


Fig.50 Spectrele de absorbție în I.R. ale antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) și sarea sa de argint.

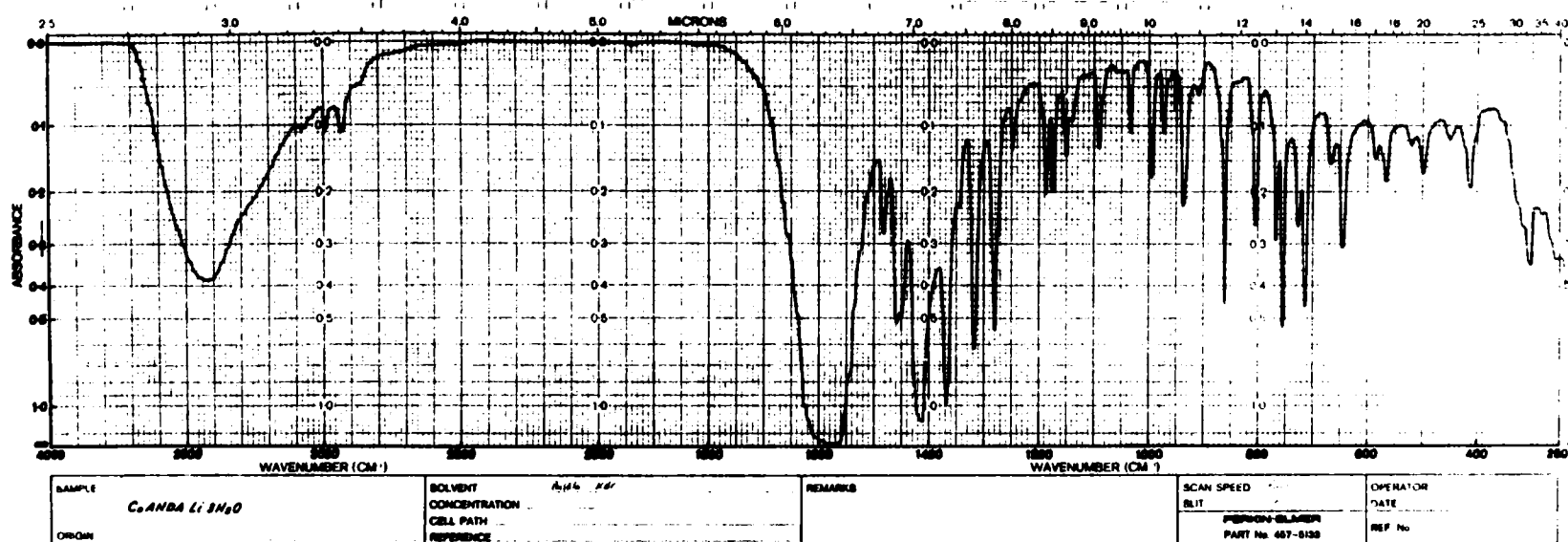


Fig.51. Spectrul de absorbție în I.R. al sării de Litium al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

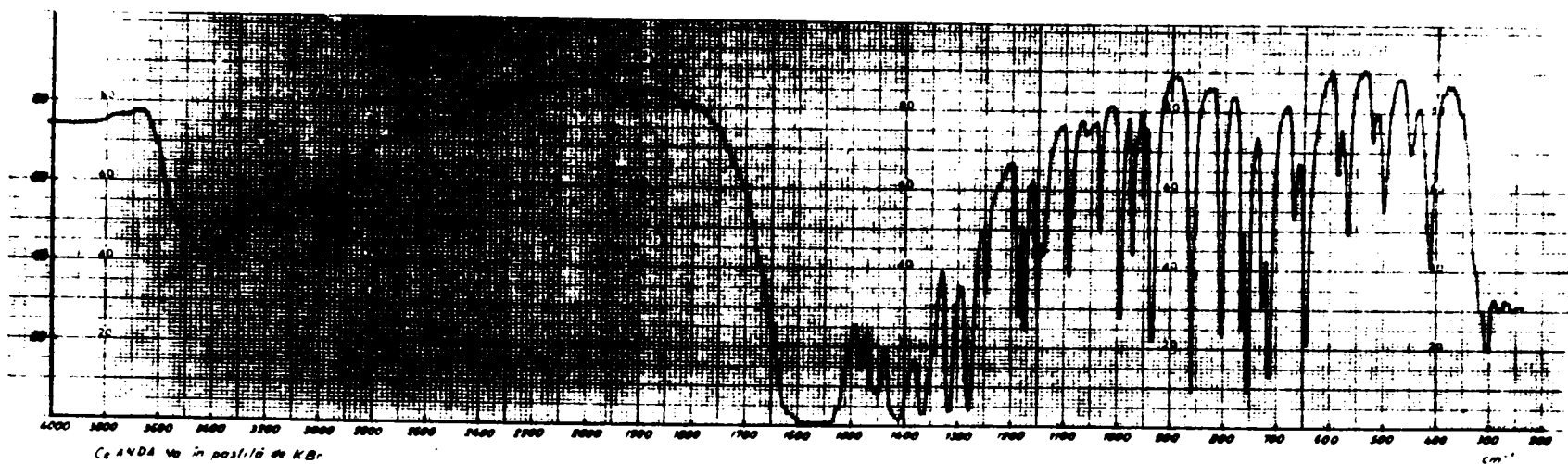


Fig.52. Spectrul de absorbție în I.R. al sării de sodiu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

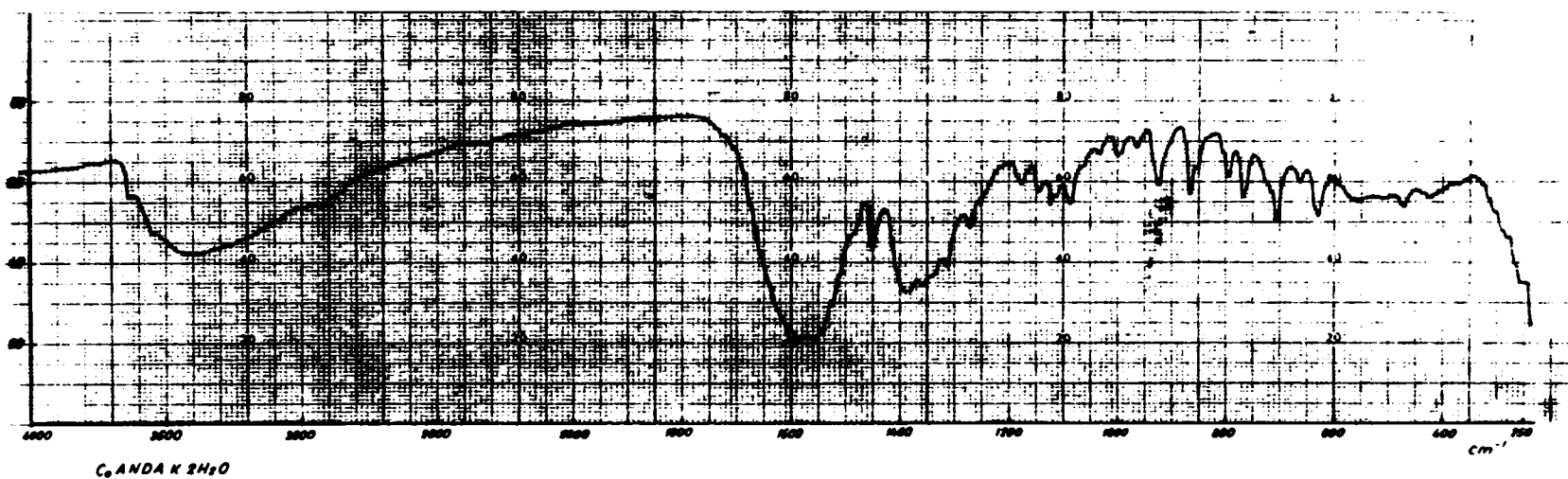


Fig.53. Spectrul de absorbție în I.R. al sării de potasiu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

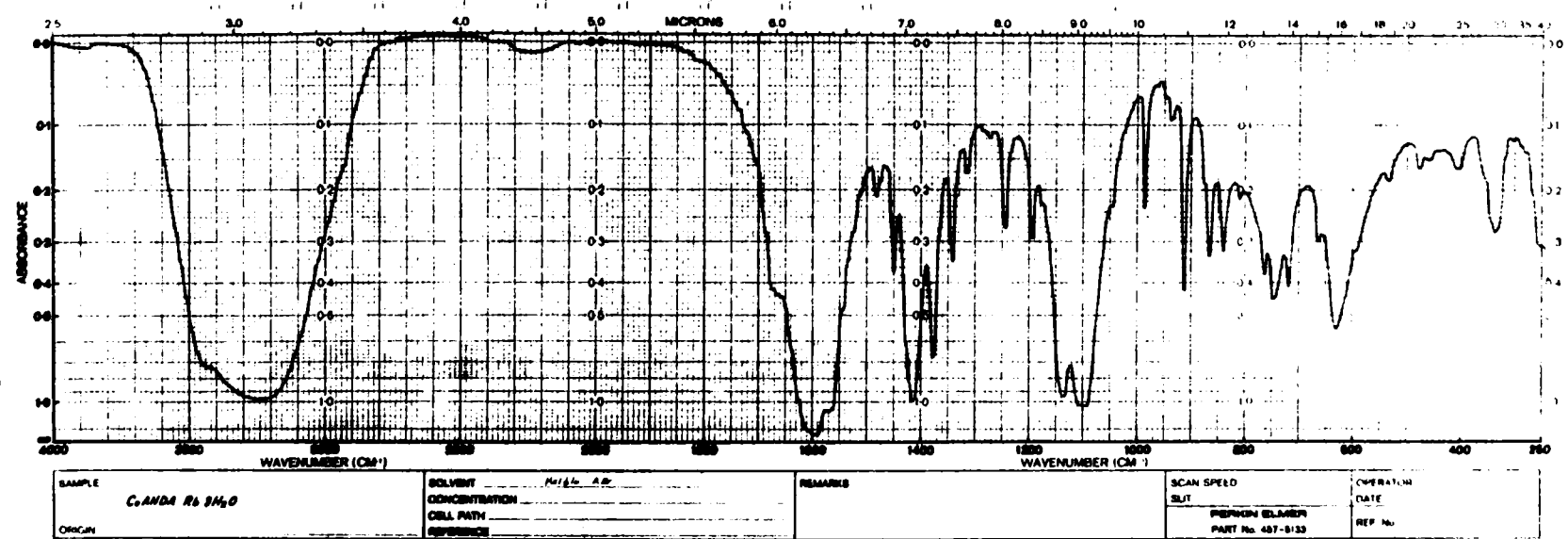


Fig.54. Spectrul de absorbție în I.R. al sării de rubidiu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

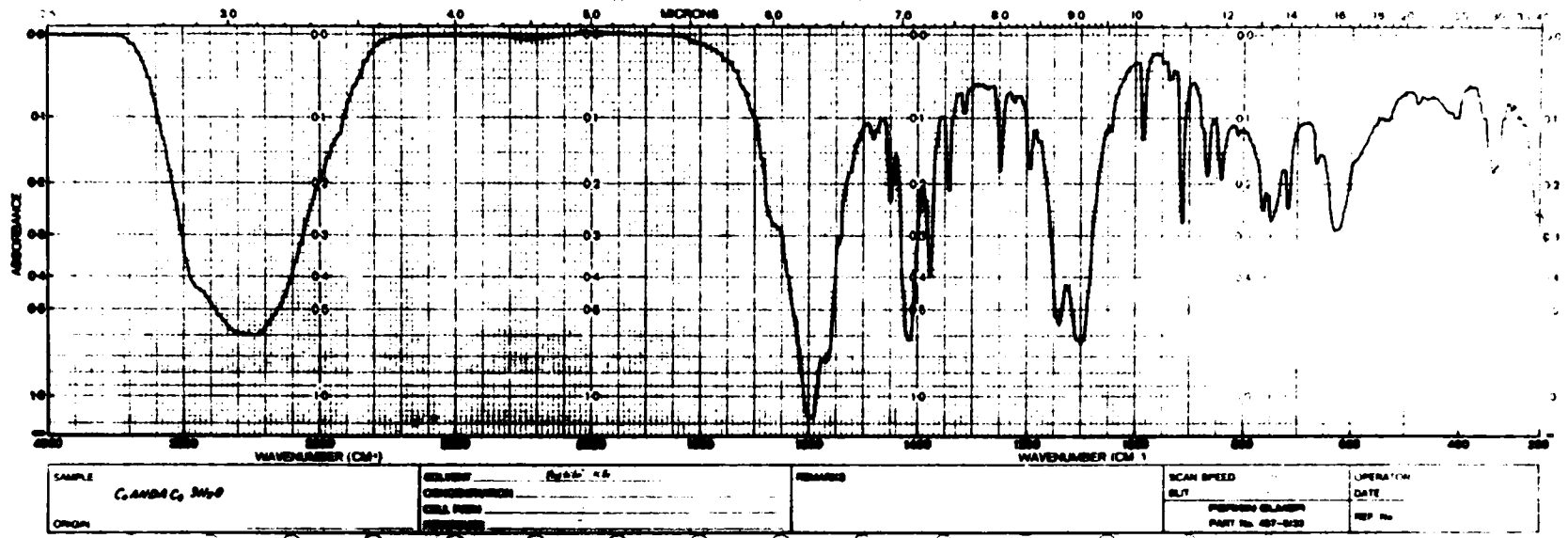


Fig.55. Spectrul de absorbtie în I.R. al sării de cesiu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

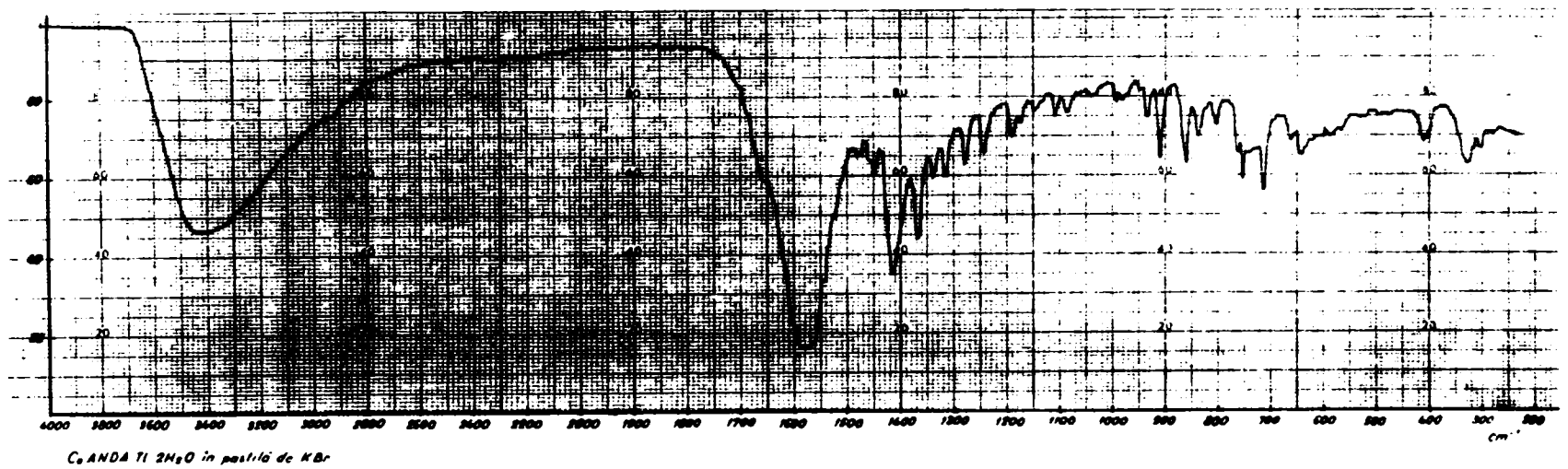


Fig.56. Spectrul de absorbtie în I.R. al sării de taliu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

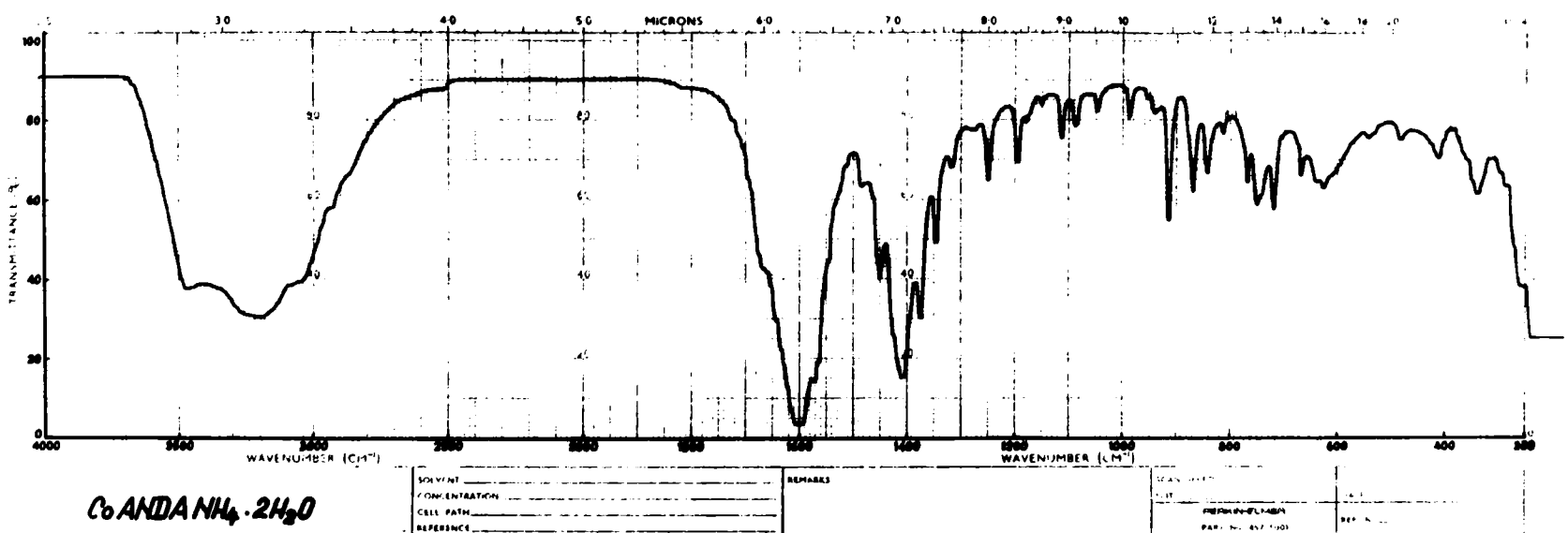


Fig.57. Spectrul de absorbtie în I.R. al sării de amoniu al antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II).

Tabela 17

Benzile de absorbție în I.R. a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) și sărurile sale

Compusul	$\nu_{C=O}$	ν_{COO}	ν_{CN}	ν_{OH}
CoANDA.3H ₂ O	1580(I)	1410(I)	1190(I) 1240(M)	3360(IL)
CoANDALi.3H ₂ O	1560(I)	1415(I)	1175(I) 1188(I) 1249(M) 1280(I)	3420(SL)
CoANDANa	1570(I)	1316(I) 1365(I) 1410(I)	1150(I) 1174(I) 1188(I) 1249(M) 1280(I)	3400(SL)
CoANDAK.2H ₂ O	1595(I)	1390(I) 1450(I)	1173(S) 1270(M) 1312(S)	3300(I) 3400(IL)
CoANDARb.3H ₂ O	1590(I)	1315(I) 1340(I) 1378(I) 1415(I)	1100(I) 1137(I) 1190(M) 1245(I)	3240(IL) 3400(U)
CoANDACs.3H ₂ O	1600(I)	1315(S) 1342(M) 1378(I) 1415(I)	1100(I) 1140(I) 1195(M) 1250(I)	3260(IL) 3460(U)
CoANDATl.2H ₂ O	1560(I)	1315(S) 1340(S) 1370(M) 1412(I)	1190(M) 1242(M) 1280(M)	3300(I) 3400(IL)
CoANDANH ₄ .2H ₂ O	1600(I)	1317(S) 1345(M) 1375(M) 1410(I)	1195(I) 1250(I)	3200(I) 3480(I)
CoANDAAG.H ₂ O	1590(I)	1315(M) 1410(I)	1190(I) 1275(S)	3400(IL)

Prescurtările folosite în tabel: I-intensă; M-medie; S-slabă; U-umăr

În cazul nostru $q/r = 2,4$, deci mai mic decât 3,6 iar poziția maximelor atribuite carbonilului sînt în concordanță cu afirmațiile lui Busch și Bailar.

La toate substanțele apar benzi în domeniul 3200 - 3400 cm^{-1} . Poziția maximelor în aproape toate cazurile este în concordanță cu concluziile obținute din analizele termice. Astfel, la sarea de rubidiu, cesiu, potasiu și taliu apar benzi în domeniul 3200 - 3300 cm^{-1} , ceea ce ne face să presupunem că apa ar putea fi coordonată la ionul de cobalt. Absorbția care apare în domeniul 3400 - 3600 cm^{-1} chiar și la CoANDANa la care atât analiza chimică cât și analiza termogravimetrică indică absența apei, poate fi asociată cu apa de higroscopicitate, iar în cazul compușilor $\text{CoANDALi} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDAAG} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cu apa de cristalizare.

Nu s-a observat o deplasare a frecvențelor benzilor de absorbție în funcție de cationul monovalent legat la anionul CoANDA^- .

4. Determinări magnetice

Se știe că există o strînsă legătură între proprietățile magnetice și constituția atomului și moleculei. De aceea urmărirea proprietăților magnetice ale substanțelor chimice este un însemnat mijloc de investigație structurală.

Proprietățile magnetice ale oricărei substanțe sînt legate de numărul și repartitia electronilor necuplați din atomi și ioni prin relații directe și exacte. În general paramagnetismul este determinat de prezența în substanță a ionilor, atomilor sau moleculelor care au electroni necuplați. Fiecare dintre

aceste particule au un moment magnetic definit care există și în absența câmpului magnetic exterior. Substanța paramagnetică este atrasă în câmp magnetic cu o forță proporțională cu produsul dintre intensitatea câmpului și gradientul său.

Proprietățile magnetice ale unui anumit atom sau ion sînt determinate de totalitatea celor două momente, adică de momentul de spin, propriu electronului și de momentul orbital ce apare datorită mișcării electronului în jurul nucleului.

Interpretarea valorilor experimentale ale momentelor magnetice, ne dă indicații prețioase din punct de vedere chimic. Momentul magnetic însă, nu se poate măsura direct experimental, de aceea se măsoară susceptibilitatea magnetică a substanței și din valoarea sa se calculează momentul magnetic al ionului sau atomului paramagnetic conținut în substanța dată. Există numeroase metode de determinare a susceptibilității magnetice, toate se bazează pe măsurarea forței ce acționează asupra unui corp într-un câmp magnetic neomogen. Cu cît substanța este mai paramagnetică cu atît ea este deplasată în partea mai intensă a câmpului magnetic.

Noi am determinat susceptibilitatea magnetică a compuşilor obținuți în stare solidă cu o balanță Gouy la temperatura camerei, folosind bioxid de mangan ca etalon. Valorile susceptibilității în toate cazurile studiate sînt pozitive ceea ce denotă că ei sînt paramagnetici /96/. Prin urmare cobaltul în acești compuşii nu poate fi decît la gradul de oxidare doi, avînd electroni necuplați ai orbitalilor d.

Din valorile susceptibilităților specifice determinate, s-au calculat susceptibilitățile molare, iar din acestea cu aju-

torul formulei $\mu = \sqrt{2,84} \sqrt{J} \mu_B \cdot T$ s-au calculat momentele magnetice efective exprimate în magnetoni Bohr (μ_B), pentru substanțele studiate. Din tabelul 18 se constată că valorile momentelor magnetice ale acestor substanțe sînt foarte apropiate de valoarea $\mu_B = 3,87$ calculată pentru Co(II) (1). Prin urmare cobaltul în acești complecși va avea trei electroni impari, iar contribuția orbitală la momentul magnetic dispăre prin compensație /1, 97/, deci conform criteriului magnetic putem spune că avem de a face cu complecși de spin mare, deci mai labili.

Tabela 18

Susceptibilitatea magnetică a compușilor obținuți

Substanța	Susceptibilitatea specifică $\chi \cdot 10^6$	Susceptibilitatea molară $\chi_M \cdot 10^6$	Momentul magnetic Magnetoni Bohr MB
CoANDAH.3H ₂ O	17,32	6304	3,905
CoANDAL1.3H ₂ O	14,87	5499	3,647
CoANDANa	11,98	3977	3,096
CoANDAK.2H ₂ O	13,97	5391	3,611
CoANDARb.3H ₂ O	12,17	5457	3,634
CoANDACs.3H ₂ O	11,43	5666	3,702
CoANDAT1.2H ₂ O	10,12	5557	3,66
CoANDANH ₄ .2H ₂ O	14,29	5174	3,538

În complecșii slabi electronii păstrează aceeași repartiție, astfel încît ei vor avea momente magnetice apropiate de ale ionilor simpli /1, 97, 98/. Toate acestea confirmă afirmațiile făcute de

noi la interpretarea spectrelor în I.R. cu privire la gradul de covalență în legătura Co(II)-ligand /99, 100, 101, 102/.

Structura probabilă pentru un ion d^7 cu trei electroni necuplați ar putea fi tetraedrică rezultată dintr-o hibridizare sp^3 sau octaedrică prin hibridizare $4s4p^34d^2$.

VIII. CONCLUZII

În cadrul lucrării s-au făcut studii, în soluții apoase, asupra formării complexului CoANDA^- precum și asupra complexelor cu liganzi mici, pe care CoANDA^- îi formează în prezența apei oxigenate și a nitriților alcalini. Folosind procedee adecvate, s-a separat în stare solidă complexul antranil-N,N-diacetatul de cobalt(II) și sărurile sale, cu cationi monovalenți, care au fost apoi supuse unor studii fizico-chimice.

1. Cobaltul formează cu ANDA un complex în raportul 1:1, stabil în limitele de pH = 5,0 - 7,0. Constanta de instabilitate determinată spectrofotometric are valoarea, $K = 7,06 \cdot 10^{-6}$. Mărimea acestei constante permite instituirea unei metode de determinare volumetrică a cobaltului. Încercările efectuate în prezența indicatorului murexid, au fost mulțumitoare.

2. Anionul complex CoANDA^- reacționează cu apa oxigenată sau cu anionul NO_2^- dând compusi intens colorați în violet. Desfășurarea în timp, cu viteză măsurabilă a acestor reacții, a permis efectuarea unui studiu cinetic, pe cale spectrofotometrică.

a). S-a stabilit astfel, influența concentrației ionilor de hidrogen asupra vitezei de reacție, precum și influența concentrației fiecărui component. S-a stabilit că în ambele cazuri avem ordine parțiale unitare de reacție, iar reacțiile globale sînt de ordinul doi.

b). S-au determinat constantele de viteză pentru diferi-

te temperaturi, iar din reprezentarea $\log k = f(1/T)$, s-a calculat energia de activare, conform ecuației Arrhenius. S-a calculat apoi, factorul preexponențial A și entalpia, (ΔH^\ddagger), entropia (ΔS^\ddagger), respectiv entalpia liberă normală de activare (ΔG^\ddagger).

c). Atît reacția între complexul CoANDA^- și apa oxigenată cît și cea între anionii CoANDA^- și NO_2^- , se pot folosi la determinarea spectrofotometrică a cobaltului. Prin reacția între CoANDA^- și NO_2^- se poate identifica nitritul în prezența NO_3^- , în orice cantitate.

3. S-a urmărit separarea în stare cît mai pură, a unor săruri a anionului complex CoANDA^- cu cationi monovalenți. Solubilitatea lor este foarte mare în apă, ea scade în prezența solventilor neapoși : alcool, acetonă, eter. S-a observat de asemenea o scădere a solubilității cu creșterea razei atomice a cationului din sfera exterioară a complexului. Din analiza elementară rezultă că toți compușii, cu excepția sării de sodiu, au apă în molecula lor.

4. Studiile termice ne-au condus la următoarele concluzii :

a). Pierderea apei la încălzire are loc în mod diferit, în funcție de compus. Combinațiile $\text{CoANDAH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDAl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pierd apa la temperatură scăzută, 45°C respectiv 40°C și într-o singură etapă; $\text{CoANDAK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoANDANH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDATl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pierd de asemenea apa într-o singură etapă, dar la temperatură mult mai ridicată 150°C , 140°C , 145°C . Deshidratarea compușilor $\text{CoANDARb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoANDACs} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are loc în două etape distincte ; primele două molecule de apă se elimină la $75 - 85^\circ\text{C}$

iar a treia la 150°C - 160°C .

b). Culoarea compusului anhidru CoANDANa și a compuşilor la care deshidratarea are loc la temperatură scăzută, este violetă și nu se schimbă mult după deshidratare, pe când toți ceilalți au culoare roz pal, care trece în violet după pierderea apei.

c). Descompunerea compuşilor are loc la temperaturi apropiate, $240 - 260^{\circ}\text{C}$ și apare ca un efect endoterm pe curba ATD, efectuată în mediu inert.

5. S-a studiat izoterm, cinetica de deshidratare pentru combinațiile : CoANDAH. $3\text{H}_2\text{O}$, CoANDALi. $3\text{H}_2\text{O}$, CoANDAK. $2\text{H}_2\text{O}$, CoANDARb. $3\text{H}_2\text{O}$, CoANDACs. $3\text{H}_2\text{O}$, CoANDATl. $2\text{H}_2\text{O}$ și CoANDANH₄. $2\text{H}_2\text{O}$. Din analiza termogravimetrică, s-a ales intervalul potrivit de temperatură, în care s-a respectat relația cinetică aleasă. Rezultatele au fost trecute în grafice de forma $m^{1/3} = f(t)$, din panta cărora s-au calculat constantele de viteză k' . Din reprezentarea $\lg k' = f(1/T)$, s-a calculat energia de activare (E), folosind relația lui Arrhenius. Valorile energiilor de activare găsite, sînt în acord cu temperaturile de deshidratare. Pentru compuşii CoANDAH. $3\text{H}_2\text{O}$ și CoANDALi. $3\text{H}_2\text{O}$, la care pierderea apei are loc la temperatură scăzută, se obțin valori mai mici și apropiate, pentru energia de activare. Același lucru se constată la compuşii CoANDAK. $2\text{H}_2\text{O}$ și CoANDANH₄. $2\text{H}_2\text{O}$, unde cationul monovalent are proprietăți analitice asemănătoare.

6. Din poziția benzilor de absorbție în infraroșu pentru gruparea carbonil a compuşilor studiați la $1560 - 1615 \text{ cm}^{-1}$, se constată că legătura în Co(II)-ANDA, este preponderent ionică. Nu se observă o deplasare a frecvenței benzilor de absorbție, în funcție de cationul monovalent, prezent în sarea respectivă.

7. Din rezultatele determinărilor magnetice se constată că toți compușii sînt paramagnetici. Valorile momentelor magnetice obținute sînt apropiate de 3,78 MB, valoarea momentului magnetic pentru ionul de Co(II). Deci avem de a face cu complecși slabi de spin înalt, în care se știe că ionul central își păstrează configurația din starea fundamentală. Prin urmare, cobaltul în acești compuși, are trei electroni impari în substratul 3d și va fi posibilă o hibridizare sp^3 , care corespunde la o structură tetraedrică, sau o hibridizare $4s4p^34d^2$ și o structură octaedrică.

BIBLIOGRAFIE

1. Cotton F.A., Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publ., London, 1966, p.863
2. Pascal P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale", vol.18, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris, 1959, p.413-760
3. "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System No.58, Kobalt", Ed.8, Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin, Partea B "Aminele de cobalt" 1930
4. Young R.S., "Cobalt, its Chemistry, Metalurgy and Uses", New York, London, 1960
5. Cobalt Monograph. Centre d'Information du Cobalt, Bruxelles, 1960, p.150
6. Pauling L., "Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York, 1948
7. Busch D.H., J.Chem.Educ., 33, 376, (1956)
8. Basolo F., Pearson R.G., "Mechanism of Inorganic Reaction", John Wiley and Sons, New York, 1958, p.65
9. Yoneda H., Kida R., Kobayashi M., J.Chem.Soc.Japan, 73, 518 (1952)
10. Yamada G., Tsuchida S., Bull.Chem.Soc.Japan, 26, 15, (1953)
11. Nakamoto K., Kobayashi M., Tsuchida R., J.Chem.Phys., 22, 957, (1954)
12. Kobayashi M., J.Chem.Soc.Japan, 75, 1192, (1954)
13. Shimura A., Tsuchida S., Bull.Chem.Soc.Japan, 28, 572, (1955)
14. Brintzinger H., Thiele H., Müller U., Z.anorg.Chem., 251, 285, (1943)

15. Schwarzenbach G., *Helv.Chim.Acta*, 32, 839, (1949)
16. Vorländer D., Mumme E., *Ber.dtsch.chem.Ges.*, 33, 3182, (1900)
17. Jackson I.G., Kenner J., *J.Chem.Soc.*, 81, 573, (1928)
18. Drăgulescu C., Simonescu T., Anton R., *Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara*, 6, 21, (1959)
19. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R.O., *Helv.Chim.Acta*, 30, 1303, (1947)
20. Drăgulescu C., Pomoje R., Menessy I., "Omagiu Acad.Prof. Raluca Ripan", Editura Academiei R.S.R., 1966, p.225
21. Tomita T., Kyuno E., Tsuchiya R., *Bull.Chem.Soc.Japan*, 42, 947, (1969)
22. Drăgulescu C., Simonescu T., Menessy I., Anton R., *Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara*, 6, 9, (1959)
23. Drăgulescu C., Simonescu T., Menessy I., Anton R., *Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara*, 7, 9, (1960)
24. Drăgulescu C., Simonescu T., Menessy I., Anton R., *Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara*, 8, 9, (1961)
25. Drăgulescu C., Simonescu T., Vîlceanu N., *Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara*, 9, 67 (1962)
26. Drăgulescu C., Policec S., Simonescu T., *Talanta*, 13, 1543, (1966)
27. Drăgulescu C., Policec S., Simonescu T., *Talanta*, 13, 1451 (1966)
28. Drăgulescu C., Policec S., Simonescu T., ^{Talanta} 17, 557, (1970)

29. Drăgulescu C., Policec S., Simonescu T., Zhur.neorg.Khim., 15, 2192, (1970)
30. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Lazăr-Jucu D., Studii fizi-co-chimice asupra complexului Bi-ANDA (în curs de publi-care)
31. Uhlig E., Kranich R., J.Inorg.Nuclear Chem., 29, 1164, (1967)
32. Drăgulescu C., Simonescu T., Anton R., Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara, 6, 35, (1959)
33. Drăgulescu C., Simonescu T., Anton R., Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara, 6, 29, (1959)
34. Drăgulescu C., Lazăr-Jucu D., Kuzman-Anton R., Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoa-ra, 11, 69, (1966)
35. Drăgulescu C., Lazăr-Jucu D., Kuzman-Anton R., Buletinul ști-ințific și tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vu-ia" Timișoara, (sub tipar)
36. Drăgulescu C., Simonescu T., Menessy I., Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara, 8, 113, (1961)
37. Policec S., Simonescu T., Drăgulescu C., Talanta, 17, 567, (1970)
38. Dinsel L., Sweet R., Analyt.Chem., 33, 1078, (1961)
39. Drăgulescu C., Simonescu T., Anton R., Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., Timișoara, 8, 191, (1961)
40. Drăgulescu C., Menessy I., Anton R., Simonescu T., Studii și Cercetări Sti., Chim., Baza Cercetări Sti., 9, 57, (1962)
41. Drăgulescu C., Menessy I., Pârlea M., Rev.Roumaine Chim., 13, 307, (1968)

42. Drăgulescu C., Simonescu T., Menessy I., Anton R., Rev. Roumaine Chim., 7, 161, (1962)
43. Drăgulescu C., Menessy I., Pîrlea M., Ferencz A., Bull.Soc. Chim.France, 4740, 1967
44. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara, 11, 425, (1966)
45. Spacu P., Brezeanu M., "Chimia combinațiilor complexe", București 1969
46. Liteanu C., Crișan I., Stud.Univ.Babeș Bolyai, Chem., 2, 113, (1963)
47. Joe A.J., Jones A.L., Ind.Eng.Chem., Anal.Ed., 16, 111, (1944)
48. Harvey A.E., Manning D.L., J.Amer.Chem.Soc., 72, 4488, (1950); 74, 4744, (1952)
49. Yalman R.G., Wurga M.B., J.Amer.Chem.Soc., 80, 1011, (1958)
50. Yalman R.G., Analyt.Chem., 28, 91, (1956)
51. Yalman R.G., J.Phys.Chem., 65, 556, (1961)
52. Schwarzenbach G., Helv.Chim.Acta, 32, 839, (1949)
53. Cheng K.L., Lott P.F., Analyt.Chem., 28, 462, (1956)
54. Pribil R., Malik J., Chem.listy, 46, 218, (1952)
55. Kuzman-Anton R., Tribunescu P., Drăgulescu C., Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara (sub tipar)
56. Shimi I.A.W., Higginson W.C.E., J.Chem.Soc., 1958, 260
57. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Tribunescu P., Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 15, 137, (1970)
58. Busch D.H., Bailar J.C.jr., J.Amer.Chem.Soc., 75, 4574, (1953)
59. Sievers R.E., Bailar J.C.jr., Inorg.Chem., 1, 174, (1962)

60. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Formarea complexului CoANDA⁻ în soluție (date nepublicate)
61. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Separarea unor săruri ale anionului complex CoANDA⁻ cu cationi monovalenți (date nepublicate)
62. Duval C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 1963
63. Griffith E.J., *Analyt Chem.*, 29, 198, (1957)
64. Blaedel W.J., Knight H.T., *Analyt Chem.*, 26, 741, (1954)
65. Duval C., *Analyt.Chim.Acta*, 16, 545, (1957)
66. Duval C., *Analyt.Chim.Acta*, 20, 20, (1959)
67. Wendlandt W.W., *Analyt.Chem.*, 32, 848, (1960)
68. Drăgulescu C., Tribunescu P., Kuzman-Anton R., Studii termice asupra antranil-N,N-diacetatului de cobalt și a sărurilor sale, cu cationi monovalenți (date nepublicate)
69. Wendlandt W.W., "Thermal Methods of Analysis", Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964
70. Freeman E.S., Carroll B., *J.Phys.Chem.*, 62, 394, (1958)
71. Anderson D.A., Freeman E.S., *J.Polymer Sci.*, 54, 253, (1961)
72. Murgulescu I.G., Fătu D., Segal E., *J.Thermal Anal.*, 1, 97, (1969)
73. Coats A.W., Redfern P.J., *Analyst*, 88, 906, (1957)
74. Kissinger H.E., *Analyt.Chem.*, 29, 1702, (1957)
75. Horowitz H.H., Metzger G., *Analyt.Chem.*, 35, 1464, (1963)
76. Campbell C., Weingarten G., *Trans.Faraday Soc.*, 55, 2221, (1959)
77. Newkirk A.E., *Analyt.Chem.*, 32, 1558, 1960
78. Roginsky S., Todes O., *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 13, 803, (1940)

79. Kadletz A., Dubinin M.M., Izvest.Acad.Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk, 9, 1031, (1958)
80. Laidler K.J., "Chemical Kinetics", International Student Edition, McGraw-Hill, London, 1965
81. Drăgulescu C., Tribunescu P., Kuzman-Anton R., Cinetica de deshidratare a antranil-N,N-diacetatului de cobalt(II) și a sărurilor sale cu cationi monovalenți (date nepublicate)
82. Basolo F., Pearson R.G., "Mechanism of Inorganic Reactions" John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 1958, p.86
83. Busch D.H., Bailar J.K., jr., J.Amer.Chem.Soc., 78, 716, (1956)
84. Moeller T., Moss F.A.J., Marshall R.H., J.Amer.Chem.Soc., 77, 3182, (1955)
85. Morris M.L., Busch D.A., J.Amer.Chem.Soc., 78, 5178, (1956)
86. Kirschner S., J.Amer.Chem.Soc., 78, 2372, (1956)
87. Sawyer D.T., Paulsen P.J., J.Amer.Soc., 80, 1597, (1958)
88. Sawyer D.T., Paulsen P.J., J.Amer.Chem.Soc., 81, 816, (1959)
89. Sawyer D.T., McKinne J.M., J.Amer.Chem.Soc., 82, 4191, (1960)
90. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M., J.Amer. Chem.Soc., 79, 4904, (1957)
91. Nakamoto K., Mosimoto Y., Martell A.E., J.Amer.Chem.Soc., 83, 4529, (1961)
92. Mathé J., Cădariu I., Rev.Roumaine Chim., 12, 949, (1967)
93. Nakamoto K., McCarthy P.Y., Ruby A., Martell E.A., J.Amer. Chem.Soc., 83, 1066, 1272, (1961)
94. Nakamoto K., McCarthy P.Y., Martell A.E., J.Amer.Chem.Soc., 83, 1271, (1961)

95. Avram N., Mateescu Gh.D., "Spectroscopia în infraroșu; Aplicații în chimia organică", Editura tehnică București, 1966, p.267
96. Drăgulescu C., Kuzman-Anton R., Structura sărurilor antrani-N,N-diacetatului de cobalt(II), cu cationi monovalenți (date nepublicate)
97. Jennings K.R., "Structură moleculară" (traducere din limba engleză), București, Editura științifică 1967, p.125
98. Zsako I., "Chimie fizică". Structura atomilor și moleculelor", București, Editura didactică și pedagogică, 1973 p. 503
99. Goodenough J.B., "Magnetism and Chemical Bond", New York, Interscience, 1963
100. Pauling L., "The Nature of Chemical Bond", Ed.3, Ithaca (N.Y.), Cornell University Press, 1960
101. Lewis J., Wilkins R.G., "Modern Coordination Chemistry", Interscience Publ.Inc., New York, 1960, p.390
102. Mizushima J., Nakayawa Q., J.Chem.Phys., 23, 1367, 1955