

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VOIA" TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ

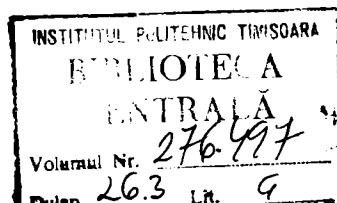
Ing. Gh. Pârlea

STUDII PRIVIND COMPORTAREA UNOR COMBINATII COMPLEXE  
CLANICE IN VEDEEREA OBTINERII DE OXIZI NICSTI

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific  
Acad. Prof. Dr. Doc. C. Drăgulescu

- 1974 -



## C U P R I N S U L

	pag.
INTRODUCERE. . . . .	1
CAPITOLUL I. METODELE DE OBTINERE A OXIZILOR NICSTI. . . . .	4
1.1. Obținerea oxizilor nicști prin reacție în fasă solidă. . . . .	4
1.2. Obținerea oxizilor nicști prin descompunerea termică a coprecipitatelor. . . . .	5
1.3. Obținerea oxizilor nicști din descompunerea termică a unor combinații complexe. . . . .	6
1.4. Alte metode de obținere a oxizilor nicști. . . . .	6
CAPITOLUL II. SINTeza SI CARACTERIZAREA COMBINAȚIILOR COMPLEXE CIANICE. . . . .	8
2.1. Sinteza combinațiilor complexe. . . . .	8
2.2. Caracterizarea substanțelor obținute. . . . .	10
2.2.1. Proprietăți fizice. . . . .	10
2.2.2. Caracterizarea structurală. . . . .	11
CAPITOLUL III. SPECTRE I.R.ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE CIANICE. . . . .	15
3.1. Spectre I.R.ale combinațiilor de forma $\text{Me}^{\ominus}_3[\text{Me}^{\oplus}(\text{CN})_6]$ . . . . .	16
3.2. Spectre I.R. ale combinațiilor de forma $\text{Me}^{\ominus}_3[\text{Me}^{\oplus}(\text{CN})_6]_2$ și $\text{Me}^{\ominus}_2[\text{Me}^{\oplus}(\text{CN})_8]$ . . . . .	19
CAPITOLUL IV. STUDII MAGNETICE SI SPECTRE DE REFLEXIE. . . . .	26
4.1. Spectre de reflexie ale combinațiilor de forma $\text{Me}^{\ominus}_3[\text{Me}^{\oplus}(\text{CN})_6]_2$ . . . . .	27

4.2. Proprietăți magnetice ale combinațiilor  
de forma  $Me_3^e[Me^i(CN)_6]_2$  . . . . . 28

CAPITOLUL V. DESCOMPUNEREA TERMICĂ A COMBINAȚIILOR

COMPLEXE STANICE. . . . . 31

5.1. Combinații de forma  $Me_3^e[Me^i(CN)_6]$   
 $Me_4^e[Me^i(CN)_6]$  . . . . . 33

5.2. Combinații de forma  $Me_3^e[Me^i(CN)_6]_2$  și  
 $Me_2^e[Me^i(CN)_8]$  . . . . . 30

5.2.1. Combinațiile anionului  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  . . . . 41

5.2.2. Combinațiile anionului  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  . . . . 46

5.2.3. Combinațiile anionului  $[Co(CN)_6]^{3-}$  . . . . 50

5.2.4. Combinațiile anionului  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  . . . . 53

CAPITOLUL VI. CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE. . . . . 61

6.1. Calculul parametrilor cinetici. . . . . 63

6.1.1. Calculul parametrilor cinetici  
prin metode izoterme. . . . . 63

6.1.2. Calculul parametrilor cinetici  
prin metode neizoterme . . . . . 66

6.1.2.1. Calculul parametrilor cinetici  
din curbele termogravimetrice. . . . . 66

CAPITOLUL VII. CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A

COMBINAȚIILOR COMPLEXE SIMPLE ȘI MIXTE,  
FORMATE DE ANIONI  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  și  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  cu  
argintul și taliul. . . . . 73

	Pag.
7.1. Combinațiile anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	
cu argintul și taliul. . . . .	78
7.2. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
cu argintul și taliul. . . . .	84
7.3. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
cu argintul și taliul. . . . .	88
7.4. Combinațiile anionului $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	
cu argintul și taliul. . . . .	92
7.5. Combinațiile anionului $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	
cu argintul și taliul. . . . .	94

**CAPITOLUL VIII. CINETICA DESECOMPUNERII TERMICE A**

COMBINAȚIILOR COMPLEXE FORMATE DE CATRE

ANIONII  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

și  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  cu ELEMENTE TRANZITIONALE. . . . . 103

8.1. Combinațiile anionului $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	105
8.2. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	109
8.3. Combinațiile anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	113
8.4. Combinațiile anionului $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ . . . . .	117

**CAPITOLUL IX. STUDIUL OXIZILOR NICȘTI OBTINUȚI LA**

DESECOMPUNEREA COORDINATIILOR COMPLEXE

CIANICE. . . . . 128

9.1. Oxizii rezultați la descompunerea combinațiilor anionului $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	130
9.2. Oxizii rezultați la descompunerea combinațiilor anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	132
9.3. Oxizii rezultați la descompunerea combinațiilor anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . . . . .	134

**CAPITOLUL X. CONCLUZII GENERALE. . . . . 138**

## I N T R O D U C E R E

Revoluția tehnico-științifică din secolul nostru cu ritmul său rapid de desfășurare în domeniul cunoașterii și a aplicațiilor practice, a determinat o dinamică în dezvoltarea vieții sociale materiale și spirituale care n-a mai fost cunoscută până azi în istoria civilizației [1]. În acest cadru chimia modernă este o știință ale cărei rezultate dețin un procent impresionant din ceea ce constituie civilizația umană [2]. Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice în vederea obținerii unor producții de mare tonaj pe de o parte, iar pe de altă parte diversificarea ei legată de apariția unui număr considerabil de produse noi, a făcut necesară studierea posibilităților de accelerare a proceselor, elaborarea de noi procedee tehnologice și stabilirea în același timp a condițiilor optime de desfășurare a reacțiilor chimice. Rezolvarea acestor probleme este strâns legată de studierea catalizei în general și a catalizei eterogene în special. Astfel laboratoare chimice din multe părți ale lumii au atacat și atacă problema studiului catalizei eterogene și a catalizatorilor care prezintă un interes deosebit, atât teoretic cât mai ales practic [3]. Au fost studiate în acest sens mii de substanțe cum sînt combinațiile oxigenate sau oxizii aproape a tuturor metalelor [4]. În interes deosebit prezintă oxizii metalelor polivalente îndeosebi cei ai metalelor

tranziționale utilizați ca și catalizatori, fie singuri fie în amestec sub formă de oxizi miciți. Spre exemplu muna în cazul oxidării catalitice a propilenei au fost studiați oxizii:  $\text{CuO}$ ,  $\text{InO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  [5-10] precum și amestecurile de oxizi  $\text{Fe-Mo}$ ,  $\text{Co-Mo-In}$  [11]. În cazul oxidării hidrocarburilor nesaturate, a hidrocarburilor ciclice la acizi sau anhidride acide au fost utilizați catalizatori pe bază de oxizi miciți cum sînt:  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{InO}_2\text{-CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_2\text{O}_3$  [12-15].

S-au făcut de asemenea numeroase studii legate de utilizarea oxizilor și amestecurilor de oxizi sau oxizilor miciți în cazul purificării gazelor de sinteză precum și a sintezei amoniacului [16 - 26].

Tendința observată în ultimul timp pe plan mondial de a se construi instalații de mare productivitate în industria de acid azotic, au făcut ca oxidarea catalitică a amoniacului să fie unul din domeniile în care s-au încercat diverse tipuri de catalizatori avînd ca bază oxizi miciți, cu scopul reducerii consumului de platină [27-31].

Utilizarea oxizilor miciți pentru obținerea unor pigmenți cu calități superioare de diferite nuanțe este un alt domeniu de mare importanță pentru industria emailurilor, a ceramicii, a sticlei, etc.

Deși s-au amintit doar cîteva din posibilitățile de utilizare a oxizilor miciți, date fiind aspectele <sup>teoretice</sup> dar mai ales practice pe care le prezintă studiarea obținerii acestora,

s-a considerat util a se lua în studiu modalitatea preparării unor amestecuri de oxizi prin descompunerea termică a citorva combinații complexe.

În acest sens s-au supus descompunerii un număr de 40 combinații complexe formate de către anionii: hexaciano-cromic, hexacianoferic, hexacianoferos, hexacianocobaltic, cu argintul și taliul și cu elementele tranziționale din prima serie de tranziție, care prin descompunere dau oxizi miciți.

În afara procesului de descompunere propriu zis, în lucrarea de față se prezintă și unele studii referitoare la proprietățile fizice și structurale, spectre I.R., spectre de reflexie, studii magnetice, precum și rezultatele privind cinetica descompunerii termice a acestor combinații. De asemenea se prezintă pe scurt unele date rezultate din studiul difracționografic al oxizilor realizați în urma descompunerii.

## C A P I T O L U L I

### METODE DE OBTINERE A OXIZILOR MICȘTI

Obținerea unor catalizatori micști, cu caracter poli-funcțional pe baza unor oxizi micști, este un domeniu relativ nou și de mare perspectivă [32-34]. Datorită însă varietății mari a acestora, o anumită clasificare în funcție de tehnologia de fabricație prezintă unele dificultăți. De aceea la baza unei astfel de clasificări ar putea sta două considerente: particularitățile metodei de preparare și natura fizico-chimică a catalizatorului.

În ceea ce privește particularitățile de preparare ele se referă la simplitatea și economicitatea procedurii utilizat, iar în ceea ce privește caracteristicile fizico-chimice ei trebuie să fie activi și selectivi, în același timp trebuie să aibă rezistență mecanică suficientă, stabilitate termică (să nu se aglomereze la încălzire, să nu se descompună), suprafață specifică mare, etc. Avându-se în vedere aceste considerente se amintesc în continuare câteva metode de obținere a oxizilor micști.

#### 1.1. Obținerea oxizilor micști prin reacție în fază solidă.

Prin această metodă se realizează un amestec intim al oxizilor metalici simpli prin măcinare, cu sau fără liant, amestec supus încălzirii la temperaturi în majoritatea cazurilor peste 1000°C.



Condițiile de încălzire, viteza de încălzire, timpul de staționare la temperatura maximă, durata încălzirii, toate se impun în funcție de natura și proprietățile amestecului care se urmărește a se obține [35-38] .

Obținerea unor amestecuri de oxizi prin această metodă necesită o măcinare foarte fină, o omogenizare avansată și menținerea amestecului la temperatură ridicată un timp îndelungat pentru ca fenomenul de interdifuzie să poată avea loc. Pentru obținerea unor catalizatori de contact, masa astfel obținută trebuie din nou măcinată și pastilată.

#### 1.2. Obținerea oxizilor nicști prin descompunerea termică a coprecipitatelor.

În acest caz se pleacă de la un amestec de soluții de săruri ale metalelor respective în proporția dorită, amestec din care metalele sînt coprecipitate sub formă de hidroxizi, carbonați, oxalați, etc. [39-43] , precipitate supuse apoi descompunerii.

Deoarece în multe cazuri structura poroasă a amestecurilor de oxizi folosiți ca și catalizatori depinde de compoziția de fază a amestecului inițial utilizat la prepararea catalizatorilor [44,45] , condițiile în care se ajunge la precipitarea totală a metalelor ce vor intra în compoziția acestora sînt deosebit de importante.

Obținerea unor oxizi nicști prin această metodă urmărește amestecarea mai intimă a particulelor care intră în compoziția lor ajungîndu-se în același timp la o porozitate înaintată deci suprafață specifică mai mare.

### 1.3. Obținerea oxizilor micști din descompunerea termică a unor combinații complexe

Această metodă se folosește la acele sisteme la care există posibilitatea de a se obține relativ ușor combinații complexe care se descompun simplu [46]. Producții rezultate sînt fie oxizi micști, fie spineli, foarte puțin cristalizați sau chiar amorfi ceea ce le conferă o suprafață specifică mare. Din această categorie fac parte și combinațiile complexe cianice, de aceea ne-am îndreptat atenția asupra lor în vederea obținerii de oxizi micști.

### 1.4. Alte metode de obținere a oxizilor micști

Pentru obținerea unor amestecuri de oxizi, cu suprafață specifică mare, este necesară formarea lor la temperatură joasă. S-a încercat în acest sens descompunerea unor combinații, în deosebi azotați, în prezență de hidrogen și azot, deci în mediu reducător sau inert [47-50].

Rezultatul studiilor efectuate pe diverse sisteme, au arătat că viteza formării oxizilor micști și structura lor depind de condițiile de lucru.

O altă metodă folosită în practică pentru prepararea de oxizi micști, pleacă de la metale sau aliaje topite și oxidarea cu oxigen [51].

Alegerea unor combinații complexe cianice în vederea obținerii de oxizi miciți prin descompunere termică, a fost determinată de faptul că ele fiind stabile se obțin ușor. Temperaturile destul de joase de descompunere, mediul reductor din zona de reacție (prezența dicianului) duce la formarea unor amestecuri de oxizi cu un grad redus de cristalizare (suprafață specifică mare), acestea au constituit motive suplimentare care au determinat alegerea unor astfel de combinații.

## C A P I T O L U L I I

### SINTEZA SI CARACTERIZAREA COMBINATIILOR

#### COMPLEXE CIANICE

##### 2.1. Sinteza combinațiilor complexe

Oxizii metalelor perioadei a IV-a a sistemului periodic, îndeosebi cei ai elementelor din prima serie tranzitională, au o mare activitate catalitică în diferite reacții, și oferă posibilitatea obținerii unor catalizatori pe bază de oxizi mici cu caracter polifuncțional [52,53].

În vederea obținerii unor asemenea oxizi s-a ales metoda descompunerii termice a unor complecși cianici ai acestor elemente, ai căror temperatură de descompunere relativ joasă determină în primul rând o structură slab organizată a oxizilor și în al doilea rând o distribuție perfect omogenă la scară moleculară a oxizilor rezultați.

Obținerea acestor combinații complexe precum și unele studii efectuate asupra lor sînt prezentate în cele ce urmează.

În vederea efectuării studiilor propuse s-au luat în considerare următoarele combinații complexe:

- combinațiile formate de către anionii:  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu argintul, taliiul și mixte. [54-56].

- combinațiile anionilor  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  și  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu argint și taliiu.

- combinațiile anionilor  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  
 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  și  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  cu elemente tranzițio-  
nale din seria 3d4s, respectiv Mn(II), Fe(II),  
Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II) [57-61].

Hexacianocobaltiații și hexacianoferații s-au obținut din sărurile de potasiu ale anionilor respectivi și azotații de argint, talii precum și azotații sau acetatii elementelor tranziționale. Combinațiile mixte s-au obținut în mod analog respectind proporțiile indicate în literatură [62,63]. În cazul hexacianocromatilor și octocianomolibdatilor a fost necesară prepararea în prealabil, a sărurilor de potasiu ale anionilor respectivi.

Hexacianocromatul de potasiu s-a obținut plecând de la 60 g anhidridă cronică care a fost dizolvată în 150 ml acid clorhidric concentrat și 75 ml. apă. La această soluție s-au adăugat apoi 75 ml alcool, după care s-a evaporat la sec. Rezidiul s-a reluat cu apă fierbinte adăugându-se din timp în timp sub agitare puternică o soluție concentrată de cianură de potasiu. Din soluție cristalizează  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ , cristale mari de culoare galbenă [64].

Pentru obținerea octocianomolibdatului de potasiu s-a procedat deasemenea conform rețetei din literatură [65] astfel: se barbotează hidrogen sulfurat printr-o soluție ce conține 5 g molibdat de potasiu și 10 g cianură de potasiu în 50 ml. de apă. Curentul de gaz se întrerupe când soluția primește o culoare verzui. Amestecul se lasă în vas închis 3-4 ore până când se colorează în galben. Operația de barbotare a hidrogenului sulfurat până la culoarea verzui și șederea de 3-4 ore

se repetă pînă nu mai dispăre culoarea galbenă. Prin adăugarea de alcool la această soluție se separă un ulei galben din care se obțin cristale de  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$  prin adăugare în continuare de alcool. Prin dizolvare în apă și recristalizarea în alcool se purifică, obținându-se cristale de culoare galbenă.

Din sărurile de potasiu preparate ca mai sus și din sărurile cationilor bivalenți de puritate p.a. s-au obținut combinații complexe cunoscute în literatură [66-68]. Precipitatele spălate și uscate la 100-150°C s-au majorat și trecut prin sită, obținându-se granule de dimensiuni cuprinse între 0,1-0,16 mm.

## 2.2. Caracterizarea substanțelor obținute

### 2.2.1. Proprietăți fizice

Substanțele preparate sînt pulberi fine, colorate diferit, atît în funcție de cationul extern cît și de cel intern.

Deoarece combinațiile cu cationi externi bivalenți inclusiv octocianomolibdații sînt la rîndul lor diferite colorate s-a încercat să se vadă dacă n-ar putea fi utilizate în unele cazuri ca pigmenți pe bază de ulei. Deși culorile sînt vii și nuanțate, din cauza slabei puteri de acoperire nu pot fi folosite ca pigmenți.

Combinațiile de mai sus sînt solubile în acizi minerali ( $HNO_3$  și  $H_2SO_4$  diluat). În  $H_2SO_4$  concentrat se dizolvă numai la cald [62, 63].

Proprietățile unora dintre ele determinate cu microscopul

folosindu-se ca lichid de inersie alcoolul etilic absolut și toluenul sînt cuprinse între 2,98 și 3,32 în cazul hexaciano-cobaltoașilor cu elemente monovalente, între 3,22 și 4,27 în cazul hexacianoferaiilor cu aceleași elemente și între 1,98 și 2,28 în cazul aceloraiși anioni cu elemente bivalente, valori ce sînt foarte apropiate de cele calculate pe cale röntgenografică [69-73].

### 2.2.2. Caracterizarea structurală

În literatură sînt descrise numeroase studii de structură efectuate asupra unor combinații ale anionilor complecși de formă  $[\text{Me}^x(\text{CN})_6]^{(6-x)-}$  cu elemente bivalente și monovalente [74-78]. În urma acestor studii se ajunge la concluzia că majoritatea combinațiilor formate de către anionii complecși hexacianici, au aceeași structură cristalină. Ele formează rețele cubice cu fețe centrate, deci serii izomorfe care aparțin clasei de simetrie  $O_h^5 \text{ Fm}\bar{3}m$ .

Studiile röntgenografice efectuate asupra combinațiilor formate de către anionii hexacianocobaltici și hexacianoferat cu argintul și taliul [67-71] precum și asupra combinațiilor aceloraiși anioni cu unele elemente bivalente din prima serie de tranziție [72,73] au arătat că și acestea formează o rețea cubică cu fețe centrate. Astfel în cazul combinațiilor cu cationii externi argint și talii, în rețeaua cubică formată, celula elementară conține anionii  $[\text{Me}(\text{CN})_6]^{3-}$  situați în centrele fețelor și în colțurile cubului elementar, în timp ce cationii monovalenți se împart în două categorii. Prima se referă la cei care ocupă centrul celulei elementare

și centrul muchiilor și cea de a doua la cei situați în centrul octanților. Această dispoziție spațială duce la stabilirea unor legături mai puternice între cationii din centrul muchiilor și grupările CN față de cationii așezați în centrul octanților. Acest lucru face ca în cazul combinațiilor mixte înlocuirea argintului cu taliu să se facă în primul rând în centrul octanților și ulterior în centrul muchiilor.

Calcularea constantelor de rețea din röntgenograme a dus la următoarele valori:

Tabela 1

Constantele de rețea calculate din roentgenograme pentru hexacianocobaltiații de argint și taliu

	$Ag_3[Co(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Co(CN)_6]$	$AgTl_2[Co(CN)_6]$	$Tl_3[Co(CN)_6]$
$a(A^\circ)$	10,36	10,65	10,83	11,30
	$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	$Tl_3[Fe(CN)_6]$
$a(A^\circ)$	10,29	10,38	10,56	10,83

Dacă se iau în considerare razele ionice și se calculează latura celulei elementare se constată că valorile determinate experimental sînt în general mai mici decît cele calculate. Apare deci o contracție a celulei elementare ceea ce permite să se tragă concluzia că se formează legături de forma  $Me^{\ominus}-N\equiv C-Me^{\oplus}-C\equiv N-Me^{\ominus}$ .

Creșterea laturii prin trecerea de la combinația cu argint la cea cu taliu se datorește fără îndoială faptului că raza ionului de taliu este mai mare.



Densitățile calculate din röntgenograme precum și cele determinate cu picnometrul sînt cele de mai jos:

Tabela 2

Densitățile calculate din roentgenograme și cele determinate experimental pentru hexacianocobaltiații de argint și taliiu.

	$Ag_3[Co(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Co(CN)_6]$	$AgTl_2[Co(CN)_6]$	$Tl_3[Co(CN)_6]$
$f_{calc.}$	3,192	3,470	3,802	3,890
$f_{exp.}$	2,987	3,240	3,660	3,820

Tabela 3

Densitățile calculate din roentgenograme și cele determinate experimental pentru hexacianoferații de argint și taliiu

	$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	$Tl_3[Fe(CN)_6]$
$f_{calc.}$	3,244	3,731	4,083	4,287
$f_{exp.}$	3,221	3,706	4,027	4,274

Se observă din datele de mai sus că densitățile cresc prin trecerea de la combinațiile cu argint la cele cu taliiu.

În ceea ce privește structura combinațiilor formate de către anionii hexacianici cu elemente bivalente, identitatea roentgenogramelor arată că și aceste combinații au aceeași structură cristalină, deci o rețea cubică cu fețe centrate [72,73].

Cationii externi bivalenți se găsesc plasați în mijlocul muchiilor, în centrul celei elementare, precum și în centrul octanților. În cazul acestor combinații însă, cationii din centrul octanților sînt așezați doar alternativ, ceea ce face să rămînd locuri "libere" care ar putea fi ocupate de către molecule de apă. Această situație nu duce în nici un caz la modificarea structurii cristaline, poate însă, influența într-o oarecare măsură legătura dintre cationul central și gruparea -CN.

Constantele de rețea precum și densitățile determinate ca și în cazul combinațiilor cu cationi monovalenți nu dau nici un fel de regularitate prin trecerea de la o combinație la alta.

Studiile de structură duc la concluzia că aceste combinații indiferent de natura cationului extern sînt identice din punct de vedere structural, sînt deci izomorfe aparținînd clasei de simetrie  $O_h^5$   $Fm\bar{3}m$ .

Se constată deaceiași că se formează legături coliniare de forma  $Me^{\ominus}-N\equiv C-Me^{\oplus}-C\equiv N-Me^{\ominus}$  deci natura cationului extern influențează legătura dintre cationul central și gruparea -CN.

### C A P I T O L U L III

#### SPECTRE IN I.R. ALE COMBINAȚIILOR

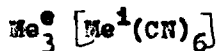
##### COMPLEXE CIANICE

Așa cum s-a văzut în capitolul precedent studii de structură efectuate de diverși cercetători [75-78] pentru o serie de hexacianoferati cu elemente monovalente sau bivalente [79] au stabilit existența aceleiași structuri cristaline, admițând în același timp și ipoteza stabilirii unei legături între cationul ce ocupă centrul nuchiilor celulei elementare și grupările  $-\text{CN}$ . Deși în toate cazurile arătate se admite ca unitate structurală complexul polinuclear bidimensional  $\text{Me}_3^{\ominus} [\text{Me}^{\oplus}(\text{CN})_6]$ , în aceste lucrări nu se vorbește de natura legăturii.

Studii röntgenografice efectuate asupra seriei de hexacianoferati și hexacianocobaltinați de Ag și Tl [69-72] au arătat că și aceste combinații formează o rețea cubică cu fețe centrate iar cationii Ag sau Tl sînt situați pe centrul nuchiilor și în centrul celulei elementare identice cu tipul de rețea amintită.

Cercetarea spectrelor în I.R. ale combinațiilor hexacianice cu Ag și Tl încearcă să elucideze influența pe care prezența cationilor externi o exercită asupra vibrațiilor fundamentale ale anionului complex  $[\text{Me}(\text{CN})_6]^{3-}$  și să obțină unele indicații asupra legăturilor existente între particulele rețelei. [80-82]

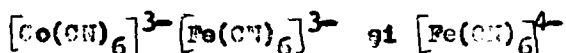
3.1. Spectre I.R. ale combinațiilor de forma



Studiile din literatură efectuate asupra unui mare număr de săruri de potasiu derivate de la anionul complex  $[Me^x(CN)_6]^{(6-x)-}$  în domeniul  $250-700\text{ cm}^{-1}$  și  $1900-2200\text{ cm}^{-1}$  [83-87] au arătat că ionul liber  $[Me^x(CN)_6]^{(6-x)-}$  din 13 vibrații posibile, în infraroșu are active numai patru, celelalte fiind active în difuzie sau inactive. Astfel anionilor  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  și  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  le sînt atribuite următoarele frecvențe fundamentale în I.R. :

Tabela 4

Frecvențele fundamentale în I.R. ale anionilor



<del>Frecv.</del> Anionul	$\nu_6$	$\nu_7$	$\nu_8$	$\nu_9$
$[Co(CN)_6]^{3-}$	2127	563	420	100
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	2110	510	390	100
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2050	595	413	100

Din cercetarea spectrelor în I.R. ale combinațiilor formate de către anionii de mai sus cu argintul și taliul, prima observație care se desprinde este că poziția benzilor fundamentale ale anionilor complecși de forma  $[Me^x(CN)_6]^{(6-x)-}$  se regăsește și pentru combinațiile  $Ag_xTl_y[Me(CN)_6]$  în domeniile

corespunzătoare, în care  $Me = Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  și  $Fe^{2+}$ , () a doua observație valabilă deasemenea pentru toate seriile de combinații, este că la trecerea de la  $Ag_x[Me(CN)_6]$  spre  $Tl_x[Me(CN)_6]$  spectrele de absorbție prezintă modificări ale poziției benzilor respective, cele mai sensibile la modificări fiind cele corespunzătoare frecvențelor  $\nu_6$  (1900-2300  $cm^{-1}$ ). (fig.1-3).

La combinațiile studiate anionul complex fiind același pentru aceiași serie, modificările care se observă în frecvența vibrației respective, se datoresc exclusiv naturii și așezării cationilor externi față de anionul complex.

Combinațiile fiind izomorfe (toate cristalizează în sistemul cubic) rezultă că modificările provin din natura diferită a cationilor din rețea. Acțiunea polarizant-deformată a acestor cationi asupra octaedrului  $[Me(CN)_6]^{3-}$  depinde de sarcina, masa și volumul lor, modificând chiar lungimea legăturilor de valență ale complexului. Astfel la trecerea de la  $Ag_3[Me(CN)_6]$  la  $Tl_3[Me(CN)_6]$  se observă o deplasare a benzilor corespunzătoare vibrației fundamentale, sare frecvențe mai joase.

Explicația acestei scăderi de frecvență trebuie căutată în configurația spațială a rețelei unde ionii de argint sînt dispuși în centrul celulei elementare, în centrul muchiilor și în octanții celulei elementare [69-73], deci fiecare grupare  $-CN$  este "acoperită" de cîte patru cationi  $Ag^+$  care cu și ei posibilitatea (-deși se găsesc la distanță mai mare decît argintul din centrul celulei -) să interacționeze cu orbitalii  $\tilde{\nu}$  ai legăturii  $-CN$ . Această interacțiune precum și caracterul mai polarizant al argintului, duc la slăbirea legăturii dintre cationul central și gruparea  $-CN$ .

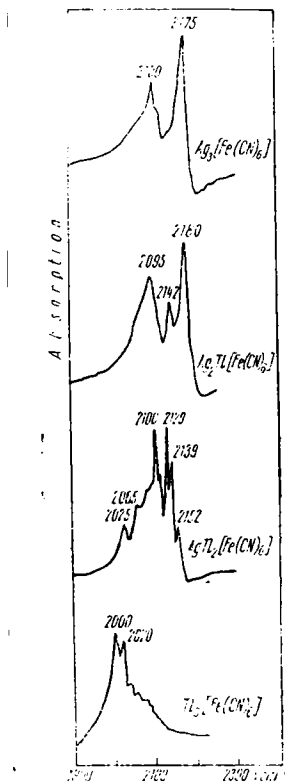


Fig.1 Spectrele I.R ale  
combinărilor formate de anionul  
 $[Fe(CN)_6]^{3-}$  cu argintul și  
litiul.

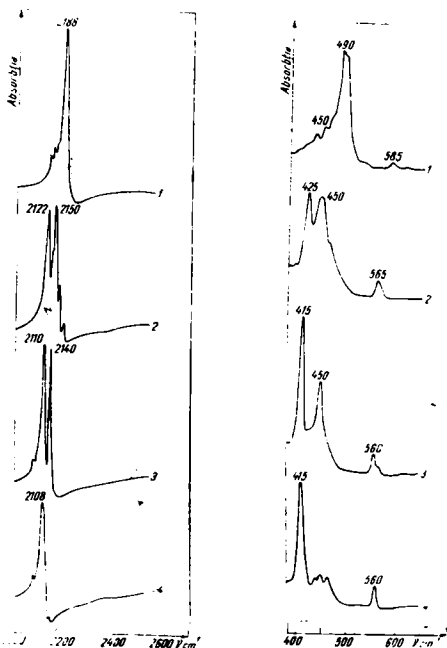


Fig.2 Spectrele I.R. ale  
combinărilor formate de  
anionul  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  cu ar-  
gintul și litiul.

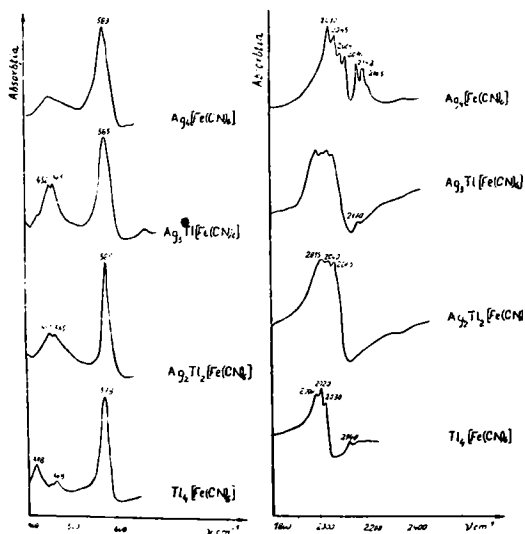
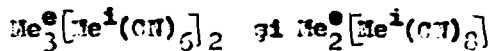


Fig.3 Spectrele I.R. ale combinațiilor formate de anionul  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu argintul și taliul.

Din cele prezentate reiese deci, că în seria combinațiilor de formă  $\text{Me}_3^e[\text{Me}^i(\text{CN})_6]$ , natura cationului extern,  $\text{Me}^e$ , influențează legătura dintre  $\text{Me}^i-\text{CN}$ , influență care se manifestă prin modificarea frecvenței fundamentale caracteristice grupării  $-\text{CN}$ .

### 3.2. Spectrele I.R. ale combinațiilor de formă



Studiile spectrelor în I.R. ale combinațiilor formate de către anionii complecși hexocianici cu argintul și taliul au dus la concluzia influenței acestora din urmă asupra legăturii  $\text{Me}^i-\text{CN}$  influență determinată de natura și poziția cationilor externi în rețeaua cristalină a combinației complexe.

Urmărindu-se aceiași idee, privind influența cationului extern și intern asupra legăturii  $Me^I-CN$ , influență care să caracterizeze și din acest punct de vedere combinațiile complexe de forma amintită mai sus, s-au efectuat de către noi studii ale spectrelor I.R. asupra combinațiilor formate de către anionii hexacianocromic, hexacianoferic, hexacianocobaltic și octocianomolibdenic, cu elementele bivalente din prima serie de tranziție respectiv Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), și Zn(II). Spectrele în I.R. au fost studiate cu un spectrofotometru UR-10 Carl Zeiss Jena, cu domeniu de frecvență cuprins între 400-4000  $cm^{-1}$ . Probele s-au efectuat în suspensie de muiol folosindu-se cuve cu geamuri de bromură de potasiu.

Deoarece anionul complex era și în cazul acestor combinații de forma  $Me^X(CN)_6^{(6-x)-}$  poziția benzilor corespunzătoare frecvențelor fundamentale era de presupus că se găsește în același domeniu. De aceea studiile au fost efectuate și pentru aceste combinații între 400-600  $cm^{-1}$  și 1900-2300  $cm^{-1}$ .

În figurile 4, 5, 6 și 7 sînt prezentate spectrele I.R. ale combinațiilor formate de către anionii complecși  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  și  $[Co(CN)_6]^{3-}$  cu elementele bivalente din prima serie de tranziție, precum și spectrele combinațiilor anionului  $[Mo(CN)_6]^{4-}$  cu aceleași elemente.

Studiul spectrelor prezentate în figurile de mai sus, arată că în cazul combinațiilor  $Me_3[Cr(CN)_6]_2$  acestea nu prezintă aspecte deosebite. Astfel în domeniul 2000-2200  $cm^{-1}$  spectrele au cîte un maxim corespunzător frecvenței de



vibrație caracteristică legăturii  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Excepție fac combinațiile manganului și zincului la care frecvențele corespunzătoare se scindează în mai multe benzi de intensitate diferită. Se observă în același timp că diferența între valoarea frecvențelor trecând de la un cation la altul, nu este mare; cu excepția combinației cu cupru la celelalte frecvențele sînt apropiate.

Spectrele din figura 5 ale combinațiilor  $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  duc la constatarea că în seria acestora are loc scindarea spectrului în două maxime cu o diferență între ele de aproximativ  $70 \text{ cm}^{-1}$ .

Această scindare se pare că este caracteristică anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  deoarece ea a fost observată și în cazul combinațiilor cu cationi externi monovalenți.

Se mai remarcă deasemenea deplasarea spre frecvențe mai mari pe măsură ce se trece de la combinația cu mangan la cea cu zinc, deplasare care afectează ambele maxime. Între frecvențele similare corespunzătoare combinațiilor luate succesiv, diferențele nu sînt prea mari.

Spectrele combinațiilor de forma  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  nu prezintă particularități deosebite. Ceea ce se remarcă și în acest caz este deplasarea maximelor corespunzătoare spre valori mai mari pe măsură ce se trece de la mangan la cupru, pentru ca la zinc să scadă puțin deși nici aici diferența între frecvențe trecând de la o combinație la alta nu este prea mare.

În ceea ce privește combinațiile anionului  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu aceleași elemente, din studiul spectrelor se desprinde observația că și în cazul acestora apar maximele corespunzătoare

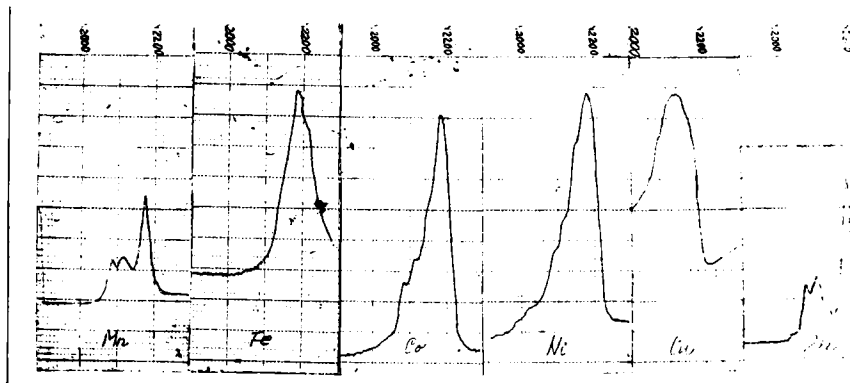


Fig.4 Spectre I.R. ale combinațiilor de forma  $\text{Me}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

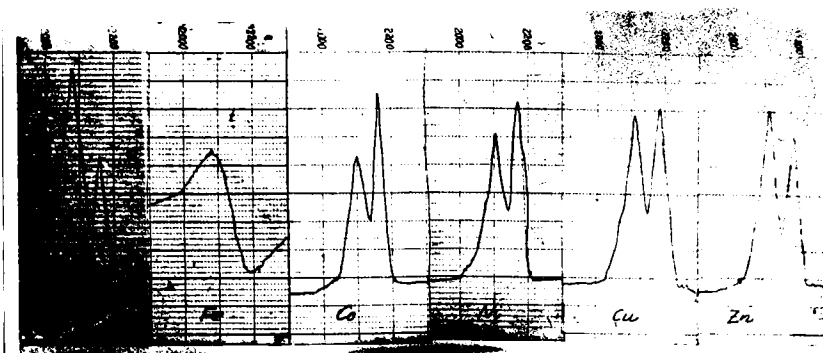


Fig.5 Spectre I.R. ale combinațiilor de forma  $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

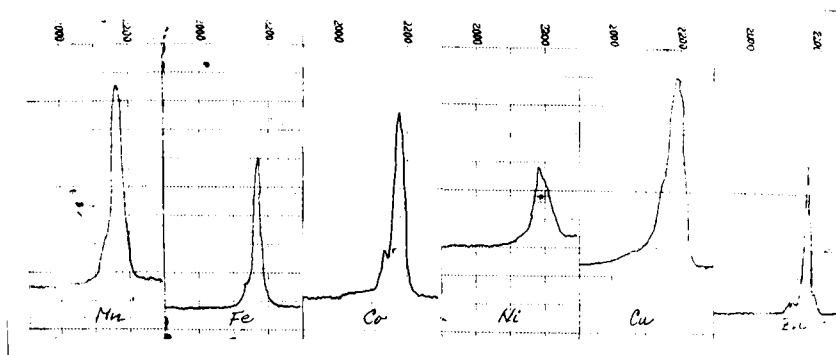


Fig.6 Spectre I.R.ale combinațiilor de forma  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

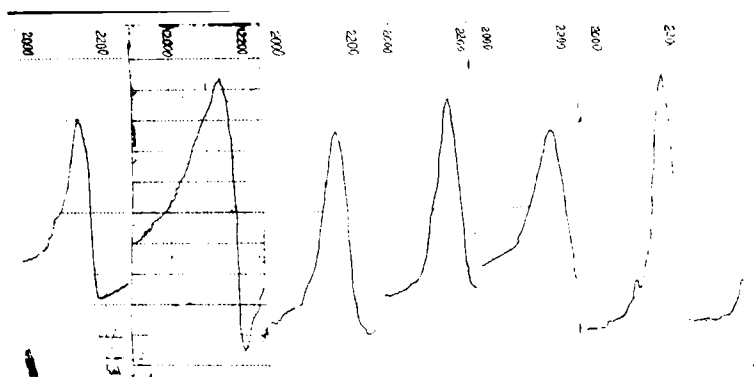


Fig.7 Spectre I.R. ale combinațiilor de forma  $\text{Me}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

frecvențelor de vibrație caracteristice legăturii  $C\equiv N$  în același domeniu  $2000-2200\text{ cm}^{-1}$ . Deasemenea se observă aceeași creștere a frecvenței cu valori mai mari pe măsură ce se trece de la un cation la altul, deci dinspre mangan spre zinc.

Din spectrele I.R. ale acestor combinații se desprind următoarele concluzii:

- Frecvența caracteristică anionului complex  $[\text{Me}^x(\text{CN})_6]^{(6-x)-}$  se găsește în același domeniu cuprins între  $400-600\text{ cm}^{-1}$  și  $1900-2300\text{ cm}^{-1}$

- Cationul extern influențează natura legăturii  $\text{Me}^1-C\equiv N$ , influență scoasă în evidență de deplasarea maximelor spre valori mai mari ale frecvențelor așa cum se vede de altfel și din tabela 5 deși această deplasare nu este prea pronunțată prin trecere de la un cation la altul.

Tabela 5

Spectre I.R. ale combinațiilor  $\text{Me}_3^e[\text{Me}^i(\text{CN})_6]_2$

	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$					
	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	2175	2180	2185	2187	2125	2220
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	2155 2080	2080 -	2165 2100	2170 2105	2180 2110	2185 2115
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	2170	2175	2180	2180	2200	2190
$[\text{Ni}(\text{CN})_8]^{4-}$	2130	2135	2150	2165	2165	2170

Aceasta se explică prin faptul că în aceeași serie combinațiile sînt izomorfe, iar cationii externi toți bivalenți,

sînt așezați identic în rețeaua cristalină. Diferențele care apar între valorile frecvenței se datoresc probabil diferențelor de rază ionică a cationilor.

Din aceleași motive influența cationului extern asupra legăturii  $\text{Fe} - \text{C}\equiv\text{N}$  nu este atât de pronunțată ca în cazul cationilor monovalenți.

Spectrele I.R. diferă sensibil între ele în funcție de cationul central. Astfel în cazul anionului  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  combinațiile simple au câte o singură bandă corespunzătoare frecvenței caracteristice legăturii  $-\text{CN}$  în domeniul  $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce la combinațiile mixte, se remarcă două benzi de intensitate egală cu o diferență între ele de aproximativ  $30 \text{ cm}^{-1}$ . La combinațiile anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  apare o separare a benzilor încă de la combinațiile simple, separare ce se multiplică în cazul celor mixte în trei respectiv patru benzi. În același domeniu  $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$  spectrele corespunzătoare anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  diferă net de cele ale celorlalți anioni. Astfel în cazul combinațiilor simple spectrul prezintă un număr de șase benzi în cazul  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , respectiv patru benzi în cazul  $\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , în timp ce combinațiile mixte au un spectru a cărui intensitate maximă formează un domeniu cuprins între  $1990-2090 \text{ cm}^{-1}$ . Nu este cazul a se intra în detaliu privind explicațiile legate de natura acestor spectre, este important a se observa însă că diferă între ele și în funcție de natura cationului central ceea ce este în concordanță cu datele referitoare la energia de activare a descompunerii termice așa cum se va vedea la capitolul respectiv.

## C A P I T O L U L IV

### STUDII MAGNETICE SI SPECTRE DE

#### REFLEXIE

Combinățiile complexe cianice ale elementelor tranziționale în general și cele hexacianice, de simetrie octaedrică în deosebi, au fost obiectul a numeroase studii magnetice și spectroscopice, avînd drept scop, elucidarea unor probleme teoretice și practice legate atît de structura cît și de natura legăturilor care se formează la aceste substanțe [88-96].

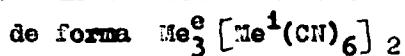
Astfel în cazul combinațiilor complexe hexacianice ale cromului, fierului și cobaltului este unanim acceptat că aparțin clasei de simetrie  $O_h$ , deci sînt combinații complexe hexacoordinate de simetrie octaedrică, admițîndu-se pentru cationul intern sau central o hidridizare  $d^2sp^3$ . Luîndu-se în considerare acest lucru, se poate explica atît diamagnetismul anionului hexacianocobaltic cît și paramagnetismul corespunzător unui electron neîmperechiat al anionului hexacianoferic.

Deasemenea studii magnetice și spectroscopice ale unor combinații din această categorie, arată că se păstrează aranjamentul electronic propriu fiecăruia din ioni. Influența reciprocă dintre cationul extern și anionul complex se resimte foarte puțin [96-99].

În subcapitolul care urmează sînt prezentate datele experimentale obținute la măsurarea spectrelor de reflexie și a

susceptibilității magnetice în cazul unor combinații ale anionilor hexacianocromic, hexocianoferic și hexocianocobaltic cu cationi bivalenți.

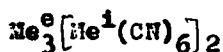
4.1. Spectre de reflexie ale combinațiilor



Spectrele de reflexie ale seriilor de combinații de forma  $Me^{\ominus}_3 [Me^{\oplus}(CN)_6]_2$  în care  $Me^{\ominus} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  și  $Zn$  iar  $Me^{\oplus} = Cr, Fe, Co$ , au fost efectuate cu ajutorul unui spectrofotometru S.P.300 adaptat pentru spectroscopie de reflexie, după metoda descrisă de literatură [100]. Datele obținute sînt prezentate în tabela 6.

Tabela 6

Spectre de reflexie ale combinațiilor de forma



Anionul	$Cr(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Co(CN)_6^{3-}$
Cationul	$\lambda$ m $\mu$ forma	m $\mu$ forma	m $\mu$ forma
Mn(II)	250 maxim	275-400 bandă	200-300 bandă
	500-600 bandă	320 maxim	240 maxim
	560 maxim		310 umăr
Fe(II)	450-700 b.f.largă	450-700 b.f.largă	250-300 bandă
	670 maxim	500 maxim	230 maxim
Co(II)	530 umăr	400-800 b.f.largă	400-700 b.f.largă
		560 maxim	540 maxim

Tabela 6 continuare

Anionul	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
Cationul	$\lambda$ $\mu\text{m}$ forma	$m\mu$ forma	$m\mu$ forma
Ni(II)	50-700 b.f.largă	230 umăr	200-230 bandă
	500 maxim		220 maxim
			310 maxim
Cu(II)	500-510 umăr	275-350 bandă	225-250 umăr
	600-610 umăr	320 maxim	500-800 b.f.largă
		420 maxim	750 maxim
Zn(II)	510 umăr	200-350 bandă	250 maxim
	610 umăr	300 maxim	300 maxim
		420 maxim	

După cum se cunoaște caracteristicile acestor spectre nu duc la obținerea unor benzi cu maxime distincte ci a unor benzi largi a căror maxim poate fi doar aproximat. Din aceste considerente, așa cum se vede și din tabela de mai sus, este dificil a se trage concluzii nete cu privire la tranzițiile care apar în asemenea situații.

Cu toate acestea comparând datele obținute cu cele din literatură și ținând cont de faptul că grupările  $-\text{CN}$  sînt generatoare de câmp de ligand puternic, benzile care apar, al căror maxim chiar așa estompat cum este, se datoresc tranzițiilor  $d-d$  ale cationului central [96,93] .

#### 4.2. Proprietăți magnetice ale combinațiilor de forma $\text{Me}_3[\text{Me}^1(\text{CN})_6]_2$

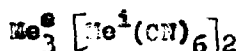
Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au fost



efectuate în câmp magnetic neomogen, de aproximativ 3000 Gauss, conform metodei Faraday, la temperatura camerei. Ca substanță de referință s-a utilizat  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Rezultatele experimentale obținute sînt trecute în tabela 7.

Tabela 7

Mărimi magnetice ale combinațiilor de forma



Cation		Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
Anion	$\chi 10^6$	34,63	10,0	19,24	11,53	3,06	diamag.
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\mu_{\text{exp}}$	6,38	3,73	5,18	4,04	3,42	-
	$\mu_{\text{teor}}$	8,93	7,93	6,93	5,92	4,90	3,87
	$\chi 10^6$	26,5	22,6	27,10	7,39	6,16	2,93
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\mu_{\text{exp}}$	6,08	5,64	6,23	3,24	2,99	1,96
	$\mu_{\text{teor}}$	6,92	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73
	$\chi 10^6$	29,13	11,0	12,72	6,56	3,44	diamag.
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\mu_{\text{exp}}$	6,38	3,95	4,28	3,07	2,24	-
	$\mu_{\text{teor}}$	5,92	4,90	3,87	2,83	1,73	-

Așa cum se vede în tabelă apar susceptibilitățile magnetice, momentul magnetic determinat din acestea, precum și momentul magnetic teoretic calculat, presupunându-se că la el participă toți electronii impari atât ai cationului cât și ai anionului.

Din compararea datelor de mai sus reiese că la hexaciano-cobaltiați și la hexacianoferati în general, rezultatele

experimentale sînt în concordanță cu cele teoretice admițîndu-se presupunerea făcută mai sus.

Se observă însă că la hexacianocromazi lucrurile nu mai sînt așa deoarece momentele magnetice determinate experimental, sînt mult mai mici decît cele calculate, considerînd că anionul participă cu cei trei electroni impari. O asemenea comportare este explicabilă dacă se admite faptul că în acest caz există o interacțiune reciprocă a norilor electronici, respectiv o compensare de spin.

Concluzia care se trage din prelucrarea datelor experimentale prezentate în acest capitol, este că deși cationii externi sînt la rîndul lor elemente tranziționale, în cadrul combinațiilor complexe studiate, cu excepția hexacianocromazilor, atât cationii cît și anionii își păstrează în mare aranjamentul electronic propriu. O influență mai puternică se observă la hexacianocromazi, observație care este în concordanță și cu alte date experimentale.

## C A P I T O L U L V

### DESCOMPUNEREA TERMICĂ A COMBINAȚIILOR

#### COMPLEXE CIANICE

În cazul descompunerii termice a combinațiilor complexe studiate, trebuie avut în vedere că procesul de descompunere începe când fluctuațiile de energie creează condiții favorabile ruperii legăturilor existente și apariția noilor faze.

Conform datelor din literatură, la descompunerea complexelor hexacianici, legăturile care se rup sînt cele dintre cationul central și gruparea  $-CN$  ( $Me-CN$ ), rupere urmată de transferul de electroni de la grupările  $(:C\equiv N:)$  la cationii care se reduc pe această cale. Deși legăturile care se rup sînt aceleași, prima etapă a descompunerii termice nu este identică la toate combinațiile.

Pentru a stabili etapele după care are loc descompunerea combinațiilor complexe studiate, în capitolele care urmează sînt prezentate curbele termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. Determinările experimentale s-au făcut cu ajutorul unei termobalanțe a cărei schemă este prezentată în figura 3.

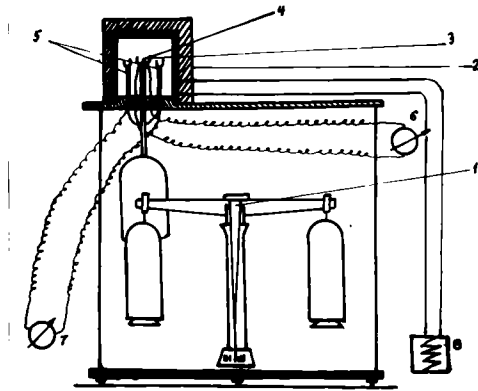


Fig.8 Schema termobalanței

1. Balanța
2. Cuptorul
3. Creuzetul cu probe
4. Termocuplu Pt-PtRh pentru măsurarea temperaturii
5. Termocuplul diferențial pentru A.T.D.
6. Milivoltmetru 20-1600<sup>o</sup>C
7. Galvanometru 10<sup>-9</sup> A/mm
8. Autotransformator

Cantitățile de substanță luate în lucru cuprinse între 0,1 - 0,3 g au fost introduse în creuzetul 3 legat de brațul balanței prin intermediul unei tițe. Temperatura de lucru a fost asigurată de cuptorul 2 prin intermediul autotransformatorului 8. Măsurarea acestei temperaturi s-a făcut cu un termocuplu Pt-PtRh conectat la milivoltmetrul 6 cu o precizie de  $\pm 1^{\circ}$ . Pe suportul de sus al balanței este montat termocuplul diferențial 5 din cromel - alumel conectat la galvanometrul 7 cu ajutorul căruia se trasează curbele termice diferențiale

A.T.D. Aceste curbe se trasează concomitent cu cele termogravimetrice la o temperatură uniform crescătoare, viteza de încălzire fiind 5-6°/min. Termogramele au mai fost trasate și la un derivatograf tip Erdely-Paulik-Paulik MOM Budapesta, cu înregistrare fotografică. Concordanțele au fost foarte bune între temperaturile de descompunere, curbele A.T.G., maximele și minimele curbelor A.T.D.

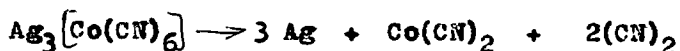
### 5.1. Combinații de forma $Me^e[Me^i(CN)_6]$ și $Me^e_4[Me^i(CN)_6]$

Pentru stabilirea etapelor după care are loc descompunerea termică în cazul combinațiilor de mai sus, în figurile 9, 10, 11, și 12 sînt prezentate termogramele combinațiilor  $Ag_3[Co(CN)_6]$ ,  $Tl_3[Co(CN)_6]$ ,  $Ag_4[Fe(CN)_6]$  și  $Tl_4[Fe(CN)_6]$

Analiza acestora duce la următoarele constatări: descompunerea  $Ag_3[Co(CN)_6]$  așa cum se vede din figura 9, începe în punctul A la temperatura de aproximativ 200°C și se desfășoară cu o viteză relativ redusă pînă în punctul B, unde viteza descompunerii se mărește datorită ridicării în continuare a temperaturii. În punctul C care corespunde unei pierderi în greutate de 19% pe curba A.T.G. apare o inflexiune, temperatura corespunzătoare acestei inflexiuni fiind în jur de 300°C. În punctul D se consideră că procesul de descompunere s-a terminat, pierderile totale fiind de 25,9 %.

Mersul curbei A.T.D. indică un ușor efect endoterm care se întinde pe un domeniu mai larg și un maxim exoterm care corespunde inflexiunii de pe A.T.G. deci în jur de 330°C.

Aspectul curbelor A.T.G. și A.T.D. precum și calculele efectuate după termogramă au dus la concluzia că în cazul  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  prima etapă a descompunerii este descrisă de ecuația:



Pentru un asemenea proces pledează în primul rând temperatura de început de descompunere a combinației complexe care se situează la  $\sim 200^\circ\text{C}$  deci mai mică decât temperatura de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$  ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ). În al doilea rând, pierderile calculate ținând cont de procesul de mai sus, sînt de 19,2% deci în foarte bună concordanță cu cele corespunzătoare punctului C de pe termogramă. Deasemenea maximele de pe curba A.T.D. arată că procesul în continuare de desfășurare însoțit fiind de un efect extern, ori descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$  are loc cu un asemenea efect. De altfel existența  $\text{Co}(\text{CN})_2$  a fost pusă în evidență la întreruperea descompunerii înainte de punctul C.

O a doua etapă se consideră a fi descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$



În continuare are loc oxidarea cobaltului, proces care se suprapune peste cel de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$ .

În ceea ce privește descompunerea  $\text{Ti}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  din studiul curbelor A.T.G. și A.T.D. se vede că procesul începe în punctul A, deci în jur de  $250^\circ\text{C}$ , continuă lent pînă în punctul B. Se poate considera că cel puțin pe această porțiune descompunerea are loc după schema:

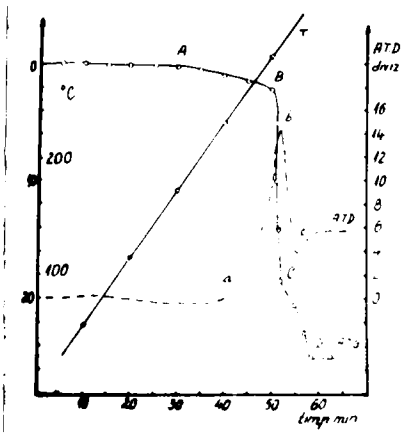


Fig. 9 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Ag_3[Co(CN)_6]$

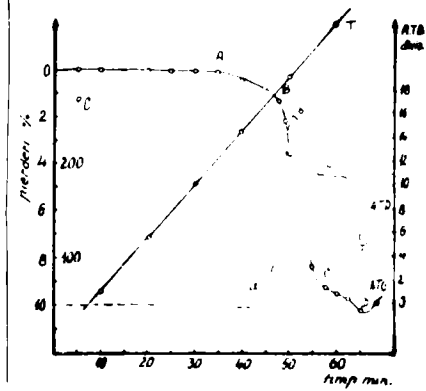


Fig. 10 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Tl_3[Co(CN)_6]$

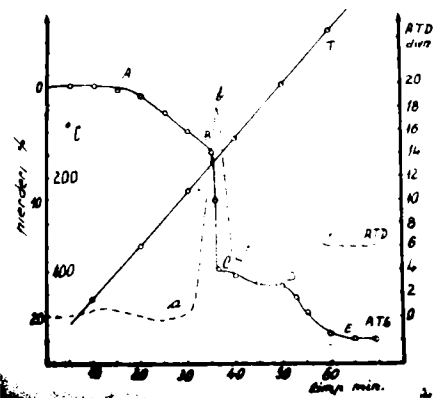


Fig. 11 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Ag_4[Fe(CN)_6]$

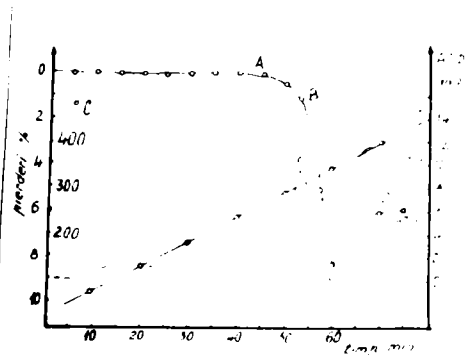
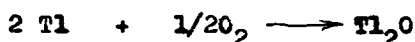


Fig. 12 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Tl_4[Fe(CN)_6]$



deci prima etapă este descrisă de ecuația de mai sus. În continuare panta curbei este mai accentuată deci viteza de descompunere mai mare pînă în punctul C care corespunde unei temperaturi de  $340^\circ\text{C}$ . În punctul D procesul de descompunere se consideră încheiat. Revenind la etapa descrisă de ecuația de mai sus, se poate admite pentru început un asemenea proces, deoarece temperatura de descompunere a combinației este mai mică decît temperatura de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$ . De data aceasta însă, înainte de a se ajunge la descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$  are loc oxidarea taliului rezultat, proces împiedicat în primă fază de existența unei cantități mai mari de dician în zona de reacție, deci a unui mediu reducător. Pe măsură ce se acumulează în sistem taliu, iar cantitatea de dician scade, începe oxidarea taliului.



Acest proces este pus în evidență de apariția maximumului exoterm pe curba A.T.D. înainte de temperatura de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$ . Procesul de oxidare se suprapune la un moment dat peste cel de descompunere ; fiind însoțit și de un efect exoterm, duce la creșterea temperaturii în mediul de reacție, deci la creșterea vitezei de descompunere. Alura curbei A.T.G. arată acest lucru.

În punctul C începe descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$  după care urmează oxidarea cobaltului, procese ce se desfășoară concomitent.



Ultimile trei procese, de oxidare a taliului, de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$  și de oxidare a cobaltului suprapunându-se în cea mai mare parte și fiind toate exoterme, fac ca alura curbei A.T.D. să prezinte o porțiune cu un maxim aplătizat înainte de a indica terminarea proceselor prin revenire la punctul de zero.

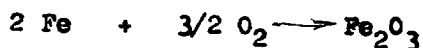
Din figura 11  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  se observă că începutul descompunerii marcat de punctul A pe termogramă, corespunde unei temperaturi în jur de  $100^\circ\text{C}$ . Descompunerea se desfășoară cu o viteză mai redusă pînă în punctul B în care curba trece printr-o schimbare bruscă de pantă, ceea ce denotă că pierderea în greutate are loc cu o viteză mai mare pînă în punctul C. Din punctul C pînă în E pierderile sînt mai reduse și viteza foarte mică ceea ce indică sfîrșitul procesului.

Curba A.T.D. prezintă două maxime exoterme, primul la temperatura de  $210^\circ\text{C}$  și al doilea în jur de  $300^\circ\text{C}$ . Mersul ambelor curbe arată că descompunerea în două etape, poate fi descrisă de ecuația:



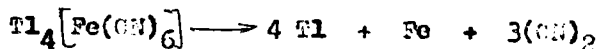
căci are loc descompunerea combinației complexe fără a se forma cianură de fier deoarece aceasta nu este stabilă în aceste condiții. Se consideră că pe porțiunea A-B a curbei A.T.D. reacția se desfășoară după ecuația de mai sus, deoarece la început cantitatea de dician din mediul de reacție este mai mare și nu permite ca fierul rezultat să se oxideze imediat. După acumularea în sistem a unei cantități mai mari

de fier, datorită desfășurării în continuare a reacției, deasemenea datorită eliminării din zona de reacție a dicianului, are loc oxidarea fierului

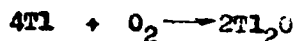


Efectul exoterm care însoțește oxidarea, determină o creștere a temperaturii în zona de reacție, care la rândul ei duce la o creștere a vitezei de descompunere (-porțiunea BC pe curba A.T.G.-) iar efectul ca atare este marcat pe curba A.T.D. de primul maxim exoterm. Al doilea maxim exoterm de pe aceeași curbă, indică trecerea fierului la alte forme de oxidare.

Studiul curbelor A.T.G. și A.T.D. prezentate în figura 12 care se referă la combinația  $\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$  duce și în cazul acestuia la concluzia că descompunerea în primă etapă se desfășoară după schema



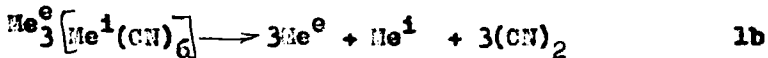
pentru că în etapa a II-a, care după un anumit grad de descompunere se suprapune peste prima, să aibă loc atât oxidarea fierului cât și a taliului



Din cele discutate până aici se trage concluzia că etapele după care are loc descompunerea termică a combinațiilor studiate depind de temperatura de lucru. Astfel în prima etapă descompunerea poate avea loc după schema:



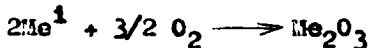
cînd temperatura de lucru este mai mică decît temperatura de descompunere a cianurii metalice. În general aceasta se întîmplă la hexacianocobaltiați, deoarece temperatura de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$  este mai ridicată decît a combinației complexe a cobaltului. Cînd descompunerea combinației complexe are loc la temperaturi mai ridicate decît a cianurii metalice, prima etapă se va desfășura după schema:



A doua etapă depinde în mod implicit de prima și după un anumit grad de descompunere se suprapune peste aceasta. Astfel, dacă descompunerea are loc după procesul 1a, în a doua etapă are loc numai oxidarea  $\text{Me}^0$  la  $\text{Me}_2\text{O}$ , excepție fac combinațiile argintului, la care metalul nu se oxidează.



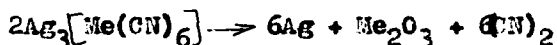
În cazul în care starea inițială este descrisă de procesul 1b în etapa a doua va avea loc oxidarea celor două metale la oxizii respectivi.



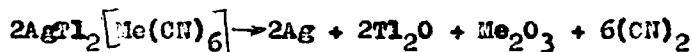
Situațiile descrise corespund cazurilor în care descompunerea termică se face izoterm. Cînd procesele au loc la temperaturi crescătoare se ajunge în situația în care se depășește temperatura de descompunere a cianurii și paralel cu procesele 1'a și 2'a are loc și procesul:



urmat imediat de oxidarea metalului eliberat care a funcționat drept cation central în complex, astfel că procesul global corespunde schemelor:



la combinațiile simple și schemei:

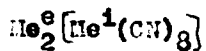


la combinațiile mixte.

Calculale efectuate după termograme sînt în bună concordanță cu cele corespunzătoare proceselor arătate mai sus [90,91].

Trebuie specificat că etapele după care are loc descompunerea termică a substanțelor studiate, descrise pînă aici, corespund condițiilor experimentale de lucru, adică la presiune atmosferică și în aer. Lucrîndu-se în alte condiții decît cele arătate, etapele descompunerii se vor modifica în funcție de acestea.

### 5.2. Combinații de forma $\text{Me}_3^{\text{e}}[\text{Me}^{\text{i}}(\text{CN})_6]_2$ și



Pentru a stabili etapele proceselor după care se produce descompunerea termică în cazul combinațiilor complexe de forma  $\text{Me}_3^{\text{e}}[\text{Me}^{\text{i}}(\text{CN})_6]_2$  în care intră hexacianocronații, hexacianoferatii

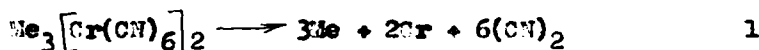
și hexacianocobaltiații cationilor bivalenți ai elementelor tranziționale din seria 3d4s adică Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II), s-au efectuat deasemenea determinări termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. ale căror reprezentări grafice sînt arătate în figurile 13-30. Aceleași determinări s-au efectuat și pentru octocianonolidații acelorși elemente, ale căror reprezentări sînt arătate în figurile 31-36.

Pentru a pune în evidență produsele finale ale descompunerii s-au efectuat determinări röntgenografice asupra oxizilor rezultați în urma descompunerii. Incercările de a face studii röntgenografice asupra unor produse intermediare în procesul descompunerii, nu au dus la rezultate concludente.

### 5.2.1. Combinațiile anionului $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

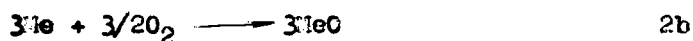
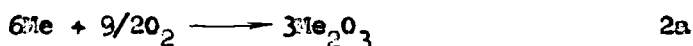
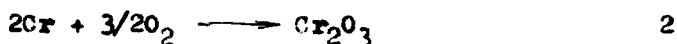
Studiul curbelor A.T.G. și A.T.D. din figurile 13-18 care se referă la hexacianocromăți, arată că descompunerea acestora începe în jur de 150°C la  $\text{Mn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ ; 160°C la  $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ , 200°C la  $\text{Co}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ , 170°C la  $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  și 130°C la  $\text{Cu}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  și la  $\text{Mn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ .

Descompunerea, (începutul pierderii în greutate) este marcată de punctele A de pe curbele A.T.G., cînd are loc distrugerea edificiului combinației complexe, reacția fiind următoarea :



O perioadă de timp relativ scurtă, perioadă în care cantitatea de  $(\text{CN})_2$  formată în proces este mare, în sistem

există mediu reducător care împiedică oxidarea metalelor formate. Se observă pe curbele A.T.G. că acest început de descompunere are loc cu viteză mai mică. Pe măsură ce reacția se desfășoară în sistem se acumulează Fe și Cr, iar cantitatea de  $(CN)_2$  se micșorează în zona de reacție, ceea ce facilitează oxidarea metalelor conform ecuațiilor :



Procesele de oxidare au un caracter exoterm pronunțat.

Oxidarea după ecuația 2a are loc în cazul combinațiilor cu Mn, Fe și Co iar după 2b la cele cu Ni, Cu și Zn.

Momentul începerii oxidării este condiționat în bună măsură de temperatura de lucru și de capacitatea de absorbție a  $(CN)_2$  de către reactanți. Dacă  $(CN)_2$  se descompune și se elimină ușor din sistem, oxigenul din aer pătrunde mai repede în zona de reacție și determină oxidarea metalelor imediat ce acestea se formează (Mn, Fe, Co). În caz contrar procesul de oxidare apare cu oarecare întârziere (Ni, Cu, Zn).

Comparând curbele A.T.G. din figurile amintite se observă că la primele trei combinații acestea au o formă continuă (combinațiile cu Mn, Fe și Co) iar curbele corespunzătoare combinațiilor cu Ni, Cu și Zn prezintă inflexiunile marcate pe figuri prin punctele E.

Existența acestor două categorii de curbe A.T.G., unele cu mers continuu și altele cu inflexiuni, se explică prin faptul că în afara procesului de descompunere propriu zis, apare

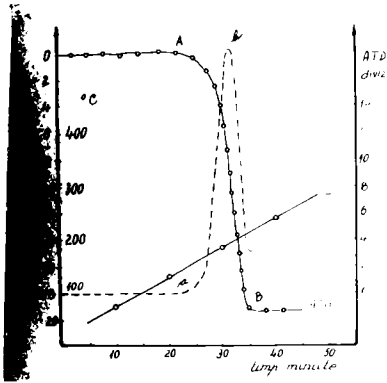


Fig. 13 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Mn_3[Cr(OH)_6]_2$

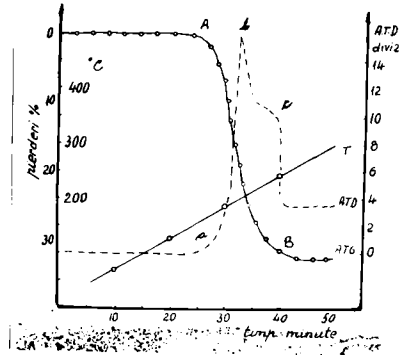


Fig. 14 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Fe_3[Cr(OH)_6]_2$

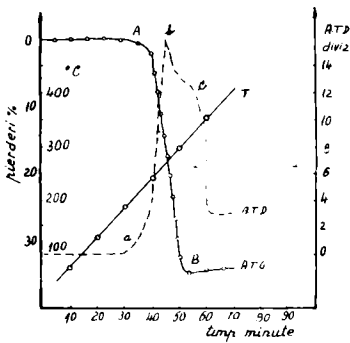


Fig. 15 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Co_3[Cr(OH)_6]_2$

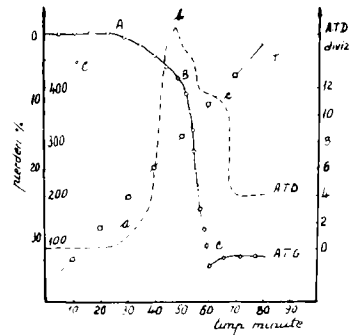
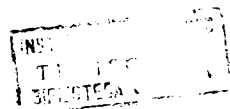


Fig. 16 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Ni_3[Cr(OH)_6]_2$



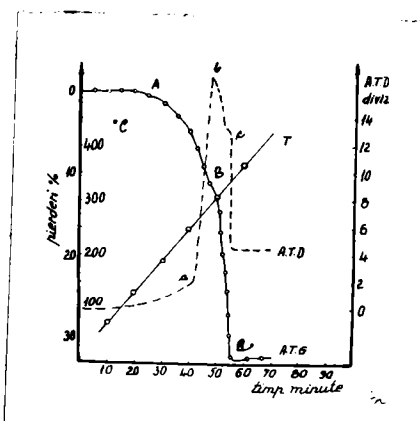
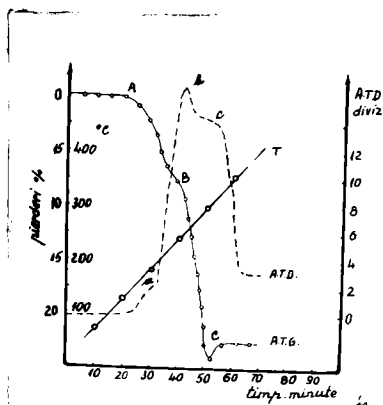


Fig.17 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Cu}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  Fig.13 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Zn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

procesul de eliminare a  $(\text{CN})_2$  din mediul de reacție și de pătrundere a oxigenului înspre mediul de reacție. Aceste două procese condiționează începutul etapelor 2a și 2b. Astfel în cazul descompunerilor descrise de curbele cu mers continuu, eliminarea  $(\text{CN})_2$  din zona de reacție este mai rapidă, deci și pătrunderea oxigenului este favorizată, ceea ce duce mai repede la oxidarea metalelor. Acest lucru are loc la combinațiile ale căror cationi externi formează oxizi trivalenți și la care cea de a doua etapă are loc după ecuația 2a. La celelalte combinații la care oxidarea are loc după 2b (se formează oxizi de formă  $\text{MeO}$ ) se poate presupune că  $(\text{CN})_2$  staționează un timp mai îndelungat în zona de reacție și procesul de oxidare este la rândul lui întârziat. Staționarea sau eliminarea dicianului din zona de reacție depinde de procesul de absorbție-desorbție a acestuia, deci și de temperatură.



În cazul primelor trei combinații, temperatura din zona de reacție este mai ridicată față de ultimele trei, atât din cauză că descompunerea are loc la temperaturi mai ridicate, cât și datorită efectului extern<sup>o</sup> de formare a oxizilor corespunzătorii mai mare. Ca atare eliminarea dicianului și implicit oxidarea are loc după un timp mai scurt de la începerea reacției inițiale.

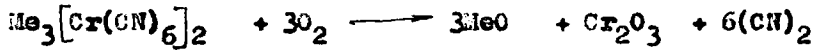
Procesul exoterm determinat de oxidarea metalelor precum și ridicarea în continuare a temperaturii datorită încălzirii cuptorului, duc la creșterea acesteia în zona de reacție, ceea ce favorizează descompunerea și curbele A.T.G. prezintă o pantă mai mare. La combinațiile cu Mn, Fe și Co acest fenomen se observă imediat după începutul descompunerii, în timp ce pentru cele cu Ni, Cu și Sn acesta apare ceva mai târziu (după inflexiunea B).

Procesul de descompunere este descris de cele două etape, care după o anumită perioadă de timp de la începutul descompunerii se suprapun, lucru observat de altfel și pe curbele termice diferențiale A.T.D.

Descompunerea inițială a complexului este un proces slab endoterm foarte puțin evidențiat pe curbele A.T.D. ale acestor combinații tocmai din cauza supraunerii amintite. Apare în schimb maximal exoterm "b" datorită proceselor de oxidare.

Pe curbele A.T.D., în afara acestui maxim pronunțat, mai apar și inflexiuni, datorită continuării procesului de oxidare a metalelor rezultate în urma descompunerii complexului și formării altor oxizi.

Sfârșitul proceselor ce însoțesc descompunerea, este marcat pe curbele A.T.G. de punctul C, iar pe curbele A.T.D. de porțiunea paralelă cu abscisa, procesele globale corespund următoarelor ecuații :

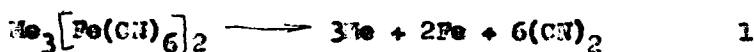


Pierderile procentuale calculate după termograme, pentru combinațiile cu Fe, Co, Ni și Zn corespund cu calculele efectuate după ecuațiile de mai sus. La combinațiile cu mangan și cupru nu s-a găsit o concordanță satisfăcătoare, abaterile fiind determinate de formarea în sistem a unor amestecuri de oxizi.

### 5.2.2. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Figurile 19-24 prezintă curbele termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. pentru combinațiile anionului hexacianoferic cu Mn, Fe, Co, Ni, Cu și Zn. Din studiul acestora se vede că descompunerea combinațiilor respective începe în jur de 160°C la  $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , 150°C la  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , 200°C la  $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , 210°C la  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , 130°C la  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  și 210°C la  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

Compararea curbelor termogravimetrice conduce la concluzia că descompunerea combinațiilor de mai sus are loc în mod asemănător la toate. Astfel începutul descompunerii este marcat de punctul A de pe curbele A.T.G. și se desfășoară conform ecuației :



Prezența dicianului în zona de reacție (-mediul reducător-) favorizează descompunerea după schema de mai sus. Odată cu creșterea temperaturii influența mediului reductor scade și începe oxidarea metalelor, oxidare a cărei efect exoterm determină creșterea temperaturii în zona de reacție și odată cu aceasta accelerarea descompunerii.

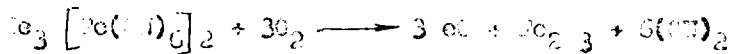
Inflexiunea de pe curba A.T.G. în cazul combinației cu cupru, se explică la fel ca în cazul hexacianocroațiilor de Ni, Cu și Zn, prin staționarea mai îndelungată a dicianului în zona de reacție, datorită temperaturii de descompunere mai scăzute.

Curbele termice diferențiale ale acestor combinații la rândul lor se aseamănă în sensul existenței maximumului exoterm "b" maxim determinat de oxidarea metalelor rezultate în prima etapă a descompunerii și cîte o inflexiune "c" sau chiar un maxim mai puțin pronunțat. În cazul combinației cu cupru, spre dreapta comparativ cu celelalte combinații deplasarea maximumului "b" apare deplasată (determinată de întârzierea oxidării). Se observă că fenomenul care explică inflexiunea de pe curba A.T.G. este acce în evidență de curba A.T.D. prin această deplasare.

În cazul combinației cu fier pe curba A.T.D. se vede că apare al doilea maxim mai puțin pronunțat "c". Acest maxim se explică prin aceea că etapa a doua, oxidarea duce inițial la FeO. În continuare acesta se oxidează parțial la Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de asemenea exoterm) dînd în final un amestec de oxizi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Existența acestui amestec de oxizi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a fost

pusă în evidență prin determinări röntgenografice.

Procesul global de descompunere a acestor combinații din care rezultă un amestec de oxizi este descris de ecuațiile:



Calculule efectuate după termograme sînt în bună concordanță cu cele calculate teoretic după ecuațiile de mai sus cu excepția combinațiilor cu amoniu și cianur. Căzutele care determină neconcordanța rezultatelor privind procesul global în cazul acestor două combinații, sînt aceleași ca cele discutate la hexaamoniurați.

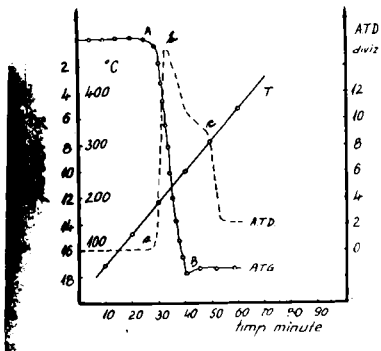


Fig. 19 Curbele A.T.G. și A.T.D.

pentru  $Fe_3[Fe(III)G]_2$

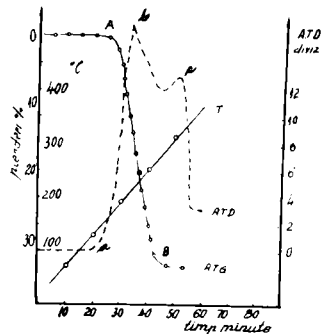


Fig. 20 Curbele A.T.G. și A.T.D.

pentru  $Fe_3[Fe(III)G]_2$

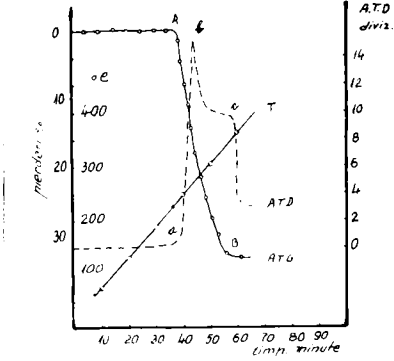
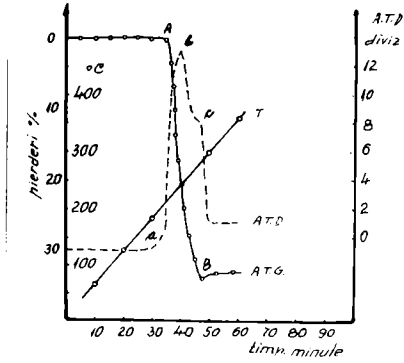


Fig.21 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Fig.22 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

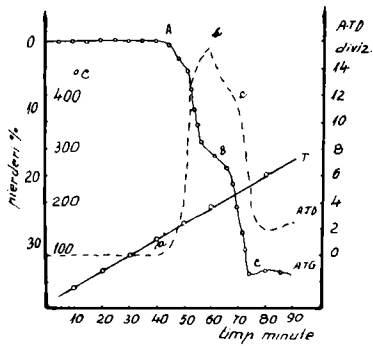


Fig.23 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

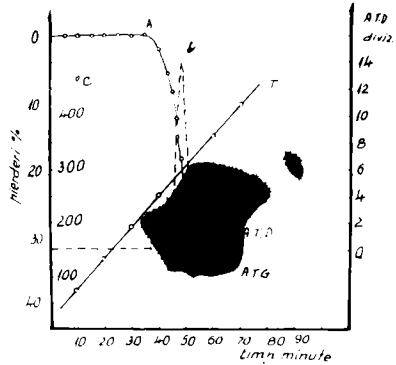


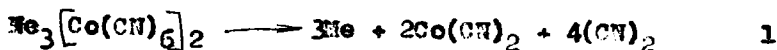
Fig.24 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

### 5.2.3. Combinările anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

Curbele termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. prezentate în figurile 25-30 permit stabilirea temperaturii de început de descompunere și etapele de desfășurare a proceselor pentru combinațiile de mai sus. Se observă astfel că descompunerea începe în jur de  $340^\circ\text{C}$  la  $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ,  $200^\circ\text{C}$  la  $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ,  $230^\circ\text{C}$  la  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ,  $320^\circ\text{C}$  la  $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ,  $230^\circ\text{C}$  la  $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  și  $310^\circ\text{C}$  la  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ .

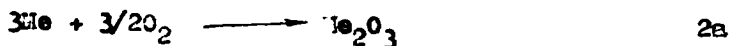
Curbele termogravimetrice și termice diferențiale din figurile amintite se aseamănă între ele pentru cea mai mare parte din combinații. Face excepție și în acest caz combinația cu cupru la care pe curba A.T.G. apare inflexiunea 3.

Descompunerea în mără etapă însă, are loc pînă la  $\text{Co}(\text{CN})_2$  deci procesul de început de descompunere va fi descris de ecuația:



această deoarece temperatura de descompunere a  $\text{Co}(\text{CN})_2$  este în general mai ridicată ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ) decît temperatura de descompunere a combinațiilor complexe.

Pe măsura avansării procesului de descompunere, crește cantitatea de Me pe de o parte și pe de altă parte se reduce viteza de formare a dicianului precum și plecarea acestuia din mediul de reacție și se ajunge în situația în care începe procesul de oxidare descris de ecuațiile:



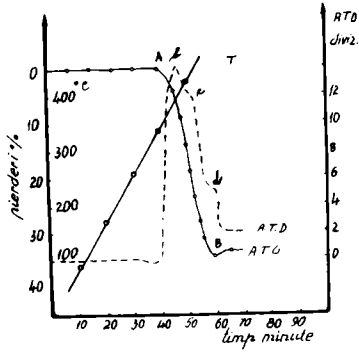


Fig.25 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $Zn_3 [Co(OH)_6]_2$

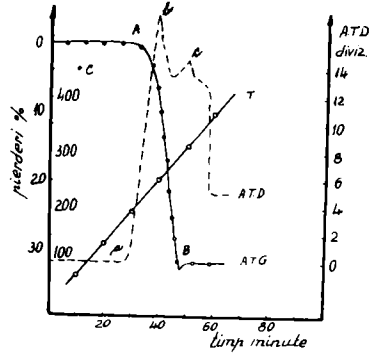


Fig.26 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $Fe_3 [Co(OH)_6]_2$

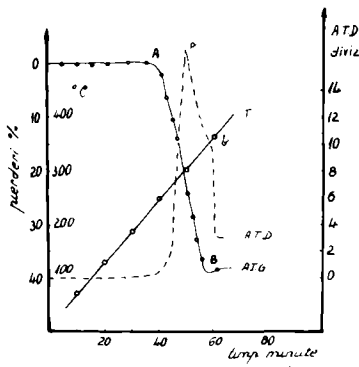


Fig.27 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $Co_3 [Co(OH)_6]_2$

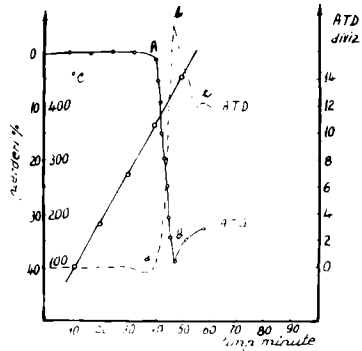


Fig.28 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $Ni_3 [Co(OH)_6]_2$

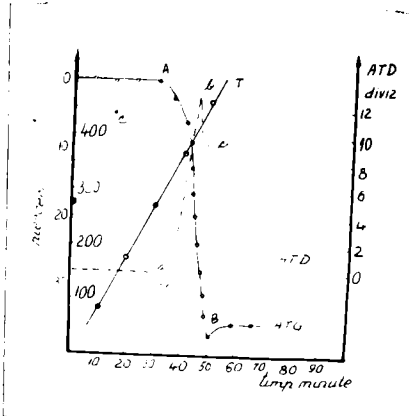
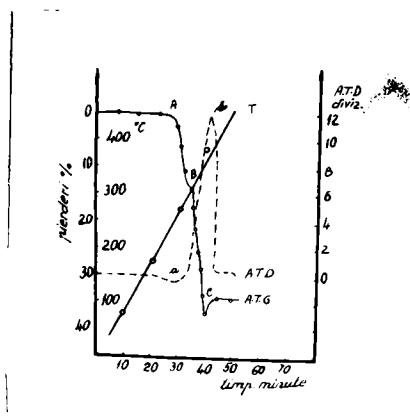
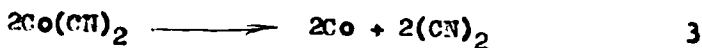


Fig.29 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Cu}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  Fig.30 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Zn}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

oxidare care este și aci exotermă. Ridicarea temperaturii datorită acestui efect, precum și încălzirea în continuare, determină o creștere a vitezei de descompunere a combinației care a mai rămas precum și descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$  formată în prima etapă. Descompunerea  $\text{Co}(\text{CN})_2$  are loc de asemenea cu un efect exoterm după schema:



Ultima etapă se referă la continuarea proceselor 2a și 2b precum și la oxidarea cobaltului rezultat din descompunerea cianurii de cobalt.

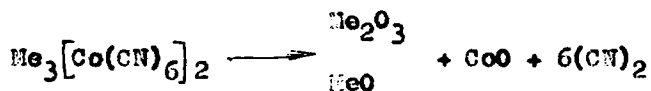
Toate aceste etape se suprapun în cea mai mare parte, suprapunere determinată de creșterea vitezei de descompunere datorită ridicării temperaturii în mediul de reacție. Deaceia curbele A.T.G. din figurile de mai sus nu se deosebesc esențial între ele ca alură. Același lucru se poate spune și despre curbele A.T.D. în care maximul "b" este condiționat de



efectul exoterm datorit oxidării cît și de efectul exoterm datorit descompunerii  $\text{Co}(\text{CN})_2$ .

Sfîrșitul acestor procese este marcat pe termograme de punctele B pentru combinațiile cu Mn, Fe, Co, Ni și Zn și de punctul C pentru combinația cu cupru, puncte în care se obțin amestecuri de oxizi.

Calcululele efectuate după termograme sînt în bună concordanță cu cele obținute din ecuația globală a descompunerii:



( $\text{Me}_2\text{O}_3$  corespunde la combinațiile cu Mn, și Fe iar MeO la cele cu Co, Ni, Cu și Zn).

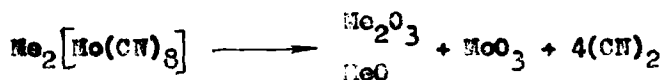
#### 5.2.4. Combinațiile anionului $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Pentru aceste combinații s-au făcut determinări termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. ale căror reprezentări grafice sînt cele din figurile 31-36. Temperaturile de început de descompunere sînt următoarele: pentru  $\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  230°C, pentru  $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  170°C, pentru  $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  190°C, pentru  $\text{Ni}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  130°C, pentru  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  120°C și pentru  $\text{Zn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  150°C. Se observă din grafice că și în cazul acestor combinații curbele A.T.G. sînt de două categorii: cu mers continuu și cu inflexiuni. Astfel combinațiile cu mangan și fier prezintă curbe al căror mers este continuu, iar combinațiile cu cobalt, nichel, cupru și zinc se descompun după curbe ce prezintă inflexiuni. Explicația unei astfel de comportări este legată de asemenea de

temperatura din mediul de reacție. Efectul exoterm datorit oxidării este mai mare la primele două combinații, ceea ce determină o ridicare a temperaturii și implicit o creștere a vitezei de reacție, deci mersul continuu al termogramelor. Nu se întâmplă același lucru în cazul ultimelor patru combinații, deoarece termogramele acestora prezintă inflexiuni.

Curbele termice diferențiale în schimb sînt asemănătoare prin existența maximumului exoterm "b" care indică procesul de oxidare a metalelor rezultate din descompunerea combinațiilor.

Sfîrșitul procesului duce la un amestec de oxizi conform ecuației globale:



Calculule pierderilor procentuale făcute după termograme sînt în concordanță cu cele teoretice ținînd cont că descompunerea are loc după ecuația de mai sus.

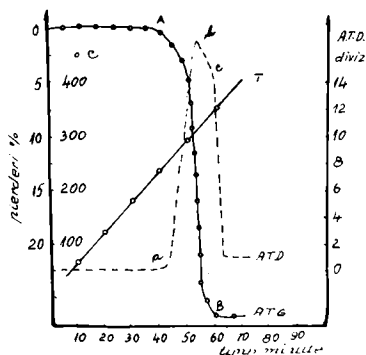


Fig.31 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

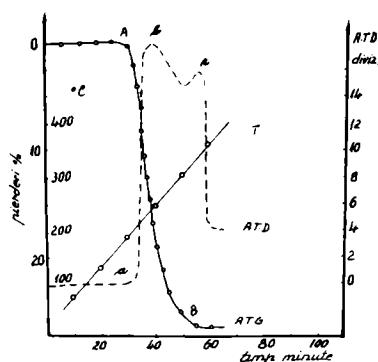


Fig.32 Curbele A.T.G. și A.T.D. pentru  $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

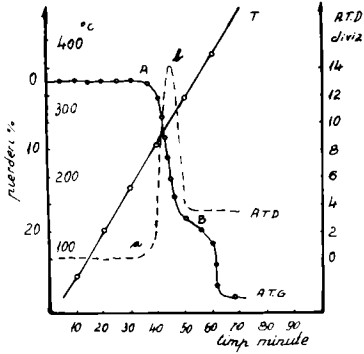


Fig.33 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

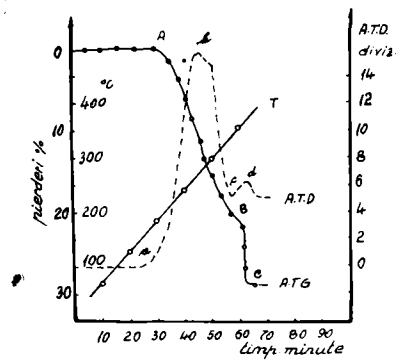


Fig.34 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $\text{Ni}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

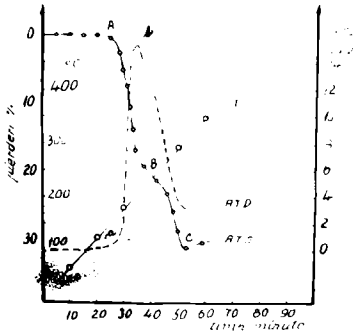


Fig.35 Curbele A.T.G.și A.T.D. pentru  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

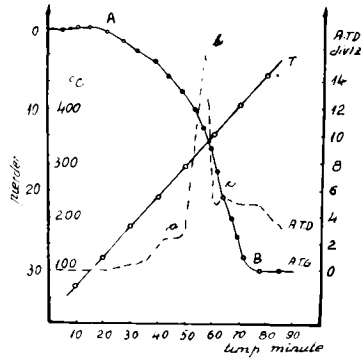


Fig.36 A.T.G.și A.T.D. pentru  $\text{Zn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

Din cele discutate pînă aici se observă că dacă se ține cont de alura curbelor A.T.G., acestea pot fi împărțite în două categorii: în prima categorie intră curbele care au un mers aproximativ continuu de la începutul descompunerii pînă la sfîrșit, iar în cea de a doua intră cele care pe parcurs prezintă inflexiuni.

Astfel toate combinațiile cu mangan, fier și cobalt intră în prima categorie /excepție face octacianoholibdatul de cobalt/ și restul în cea de a doua. Cauzele unei asemenea comportări se pot explica dacă se ține cont de temperatura din mediul de reacție. Aceasta este asigurată în primul rînd de cuporul termobalanței care se încălzește continuu și uniform, asigurînd condițiile necesare descompunerii. În urma reacției rezultă metale care se pot oxida. Procesele de oxidare au un pronunțat caracter exoterm, iar atunci cînd în urma oxidării rezultă oxizi de forma  $Me_2O_3$  entalpia de formare a acestora este mult mai mare decît a celor de forma  $MeO$  așa cum reiese din datele prezentate în tabela 3.

Tabela 3

Entalpia de formare a unor oxizi ai metalelor  
tranzitionale

Oxidul care se formează	Entalpia de formare Kcal/mol
$Cr_2O_3$	- 273
$Mn_2O_3$	- 229
$Fe_2O_3$	- 198,5
$Co_2O_3$	- 196,5
$CoO$	- 57,5
$NiO$	- 58,4
$CuO$	- 38,5
$ZnO$	- 83,4

Decarece formarea oxizilor este un fenomen exoterm, se ajunge în situația în care acesta provoacă ridicarea temperaturii mediului de reacție, care se suprapune peste cea determinată de încălzirea continuă a cuptorului ducând la creșterea vitezei de reacție, deci curbele A.T.G. prezintă o pantă mare. La combinațiile cu Mn, Fe și Co acest fenomen se observă imediat după începutul descompunerii, în timp ce pentru cele cu Ni, Cu și Zn el apare ceva mai târziu, după inflexiunea B.

Pentru o asemenea desfășurare este necesară o cantitate inițială mai mică din metalul respectiv ( în cazul combinațiilor cu Mn, Fe și Co) pe câtă vreme la celelalte combinații cantitatea de metal necesară declanșării aceluiași efect este mai mare. Deci la combinațiile a căror curbă A.T.G. prezintă inflexiuni, descompunerea are loc o perioadă de timp numai pe seama căldurii din exterior, iar oxidarea începe numai după ce cantitatea de metal este suficient de mare, ceea ce duce la creșterea vitezei de reacție și apariția în consecință a inflexiunii.

Deasemenea pentru toate combinațiile se poate considera că o perioadă de timp relativ scurtă, perioadă în care cantitatea de  $(CN)_2$  formată în proces este mare, în sistem există mediu reducător care împiedică oxidarea metalelor formate. Se observă pe curbele A.T.G. că acest început de descompunere are loc cu viteză mai mică. Pe măsură ce reacția se desfășoară, în sistem se acumulează  $Me^0$ , respectiv  $Me^I$  iar cantitatea de  $(CN)_2$  se micșorează în zona de reacție, ceea ce facilitează oxidarea metalelor.

Deci existența acestor două categorii de curbe A.F.G. unele cu mers continuu și altele cu inflexiuni, se explică prin aceea că în afara procesului de descompunere propriu zis, apar și procesele de eliminare a  $(CN)_2$  din mediul de reacție și de pătrundere a oxigenului înspre mediul de reacție. Astfel în cazul descompunerilor descrise de curbule cu mers continuu, eliminarea  $(CN)_2$  din zona de reacție este mai intensă deci pătrunderea oxigenului este favorizată, ceea ce duce la o oxidare mai rapidă a metalelor. Acest lucru se întâmplă la combinațiile ale căror cationi externi formează oxizi trivalenți. La celelalte combinații la care oxidarea are loc cu formarea oxizilor de formă  $MeO$  se poate presupune că  $(CN)_2$  staționează un timp mai îndelungat în zona de reacție și procesul de oxidare este la rândul lui întârziat. Staționarea sau eliminarea dicianului din zona de reacție, depinde de procesul de absorbție - desorbție, deci de temperatura din mediul de reacție. Ori dacă se iau în considerare entalpiile de formare ale oxizilor arătate mai sus, se poate presupune că temperatura din mediul de reacție este mai mare tocmai la combinațiile a căror curbă A.F.G. are un mers continuu și mai mică la celelalte.

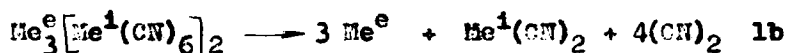
Ca și în cazul combinațiilor cu cationi externi monovalenți, se poate presupune că descompunerea termică a combinațiilor cu cationi externi bivalenți, poate merge până la eliminarea parțială sau totală a grupărilor CN.

Deaceia o altă observație se referă la etapele descompunerii termice, etape determinate de temperatura de început de descompunere a combinației complexe și a cianurii metalice care s-ar putea forma intermediar. Mai exact spus dacă la

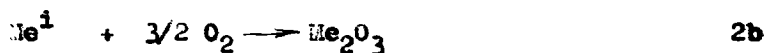
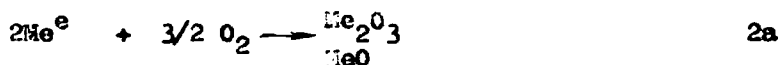
temperatura de început de descompunere a combinației complexe cianura nu este stabilă, prima etapă a descompunerii va fi descrisă de ecuația:



După o asemenea schemă se descompun majoritatea combinațiilor complexe studiate cum sînt hexacianocromații, hexacianoferații și octacianomolibdații. Dacă însă cianura este stabilă, ca în cazul hexacianocobaltiaților, atunci la descompunere rezultă și cianură, iar prima etapă va fi :



A doua etapă, care începe după acumularea în sistem a unei anumite cantități de  $\text{Me}^0$  și  $\text{Me}^1$  când procesul se desfășoară după ecuația la, sau numai  $\text{Me}^0$  în cazul lb, este oxidarea. Reacțiile sînt următoarele:



Momentul începerii oxidării este condiționat în bună măsură de temperatura de lucru și de capacitatea de absorbție de către reactanți a  $(\text{CN})_2$ . Astfel dacă  $(\text{CN})_2$  se descarbe și se elimină ușor din sistem, oxigenul din aer pătrunde mai repede în zona de reacție și determină oxidarea metalelor aproape imediat ce acestea se formează /Mn, Fe, Co/. În caz contrar procesul de oxidare apare cu oarecare întârziere /Ni, Cu, Zn/.

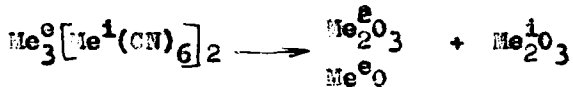
În cazul în care prima etapă are loc după schema lb, în afară de oxidarea  $\text{Me}^0$ , în momentul în care temperatura din

mediul de reacție depășește temperatura de descompunere a cianurii formate, începe și descompunerea acesteia.



Tot în acest caz apare oxidarea în continuare a metalului rezultat. Trebuie specificat că indiferent după care din schemele de mai sus are loc descompunerea termică, în condițiile de lucru, nu există o delimitare precisă a acestor stadii, ele suprapunându-se de cele mai multe ori.

Descompunerea finală a tuturor combinațiilor din care rezultă un amestec de oxizi este descrisă de ecuația:



Calcululele făcute după termograme sînt în bună concordanță cu cele efectuate teoretic după ecuația de mai sus, pentru majoritatea combinațiilor. Din tabela 9 se vede de altfel acest lucru.

Tabela 9

Pierderile procentuale ale combinațiilor  $Me_3^O [Me^I(CN)_6]_2$  calculate după termograme și teoretic.

Combinatia	Pierderi%						
		Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Teoretic	33,1	32,9	33,5	36,5	35,5	35,3
	După c.ATG	19,2	32,1	32,5	34,5	24,0	33,3
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Teoretic	32,7	32,5	33,4	36,1	35,2	35,0
	După c.ATG	17,8	34,6	33,5	33,0	29,9	35,0
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Teoretic	39,3	35,0	36,6	36,6	37,4	37,2
	După c.ATG	34,6	35,0	36,5	34,4	37,1	35,0
[Mo(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	Teoretic	27,2	27,0	30,3	30,2	31,7	29,5
	După c.ATG	26,8	27,0	29,6	29,1	30,9	30,0



## C A P I T O L U L VI

### CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE

Datele din literatură [62,63], [80-82] arată că în seria combinațiilor simple și mixte formate de anionii  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  și  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu argintul și taliiul, unele proprietăți ale acestora variază în mod regulat pe măsura substituirii argintului prin taliiu.

Astfel prin trecerea de la combinațiile simple de argint, la combinațiile simple de taliiu, crește solubilitatea în apă, precum și stabilitatea termică [62, 63] în timp ce frecvența vibrației legăturii CN din spectrul I.R. scade [80-82].

În urma acestor studii se ajunge la concluzia că există o anumită influență a cationului extern asupra unor proprietăți ale combinațiilor anionilor de mai sus.

Plecând de la această idee partea de cinetică a lucrării de față își propune extinderea studiilor în cazul descompunerii termice a combinațiilor complexe amintite, îndeosebi la influența cationului extern și central asupra parametrilor cinetici.

La descompunerea termică a majorității substanțelor solide, cu toată simplitatea aparentă a ecuației stoechiometrice, au loc reacții chimice care decurg printr-o serie de stadii cum ar fi :

- ruperea legăturilor chimice existente
- distrugerea rețelei cristaline a compușilor inițiali,

formarea rețelei cristaline a compuşilor solizi rezultați din reacție,

- absorbția, descrierea produşilor gazoși ai reacției
- difuzie etc.

Ținând cont de aceste situații în cadrul studiului se poate folosi atenția a datelor experimentale.

Reacțiile eterogene, printre care se enumeră și descompunerea termică a substanțelor solide, pot fi descrise de ecuațiile cinetice ale reacțiilor omogene cu condiția introducerii unui așa numit factor de omogenitate când se cunoaște exact concentrația și temperatura [101]. Din acest punct de vedere se poate vorbi formal și despre ordinul de reacție al descompunerii termice a substanțelor solide [102].

Aplicabilitatea ecuațiilor cinetice, în mod corect, se schimbă odată cu modificarea condițiilor în care se desfășoară reacția. Cercetarea descompunerii termice a unuia și aceluiași substanțe se poate face utilizându-se ecuații diferite în funcție de:

- gradul de disocierie a substanțelor [103-105]
- temperatura de descompunere [106]
- presiunea produşilor de descompunere gazoși [107]
- natura și presiunea fazei gazoase din mediul de reacție [108]
- prezența impurităților solide, precum și alți factori [109-110].

Subordonarea rezultatelor experimentale legii cinetice considerate, este o condiție necesară atât din cauza influenței factorilor amintiți, cât și datorită faptului că reacțiile de

descompunere termică sînt complicate și pot să se desfășoare în mai multe stadii succesive, deoarece se impune cu atât mai mult calculul parametrilor cinetici.

### 6.1. Calculul parametrilor cinetici.

Pentru calculul parametrilor cinetici la descompunerea termică a substanțelor solide, în literatura de specialitate sînt descrise diverse metode (-aplicabilă una sau alta-) în funcție de factorii care influențează procesul descompunerii. Multitudinea acestor metode poate fi cuprinsă în două grupe distincte:

1. Metode izoterme în care se urmărește variația greutateii în funcție de timp, la temperatură constantă.

2. Metode neizoterme în care se urmărește variația greutateii în funcție de timp la temperaturi variabile (-de obicei continuu crescătoare-) utilizîndu-se în acest scop curbele termogravimetrice. În această grupă intră și determinarea parametrilor cinetici din curba A.T.D.

#### 6.1.1. Calculul parametrilor cinetici prin metode izoterme.

În cazul metodelor izoterme, pentru calculul parametrilor cinetici se pleacă de la o expresie generală a vitezei de reacție de forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (6-1)$$

în care:

$\alpha$  - gradul de descompunere

$f(x)$  - funcție a cărei formă depinde de mecanismul de reacție al descompunerii termice.

Dacă se ia în considerare legătura dintre constanta de viteză și energia de activare conform ecuației lui Arrhenius unde:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6-2)$$

în care:

- A - factorul preexponențial
- E - energia de activare,
- R - constanta generală a gazelor
- T - temperatura absolută

prin combinarea acestora cu ecuația (6-1) se obține:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (6-3)$$

Prin transformări matematice corespunzătoare, ecuația (6-3) se poate aduce într-o formă rezolvabilă, aceasta depinzând în ultimă instanță de forma funcției  $f(x)$ . Astfel metodele de tratare matematică a ecuației (6-3) se pot clasifica în metode integrale și metode diferențiale [11]. Discutarea detaliată a acestor metode de rezolvare matematică nu intră în preocuparea lucrării de față.

Pentru descompunerea termică a substanțelor solide în literatură se cunosc un număr relativ mare de ecuații cinetice [106], [112-120] utilizate în funcție de condițiile în care se desfășoară reacția. Ele pot fi împărțite în mai multe grupe în funcție de forma lui  $f(x)$ . În tabela 40 sînt trecute câteva din aceste ecuații generale și cazurile particulare derivate din ele, utilizate la descompunerea termică a diverselor substanțe.

Tabela 10

Reacții cinetice utilizate la descoperirea  
termidă a unor substanțe solide.

Reacții generale ale vitezei de reacție	Valorile exponenților a și b	Cazuri parti- culare ale reac- țiilor generale	Bibliografie	
$\frac{dx}{dt} = kx^a(1-x)^b$ (6-4)	a = 1 b = 1	$-kt^n$ (6-5)	121 , 122 123 , 124 113 , 114	
	a = 1 b = 1	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)$ (6-6)	125 , 126 117 , 118 127 , 128	
	a = 1/3 b = 1/3	$\frac{dx}{dt} = kx^{1/3}(1-x)^{1/3}$ (6-7)	130 , 131 132 , 133 134 , 135 116 , 136 137 , 138	
	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^b$ (6-8)	b = 1	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)$ (6-9)	116 , 139 140 , 141 142 , 143 131 , 132 133 , 134 135 , 144 145 , 146 147
		b = 2/3	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{2/3}$ (6-10)	148 , 149
		b = 1/3	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{1/3}$ (6-11)	
		b = 1/2	$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^{1/2}$ (6-12)	
$\frac{dx}{dt} = kx^a$ (6-13)		a = 1	$\frac{dx}{dt} = kx$ (6-14)	113 , 119 137 , 150 101 , 152
		a = 2/3	$\frac{dx}{dt} = kx^{2/3}$ (6-15)	153 , 154 155 , 156 157
		a = 0	$\frac{dx}{dt} = k$ (6-16)	

### 6.1.2. Calculul parametrilor cinetici prin metode neizoterme.

#### 6.1.2.1. Calculul parametrilor cinetici din curbele termogravimetrice.

Deoarece aparatura utilizată la studiul descompunerii termice a substanțelor solide, înregistrează în general curbele termogravimetrice la temperaturi continuu crescătoare, în literatura de specialitate au fost elaborate metode de calcul ale parametrilor cinetici în condiții neizoterme.

Pentru rezolvarea acestei probleme se arată că se poate pleca de la o expresie generală a vitezei de reacție de forma:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (6-22)$$

în care:

x - concentrația reactanților la un moment dat

n - ordinal de reacție

k - constanta vitezei de reacție

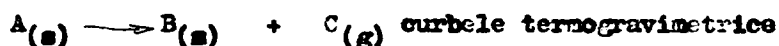
Dacă se ține cont de legătura dintre constanta de viteză și energia de activare conform ecuației lui Arrhenius unde:

$$k = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \quad (6-23)$$

prin combinarea acestora cu ecuația (6-22) se obține :

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) x^n \quad (6-24)$$

Deoarece în cazul proceselor de descompunere de formă



înregistrează variația masei /substanță nedescompusă + substanță rezultată la descompunere/ unii autori folosesc expresia vitezei de reacție în funcție de cantitatea de componentă volatilă neeliminată la momentul  $t$ .

Astfel dacă se consideră că :

$$X = W_x = W_\infty - W_t - \text{cantitatea de componentă volatilă neeliminată la timpul } t$$

iar

$W_\infty$  - cantitatea totală de componentă volatilă

$W_t$  - cantitatea de componentă volatilă eliminată la timpul  $t$

expresia (6-24) se scrie sub forma:

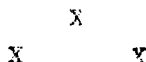
$$\frac{dW_t}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) W_x^n \quad (6-25)$$

În expresia [6-25] intră temperatura care la rîndul ei variază deasemenea cu timpul. Deci ecuația diferențială (6-25) în care apar două variabile, greutatea și temperatura, ultima fiind la exponent, este dificil de rezolvat. S-a încercat totuși elaborarea diverselor metode de calcul [158-164] însă descrierea detaliată a acestora nu e necesară în lucrarea de față. De altfel nu se utilizează niciuna în determinarea parametrilor cinetici. Deasemenea trebuie făcută specificația că utilizarea lor se face numai în cazul descompunerilor descrise de ecuația (6-25) [163].

Deasemenea tot în cazul metodelor neizoterme se încadrează și calculul parametrilor cinetici din curbele termice diferențiale, aplicat inițial la cinetica în soluție [165,166].

Odată cu dezvoltarea tehnicii de lucru care permite înscrierea concomitentă a curbelor A.E.D. cu cele A.F.G. au fost elaborate și metode pentru calculul acestor parametri în cazul proceselor de descompunere termică a substanțelor solide [167-172] .

Metodele neizoterme nefiind utilizate, descrierea detaliată nu face obiectul lucrării de față-



În lucrarea de față determinarea parametrilor cinetici s-a făcut în condiții izoterme, utilizându-se în acest scop o ecuație cinetică folosită de O.Kadletz și H.H.Dubinîn [116] care consideră că viteza descompunerii termice a substanțelor solide cu formarea unei faze gazoase, este proporțională cu suprafața granulelor supuse descompunerii.

S-a ales acest mod de lucru, deoarece descompunerea termică a combinațiilor complexe studiate, implică formarea unei faze gazoase pe de o parte și pe de altă parte, pierderi însemnate în greutate ale fazei solide: deci metoda aleasă este avantajoasă și suficient de precisă.

În interpretarea datelor experimentale s-a considerat deci că descompunerea termică a combinațiilor studiate are loc după schema:





Iar viteza descompunerii termice conform celor spuse mai sus este proporțională cu suprafața granulelor supuse descompunerii. În acest caz expresia vitezei de reacție poate fi scrisă în formă:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot s \quad (6-26)$$

în care

$s$  - suprafața granulelor

$m$  - masa substanței supuse descompunerii

$k$  - constanta de viteză a reacției

Dacă se consideră că în cantitatea de substanță supusă descompunerii se găsesc "n" granule și se admite că acestea au formă sferică suprafața totală a granulelor este:

$$S = n \cdot 4\pi r^2$$

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

$$n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{m}{\rho} \quad (6-27)$$

$\rho$  - densitatea substanței

Ținând seama de relațiile de mai sus pentru expresia vitezei de reacție se obține:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot n^{1/3} \cdot 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{\rho^{2/3}} m^{2/3} \quad (6-28)$$

Ecuația (6-28) integrată devine:

$$m^{1/3} = m_0^{1/3} - k' \cdot t \quad (6-29)$$

în care  $m_0$  = masa inițială a substanței

$$k' = 4,35 \frac{n^{1/3}}{\rho^{2/3}} k \quad (6-30)$$

Se observă că relația (6-29) arată o dependență liniară între rădăcina cubică a masei substanței supuse descompunerii și timpul de reacție  $t$ . Dacă se reprezintă grafic cele

două mărimi  $m^{1/3}$  —t, din panta dreptei obținute se poate calcula  $k'$  care așa cum se vede din relația (6-30) este o constantă aparentă de viteză.

Aplicarea ecuației (6-29) pentru calculul constantelor aparente de viteză  $k'$  și, prin intermediul lor, a energiei de activare este posibilă deoarece energia de activare nu depinde de suprafața particulelor, respectiv de diametrul acestora. Autorii citați calculează constanta aparentă de viteză pentru trei fracțiuni cu diametrul granulelor diferit și ajung la concluzia de mai sus referitoare la independența energiei de activare de mărimea particulelor. Mai mult, ținând cont de densitatea substanței și de numărul particulelor, din relația (6-30) calculează constanta reală de viteză care este de asemenea independentă de mărimea particulelor.

Pentru determinările cinetice în cazul combinațiilor luate în studiu, s-a măsurat pierderea în greutate a probelor supuse descompunerii la temperaturi constante. Menținerea temperaturii constante s-a făcut cu o precizie de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

S-a utilizat o ecuație cinetică deoarece s-a considerat că substanța inițială supusă descompunerii se compune dintr-un număr foarte mare de particule, forma acestora apropiindu-se de forma sferică, iar procesul are loc de la suprafața exterioară spre centrul granulelor. Adică descompunerea are loc după frontul curențului cald care merge de la suprafața exterioară spre centrul granulei.

Faptul că pentru grade de descompunere cuprinse între 0,15-0,45 determinările experimentale ale substanțelor luate

în discuție, se cuprinde ecuației cinetice alese ne-a determinat s-a utilizat la toate aceste substanțe.

Deoarece studiul cinetic al substanțelor solide în general și a combinațiilor complexe în deosebi, este destul de dificil, în lucrarea de față, nu ne-am propus stabilirea mecanismului de reacție, prin studiul amănunțit al factorilor determinanți de viteză, utilizând diverse ecuații cinetice, aplicabile una sau alta în funcție de mecanismul după care ar putea avea loc descompunerea. În lucrare s-a urmărit numai procesul chimic de descompunere a combinațiilor complexe în vederea obținerii de oxizi niștri. Deaceia pentru stabilirea influenței cationilor asupra legăturii chimice, s-a utilizat una și aceeași ecuație cinetică. Acest lucru s-a făcut doar pentru o anumită etapă a descompunerii, mai precis pentru etapa inițială a proceselor arătate anterior, cu condițiile în care procesul de oxidare nu s-a manifestat.

S-a calculat deasemeni pentru toate combinațiile studiate entropia de activare  $\Delta S^{\ddagger}$  respectiv entalpia liberă de activare  $\Delta G^{\ddagger}$ . Acest lucru s-a făcut ținându-se cont de relația care leagă aceste două mărimi

$$k^{\ddagger} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^{\ddagger}/RT) \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT) \quad (6-31)$$

în care:

$k^{\ddagger}$  - constanta de viteză

$k$  - constanta lui Boltzmann

$h$  - constanta lui Planck

$\Delta S^*$  - entropia de activare

$\Delta G^*$  - entalpia liberă de activare

$\Delta H^*$  - entalpia de activare

Se consideră că  $E_a = \Delta H^* - \Delta n^* RT$  iar descompunerea substanțelor solide este un proces monomolecular când  $\Delta n = 0$  /  $E_a \propto \Delta H^*$ .

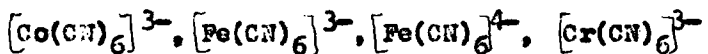
Înlocuind energia de activare în ecuația (6-31) și logaritmand se poate ușor calcula entropia de activare

$$\lg k' = \lg \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^*}{2.3R} - \frac{E}{2.3RT} \quad (6-32)$$

## C A P I T O L U L VII

### CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A COMBINAȚIILOR

#### COMPLEXE SIMPLE ȘI MIXTE, FORMATE DE ANIONII



ȘI  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  CU ARGINTUL ȘI TALIUL.

În cadrul acestui capitol se studiază cinetica descompunerii termice a combinațiilor simple formate de către anionii de mai sus cu argintul și taliul și a combinațiilor mixte formate de anionii  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  și  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  cu argintul și taliul.

Studiul se referă la determinarea parametrilor cinetici ai descompunerii termice în vederea stabilirii influenței cationului extern și central asupra acestor parametri. Pentru acest lucru s-au folosit combinațiile simple și mixte preparate conform indicațiilor din literatură amintite și s-au urmărit pierderea în greutate din minut în minut. Prin reprezentarea grafică a lui  $m^{1/3}$  /masa substanței la timpul t/ în funcție de timp conform formulei (6-29) s-au obținut niște drepte izoterme din panta cărora se pot calcula constantele  $k'$ .

Dacă se are în vedere că  $m_t$  este masa substanței nedescompuse la timpul t, iar din descompunere rezultă pe lângă faza gazoasă și o fază solidă / $n_t$  + reziduu/ care se înregistrează la balanță pe parcursul determinării, este necesară

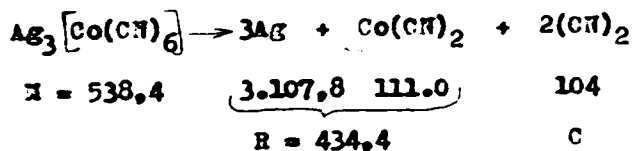
efectuarea unui calcul pentru evaluarea lui  $m_t$ . Aceasta s-a făcut deoarece nu există ecuații cinetice care să redea evoluția în timp a masei amestecului de reacție. Bineînțeles că pentru evaluarea lui  $m_t$  este necesar să se țină cont de etapa pentru care s-au determinat parametrii cinetici în cazul fiecărei substanțe în parte.

Deasemenea mai trebuie făcută specificația că aceste calcule s-au efectuat pentru grade de transformare care au mers pînă la 0,25-0,45. Un grad mai avansat de descompunere, ar fi dus la suprapunere de procese, lucru remarcant de altfel prin schimbarea pantelor la reprezentarea grafică.

Pentru a nu introduce un număr exagerat de figuri deci pentru a simplifica reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale, în lucrare s-au prezentat pe același grafic determinările efectuate la toate temperaturile în cazul unei substanțe, alegîndu-se un număr de puncte coliniare suficiente care să sugereze modul de calcul.

În continuare se arată modul în care se calculează  $m_t$  luîndu-se în considerare descompunerea  $Ag_3[Co(CN)_6]$

Așfel dacă se presupune că etapa pentru care urmează să se determine parametrii cinetici în cazul descompunerii acestei combinații este descrisă de ecuația:



$$M - R = C$$

$$538,4 - 434,4 = 104$$

Dati:

$m_0$ ..... pierd la descompunere ..... C g

$m_0$ ..... pierd. .... a g

$$a = \frac{m_0 C}{C}$$

$m_0$  - masa inițială a substanței  
antef descompunerii

Dati:

$m_0$ ..... masa care se descompune..... a

$m_1$ ..... masa care rămâne după..... b

$$a_1 = b \frac{m_0}{a}$$

Se cere:

$m_1$  - masa substanței descompuse la timpul t

$$b = m_0 - m_1$$

$m_2$  - masa rămasă la timpul t

$$m_1 = m_0 - m_2 = m_0 - b \frac{t}{a}$$

$$m_2 = m_0 - b \frac{t}{a} \text{ sau } m_2 = m_0 - b \frac{t}{a}$$

$m_2$  - masa substanței care se descompune

la timpul t

Dacă se are în vedere însă că în ecuația de mai sus  $b$  poate fi înlocuit prin  $b = m_0 - m_c$  se obține:

$$m_t = m_0 - (m_0 - m_c) \frac{M}{M - R}$$

$$m_t = m_0 - m_0 \frac{M}{M - R} + m_c \frac{M}{M - R}$$

$$m_t = m_0 \left( 1 - \frac{M}{M - R} \right) + m_c \frac{M}{M - R}$$

$$m_t = m_0 \frac{M - R - M}{M - R} + m_c \frac{M}{M - R}$$

$$m_t = m_c \frac{M}{M - R} - m_0 \frac{R}{M - R}$$

Din ecuația de mai sus se vede că admitând dinainte un proces oarecare termenul  $m_0 \frac{R}{M - R}$  este constant. Apare deci o dependență liniară între  $m_t$  și  $m_c$ . Acest lucru ne-a dus la presupunerea că reprezentând grafic  $m_c^{1/3}$  în funcție de timp se obține un  $k'$ . Dacă se reprezintă  $\lg k'$  în funcție de  $1/T$  se obține aceeași pantă deci aceeași energie de activare pentru procesul de distrugere a edificiului complex, valoare care ne interesează de altfel în aprecierea influenței cationilor externi asupra tăriei legăturii. Calcule asemănătoare au fost făcute pentru multe serii de determinări la combinații cu cationi monovalenți obținându-se aceeași pantă. Din acest motiv s-a reprezentat grafic  $m_c$  în funcție de timp ceea ce la prima vedere ar putea duce la concluzia unor grade de transformare foarte mici inadecvate determinărilor de cinematică. Ori conform calculelor de mai jos se vede că dacă luăm în considerare pe  $m_t$  gradele de transformare sînt mai mari.



Aplicând un asemenea mod de calcul la descompunerea  $Ag_3 [Co(CN)_6]$  s-au obținut următoarele rezultate:

Tabela 11

Variația masei cîntărite și a celei calculate în funcție de timp la diferite temperaturi pentru  $Ag_3 [Co(CN)_6]$

t min	453 <sup>o</sup> K		463 <sup>o</sup> K		473 <sup>o</sup> K	
	m <sub>c</sub>	m <sub>t</sub>	m <sub>c</sub>	m <sub>t</sub>	m <sub>c</sub>	m <sub>t</sub>
0	0,2612	-	0,2212	-	0,2400	-
2	0,2594	0,2545	0,2195	0,2124	0,2380	0,2297
4	0,2560	0,2369	0,2160	0,1943	0,2337	0,2074
6	0,2527	0,2199	0,2120	0,1736	0,2284	0,1800
8	0,2491	0,2072	0,2076	0,1509	0,2252	0,1635
10	0,2460	0,1852	0,2052	0,1385	0,2212	0,1428
12	0,2428	0,1687	0,2018	0,1209	0,2166	0,1190
14	0,2395	0,1516	0,1965	0,0935	0,2128	0,0999
16	0,2361	0,1340	0,1930		0,2088	0,0736
18	0,2334	0,1201	0,1900		0,2047	
20	0,2302	0,1035	0,1865		0,2004	
k.10 <sup>3</sup>	1,41	8,4	1,76	10,9	1,86	12,8

t min	483 <sup>o</sup> K		493 <sup>o</sup> K	
	m <sub>c</sub>	m <sub>t</sub>	m <sub>c</sub>	m <sub>t</sub>
0	0,2029	-	0,1975	-
2	0,1960	0,1677	0,1959	0,1892
4	0,1933	0,1538	0,1903	0,1602
6	0,1889	0,1305	0,1847	0,1313
8	0,1847	0,1088	0,1797	0,1054
10	0,1806	0,0876	0,1738	0,0749
12	0,1761	0,0643	0,1689	
14	0,1715			
16	0,1668			
k.10 <sup>3</sup>	2,29	15,5	2,68	19,0

Așa cum se vede, în tabela 11 apare  $m_c$  ( masa cîntărită în fiecare moment prin citire la balanță) și  $m_t$  (masa substanței nedescomuse la timpul  $t$ ) calculată după ecuație

$$m_t = m_c \frac{U}{M - R} - m_0 \frac{R}{M - R}$$

În afara energiei de activare s-au mai calculat entropia de activare  $\Delta S^*$  și entalpia liberă de activare  $\Delta G^*$  conform ecuației (6-32). Trebuie specificat însă, că pentru calculul acestor mărimi s-a folosit o valoare pentru  $k^*$  care din cauza artificierilor utilizate nu este valoarea constantei de viteză ci numai o mărime proporțională cu aceasta. Deaceia  $A^*$ ,  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  nu au semnificația unor valori absolute ci a unor valori orientative și s-au folosit doar comparativ pentru aceeași serie de combinații. Spre deosebire de aceste mărimi, energia de activare reprezintă energia de activare reală a procesului de descompunere a complexului și dă indicații cu privire la influența cationului extern și intern asupra acesteia. În acest sens s-a încercat să se facă o comparație între variația acestui parametru trecînd de la o combinație la alta și variația frecvenței caracteristice în I.R. a legăturii  $C-\bar{N}$ , precum și cu alte mărimi.

Rezultatele obținute sînt prezentate în subcapitolele care urmează.

### 7.1. Combinațiile anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ cu argintul și taliul

Din literatură se cunoaște că anionul  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  formează cu argintul și taliul următoarele patru combinații:

$Ag_3[Co(CN)_6]$ ,  $Ag_2Tl[Co(CN)_6]$ ,  $AgTl_2[Co(CN)_6]$  și  $Tl_3[Co(CN)_6]$  [62].

Cinetica proceselor de descompunere termică a acestor substanțe a fost urmărită izoterm în intervale de temperatură în care reacția se petrece cu viteză măsurabilă și ușor de urmărit. ( Tabela 12).

În figura 37 s-a reprezentat grafic valorile  $m^{1/3}$  în funcție de timp pentru fiecare temperatură obținându-se izotermele coresunzătoare.

Așa cum se observă din figura amintită faptul că punctele fiecărei determinări se situează pe câte o dreaptă, arată că procesele studiate sînt descrise corect de ecuația cinetică aleasă. Din pantele dreptelor obținute s-au calculat constantele  $k''$  prezentate în tabela 12.

Tabela 12

Constantele  $k''$  la diferite temperaturi pentru combinațiile de formă  $Me_3[Co(CN)_6]$

$Ag_3[Co(CN)_6]$	$T^{\circ}K$	453	463	473	483	493
	$k'' \cdot 10^3$	1,41	1,76	1,86	2,29	2,68
$Ag_2Tl[Co(CN)_6]$	$T^{\circ}K$	483	493	503	513	523
	$k'' \cdot 10^3$	0,84	0,95	1,22	1,61	2,02
$AgTl_2[Co(CN)_6]$	$T^{\circ}K$	493	503	513	523	533
	$k'' \cdot 10^4$	5,85	6,80	7,64	8,79	9,70
$Tl_3[Co(CN)_6]$	$T^{\circ}K$	493	503	513	523	533
	$k'' \cdot 10^4$	1,79	2,56	3,45	5,56	7,11

În figura 38 s-a reprezentat  $\log k''$  în funcție de  $1/T$  de unde se vede că valorile calculate (în limita erorilor

experimentale) se așează după o dreaptă conform legii lui Arrhenius. Din panta dreptelor respective s-au calculat energiile de activare pentru fiecare combinație în parte precum și factorul A". Asemenea calcule s-au făcut pentru toate combinațiile

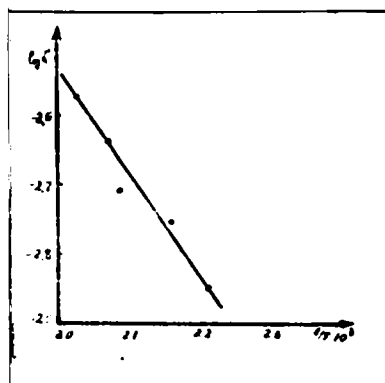
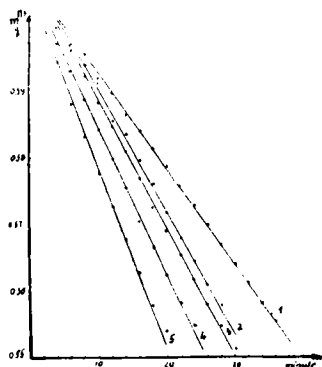
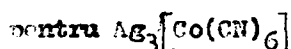
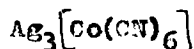


Fig. 37 Izotermele descompunerii  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  Fig. 38 Dependenta  $\log k = -E/T$



1.  $453^\circ \text{K}$  ; 2.  $463^\circ \text{K}$  ;
3.  $473^\circ \text{K}$  ; 4.  $483^\circ \text{K}$  ;
5.  $493^\circ \text{K}$

S-au calculat în continuare entropiile de activare  $\Delta S^\ddagger$  entalpiile libere de activare  $\Delta G^\ddagger$ .

Valorile energiilor de activare E, al factorului A<sup>‡</sup>, precum și valorile lui  $\Delta S^\ddagger$  și  $\Delta G^\ddagger$  sînt trecute în tabela 13.

Comparînd valorile energiilor de activare ale celor patru combinații, cu excepția  $\text{AgCl}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , rezultă că cel mai ușor se descompune  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  și cel mai greu  $\text{Cl}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  lucru care reiese de altfel și din faptul că  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  se descompune cu viteză măsurabilă între temperaturile  $453\text{--}494^\circ\text{K}$ ,

în timp ce  $Tl_3[Co(CN)_6]$  se descompune între 493-535<sup>o</sup>K (vezi tabela 13).

Aceasta arată că pe măsură ce crește numărul ionilor de  $Tl^+$  în moleculă, descompunerea se face tot mai greu necesitând energii de activare tot mai mari. Excepție de la această observație o face combinația  $AgTl_2[Co(CN)_6]$ .

Tabela 13

Valorile energiei de activare, ale factorului  $A''$ , ale lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  pentru combinațiile de forma  $Te_3[Co(CN)_6]$ .

Combinația	E cal/mol	$A''$ $g^{1/3} \cdot min^{-1}$	$\Delta S^*$ cal/mol- grad	$\Delta G^*$ cal/mol
$Ag_3[Co(CN)_6]$	8100	3,94	-64,8	37800
$Ag_2Tl[Co(CN)_6]$	12960	$5,32 \cdot 10^2$	-56,4	41300
$AgTl_2[Co(CN)_6]$	6230	0,39	-70,0	42100
$Tl_3[Co(CN)_6]$	17940	$1,63 \cdot 10^3$	-48,4	42700

Din tabela 13 se mai vede că pe măsură ce se trece de la Ag spre Tl entropiile de activare cresc. În acelaș sens cresc și entalpiile libere de activare.

Variația parametrilor cinetici se observă cel mai bine din figura 39 în care apare dependența lor în funcție de numărul ionilor de argint și de taliiu. Astfel se constată o variație continuă a parametrilor arătați prin trecerea de la combinațiile simple cu Ag la combinațiile cu taliiu.

Temperatura de început de descompunere a fiecărei combinații variază puțin, în sensul creșterii de la  $Ag_3[Co(CN)_6]$  spre  $AgTl_2[Co(CN)_6]$  rămânând constantă la  $Tl_3[Co(CN)_6]$ .

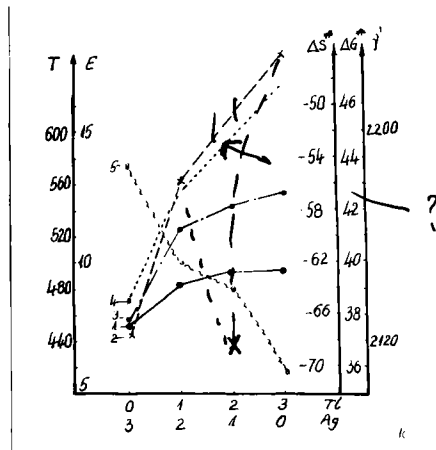


Fig.39 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R. cu numărul ionilor de argint și talie pentru combinațiile anionului  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

1. temperatura de descompunere,  $^{\circ}\text{K}$
2. energia de activare, Kcal/mol
3. entalpia liberă de activare, Kcal/mol )
4. entropia de activare, cal/mol grad *in func. de lab.*
5. frecvența I.R.,  $\text{cm}^{-1}$

Energia de activare - cu excepția celei care corespunde combinației  $\text{AgCl}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]$  are o variație ceva mai pronunțată în acelaș sens al creșterii.

Entalpia liberă de activare respectiv entropia de activare au un mers aproximativ identic cu celorlalți doi parametri de care depind de fapt. Astfel, dacă se ține cont de relația cu ajutorul căreia s-au calculat (pag.72), reiese că entropia de activare este dependentă, ca valori, de energia de activare, respectiv entalpia liberă de activare de temperatură (ca dovadă mersul apropiat al perechilor de curbe).

Curba 5 din aceeași figură se referă la variația frecvenței caracteristice a vibrației legăturii CN a cărei scădere are loc prin trecerea de la  $Ag_3[Co(CN)_6]$  spre  $Tl_3[Co(CN)_6]$ .

Comportarea din punct de vedere cinetic în sensul creșterii parametrilor pe măsura înlocuirii ionilor de argint cu taliiu, comportare care este în concordanță cu scăderea frecvenței vibrației legăturii CN se explică relativ ușor dacă se ține cont de următoarele considerente :

- a) dintre cei doi cationi  $Ag^+$  și  $Tl^+$  argintul formează o legătură mai puternică decât taliul fiind mai polarizant și cu tendință mai mare de a forma legături coordinative ;
- b) dacă se ține cont, că în configurația rețelei cristaline ionii de argint sînt dispuși în centrul celulei, în centrul muchiilor și în octanții celulei elementare [69-71] , deci fiecare grupare  $-CN$  este acoperită de cîte patru cationi  $Ag^+$  care au și ei posibilitatea - deși se găsesc la distanță mai mare de cît argintul din centrul celulei - să interacționeze cu orbitalii ai legăturii CN. Această interacțiune, precum și caracterul mai polarizant al argintului, duc la slăbirea legăturii dintre cationul central și gruparea  $-CN$ , lucru care se observă la valorile energiei de activare ;
- c) alura curbelor din figura 39 mai arată că legătura dintre cationul central și gruparea CN este afectată mai puternic în cazul în care se înlocuiește un argint cu taliiu și mai puțin în situația în care se

înlocuiesc și ceilalți. Neliniaritatea se explică la rândul ei prin interacțiunea diferită a celor doi cationi.

Variația parametrilor cinetici, în sensul arătat pînă aici, duce la concluzia că înlocuirea argintului cu taliul influențează legătura dintre cationul central și gruparea CN.

## 7.2. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ cu argintul și taliul

Anionul  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  formează cu argintul și taliul combinațiile:  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ag}_2\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{AgTl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  și  $\text{Tl}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [63].

Pentru aceste substanțe cinetica proceselor de descompunere a fost urmărită izoterm în intervalele de temperatură arătate în tabela 14 determinările făcîndu-se din 20 în 20 grade.

Dreptele obținute prin reprezentarea grafică a datelor experimentale sînt arătate în figura 40 pentru combinația  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Din pantele unor astfel de drepte s-au calculat pentru combinații valorile constantelor  $k$  care auar în tabla 14.

În figura 41 s-au prezentat grafic  $\log k$  în funcție de  $1/T$ , din panta dreptelor obținute calculîndu-se energia de activare și din ordonata la origine, factorul  $A$ , pentru combinația  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; s-a procedat identic pentru celelalte combinații.



Tabela 14

Constantele  $k'$  la diferite temperaturi pentru

combinațiile de forma  $Me_3[Fe(CN)_6]$

$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$T^\circ K$	433	453	473	493	513
	$k \cdot 10^4$	0,69	1,10	2,08	3,40	4,66
$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	$T^\circ K$	433	453	473	493	513
	$k \cdot 10^4$	0,73	1,25	1,80	2,70	4,06
$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	$T^\circ K$	473	493	513	533	553
	$k \cdot 10^4$	0,95	1,71	3,13	4,75	7,50
$Tl_3[Fe(CN)_6]$	$T^\circ K$	613	633	653	673	693
	$k \cdot 10^4$	1,09	1,61	2,64	4,10	6,25

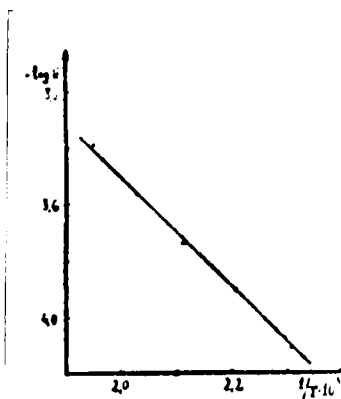
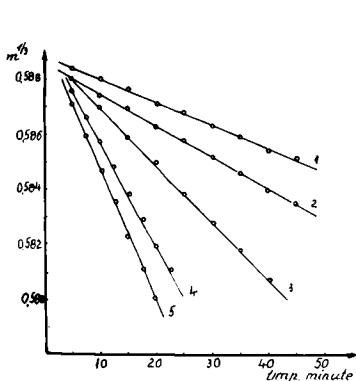
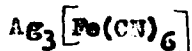


Fig. 40 Izotermele descompunerii Fig. 41 Dependente  $\log k' - 1/T$



pentru  $Ag_3[Fe(CN)_6]$

1.  $433^\circ K$  ; 2.  $453^\circ K$  ; 3.  $473^\circ K$  ;
4.  $493^\circ K$  ; 5.  $513^\circ K$ .

Energile de activare, respectiv factorii  $A'$  evaluați din grafice analoge, precum și valorile  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  sunt trecute în tabela 15.

Tabela 15

Valorile energiei de activare, ale lui  $A''$  ale lui  $S$  și  $G$  pentru combinațiile  $Me_3[Fe(CN)_6]$

Combinatia	$E$ cal/mol	$A''$ $g^{1/3} \text{min}^{-1}$	$\Delta S^*$ cal/mol grad	$\Delta G^*$ cal/mol
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	10.980	2,41.10	-61,2	39.000
$Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$	8.920	2,43	-65,7	40.000
$AgTl_2[Fe(CN)_6]$	12.810	8,67.10	-58,5	42.800
$Tl_3[Fe(CN)_6]$	19.600	$9,5 \cdot 10^2$	-54,6	55.200

Din datele experimentale obținute se observă că energia de activare a descompunerii termice a acestor combinații crește de la  $Ag_3[Fe(CN)_6]$  spre  $Tl_3[Fe(CN)_6]$  cu excepția combinației  $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ .

Valorile diferite ale energiei de activare arată că, comparativ  $Tl_3[Fe(CN)_6]$  se descompune mai greu decât  $Ag_3[Fe(CN)_6]$  avînd o energie de activare mai mare (vezi tabela 15). De asemenea și temperaturile de descompunere cresc în același sens.

Reprezentarea grafică a parametrilor cinetici efectuată în fig.42 permite să se vadă felul cum variază aceștia pe măsura trecerii de la o combinație la alta.

Din figură se vede că temperatura de început de descompunere este aceeași pentru primele două combinații, respectiv pentru  $Ag_3[Fe(CN)_6]$  și  $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$  crește în cazul  $AgTl_2[Fe(CN)_6]$  pentru ca la  $Tl_3[Fe(CN)_6]$  această creștere să fie ceva mai pronunțată.

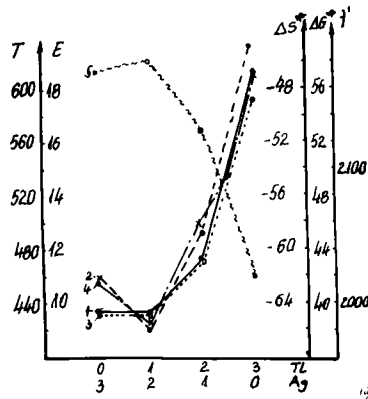


Fig.42 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R. cu numărul ionilor de argint sau taliiu pentru combinațiile anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

1. Temperatura de descompunere, °K
2. Energia de activare, kcal/mol
3. Entalpia liberă de activare, Kcal/mol
4. Entropia de activare, cal/mol grad
5. Frecvența I.R.  $\text{cm}^{-1}$

Energia de activare scade puțin la combinația  $\text{Ag}_2\text{Fl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  pentru ca în continuare să crească pronunțat la celelalte două combinații. Entalpia liberă de activare  $\Delta G^\ddagger$  și entropia de activare  $\Delta S^\ddagger$  ca și la hexacianocobaltiați variază la fel cu temperatura, respectiv cu energia de activare. Alura curbelor din figură arată că în cazul acestor combinații influența cationului de argint asupra legăturii dintre gruparea CN și cationul central este mai puternică și înlocuirea lui cu taliiu nu duce la o modificare sensibilă a mărimilor reprezentate. Se vede de altfel că temperatura de început de

descompunere a primelor două combinații este constantă, iar energia de activare în loc să crească dimpotrivă scade puțin la  $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$ . Numai înlocuirea completă a tuturor cationilor de argint duce la o creștere pronunțată a energiei de activare ceea ce înseamnă că în cazul acestor combinații caracterul polarizant al argintului se manifestă mai pregnant.

Din figură se vede concordanța foarte bună între variația parametrilor cinetici în sensul creșterii lor de la o combinație la alta respectiv trecând de la  $Ag_3[Fe(CN)_6]$  spre  $Tl_3[Fe(CN)_6]$  și scăderea frecvenței caracteristice în IR a legăturii CN. Această concordanță se vede chiar și în cazul combinației  $Ag_2Tl[Fe(CN)_6]$  la care dacă se ia în considerare numai măsurile cinetice, ele apar în prima aproximație ca o abatere. Creșterea însă a frecvenței IR la această combinație arată că abaterea nu este întâmplătoare și că realmente înlocuirea unui singur cation de argint cu talii nu influențează legătura dintre Fe și gruparea CN în sensul întăririi acesteia, dimpotrivă s-ar părea că această legătură este slăbită puțin.

În concluzie, în cazul combinațiilor formate de către anionul  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  cu argintul și talii, înlocuirea argintului de către talii duce la o modificare a parametrilor cinetici în sensul creșterii valorilor acestora, creștere mai pronunțată la combinațiile mai bogate în talii. Aceasta înseamnă că argintul influențează mai puternic legătura dintre cationul central și gruparea CN în cazul anionului  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

### 7.3. Combinațiile anionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cu argintul

și talii

În studiile privind posibilitatea formării unor combinații ale anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  cu argintul și taliul, au fost puse în evidență pe lângă cele două combinații simple  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  respectiv  $\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  și combinațiile mixte  $\text{Ag}_3\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  și  $\text{Ag}_2\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [62].

Determinările cinetice în cazul decompunerii termice a acestor combinații au fost efectuate izoterm între temperaturile arătate în tabela 16.

Din panta dreptelor izoterme obținute prin reprezentarea grafică a lui  $n^{1/3}$  în funcție de timp, pentru fiecare combinație în parte s-au calculat valorile constantelor  $k'$  (tabela 16)

Tabela 16

Constantele  $k'$  la diferite temperaturi pentru

combinațiile de formă  $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$T^\circ\text{K}$	413	423	448	468		
	$k' \cdot 10^4$	0,80	0,95	1,52	2,15		
$\text{Ag}_3\text{Tl}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$T^\circ\text{K}$	468	476	488	503	513	
	$k' \cdot 10^4$	1,59	1,80	2,00	2,53	3,20	
$\text{Ag}_2\text{Tl}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$T^\circ\text{K}$	523	538	548	573		
	$k' \cdot 10^4$	1,73	2,20	2,70	4,06		
$\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$T^\circ\text{K}$	583	593	608	618	638	653
	$k' \cdot 10^4$	0,97	1,22	1,60	2,00	2,72	3,40

Figura 43 redă grafic această situație pentru  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Pentru calculul energiei de activare în figura 44 se exemplifică reprezentarea grafică a lui  $\lg k'$  în funcție de  $1/T$  pentru combinația  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; în mod identic s-a procedat și în cazul celorlalte combinații.

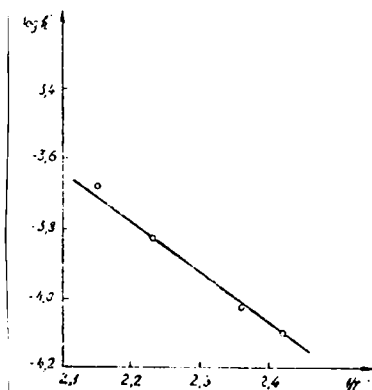
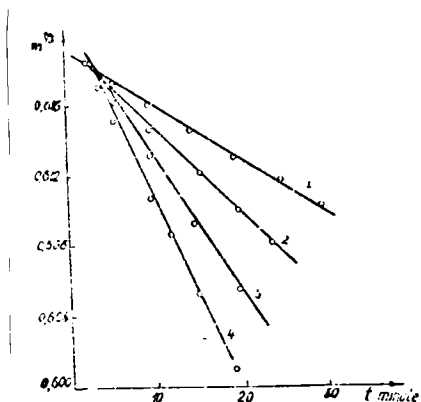
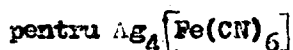
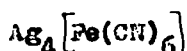


Fig.43 Izotermele descompunerii

Fig.44 Dependenta  $\log k'' - 1/T$



1. 413<sup>o</sup>K ; 2. 423<sup>o</sup>K ; 3. 448<sup>o</sup>K

4. 468<sup>o</sup>K

Energile de activare E factorii  $A''$  și valorile lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  pentru această serie de combinații sînt trecute în tabela 17.

Tabela 17

Valorile energiei de activare ale factorului  $A''$  ale lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  pentru combinațiile de forma  $Me_4[Fe(CN)_6]$

Combinația	$E$ cal/mol	$A''$ $g^{1/3}/min^{-1}$	$\Delta S^*$ cal/mol. grad	$\Delta G^*$ cal/mol
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	6870	0,34	-69,7	37.100
$Ag_3Tl[Fe(CN)_6]$	7650	0,53	-69,0	41.400
$Ag_2Tl_2[Fe(CN)_6]$	10300	3,47	-69,9	43.600
$Tl_4[Fe(CN)_6]$	12910	7,15	-64,4	52.400

Din compararea valorilor obținute pentru energia de activare a combinațiilor de mai sus se observă și în acest caz o creștere a acesteia pe măsura scăderii numărului de ioni  $Ag^+$ , respectiv a creșterii numărului de ioni  $Tl^+$ . De asemenea temperaturile între care a fost studiată cinetica descompunerii cresc în același sens (vezi tabela 17) ceea ce era de altfel și de așteptat.

În figura 45 este redată variația parametrilor cinetici pentru combinațiile anionului  $Fe(CN)_6^{4-}$  cu argintul și taliul, în funcție de numărul acestora.

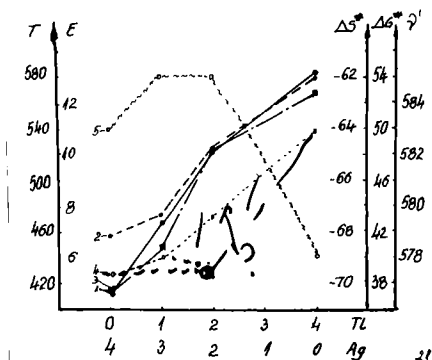
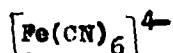


Fig. 45 Variația parametrilor cinetici cu numărul ionilor de argint sau taliu pentru combinațiile anionului



1. temperatura de descompunere,  $^{\circ}K$
2. energia de activare, Kcal/mol
3. entalpia liberă de activare, Kcal/mol
4. entropia de activare, cal/mol grad
5. frecvența I.R.,  $cm^{-1}$

Din figură se vede că pe măsură ce se trece de la  $Ag_4[Fe(CN)_6]$  către  $Tl_4[Fe(CN)_6]$  prin combinațiile intermediare

amintite, mărimile respective variază astfel : temperaturile de început de descompunere pentru primele trei combinații cresc, toate valorile situându-se pe o dreaptă, pentru ca la  $Tl_4[Fe(CN)_6]$  să se abată puțin.

Alura curbei care redă variația energiei de activare în prima parte este asemănătoare cu cea de la combinațiile  $Me_3[Fe(CN)_6]$  iar în ultima parte cu cea a combinațiilor  $Me_3[Co(CN)_6]$ . De aici se trage concluzia că în cazul combinațiilor formate de către anionul  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  cu argintul și taliul nici unul din cationi nu are influență mai pregnantă asupra legăturii Fe-CN. Mai precis spus, la primele două combinații se manifestă caracterul mai polarizant al argintului deci cu energii de activare mai apropiate ceea ce înseamnă o legătură între Fe-CN mai slabă decât la ultimele două combinații care suferă influența taliului, deci energii de activare mai mare.

#### 7.4. Combinațiile anionului $[Cr(CN)_6]^{3-}$ cu argintul și taliul

În acest subcapitol sînt prezentate doar combinațiile simple de forma  $Ag_3[Cr(CN)_6]$  respectiv  $Tl_3[Cr(CN)_6]$ . Există probabil și posibilitatea formării unor combinații mixte, însă punerea lor în evidență necesită un studiu aparte. Obținerea combinațiilor simple s-a făcut plecîndu-se de la hexocianocromatul de potasiu și azotații de argint și talii.

Studiile termogravimetrice efectuate au permis determinarea temperaturii de început de descompunere respectiv



intervalul de temperatură în care scăderea în greutate este ușor de urmărit. Acest interval de temperatură în care a fost studiată cinetica procesului de descompunere termică a celor două combinații este de 503-550°K atât pentru  $Ag_3[Cr(CN)_6]$  cât și pentru  $Tl_3[Cr(CN)_6]$ .

Datele experimentale care au permis calculul constantelor  $k'$  se află în figura 45 pentru  $Ag_3[Cr(CN)_6]$  iar valorile acestor constante sînt redată în tabela 18.

Tabela 18

Constantele  $k'$  la diferite temperaturi pentru combinațiile anionului  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  cu argintul și taliul

	$T^{\circ}K$	503	513	526	538	550
$Ag_3[Cr(CN)_6]$	$k \cdot 10^4$	0,168	0,32	0,633	1,616	4,433
$Tl_3[Cr(CN)_6]$	$k \cdot 10^4$	0,10	0,65	0,7	1,4	3,0

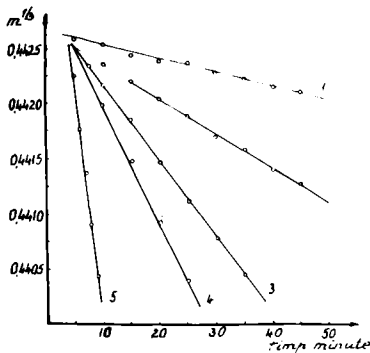


Fig.46 Isotermele descompunerii  $Ag_3[Cr(CN)_6]$

1. 503°K ; 2. 513°K ;
3. 526°K ; 4. 538°K ;
5. 550°K.

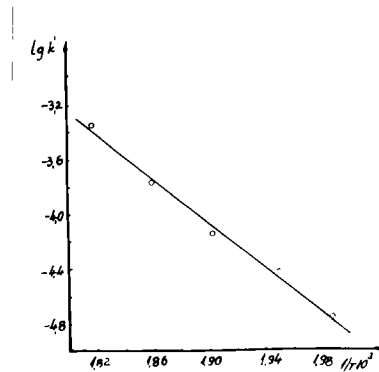


Fig.47 Dependenta  $\log k' - 1/T$  pentru  $Ag_3[Cr(CN)_6]$

Energia de activare calculată din panta unor drepte ca cea reprezentată în figura 47, factorul A" sau valorile trecute în tabela 19 în care se află și valorile lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$ .

Tabela 19

Valorile energiei de activare, ale factorului A" ale lui  $\Delta G^*$  și  $\Delta S^*$  pentru combinația anionului  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  cu argintul și taliul

Combinația	E cal/mol	A" $\text{g}^{1/3} \text{min}^{-1}$	$\Delta S^*$ cal/mol grad	$\Delta G^*$ cal/mol
$\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	39.800	$3,02 \cdot 10^{12}$	-11,1	45.600
$\text{Tl}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$	40.500	$3,99 \cdot 10^{12}$	- 9,85	45.700

Din analiza rezultatelor obținute pentru aceste două combinații se observă că energiile de activare, constantele  $k^*$  și temperaturile de descompunere sînt foarte apropiate. La fel nu diferă prea mult între ele nici valorile entropiei de activare  $\Delta S^*$  și a entalpiei libere de activare  $\Delta G^*$  așa cum se vede din tabela 19.

Se pare că în cazul hexacianocromatilor <sup>(înlocuirea)</sup> argintului cu taliu influențează foarte puțin parametrii cinetici ai descompunerii termice. Se vede de asemenea că valorile energiei de activare sînt mult mai mari în comparație cu a celorlalte substanțe.

#### 7.5. Combinațiile anionului $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ cu

##### argintul și taliul

În acest caz au fost de asemenea studiate numai

combinațiile simple deoarece din același motiv obținerea unor combinații mixte necesită un studiu detaliat, studiu care ar putea face obiectul unor lucrări aparte. Combinațiile simple  $Ag_4[Mo(CN)_8]$  și  $Tl_4[Mo(CN)_8]$  au fost obținute din octacianomolibdatul de potasiu și azotații de argint și taliiu.

Pentru aceste două combinații temperaturile între care s-a lucrat pentru determinarea parametrilor cinetici sînt 423-468°K la  $Ag_4[Mo(CN)_8]$  și 478-513°K la  $Tl_4[Mo(CN)_8]$ . Graficul din figură 48 reprezintă izotermele corespunzătoare diferitelor temperaturi, iar tabela 20 însumează constantele  $k'$  pentru fiecare temperatură calculate din panta dreptelor respective, pentru ambele combinații.

Logaritmul constantelor de vîi sus reprezentat în funcție de inversul temperaturii absolute pentru combinația cu argint apare în figura 49.

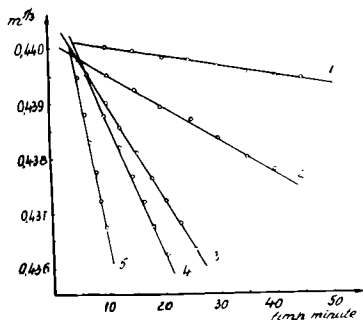


Fig.48 Isothermele descompunerii  $Ag_4[Mo(CN)_8]$

1. 423°K; 2. 435°K; 3. 448°K
4. 458°K; 5. 468°K.

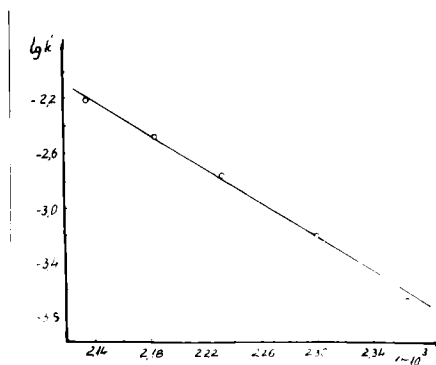


Fig.49 Dependența  $\log k' - 1/T$  pentru  $Ag_4[Mo(CN)_8]$

Tabela 20

Constantele  $k''$  la diferite temperaturi pentru combinațiile anionului  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  cu argintul și taliul.

$\text{Ag}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	$T^\circ\text{K}$	423	435	488	458	468
	$k'' \cdot 10^3$	0,19	0,60	1,712	3,38	6,133
$\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	$T^\circ\text{K}$	478	488	493	503	513
	$k'' \cdot 10^3$	0,32	0,68	1,17	2,33	4,75

Valorile energiei de activare  $E$ , ale factorului  $A''$  precum și  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  corespunzătoare descompunerii acestor combinații sînt date în tabela 21.

Tabela 21

Valorile energiei de activare, ale factorilor  $A''$  ale lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  pentru combinațiile anionului  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  cu argintul și taliul.

Combinația	$E$ cal/mol	$A''$ $\text{g}^{1/3} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta S^*$ cal/mol grad	$\Delta G^*$ cal/mol
$\text{Ag}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	29,700	$5,37 \cdot 10^{11}$	-13,8	35.900
$\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	37,500	$4,47 \cdot 10^{13}$	- 5,2	40.800

În ceea ce privește aceste două combinații diferența mai mare între energiile de activare cît și temperaturile diferite de descompunere mai mari pentru  $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  arată în ce măsură cationul extern  $\text{Ag}$  sau  $\text{Tl}$  influențează legătura  $\text{Mo-CN}$ . La fel apar diferențe și între valorile lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  (tabela 21).

Deci și în cazul combinațiilor cu molibden înlocuirea argintului cu taliiu duce la o modificare a energiei de activare în sensul că valoarea acesteia este mai mare în cazul combinației  $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  de cît a combinației  $\text{Ag}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ .

Această diferență se vede din tabela 13.

Din cele discutate pînă aici se pot desprinde cîteva concluzii referitoare la felul cum sînt influențați parametrii cinetici ai descompunerii termice de către cationii externi monovalenți argintul și taliul în cazul combinațiilor complexe formate de către anionii  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  și  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ .

Astfel dacă se iau în considerare numai combinațiile simple ale anionilor de mai sus cu argintul și taliul din tablele 13, 15, 17, 19 și 21 se vede că înlocuirea argintului cu taliul conduce la diferențe între valorile parametrilor cinetici ai descompunerii termice, în sensul creșterii acestora dinspre argint spre taliiu. Această diferență este neînsemnată în cazul hexaciano-cromatilor și se accentuează în cazul celorlalți anioni. Cele afirmate ies mai clar în evidență din figura 50 în care pentru exemplificare s-a reprezentat energia de activare a combinațiilor simple pentru fiecare anion în parte. Se vede că pe măsură ce se trece de la crom spre cobalt crește diferența dintre valorile corespunzătoare argintului și taliului. Aceasta înseamnă că în același sens este mai puternică influența cationilor externi decît legătura dintre cationul central și grupările CN este slăbită. Slăbirea tăriei legăturii edificiului complex de la crom spre cobalt, rezultată din date cinetice, este în concordanță cu stabilitatea acestor combinații. Se vîd de altfel din grafic diferențe din ce în ce mai mari între energiile de activare corespunzătoare combinațiilor simple. Astfel în cazul hexaciano-

feraiilor energiile de activare sînt mai mici de cît la hexacianocromați, în acelaș timp apar diferențe între valorile corespunzătoare combinației cu argint și celei cu taliu. Studiul combinațiilor intermediare arată că înlocuirea unui singur cation de argint cu taliu nu influențează legătura dintre fier și gruparea CN. Influența apare cînd se înlocuiește și cel de al doilea argint și în decesebi cînd se înlocuiesc toți trei cationii de argint cu taliu. Aceasta duce la concluzia că argintul la aceste combinații are o influență mai mare asupra legăturii.

În cazul hexacianocobaltiaților energiile de activare sînt mai mici de cît la hexacianoferați și diferențele între combinațiile simple mai mari. Studiul combinațiilor intermediare formate de acest anion scot în evidență că legătura dintre gruparea CN și cationul central este afectată puternic încă de la înlocuirea primului cation de argint cu taliu.

La hexacianoferați se vede din figură că valorile energiei de activare ale combinațiilor simple sînt cele mai scăzute iar diferența dintre ele mai mică decît la hexacianocobaltiați și la hexacianoferați. Studiul combinațiilor intermediare le situează între combinațiile hexacianoferaților și ale hexacianocobaltiaților în ceea ce privește influența cationului extern. Astfel la primele două combinații se manifestă caracterul mai polarizant al argintului și la ultimele două influența taliului.

Constatările făcute legate de variația parametrilor cinetici ai descompunerii termice, a combinațiilor de forma

$Me_3^e [Me^{\delta}(CN)_6]$ , variație care dă indicații cu privire la influența cationilor externi asupra tăriei legăturii dintre aceștia și anionul complex, sînt în concordanță cu concluziile rezultate din studiile în infraroșu a seriilor de combinații amintite. Astfel la toate apare tendința de scădere a frecvenții în IR caracteristice grupării  $C \equiv N$  pe măsură ce se trece de la  $Ag_3[Me(CN)_6]$  spre  $Tl_3[Me(CN)_6]$ . Deoarece pentru fiecare serie de combinații anionul complex este același, modificările care apar în frecvența vibrațiilor respective se datoresc exclusiv naturii și așezării cationilor externi față de anionul complex.

Din aceleași date reiese și influența cationului central asupra parametrilor cinetici ai descompunerii termice a combinațiilor complexe studiate.

Astfel din figura 50 se vede că în cazul ambilor cationi externi energia de activare scade de la Cr spre Co adică  $E_{Cr} > E_{Fe} > E_{Co}$  ceea ce înseamnă că interacțiunea dintre cationul central și gruparea CN este slăbită în acelaș sens. Se vede că această slăbire este mai puternică în cazul argintului pentru cei trei cationi centrali, decît în cazul taliului ceea ce este în deplină concordanță cu cele arătate anterior.

În figura 50 punctele 4 și 5 de pe ambele curbe se referă la combinațiile  $Me_4[Fe(CN)_6]$  și la  $Me_4[Mo(CN)_8]$  în care cationul central are valență diferită de a celorlalte trei, în primul rînd și în al doilea rînd combinația molibdenului are și altă cifră de coordinare.

Se poate face comparația și între cele două combinații ale fierului, între molibden și crom, ei făcînd parte din

aceeași grupă. Astfel din grafic se vede că atât în cazul combinațiilor cu argintul cât și ale celor cu taliiu valorile energiei de activare sînt mai mici în cazul  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  de cît la  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Acest lucru apare de altfel perfect valabil dacă se ține cont de faptul că în cazul primelor combinații cei patru cationi externi au influență mai mare decît cei trei de la  $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , precum și de starea de oxidare diferită a fierului în cele două combinații.

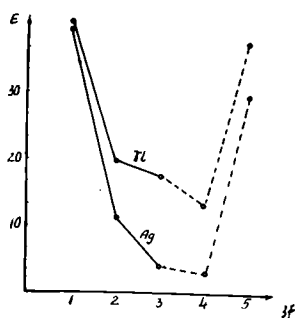


Fig. 50 Variația energiei de activare cu cationul central

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 2. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ |
| 3. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 4. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |
| 5. $[\text{Mo}(\text{CN})_9]^{4-}$ |                                    |

În ceea ce privește valorile energiei de activare ale combinațiilor anionului  $[\text{Mo}(\text{CN})_9]^{4-}$  din grafic se vede că acestea sînt mult mai mari decît cele corespunzătoare fierului și cobaltului însă mai mici decît cele ale cromului, din aceleași motive ca la combinațiile  $\text{Fe}(\text{II})$  și  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Din compararea parametrilor cinetici ai substanțelor studiate pînă aici reies următoarele:



a) În cazul combinațiilor complexe cercetate, descompunerea termică începe prin ruperea legăturilor He-CN (He se referă la cationul central) rupere urmată de transferul de electroni de la grupările CN la cationii care se reduc pe această cale.

Se observă că deși are loc ruperea aceluiași legături totuși desfacerea lor se face mai ușor la combinațiile cu argint decât la cele cu talii; astfel temperaturile de descompunere cresc la fiecare combinație în parte de la  $Ag_3[He(CN)_6]$  spre  $Tl_3[He(CN)_6]$ .

b) Energiile de activare cresc de asemenea pe măsura înlocuirii ionului de argint cu cel de talii.

c) În același sens al creșterii sînt și valorile factorului  $A^*$ , ale energiei libere de activare  $\Delta G^*$  și ale entropiei de activare  $\Delta S^*$ . În legătură cu entalpia liberă de activare și entropia de activare, trebuie făcută specificația că valorile trecute în tabelole 11, 13, 15, 17, și 21 sînt numai valori relative. Aceasta datorită faptului că au fost calculate cu ajutorul constantei  $k^*$  care depinde de mărimea particulelor, de densitatea substanței și de simplificările matematice impuse. De asemenea  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  depind de temperatură, deosebindu-se de energia de activare care nu depinde de nici unul din factorii amintiți. Cu toate limitele impuse de caracterul lor orientativ se observă la toate combinațiile că valorile acestor doi parametri variază în același sens cu cele ale energiei de activare, respectiv ale temperaturii. Mai mult, entropia de activare rezultă cu semnul minus ceea ce arată că

substanța în procesul de descompunere trece prin situația în care energia dată sistemului se repartizează pe mai puține grade de libertate; mai precis, ea se repartizează asupra legăturilor care urmează să se rupă.

d) Variația mărimilor cinetice este în concordanță cu variația frecvenței în I.R. caracteristică grupării CN. Concordanța se explică foarte bine dacă se ține cont de poziția cationilor monovalenți în rețeaua cristalină și de caracterul mai polarizant al argintului față de taliiu. Acest caracter mai polarizant se manifestă însă diferit în funcție de ionul central, influențând legătura dintre acesta și gruparea CN.

e) Comparând valorile parametrilor cinetici și în funcție de cationul central se observă o scădere a acestora dinspre Cr spre Co.

Dacă se iau în considerare numai combinațiile simple din figura 50 se vede că  $E_{[Cr(CN)_6]^{3-}} > E_{[Fe(CN)_6]^{3-}} > E_{[Co(CN)_6]^{3-}}$

De asemenea din același grafic rezultă că

$E_{[Fe(CN)_6]^{3-}} > E_{[Fe(CN)_6]^{4-}}$  și  $E_{[Cr(CN)_6]^{3-}} > E_{[Mo(CN)_8]^{4-}}$

f) Din cele arătate pînă aici se trage concluzia că în cazul combinațiilor formate de către anioni  $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  și  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  cu argintul și taliiul cinetica procesului de descompunere termică depinde atât de cationul extern cît și de cel central.

## C A P I T O L U L VIII

### CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A COMBINAȚIILOR

#### COMPLEXE FORMATE DE CĂTRE ANIONII $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

#### $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ și $[\text{Ni}(\text{CN})_8]^{4-}$ cu

#### ELEMENTE TRANZITIONALE DIN SERIA 3d4s.

#### Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) și Zn(II)

În capitolul precedent s-a studiat influența cationului extern și central asupra parametrilor cinetici ai descompunerii termice a combinațiilor complexe formate de către anionii de mai sus cu elemente monovalente, respectiv cu argintul și taliul.

În capitolul de față se prezintă datele privitoare la combinațiile formate de către anionii complecși cu elemente bivalente. S-au ales pentru aceasta cationii bivalenți din prima serie tranzițională 3d4s. Combinațiile respective s-au obținut așa cum s-a arătat în capitolul II din sărurile de potasiu ale anionilor respectivi și sărurile cationilor bivalenți. Substanțele obținute uscate în prealabil la 100-150°C au fost descompuse termic. Din curbele termogravimetrice s-a stabilit pentru fiecare combinație în parte temperaturile de început de descompunere, respectiv intervalul de temperatură în care descompunerea se desfășoară cu viteză măsurabilă, deci poate fi urmărită izoterm.

Interpretarea datelor experimentale s-a făcut ținându-se cont de aceleași considerente arătate mai sus.

Astfel determinarea energiei de activare a descompunerii termice s-a făcut în condiții izoterme avînd la bază aceeași ecuație cinetică. Calculul constantelor  $k'$  s-a făcut din panta dreptelor izoterme rezultate din reprezentarea lui  $m^{1/3}$  în funcție de timp /masa substanței cîntărite la timpul  $t$ /. S-au făcut calcule pentru cîteva combinații și cu masa substanței nedescompuse la timpul  $t$ ,  $m_t$ , conform formulei de la pag. 76 admițîndu-se pentru aceasta diverse posibilități în ceea ce privește prima etapă a descompunerii termice a combinațiilor complexe. Pentru energia de activare s-au obținut valori identice, sau foarte apropiate cu cele obținute din reprezentarea masei substanței cîntărite la timpul  $t$ . Datorită faptului că și în cazul combinațiilor cu cationi externi bi-valenți ne interesează în mod deosebit energia de activare și nu constanta  $k'$  a cărei valoare este diferită în funcție de procesul după care are loc descompunerea, în reprezentările grafice apare masa substanței cîntărite la momentul  $t$ . Evident că la fel diferă și valorile lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$ .

Uniformizarea reprezentării grafice a fost deosebit de necesară, deci din grafice nu reiese gradul de transformare pînă la care s-au efectuat determinările experimentale. Reprezentările grafice sugerează doar modul de calcul. Gradul de transformare pînă la care s-a mers a fost de 0,25-0,35.

Un grad de transformare mai avansat duce la suprapunerea proceselor.

S-au corelat și în cazul acestor combinații parametrii cinetici cu alte date. Rezultatele obținute sînt prezentate în cele ce urmează.

### 8.1. Combinările anionului $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

Termogramele efectuate cu aceste combinații au permis stabilirea domeniului în care descompunerea să poată fi făcută izoterm. S-au făcut astfel determinări la câteva temperaturi constante înregistrându-se din minut în minut pierderea în greutate a probelor. Reprezentând grafic valorile  $m^{1/3}$  în funcție de timp pentru fiecare temperatură de lucru, s-au obținut drepte din panta cărora s-au calculat constantele  $k'$ . Pentru exemplificare în figura 51 se prezintă izotermele numai pentru combinația  $\text{Co}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ; diagrame asemănătoare s-au obținut și pentru restul combinațiilor. Tabela 22 cuprinde valorile constantelor de viteză obținute. Energia de activare s-a calculat din reprezentarea grafică a lui  $\log k'$  în funcție de  $1/T$  conforma ecuației lui Arrhenius, reprezentare care apare în figura 52 pentru  $\text{Co}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ . Valorile energiei de activare, factorul  $A'$  după ecuația lui Arrhenius sînt trecute în tabela 23. Tot în această tabelă apar entropiile de activare și entalpiile libere de activare, iar pe ultima coloană frecvențele I.R.

Tabela 22

Constantele  $k'$  la diferite temperaturi pentru combinațiile de forma  $\text{Me}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	Mn(II)	$T^\circ\text{K}$	423	433	445	456	
		$k' \cdot 10^4$	0,88	2,10	7,00	22,0	
	Fe(II)	$T^\circ\text{K}$	423	433	445	456	
		$k' \cdot 10^4$	0,96	2,50	7,40	16,7	
	Co(II)	$T^\circ\text{K}$	503	513	523	536	
		$k' \cdot 10^4$	0,42	1,00	2,60	5,90	
	Ni(II)	$T^\circ\text{K}$	503	513	525	538	548
		$k' \cdot 10^4$	0,68	1,10	1,93	3,83	6,00
	Cu(II)	$T^\circ\text{K}$	433	445	456	468	
		$k' \cdot 10^4$	0,34	0,75	2,00	3,75	
Zn(II)	$T^\circ\text{K}$	468	479	491	503	513	
	$k' \cdot 10^4$	1,13	1,43	2,45	2,85	3,53	

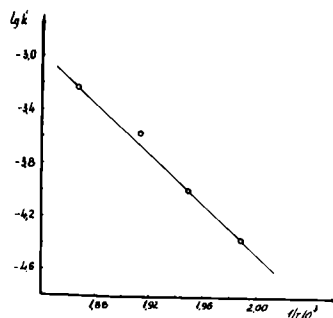
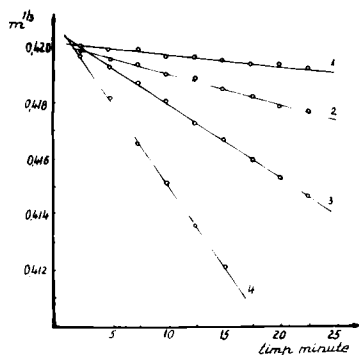
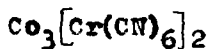


Fig.51 Izoternele descompunerii Fig.52 Dependenta  $\log k^* -1/T$



pentru  $\text{Co}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

1. 503°K ; 2. 513°K ;
3. 523°K ; 4. 536°K .

Tabela 23

Valorile energiei de activare, ale factorului A ale lui  $\Delta S^*$  ale lui  $\Delta G^*$  pentru combinațiile de forma  $\text{Me}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
E cal/mol	40300	30200	42600	27400	28800	13700
IZOTERMA						
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot A \frac{1/3}{\text{min}^{-1}}$	$4,510^{16}$	$7,710^9$	$1,410^{14}$	$5,410^7$	$1,110^8$	$3,110^2$
$\Delta G^*$ cal/mol	36400	36350	43970	44400	38400	-
$\Delta S^*$ cal/mol °C	8,35	-14,1	-2,6	-32,4	-21,3	-
$\gamma \text{ cm}^{-1}$	2175	2180	2190	2180	2125	2220

Variația parametrilor cinetici în cazul acestor combinații se vede în figura 53 în care aceștia sînt reprezentați în funcție de cationul extern.

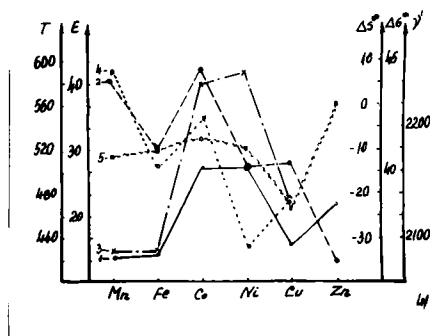


Fig.53 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R.

în funcție de cationul extern pentru combinațiile de forma  $Me_3[Cr(CN)_6]_2$

1. Temperatura de început de descompunere, °C
2. Energia de activare, Kcal/mol
3. Entalpia liberă de activare, Kcal/mol
4. Entropia de activare, cal/mol °C
5. Frecvența I.R.,  $cm^{-1}$

Din figură se vede că temperatura de început de descompunere care variază după curba 1 este aceeași pentru combinațiile cu mangan și fier, de asemenea combinațiile cu cobalt și nichel au la rândul lor temperaturi de descompunere apropiate, dar mai ridicate de cât cele anterioare, la cupru scade pentru ea la zinc să crească din nou.

În ceea ce privește energia de activare, curba 2 din graficul de mai sus, are un mers fără nici un fel de regularitate. Astfel energia de activare este mai mare la combinația cu mangan de cît la cea cu fier, a cobaltului este mai mare de cît a fierului, scade din nou la combinația cu nichel a cărei valoare este apropiată de a cuprului pentru ca la zinc să fie mult mai mică.

Ceilalți doi parametri  $\Delta G^*$  și  $\Delta S^*$  variază identic cu temperatura respectiv cu energia de activare așa cum se observă în graficul de mai sus.

Prima concluzie care se trage privind variația energiei de activare de la o substanță la alta, este că influența cationului extern asupra cineticii de descompunere termică a acestor substanțe, este puternică. Legăturile care se rup în cazul combinațiilor complexe în discuție sînt de asemenea cele dintre cationul central și gruparea  $-CN$ . Aceste legături sînt influențate de cationul extern, în scrijina acestei afirmații venind variația frecvenței caracteristice în I.R. a grupării  $CN$ . Astfel din figura 53 se vede o anumită regularitate în variația frecvenței trecînd de la o combinație la alta (curba 5), regularitate marcată de creșterea acesteia de la mangan spre cobalt. Deci la primele trei combinații pe măsura scăderii șasei cationului extern, adică pe măsura creșterii acțiunii polarizante a acestuia, crește frecvența în I.R. Influența nichelului este apropiată de a cobaltului și de a fierului ca dovadă valorile apropiate. Combinația cu cupru face excepție iar cea cu zinc se încadrează în regula amintită.



Intr-o oarecare măsură chiar și temperatura arată o anumită regularitate (curba 1). Din cele observate în cazul acestor două măriri și revenind la comportarea energiei de activare, se poate spune că în cazul descompunerii termice a combinațiilor complexe discutate, influența cationului extern este netă.

### 8.2. Combinațiile anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Acest subcapitol cuprinde rezultatele privitoare la combinațiile anionului  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  cu cationii amintiți, rezultate obținute în condiții similare și a căror interpretare este identică. Astfel curbile termogravimetrice au dat posibilitatea stabilirii intervalului de temperatură în care cinetica procesului să poată fi urmărită izoterm. În fig.54 s-au reprezentat grafic  $m^{1/3}$  în funcție de timp, obținându-se pentru fiecare temperatură dreptele corespunzătoare. Reprezentarea grafică se referă numai la combinația cu cobalt, deoarece în mod asemănător s-a procedat și la celelalte combinații.

Din panta dreptelor respective s-au calculat constantele de viteză  $k^*$  ale căror valori sînt trecute în tabela 24.

Ca urmare a reprezentării grafice a lui  $\log k^*$  în funcție de  $1/T$  se obțin drepte (figura 55), din a căror pantă s-a calculat energia de activare, și factorul  $A^*$  din ordonata la origine. Valorile acestor măriri, precum și valorile entropiei de activare  $\Delta S^*$  și ale entalpiei libere de activare  $\Delta G^*$  sînt trecute în tabela 25. În această tabelă în ultima coloană apar și frecvențele I.R. pentru combinațiile de mai sus.

Tabela 24

Constantele  $k^*$  la diferite temperaturi pentru  
combinatiile de forma  $Me_3[Fe(CN)_6]_2$

	n(II)	T <sup>o</sup> K	433	445	458	463	
		k*10 <sup>4</sup>	2,12	8,66	37,0	89,0	
	Fe(II)	T <sup>o</sup> K	433	445	445	457	
		k*10 <sup>4</sup>	0,41	1,25	2,52	6,60	
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Co(II)	T <sup>o</sup> K	463	479	490	503	514
		k*10 <sup>4</sup>	0,77	2,00	3,36	10,2	20,4
	Ni(II)	T <sup>o</sup> K	470	480	493	497	503
		k*10 <sup>4</sup>	1,70	5,00	18,7	35,3	74,0
	Cu(II)	T <sup>o</sup> K	338	398	410	423	
		k*10 <sup>4</sup>	1,11	3,75	17,0	45,7	
	Zn(II)	T <sup>o</sup> K	470	490	493	503	
		k*10 <sup>4</sup>	0,80	2,50	6,40	13,6	

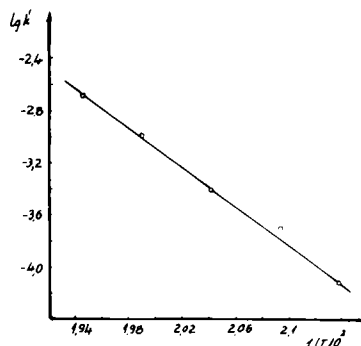
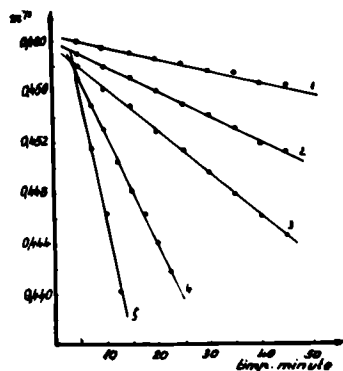


Fig. 54 Izotermele descompunerii pentru  $Co_3[Fe(CN)_6]_2$

1. 463<sup>o</sup>K ; 2. 479<sup>o</sup>K ; 3. 490<sup>o</sup>K ;
4. 503<sup>o</sup>K ; 5. 514<sup>o</sup>K.

Fig. 55 Dependenta  $\log k^* - 1/T$   
pentru  $Co_3[Fe(CN)_6]_2$

Tabela 25

Valorile energiei de activare, ale factorului  $A''$  și ale lui  $\Delta S^\ddagger$  și  $\Delta G^\ddagger$  pentru combinațiile de forma  $Me_3 [Fe(CN)_6]_2$

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
E cal/mol Izoterm	43500	30500	34400	49800	38500	36700
$[Fe(CN)_6]^{3-} A''^{1/3} \text{ min}^{-1}$	$2,110^{13}$	$6,610^9$	$1,610^{10}$	$2,610^9$	$5,410^{17}$	$1,210^{11}$
$\Delta G^\ddagger$ cal/mol	36200	37000	40700	3950	33200	40600
$\Delta S^\ddagger$ cal/mol $^\circ C$	16,2	-14,9	-12,8	-21,2	-13,0	-8,1
$\nu$ cm $^{-1}$	2155	2080	2165	2170	2160	2185

Reprezentarea grafică a valorilor parametrilor din tabela 25 pentru combinațiile  $Me_3 [Fe(CN)_6]_2$  în funcție de cationul extern apar în figura 56. Din figură se observă că temperatura de început de descompunere (- curba 1 -) este puțin mai ridicată în cazul combinației cu mangan decât a celei cu fier, dar fără ca această diferență să fie prea mare. Temperaturile combinațiilor cu cobalt și nichel sînt de asemenea apropiate între ele, dar mai mari decât primele două. Curba coboară către valori mai scăzute în cazul combinației cu cupru și crește din nou la cea cu zinc.

Curba 2 pentru energia de activare arată cea mai scăzută valoare pentru  $Fe_3 [Fe(CN)_6]_2$ , crește puțin la cobalt, crește foarte mult la nichel iar în continuare scade spre cupru și zinc.

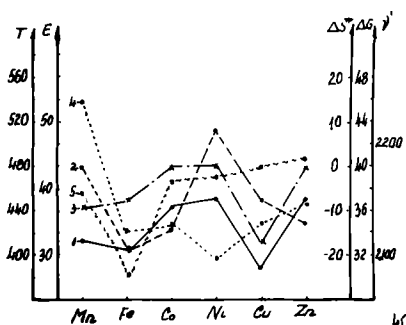


Fig.56 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R.

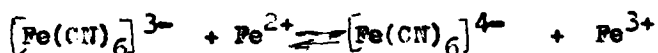
în funcție de cationul extern pentru combinațiile de forma  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$

1. Temperatura de început de descompunere,  $^{\circ}C$
2. Energia de activare, Kcal/mol
3. Entalpia liberă de activare, Kcal/mol
4. Entropia de activare, cal/mol  $^{\circ}C$
5. Frecvența I.R.,  $cm^{-1}$

Dacă se ține cont de alura curbelor de temperatură și I.R. se observă o oarecare regularitate. Astfel ele au o tendință de creștere trecând de la o combinație la alta, pe măsură ce raza cationului extern scade.

Revenind la curba energiei de activare (al cărei mers nu indică nici un fel de regularitate) se observă valori foarte diferite în raport cu natura cationului extern, fapt care arată o puternică influență a acestuia asupra mării respective. Din grafic se mai vede de asemenea că valorile care corespund combinației  $Fe_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$  pentru toate mării reprezentate sînt mai scăzute. Aceasta se datorează

amestec faptului că la prepararea hexacianoferratului feros în afara lui apare și hexacianoferit feripotasie  $\text{FeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  deci un amestec din cele două combinații. Hexacianoferratul de potasiu fiind un oxidant are loc o reacție secundară de formare a ionilor ferici, stabilindu-se în același timp următorul echilibru :



Hexacianoferitul format, cu ionii ferici și ionii de potasiu dă hexacianoferitul feripotasie, deci în final un amestec de precipitate.

### 8.3. Combinațiile anionului $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

Temperaturile de început de decompunere ale combinațiilor anionului  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  cu elementele bivalente, rezultate din termogramele acestor combinații, au permis stabilirea intervalului de temperatură în care cinetica procesului să poată fi urmărită izoterm.

Dreptele reprezentate în figura 57, drepte care se referă la combinația  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ , au permis calculul constantelor de viteză  $k''$ . Asemenea reprezentări s-au efectuat și pentru restul combinațiilor. Constantele respective sînt trecute în tabela 26.

Logaritmul constantei de viteză  $k''$  reprezentat în funcție de  $1/T$  care apare în figura 58, a dus, așa cum se vede, la drepte din panta cărora s-a calculat energia de activare.

Tabela 26

Constantele  $k^o$  la diferite temperaturi pentru combinațiile de forma  $Me_3[Co(CN)_6]_2$

$[Co(CN)_6]^{3-}$	Mn(II)	$T^oK$	571	583	593	603	615
		$k^o \cdot 10^4$	4,20	6,40	10,8	13,0	23,2
	Fe(II)	$T^oK$	468	479	491	503	513
		$k^o \cdot 10^4$	0,37	0,75	1,87	4,33	8,62
	Co(II)	$T^oK$	493	503	515	526	
		$k^o \cdot 10^4$	0,69	1,22	2,40	5,00	
	Ni(II)	$T^oK$	568	583	593	608	
		$k^o \cdot 10^4$	0,95	1,36	2,13	3,47	
	Cu(II)	$T^oK$	501	513	523	535	546
		$k^o \cdot 10^4$	0,51	1,30	2,22	5,05	8,13
	Zn(II)	$T^oK$	605	615	628	638	650
		$k^o \cdot 10^4$	3,14	4,13	9,48	14,7	23,8

Tabela 27

Valorile energiei de activare, ale factorului  $A^o$  ale lui  $\Delta S^*$  și  $\Delta G^*$  pentru combinațiile de forma  $Me_3[Co(CN)_6]_2$

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
$E$ cal/mol						
Isoterm	27900	31600	31300	23900	33500	35700
$A^o \frac{1}{3}$						
$\frac{min^{-1}}{min^{-1}}$	2,0210 <sup>9</sup>	3,510 <sup>8</sup>	6,210 <sup>9</sup>	1,210 <sup>5</sup>	2,510 <sup>9</sup>	2,510 <sup>11</sup>
$\Delta G^*$						
cal/mol	48600	41550	43200	50100	41900	50700
$\Delta S^*$						
cal/mol	-34,7	-20,3	-22,9	-44,5	-15,9	-23,5
$^oC$						
$\nu$ $cm^{-1}$	2170	2175	2180	2180	2200	2190

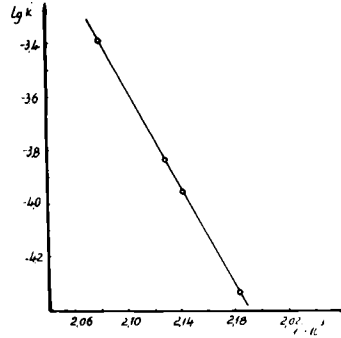
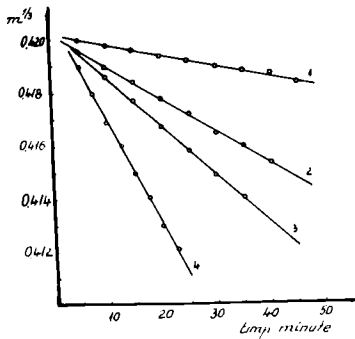
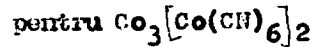
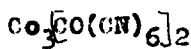


Fig. 57 Izotermele descompunerii Fig. 58 Dependenta  $\log k''-1/T$



1.  $493^\circ\text{K}$  ; 2.  $503^\circ\text{K}$  ;
3.  $515^\circ\text{K}$  ; 4.  $515^\circ\text{K}$  ;

Asemenea grafice s-au obținut pentru toate combinațiile (cele prezentate se referă la  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ). Energiile de activare, factorul  $A''$ , precum și entalpiile libere de activare și entropiile de activare sânt trecute în tabela 27 precum și frecvențele caracteristice în T. 2.

Pentru a putea compara valorile din tabela de mai sus în figura 59 se dă reprezentarea grafică a acestora în funcție de cationul extern.

Din figură se vede că temperatura de început de descompunere are o valoare mai mică pentru combinația cu fier de cât pentru cea cu mangan, crește la cobalt, crește și mai mult la nichel, scade în cazul cuprului și ajunge la valoarea cea mai

ridicată la combinația cu zinc. Valorile energiei de activare (curba 2) variază la rândul lor de la o combinație la alta.

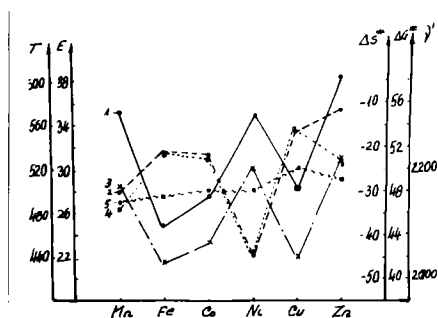


Fig.59 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R. funcție de cationul extern pentru combinațiile de forma  $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$

1. Temperatura de început de d. decompunere, °K
2. Energia de activare, Kcal/mol
3. Entalpia liberă de activare, Kcal/mol
4. Entropia de activare, cal/mol °C
5. Frecvența I.R.,  $\text{cm}^{-1}$

Ceea ce se desprinde din aceste observații este că procesul chimic determinat de viteză este puternic influențat de cationul extern, fără a se putea stabili o lege relativ simplă a variației. Chiar și în cazul combinațiilor ale căror cationi externi au proprietăți asemănătoare, valorile parametrilor amintiți variază în limite destul de largi.

Din grafic se mai vede că frecvența I.R. a combinațiilor



de mai sus crește prin trecerea de la o combinație la alta (curba 5). Se poate spune deci că există o ușoară tendință de slăbire a legăturii dintre cationul central și gruparea CN de la mangan la zinc. Parametrii cinetici nu dau însă nici un fel de indicații în acest sens, din cauza valorilor diferite atât ale energiei de activare cât și ale celorlalți parametri.

#### 8.4. Combinațiile anionului $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$

Combinațiile anionului octacianomolibdenic cu cationii bivalenți amintiți, a căror cinetică de descompunere este prezentată în subcapitolul de față, constituie un grup aparte față de celelalte trei discutate anterior. În primul rând moliбdenul, cation central, datorită poziției sale de element din perioada a V-a nu poate fi comparat cu seria Cr, Fe, Co ; în al doilea rând în combinațiile respective este tetravalent și octacoordinat, față de celelalte care sînt hexacoordinate.

Cu toate acestea datorită faptului că formează combinații complexe cu cationii bivalenți din seria 3d4s cunoscute în literatură [56] [58] și că la descompunere formează oxizi micști utilizați ca și catalizatori în diverse reacții, am considerat că nu este lipsită de interes prezentarea rezultatelor obținute la studiul acestor combinații.

Din curbele termogravimetrice efectuate la aceste substanțe am dedus că intervalul de temperatură în care poate fi urmărită cinetica procesului de descompunere termică. În figura 60 sînt prezentate dreptele obținute la diferite temperaturi

în cazul combinației  $\text{CO}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . Reprezentări asemănătoare s-au făcut pentru toate combinațiile, valorile obținute pentru constantele de viteză  $k^*$  din graficele respective fiind trecute în tabela 28.

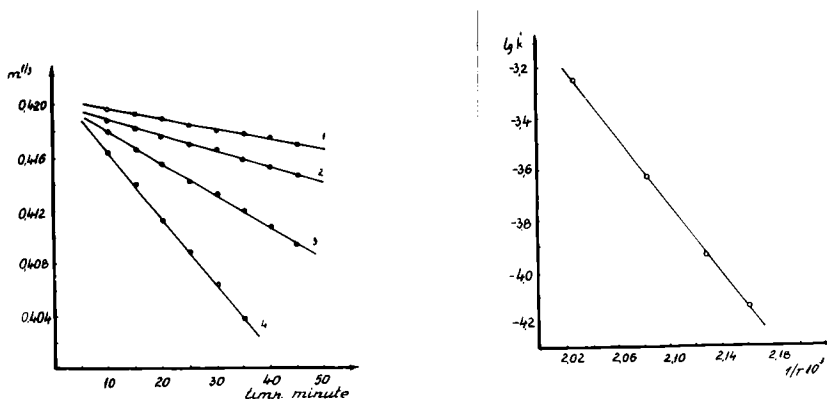


Fig.60 Izotermele descompunerii  $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  Fig.61 Dependența  $\log k^* - 1/T$  pentru  $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

1.  $463^\circ\text{K}$  ; 2.  $470^\circ\text{K}$  ;
3.  $480^\circ\text{K}$  ; 4.  $493^\circ\text{K}$  .

Din figura 61 în care se reprezintă grafic  $\log k^*$  în funcție de  $1/T$  s-a calculat energia de activare pentru combinația cu cobalt. Din reprezentări asemănătoare s-a calculat energia de activare și pentru celelalte combinații. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 29 în care în afara mîrîinilor amintite mai apar și valorile lui  $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$ , valorile frecvenței în l.s.

În figura 62 sînt reprezentate valorile parametrilor din tabela 29 pentru a vedea în ce măsură aceștia se schimbă prin trecerea de la o combinație la alta în cadrul seriei studiate.

Tabela 28

Constantele  $k''$  la diferite temperaturi pentru  
combinatiile de forma  $Me_2[Mo(CN)_8]$

	Mn(II)	$T^{\circ}K$	503	513	525	537	
		$k'' \cdot 10^4$	0,37	0,61	1,14	1,80	
	Fe(II)	$T^{\circ}K$	445	456	568	480	483
		$k'' \cdot 10^4$	0,36	0,84	1,84	4,10	8,40
[Mo(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>	Co(II)	$T^{\circ}K$	463	470	480	493	
		$k'' \cdot 10^4$	0,72	1,12	2,38	5,60	
	Ni(II)	$T^{\circ}K$	458	467	473	480	
		$k'' \cdot 10^4$	0,45	1,12	1,48	4,08	
	Cu(II)	$T^{\circ}K$	390	403	413	423	
		$k'' \cdot 10^4$	0,93	3,66	13,6	37,0	
	Zn(II)	$T^{\circ}K$	470	480	493	503	
		$k'' \cdot 10^4$	3,15	6,66	17,0	28,2	

Tabela 29

Valorile energiei de activare, ale factorului  $A''$   
ale lui  $S$  și  $G$  pentru combinatiile de forma  
 $Me_2[Mo(CN)_8]$

	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
$E$ cal/mol Izoterm	23800	29300	31100	41700	36700	32700
$A''$ <sup>1/3</sup> min <sup>-1</sup>	9,010 <sup>6</sup>	8,610 <sup>9</sup>	2,910 <sup>10</sup>	3,110 <sup>15</sup>	3,110 <sup>16</sup>	4,910 <sup>11</sup>
$\Delta G^{\ddagger}$ cal/mol	44800	39800	40400	40130	33300	39500
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/mol	-40,3	-22,5	-19,8	3,34	7,98	-14,3
$\gamma$ cm <sup>-1</sup>	2130	2135	2150	2160	2165	2170

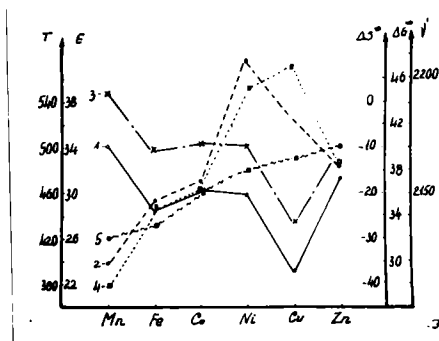


Fig.62 Variația parametrilor cinetici și a frecvenței I.R.

în funcție de cationul extern pentru combinațiile

de forma  $Me_2[Mo(CN)_8]$

1. Temperatura de început de descompunere, °K
2. Energia de activare, Kcal/mol
3. Entalpie liberă de activare, Kcal/mol
4. Entropia de activare, cal/mol °C
5. Frecvența I.R.,  $cm^{-1}$

Curba 1 după care variază temperatura de început de descompunere, arată că în cazul combinației cu mangan această temperatură are valoarea cea mai ridicată. La fier este cea mai scăzută dar comparabilă cu a cobaltului și a nichelului. Cea mai scăzută valoare o are combinația cu cupru, iar a zincului se apropie de aceeași de a cobaltului și a nichelului.

În ceea ce privește energiile de activare acestea merg crescător de la mangan care are valoarea cea mai joasă, pînă la nichel a cărei valoare este cea mai ridicată, apoi scade la cupru și la zinc (curba 2).

Pînă la nichel deci, odată cu scăderea razei cationului și creșterea acțiunii lui polarizante, crește și energia de activare. Trebuie remarcat însă, că în același sens crește și frecvența I.R. (curba 5). Dacă admitem că pe măsură ce frecvența I.R. a grupării CN crește, legătura dintre cationul central și această grupare slăbește ceea ce ar trebui să ducă la micșorarea energiei de activare, se observă că pînă la nichel lucrurile se potrec invers. Deoarece curba de temperatură este în mare măsură concordanță cu variația frecvenței, iar energia de activare are un mers contrar, se poate afirma, ținînd cont de valorile foarte diferite ale acestui parametru, că procesul chimic determinant de viteză este puternic influențat de natura cationului extern.

Determinările cinetice efectuate pentru grupul de substanțe ale anionilor hexacianoacromic, hexacianoferic și hexacianocobaltic cu elemente tranziționale din seria 3d4s au scos în evidență următoarele:

a) Deși legăturile care se rup și în cazul acestor substanțe sînt aceleași (legătura dintre gruparea CN și cationul central) valorile energiei de activare variază în limite foarte largi de la 25.000 cal/mol pînă la 50.000 cal/mol. O singură excepție hexacianoacromatul de zinc care are energia de activare mai mică.

Valorile mai ridicate ale acestui parametru pentru combinațiile studiate, a căror cation extern este bivalent, sînt explicabile dacă se iau în considerare particularitățile structurale ale substanțelor. Astfel în rețeaua cubică contractă pe fețe, rețea în care cristalizează combinațiile hexacianice,

cationii externi monovalenți ocupă centrelor nichililor, centrul celulei elementare și centrul octanților, în timp ce în combinațiile de cationi bivalenți octanții sînt ocupați de aceștia doar alternativ [69-73].

Interacțiunea lor cu orbitalii  $f$  ai grupării ON este mai slabă, ceea ce face ca legătura dintre ON și cationul central să fie mai puțin stabilă, drept dovadă energia de activare a descompunerii termice a acestor combinații este mai mare de cît a celor cu cationi monovalenți.

b) Privind comparativ valorile energiei de activare se observă că, la aceeași serie de combinații, nu are nici o regularitate trecînd de la un cation la altul, cu toate că raza cationului scade de la mangan la cupru, iar polarizabilitatea crește în acelaș sens. Nici în cazul cationilor ale căror proprietăți sînt asemănătoare cum sînt cobaltul și nichelul, valorile energiei de activare nu sînt apropiate de cît la hexamianocobaltiați, așa cum se vede din figura 55. Una din cauzele unei astfel de comportări este următoarea: toate combinațiile cationilor bivalenți includ în rețeaua cristalină -(la formarea lor)- un anumit număr de molecule de apă. Deși această apă inclusă "zeolitic" în interstițiile rețelei, prin prezența sau absența ei nu modifică rețeaua cristalină a combinațiilor respective, totuși contribuie în mod inevitabil la stabilitatea acestora.

Ca urmare a acestui fapt eliminarea moleculelor respective de apă, labilizează sau activează - mai mult sau mai puțin- legăturile dintre particule. Gradul de labilizare sau

de activare, depinde de așezarea și de numărul de molecule de apă ce au fost eliminate la dehidratare și chiar de tăria legăturilor dintre acestea și restul particulelor rețelei, încît toți acești factori influențează inevitabil și parametrii cinetici.

Cele arătate pînă aici duc la concluzia, în cazul acestor combinații, că procesul de descompunere termică este puternic influențat de cationul extern. Spre deosebire însă de combinațiile cu cationi monovalenți ale aceluiași anioni, unde această influență răspunde unei legități mai simple, la combinațiile cu cationi bivalenți aceasta este mai greu de stabilit. Cele afirmate reies ușor în evidență din graficele prezentate în figurile 63, 64 și 65 în care apar variațiile constantei  $k'$  considerată la aceeași temperatură, ale energiei de activare și ale temperaturii de început de descompunere, în funcție de cationul extern pentru toate cele patru serii de combinații. Din cele trei grafice se vede că parametrii cinetici cum sînt: constanta  $k'$  și energia de activare nu variază după o anumită regularitate. Faptul că apar valori foarte diferite pentru constanta de viteză la aceeași temperatură și diferențe apreciabile între energiile de activare, certifică cele afirmate anterior cu privire la influența cationului extern.

În cazul temperaturii de început de descompunere apare o regularitate ceva mai evidentă în seria aceluiași anion, așa cum se vede din figura 65 în sensul unor valori mai apropiate pentru cationii cu proprietăți asemănătoare. (Exemplu cobaltul și nichelul).

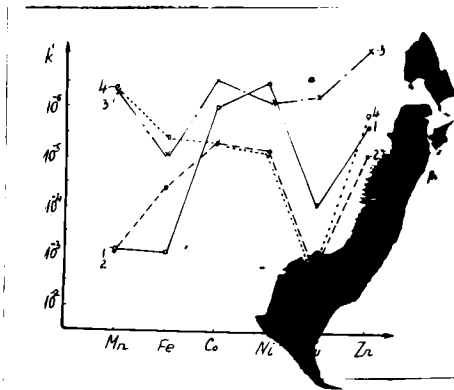


Fig.63 Variația constantelor de viteză în funcție de potențialul extern la aceeași temperatură

1. Hexacianoocromăți
2. Hexacianoferăți
3. Hexacianocobaltiați
4. Octocianomolibdați

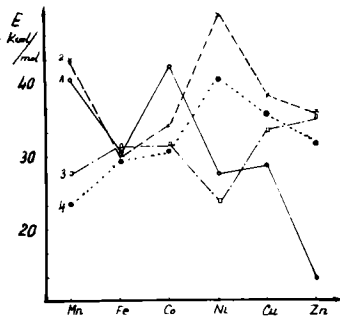


Fig.64 Variația energiei de activare în funcție de potențialul extern

1. Hexacianoocromăți
2. Hexacianoferăți
3. Hexacianocobaltiați
4. Octocianomolibdați

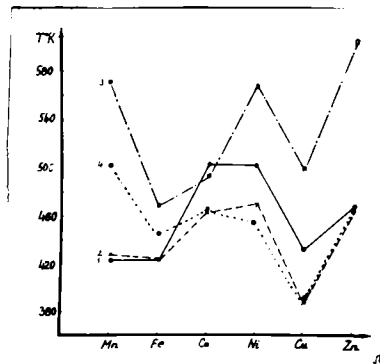


Fig.65 Variația temperaturii de început de descompunere în funcție de potențialul extern

1. Hexacianoocromăți
2. Hexacianoferăți
3. Hexacianocobaltiați
4. Octocianomolibdați



c) Pe baza datelor obținute pentru energia de activare și a constantelor  $k''$ , s-au calculat entropiile de activare  $\Delta S^*$  și energia liberă de activare  $\Delta G^*$  ținând cont de relația care leagă aceste mărimi. Datele obținute trecute în tabelele 23, 25<sup>27</sup> și 29 au doar valori comparative, din aceleași motive arătate la combinațiile cu cationi monovalenți. Trebuie totuși remarcat că entalpiile libere de activare sînt mult mai apropiate între ele pentru seria aceluiaș anion, deși energiile de activare sînt diferite. Acest lucru se datorește faptului că viteza de descompunere depinzînd de  $\Delta G^*$ , scăderea sau creșterea entalpiei de activare este compensată de variația lui  $\Delta S^*$ .

d) Din aceleași grafice se vede și influența cationului central. Astfel la majoritatea combinațiilor apar valori net diferite pentru constanta de viteză corectoare aceluiaș cation extern. În acelaș timp observația care se desprinde este că, pentru combinațiile anionului hexacianocobaltic constantele de viteză sînt mult mai mici de cît ale celorlalte două serii, excepție făcînd doar combinația cu nichel. De asemenea din grafic se vede că:

cationul extern	constanta de viteză $k''$
Mn	$k''_{Fe} = k''_{Cr} > k''_{Co}$
Fe	$k''_{Cr} > k''_{Fe} > k''_{Co}$
Co	$k''_{Fe} > k''_{Cr} > k''_{Co}$
Ni	$k''_{Fe} > k''_{Co} > k''_{Cr}$
Cu	$k''_{Fe} > k''_{Cr} > k''_{Co}$
Zn	$k''_{Fe} > k''_{Cr} > k''_{Co}$

Din tabelele 22, 24 și 26 se vede că această mărime a fost determinată la diferite temperaturi în cazul fiecărui

cation în parte în seria celor trei anioni. Pentru a putea compara variația constantei de viteză este necesar ca ea să fie luată la aceeași temperatură. În cazul hexacianocobaltiaților intervalul de temperatură în care combinațiile s-au descompus este mai mare cu 140-150° de cât a hexacianocromiaților și a hexacianoferaților. Pentru obținerea valorilor la aceeași temperatură a fost necesară extrapolarea. De aici rezultă de altfel și valorile mai mici ale constantelor de viteză ale hexacianocobaltiaților, ceea ce este încă un indiciu în favoarea influenței cationului central.

Variația energiei de activare în funcție de cationul central este afectată de influența puternică și diferită a cationului extern. Din graficul din figura 64 se observă diferența dintre valorile acestui parametru pentru același cation central. Cu excepția combinațiilor cu fier la care energiile de activare sînt apropiate, pentru ceilalți cationi în seria celor trei anioni, valorile sînt foarte diferite și fără nici un fel de regularitate. Din grafic reiese că:

cationul extern	energia de activare
Mn	$E_{Fe} > E_{Cr} > E_{Co}$
Fe	$E_{Fe} \approx E_{Cr} \approx E_{Co}$
Co	$E_{Cr} > E_{Fe} > E_{Co}$
Ni	$E_{Fe} > E_{Cr} > E_{Co}$
Cu	$E_{Fe} > E_{Co} > E_{Cr}$
Zn	$E_{Fe} \approx E_{Co} > E_{Cr}$

Curbele care redau temperaturile de început de descompunere (fig.65) pentru toți anionii, au un mers aproximativ

identic prin trecerea de la un cation la altul.

e) Pentru combinațiile anionului octaciano-molibdenic sînt valabile de asemenea cele spuse la ceilalți trei anioni, cu observația care reiese de altfel din graficile 64, 65, că mersul curbelor este apropiat de cel al anionului hexaciano-cobaltic.

## C A P I T O L U L IX

### STUDIUL OXIZILOR NICOTI OBTINUTI LA DESCOMPUZAREA

#### COMBINATIILOR COMPLEXE CIANICE

Dintre principalele proprietăți ale oxizilor sau ale amestecurilor de oxizi - folosiți ca și catalizatori - proprietăți determinate de compoziția chimică, sînt activitatea și selectivitatea. În literatură sînt descrise numeroase studii legate de activitatea catalitică a catalizatorilor de diverse compoziții, în foarte multe reacții [174-178], [180]. Aceste cîteva exemple de citate din literatură sînt o parte infimă din vastul material existent în acest domeniu.

În afara compoziției chimice, factorii de foarte mare importanță care conferă catalizatorilor proprietăți corespunzătoare, sînt structura poroasă și mărimea suprafeței. Astfel se știe că în cazul reacțiilor catalitice în gaze, adsorbția pe suprafața catalizatorului a reactanților joacă un rol deosebit. Se cunosc mulți catalizatori a căror suprafață se caracterizează prin omogenitate energetică, ceea ce înseamnă că toate centrele adsorbante sînt echivalente și fiecare moleculă de adsorbat se schimbă pe centrul de adsorbție cu aceeași energie [181]. Majoritatea catalizatorilor solizi au însă suprafețe neomogene din punct de vedere energetic, cu toate acestea ei se caracterizează printr-o anumită proporționalitate între activitate și mărimea suprafeței, din cauza repartișrii centrilor activi pe întreaga suprafață.

Obținerea unor catalizatori deosebit de activi, deci cu suprafață specifică mare, este foarte importantă, ceea ce impune deci de la început necesitatea studierii structurii și texturii oxizilor folosiți ca și catalizatori.

Una dintre metodele generale folosite la determinarea compoziției de fază, a texturii sau structurii catalizatorilor este metoda roentgenografică. Deși această metodă este folosită pe scară foarte mare, ea prezintă dezavantajul că röntgenogrammele reflectă starea rețelei în interiorul probei, deoarece puterea de pătrundere a radiației X este de la sutimi până la zeci de milimetri, pe când dimensiunile rețelei celulei elementare, sînt de ordinul a câțiva  $\text{\AA}$ . Din acest motiv figurile de difracție ale stratului superficial sînt total acoperite de cele date de structurile adînci. Ori după cum se știe, la catalizatori un rol esențial îl are tocmai starea stratului superficial. De aceea pentru studiul compoziției de fază a stratului superficial, de foarte mare importanță este metoda electronografică [181].

Metoda roentgenografică se utilizează însă pe scară largă la determinarea gradului de dispersie și catalizatorilor. Astfel dacă dimensiunile particulelor sînt sub  $1000 \text{\AA}$  se observă o lărgire a benzilor de difracție cu atît mai mult cu cît dimensiunile sînt mai mici [182-183]. De aceea gradul de cristalizare este deosebit de important.

Avîndu-se în vedere aceste cîteva lucruri am considerat util studiul structurii oxizilor miciți, rezultați la sfîrșitul descompunerii combinațiilor complexe cianice anitrite, deci cînd termogramele indică terminarea procesului.

Studiile au fost făcute prin metoda rutilberilor Debye - Scherrer cu ajutorul unui difractometru FUB-161 prevăzut cu contr Seiger - Müller, folosindu-se radiația Cu -  $K_{\alpha 1}$ . Difractogramele acestor oxizi sînt prezentate în paginile următoare.

### 9.1. Oxizi rezultați la descomuneră combinațiilor anionului $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

Din studiul röntgenogramelor oxizilor rezultați la descomuneră combinațiilor anionului  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  se remarcă în primul rînd, lipsa unor maxime de difracție net pronunțate, maxime care ar corespunde unor structuri cristaline bine individualizate. Această observație se referă îndeosebi la combinațiile cu Mn, Fe și Co, pentru că la cele cu Ni, Cu și Zn asemenea maxime de difracție există, ceea ce denotă existența unor structuri cu un grad mai avansat de cristalizare.

Din diagrama de raze X prezentată în figura 66 se poate vedea totuși existența unui oxid de mangan de formă  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , de asemenea apare cu certitudine existența oxizilor NiO, CuO și ZnO. În afară de aceasta în cazul combinației cu cobalt apar unele linii care ar corespunde unor oxizi de formă  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Ceea ce trebuie remarcat, este că la niciuna din combinații, în afară de cea de cobalt nu apare individualizat vreun oxid al cromului. Deci oxizii acestuia se poate presupune că rezultă într-un grad de cristalizare foarte redus, sau mai bine zis aproape în stare amorfă.

Mai trebuie arătat că la toate combinațiile, în afara liniilor care indică existența unui oxid sau altul, așa cum

OXIZI		$d A^\circ$	1	2	3	4
$Cr_2O_3$						
$Mn_2O_3$						
$Mn_2O_4$						
$Fe_2O_3$						
$Fe_3O_4$						
$CoO$						
$Co_2O_3$						
$Co_3O_4$						
$NiO$						
$CuO$						
$Cu_2O$						
$ZrO$						
$FeCr_2O_4$						
$CoCr_2O_4$						
$ZrCr_2O_4$						
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	$Mn$					
	$Fe$					
	$Co$					
	$Ni$					
	$Cu$					
	$Zr$					

Fig.66 Diagrama de raze X a oxizilor rezultată la descompunerea combinațiilor anionului  $[Cr(CN)_6]^{3-}$

se vede din diagramă, apar o serie de linii - adevărat de intensități mult mai reduse - cărora nu le poate fi atribuită nici o formă de oxizi bine definită după datele din literatură.

### 9.2. Oxizii rezultați la descompunerea combinațiilor anionului $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Studiul roentgenostructural al oxizilor rezultați la descompunerea acestor combinații arată și în acest caz un grad de cristalizare foarte redus, observație general valabilă pentru toată seria de combinații. Cu toate acestea la ultimele trei deci la cele cu nichel, cupru și zinc apar maxime de difracție nete, de intensitate ceva mai mare, ceea ce denotă existența unor oxizi într-o stare mai avansată de cristalizare.

Așa cum se vede din diagrama de raze X din figura 67 liniile de difracție pun în evidență oxizilor  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  în cazul combinației cu fier, a oxidului de cobalt  $\text{CoO}$  și a combinației interoxidice  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  la combinația cu cobalt. În cazul combinațiilor cu nichel, cupru și zinc liniile de difracție indică prezența oxizilor respectivi, precum și a combinației interoxidice de formă  $\text{ZnOFe}_2\text{O}_3$ .

Existența și în cazul acestor oxizi a unor maxime de difracție pentru care n-am găsit corespondență în tabelele cristalografice, duc la presupunerea că și la descompunerea termică a acestor complecși se formează în afara oxizilor puși în evidență și alte combinații.



d A°				
OXIZI	1	2	3	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				
CoO				
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
NiO				
CuO				
Cu <sub>2</sub> O				
ZnO				
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Mn			
	Fe			
	Co			
	Ni			
	Cu			
	Zn			

Fig.67. Diagrama de raze X a oxizilor rezultați la descompunerea termică a combinațiilor anionului [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

9.3. Oxizi rezultăți la descompunerea combinațiilor  
anionului  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Descompunerea acestor combinații duce la formarea unor oxizi, care așa cum se vede din diagrama de raze X prezentată în figura 63, au maxime de difracție ce corespund formării oxizilor simpli ai cationului cation, sau a unor combinații interoxidice la care participă și cationul in-  
tern, combinații puse în evidență de roentgenograme. Astfel se vede prezența  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  la combinația cu mangan, a  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  și  $\text{ZnO}$  la combinațiile respective și a combinațiilor interoxidice de forma  $\text{CoSe}_2\text{O}_4$  și  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ . În afara acestora apar și în cazul oxizilor rezultăți la descompunerea acestor combinații, maxime de difracție care ar putea corespunde unor combinații de oxizi, pentru care n-au fost găsite însă maxime de interferență în tabelele roentgenografice.

Din studiul roentgenogramelor și a valorilor obținute pentru parametrii de rețea reies următoarele:

Gradul de cristalizare a oxizilor rezultăți este redus. Neavând o structură cristalină individualizată, liniile de pe roentgenograme sînt foarte puțin pronunțate sau pentru o parte din oxizi inexistente. Aceasta este explicabil știindu-se că formarea oxizilor respectivi are loc la temperaturi relativ scăzute și metalul din care rezultă prezintă un grad înalt de dispersie.

Se observă totuși că pe măsură ce se trece de la mangan către zinc, scade numărul liniilor caracteristice cît

și intensitatea acestora crește. Același lucru se întâmplă considerând cationul central de la crom la cobalt. Parametrii de rețea găsiți corespund numai oxizilor cationilor externi, iar liniile corespunzătoare cationului central nu apar la niciunul din reziduiile celor trei serii de combinații. Aceasta înseamnă că oxizii cationului central apar în stare amorfă împiedecând în același timp cristalizarea oxizilor cationului extern.

Din roentgenograme s-a determinat cu certitudine existența oxizilor  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  și  $\text{ZnO}$  la toate trei seriile de combinații; de asemenea a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la hexacianocromatul de fier, a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  la hexacianoferratul de fier, a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  la hexacianocobaltiatul de mangan. În același timp apar și o serie de linii care corespund probabil unor anumite combinații de formă spinelice, ca de exemplu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  în cazul hexacianoferratului de cobalt, sau a unor combinații pentru care n-am găsit elemente de comparație în tabele. La combinațiile cu cupru pe lângă oxid cupric mai apare și oxid cupros. Toate aceste observații fac să fie explicabile neconcordanțele care apar în tabela 9 referitoare la pierderile globale în greutate la descompunere.

Studiul roentgenografic efectuat asupra oxizilor rezultă în urma descompunerii termice a combinațiilor complexe hexacianice, în afara faptului că dă indicații precise cu privire la rezultatul final al descompunerii, pune în evidență proprietăți specifice ale oxizilor respectivi, arată călea unor noi studii legate de activitatea

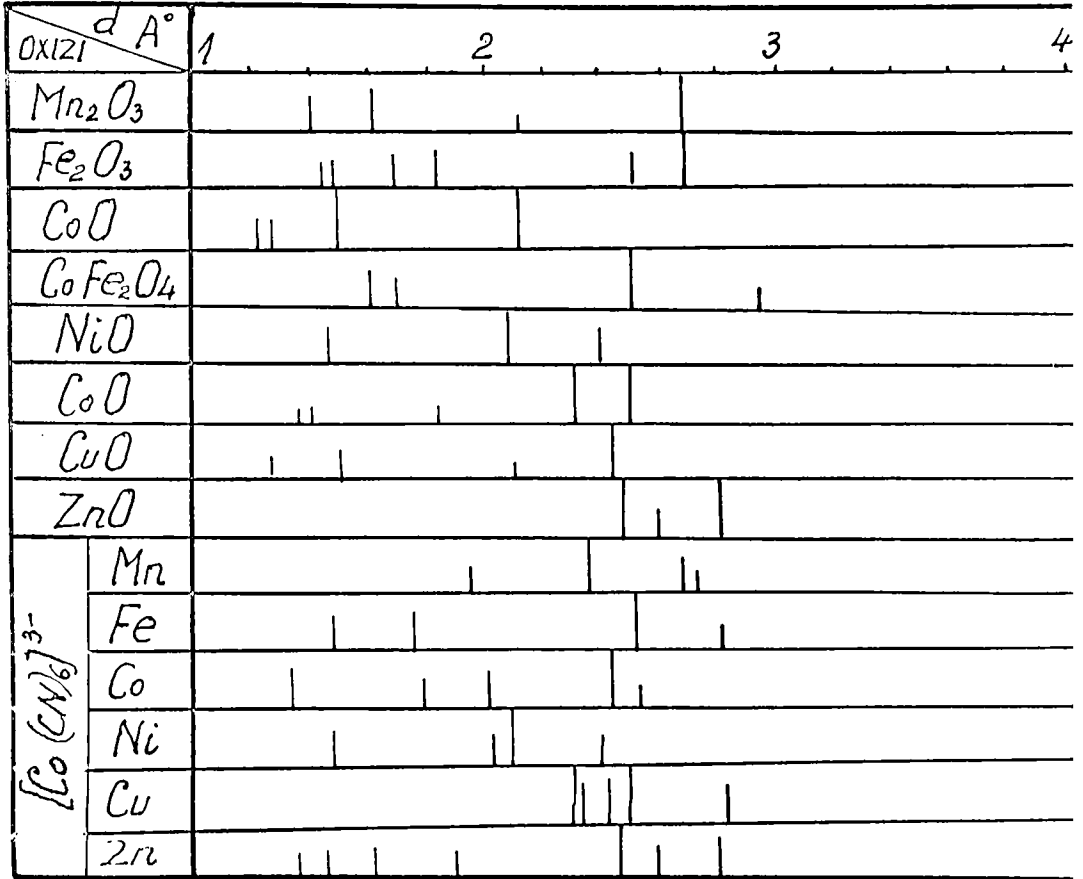


Fig.63. Diagrama de raze X a oxizilor rezultați la descompunerea termică a combinațiilor anionului  $[Co(CN)_6]^{3-}$

catalitică a acestor oxizi. Astfel conform teoriei catalizei eterogene, odată cu abaterea condițiilor de preparare a catalizatorului de la starea de echilibru termodinamic, activitatea acestuia crește [131]. De asemenea o suprafață de contact mare și defectele de rețea favorizează activitatea catalitică. Aceste condiții sînt satisfăcute de catalizatorii cu un grad de cristalizare cît mai scăzut.

Descompunerea combinațiilor complexe studiate dăce la formarea unor oxizi miciți cu asemenea caracteristici. Determinările roentgenografice arată că la majoritatea din combinații în urma descompunerii, oxizii rezultați se prezintă în stare amorfă deci posedă o suprafață specifică mare. Studii ulterioare ar putea arăta în ce măsură aceste amestecuri de oxizi prezintă proprietăți catalitice specifice pentru un sistem sau altul.

## CAPITOLUL X

### CONCLUZII GENERALE

Dezvoltarea impetuoasă a industriei chimice din ultimele decenii, necesitatea obținerii unor producții de mare tonaj, precum și diversificarea tot mai accentuată, au făcut necesară studiarea posibilităților de accelerare a proceselor, elaborarea de noi procese tehnologice și stabilirea în același timp a condițiilor optime de desfășurare a reacțiilor chimice.

Logată de aceasta, problema catalizei heterogene, a catalizatorilor în general, a preocupat și preocupă și în prezent numeroși cercetători. Au fost studiate în acest sens mii de substanțe, cum sînt combinațiile oxigenate sau oxizii apropo de ăbtuturilor metalelor. Numeroase studii sînt legate de utilizarea oxizilor și a amestecurilor de oxizi, îndeosebi cei ai elementelor tranziționale, deci în mod implicit sînt studiate metodele de obținere a acestor amestecuri de oxizi.

Pornind de la aceste considerente, în lucrarea de față s-au prezentat cîteva studii efectuate asupra comportării unui număr de 40 combinații complexe cianice, cu elemente monovalente și bivalente, care ar putea fi utilizate în vederea obținerii de amestecuri de oxizi prin descompunere termică. Alegerea unor astfel de combinații complexe, pentru utilizarea lor în scopul amintit mai sus, a fost determinată de faptul că, fiind foarte stabile se pot obține

relativ ușor, apoi temperatura de decompunere destul de joasă, determină o structură slab organizată a oxizilor rezultați precum și o distribuție perfect omogenă la scară moleculară. Acest lucru le conferă proprietăți texturale și structurale indispensabile utilizării lor ca și catalizatori.

Studiile efectuate asupra combinațiilor complexe cianice au dus la următoarele concluzii:

1. Substanțele preparate sînt pulberi fine, colorate diferit, în funcție atât de cationul extern cît și de cel intern. Ele sînt solubile în acizi minerali (acid azotic și acid sulfuric diluat).

2. Spectrele I.R. ale acestor combinații, arată că frecvențele fundamentale caracteristice anionului de formă  $[\text{Cn}^{\text{X}}(\text{CN})_n]^{(n-\text{X})-}$  sînt regăsite la toate combinațiile. Se observă încă modificări ale poziției benzilor respective în funcție atât de natura cationului extern cît și a celui intern. Cele mai sensibile modificări fiind cele corespunzătoare frecvențelor cuprinse între  $1900-2300 \text{ cm}^{-1}$ . Astfel la combinațiile cu cationi externi monovalenți, prin trecerea de la combinațiile cu argint la cele cu taliiu, apare o deplasare a benzilor corespunzătoare vibrației fundamentale spre frecvențe mai joase.

De asemenea apar deplasări și în cazul combinațiilor cu cationi externi bivalenți.

Modificările de frecvență sînt explicabile dacă se admite că între cationi sînt diferențe între raza lor ionică și între caracterul lor polarizant. Dacă se are în vedere configurația spațială a rețelei cristaline în sensul că în seria

aceluiași anion combinațiile sînt izomorfe, deci cationii externi sînt așezați identic în rețeaua cristalină, schimbările de frecvență sînt determinate doar de natura influenței diferite a acestora. Se poate afirma că natura legăturii  $Me^I - C \equiv N$  este influențată de cationul extern, influență scoasă în evidență de modificările de frecvență amintite, modificări care sînt în concordanță și cu alte fapte experimentale / spre exemplu variația energiei de activare a descompunerii termice/.

3. Spectrele de reflexie și măsurătorile de susceptibilitate magnetică efectuate la combinațiile cu cationi externi bivalenți, arată că deși aceștia sînt la rîndul lor elemente tranzitionale, atît cationii cît și anionii își păstrează, în mare, aranjamentul electronic propriu. Excepție face doar hexaciano cromatul la care o interinfluență puternică determină diferențe importante între determinările experimentale și cele teoretice.

4. Descompunerea termică a combinațiilor complexe cianice începe prin ruperea legăturilor  $Me^I - C \equiv N$  rupere urmată de transferul de electroni de la gruparea CN la cationii care se reduce pe această cale.

Deși din punct de vedere al reacției de descompunere propriu zise, nu este de așteptat ca ruperea celor șase sau opt legături  $Me^I - C \equiv N$  să aibă loc simultan, totuși prin intermediul metodei de lucru și în condițiile în care s-au făcut determinările experimentale, nu s-a putut pune în evidență de cît eliminarea globală a tuturor grupărilor - CN.



În cazul în care cationul intern formează o cianură stabilă la temperatura de descompunere a complexului, atunci eliminarea grupărilor CN se face parțial.

La înscrierea curbelor A.T.G. se observă că acestea se împart în două categorii, unele cu mers continuu și altele cu inflexiuni. Aceasta se explică prin faptul că, în afara procesului de descompunere propriu zis, apar și procesele de eliminare a  $(CN)_2$  din mediul de reacție, de pătrundere a oxigenului în mediul de reacție și de oxidare a metalelor rezultate la descompunere. Staționarea sau eliminarea dicianului din zona de reacție depinde de procesul de absorbție-desorbție a acestuia deci de temperatura din mediul de reacție.

În ceea ce privește descompunerea termică propriu zisă se poate presupune că are loc în anumite etape condiționate de cele spuse mai sus.

Calculul efectuate după curbele A.T.G. sînt în bună concordanță cu cele efectuate teoretic, admițîndu-se că descompunerea merge pînă la formarea de amestecuri de oxizi.

5. Studiile de cinetică a descompunerii termice a combinațiilor complexe, au dus la concluzia influenței cationului extern și intern asupra energiei de activare. Astfel în cazul combinațiilor cu cationi externi monovalenți (argint și talii) energia de activare crește pe măsura înlocuirii argintului cu talii; constatările legate de variația parametrilor cinetici sînt în concordanță cu alte studii cum ar fi: solubilitatea, stabilitatea termică, variația frecvenței caracteristice legăturii -  $C\equiv N$ , etc.

Datele cinetice și studiile I.R. dau indicații cu privire

la influența cationului extern, asupra tăriei legăturii dintre cationul intern și gruparea CN.

Tot în cazul combinațiilor cu cationi externi monovalenți valorile energiei de activare, arată sensul în care cationul intern influențează tăria legăturii din complex. Astfel se remarcă slăbirea tăriei legăturii edificialului complex de la combinațiile cu crom spre cele cu cobalt.

6. În cazul combinațiilor cu cationi externi bivalenți energia de activare a descompunerii termice este deosebit de puternic influențată de natura cationului extern. Deși legăturile care se rup în cazul acestor combinații sînt aceleași /legătura dintre gruparea CN și cationul intern/ valorile energiei de activare sînt mai mari de cît în cazul combinațiilor cu cationi monovalenți. Spre deosebire de acestea, unde variația energiei de activare răspunde unei legături simple, în combinațiile cu cationi bivalenți <sup>este</sup> mai greu de stabilit o astfel de regularitate.

Aceste observații sînt explicabile dacî se iau în considerare particularitățile structurale ale substanțelor. În acest caz variația parametrilor cinetici, în speță variația energiei de activare, este deosebită în concordanță cu variația altor mărimi.

7. Studiul roentgenstructural al oxidilor obținuți la descompunerea termică a combinațiilor complexe cianice au pus în evidență proprietăți specifice ale acestora cum sînt: gradul de cristalizare foarte redus, suprafață specifică mare, ceea ce-i face apți pentru utilizarea lor ca și catalizatori.

Constatările efectuate în urma determinărilor experimentale, deschid calea unor noi studii în deosebi în ceea ce privește proprietățile catalitice ale oxidilor resultați din descompunerea termică a combinațiilor complexe cianice.

BIBLIOGRAFIE

1. M.Florescu,                   Eficiența economică a cercetării științifice Ed.Aca.R.S.R. București 1972 p.3
2. E.Pauling,                   Chimie generală. Traducere Ed.Stiințifică București 1972 p.15
3. I.O.Jungers,                 Genetic chimique appliquée Paris 1967 p.247
4. V.I.Meleusov, V.V.Koroninn, I.I.Pubonic. Kataliz i katalizatori 6, 39, (1970)
5. G.M.Dorescov, A.P.Dzibak, L.J.Kasatkina. Kinotica i kataliz 4, 333. (1963)
6. I.D.Kernos, B.L.Moldavskii. Zhur.Prikhchim.33,2593 (1960)
7. L.M.Kuțeva, L.F.Iargolis, Zhur.Obec.Chim. 32, 102,(1962)
8. T.Ishikawa,                 J.Chem.Soc.Japan 67, 1015 (1964)
9. T.Ishikawa,                 J.Chem.Soc.Japan 67, 1018 (1964)
10. T.Ishikawa,                J.Chem.Soc.Japan 67, 1021 (1964)
11. I.M.Baotesvshina,         Zhur.Chim.Zhur. 1969    3
12. x        x        x            Kataliz i katalizatori 6,5, (1970)
13. Y. Morooka, A.Ozaki, J.Catalysis 5, 116 (1966)
14. V.Peterson, C.Ronbal, J.Catalysis 2, 445, (1963)
15. K.C.Sein, J.J.Pecnan, G.P.Thompson, I.P.Schultz, L.J.L. Hofer, P.B.Anderson, Ind.Eng.Chem 52, 671. (1960)
16. H.Blume, I.Strich, H.Hiwig. Chem.Techn.17,8,493 (1965)

17. V.M.Vlasenko, V.F.Pisarev, A.S.Soboleva. *Khim.Prom.* 8, 23 (1965)
18. T.A.Semenova, I.I.Marchinn, B.I.Steiberg, I.I.Sutov.  
*Khim.Prom.* 2, 47, (1963)
19. V.M.Vlasenko, V.F.Pisarev, A.S. Soboleva, *Khim.Prom.* 1, 32 (1967)
20. I.I.Berezina, B.G.Novosel'tev, G.G.Bzhavskina, D.A.Gardionko  
*Khim.Prom.* 2, 47, (1968)
21. x<sup>x</sup> x *Chem.Week.* 102, 8, 74, (1968)
22. T.A.Semenova, B.I.Steinberg, G.G.Dutkin, I.S.Marchina,  
G.P.Gerimov, *Khim.Prom.* 8, 32, (1970)
23. x<sup>x</sup> x *Nitrogen* 63, 21, (1970)
24. P.D.Rabina, L.D.Kuznetsov, N.I.Anisimova, *Khim.Prom.*  
5, 350, (1969)
25. I.N.Artiuh, N.A.Boldirova, T.T.Rusov, *Kinetica i kataliz*  
11, 6, 1531, (1970)
26. W.Magaj, A.Gajevskii, Maria Jaronin, T.Bialas, J.Ostejko,  
*Prozn.Chem.* 1, 43, 22, (1964)
27. N.V.Marcenko, *Ukr.Khim.Zhur.* 37, 5, 483, (1971)
28. S.I.Papko, *Zhur.Fiz.Khim.* 34, 161, 518, (1960)
29. S.I.Papko, *Zhur.Fiz.Khim.* 38, 2491, (1964)
30. A.P.Zaporin, I.P.Klascov, V.I.Atropcenko, *Khim.Prom.*  
7, 33, 513, (1970)
31. A.P.Zaporin, I.P.Klascov, V.I.Atropcenko, *Kataliz i katalizatori* 8, 34, (1971)
32. I.I.Iofe, L.M.Pisnen, *Cataliza eterogena în ingineria chimică. Trad.din limba rusă. Ed.Tehnica*  
Bucureşti 1967 p.61
33. P.Veis, *Sb.Kataliz polifuncţionali şi katalizatori i slojne reakcii. Izd.Mir 1965 p.9*

34. J.N.Sinfeln,                   Advances in Chemical Engineering  
5, 37, (1965)
35. H.Schmalzfred,                Z.Phys.Chem. 33, 111, (1962)
36. H.Schmalzfred,                Angew. Chem. 75, 353, (1963)
37. G.Fink,                        Z.Phys.Chem. 44, 122, (1964)
38. P.Poix,                        Ann.Chim.France. 10, 49, (1965)
39. B.V.Strijikov, A.V.Lapitkii, L.G.Vlasov, A.I.Tvethkov,  
Dokl.Ak.Nauk. SSSR 133, 1347, (1960)
40. B.V.Strijikov, A.V.Lapitkii, L.G.Vlasov,  
Zhur.Prkl.Khim. 33, 2009, (1960)
41. B.V.Strijikov, A.V.Lapitkii, L.G.Vlasov,  
Zhur.Prkl.Khim. 34, 673, (1961)
42. T.V.Rode,                     An.Akad.Nauk. SSSR           (1962)
43. I.I.Blabenk,                 Kataliz i katalizatori 2, 131, (1966)
44. I.I.Iofe, L.L.Pisemen, Cataliza eterogenă în industria chimi-  
cică. Trad. din Limba rusă. Ed.Tehnică  
București 1967 p.280
45. A.Simon,                     Z.Anorg.Allg.Chemie 1/2, 61, 314 (1963)
46. E.V.Harcenko, L.L.Vlasovskina, I.N.Tovbin, A.I.Gucikova  
Ukr.Khim.Zhur. 37, 5, 483 (1971)
47. V.A.Roiter, V.V.Rusan, A.N.Kuznetov,  
Zhur.Fiz.Khim. 25, 960, (1951)
48. T.V.Rode,                     Kislorodne soedinenie hemo i boronovic  
katalizatori. Izd.An. SSSR (1962)
49. V.I.Vlasenko,                Kataliz i katalizatori 2, 154, (1966)
50. V.M.Vlasenko, L.V.Tesenko, I.V.Jiglo, M.T.Rusov, L.I.Spak  
G.D.Iusefovici, Kataliz i katalizatori  
5, 102 (1969)

51. K.Winaker, L.Küchler, Tehnologie chimică anorganică. Trad.  
din Limba germană. Ed.Tehnică București  
1962 vo.II p.186
52. T.V.Andruskovic, V. Popovakfi, G.K.Doreskov,  
Kinetika i kataliz 6,5, 360 (1965)
53. G.Kainz, H.Horivatisch, Macrochimica Acta 1-2 16, (1962)
54. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T.9, 67,(1964)
55. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T. 10,89,(1965)
56. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T. 12,71 (1967)
57. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T. 13, 355,(1968)
58. P.Tribunescu, G.Pârlea, C.Drăgulescu, Zhur.Georg.Chim.XII  
3256 (1968)
59. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T. 14,561.(1969)
60. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T. 15, 94,(1970)
61. P.Tribunescu, G.Pârlea, Bul.St.și Tehn.I.P.T.16,1,65,(1971)
62. C.Drăgulescu, P.Tribunescu, Studii și cercetări St.chim.  
Ac.RPR Baza Timișoara V,11 și 19, (1958)
63. C.Drăgulescu, P.Tribunescu, Studii și cercetări St.chim.  
Ac.RPR Baza Timișoara VI,59, (1959)
64. P.Pascal, Traité de Chimie Minérale t.X p.963 și  
1072 Paris (1933)
65. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie p.245  
Berlin 1932 Verlag Chemie G. & B.A.
66. P.Pascal, Traité de Chimie Minérale t.XI p.39  
Paris (1933)
67. P.Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale t.X  
p.606 Paris (1959)



68. H. Mendez, F. Lucena Conde, *Anales Real Sociedad Espanole  
Fysica y Quimica LXIV*, 71, (1968)
69. C. Drăgulescu, P. Tribunescu, *Rev. de Chimie Minerale* 1,  
119, (1965)
70. C. Drăgulescu, P. Tribunescu, *Rev. Roum. Chim.* 11, 6, 705, (1966)
71. C. Drăgulescu, P. Tribunescu, *Rev. Roum. Chim.* 12, 943, (1967)
72. P. Tribunescu, M. Cristea, C. Drăgulescu, *Rev. de Chimie  
Minerale* 1, 1103, (1968)
73. P. Tribunescu, M. Cristea, *Rev. Roum. Chim.* 15, 463, (1969)
74. J. P. Kegglin, P. D. Miles, *Nature* 137, 577, (1963)
75. R. Riganonti, *Gazz. Chim. Ital.* 67, 137, (1937)
76. R. Riganonti, *Gazz. Chim. Ital.* 67, 146, (1937)
77. R. Riganonti, *Gazz. Chim. Ital.* 68, 803 și 809, (1939)
78. A. Fordman, *J. Chem. Soc.* 1, 483, (1937)
79. M. A. Rollier, E. Arregini, *Gazz. Chim. Ital.* 69, 499, (1939)
80. P. Tribunescu, F. Dronca, *Rev. Roum. Chim.* 10, 433, (1965)
81. P. Tribunescu, E. Merca, *Bul. St. și Tehn. E. R. R.* 12, 461, (1967)
82. P. Tribunescu, E. Merca, *Rev. Roum. Chim.* 13, 49, (1968)
83. T. J. Hawkins, *J. Chem. Phys.* 23, 2422, (1955)
84. A. Hidalgo, J. P. Mathieu, *Compt. rend. Sci.* 249, 283, (1959)
85. H. Poulet, J. P. Mathieu, *Compt. rend. Sci.* 243, 2079, (1959)
86. J. P. Mathieu, H. Poulet, *Compt. rend. Sci.* 248, 2315, (1959)
87. I. Nakagawa, T. Shimomouchi, *Spectrochim. Acta* 18, 101, (1962)
88. H. Wolfsberg, C. Helmholtz, *J. Chem. Phys.* 20, 837, (1952)
89. F. J. Gilde, U. I. Ion, *Acta Phys. et Chimica R. R.* 3, 43, (1957)
90. S. Kida, J. Fujita, K. Nakamoto, R. Tsushida. *Bull. Chem. Soc.  
Japan* 31, 79, (1959)

91. A Bertoluzzi, A. Marinangeli, Acta.Chim.Scov. 49,808,(1959)
92. H.I.Gon, Acta Chim.Acad.Sci.Hung.19,459,(1959)
93. F.J.Gilde, Acta Phys.et Chem.N.S.G,3, (1959)
94. C.S.Naiman, J.Chem.Phys. 35, 320, (1961)
95. J.R.Poruzarodi, A.D.Liber, A.V.Adamsen, J.Am.Chem.Soc.  
85, 249,(1963)
96. J.Csaszar, A.Felvegi, Acta Chim.Ac.Sci.Hung.47, 37, (1966)
97. H.D.Robin, Inorg.Chem.1, 337, (1962)
98. H.B.Gray, H.A.Beach, J.Am.Chem.Soc. 85, 2922, (1963)
99. J.F.Duncan, P.V.R. Wigley, I.Chem.Soc. 1963 1120
100. D.Decherescu, I.Honey, F.Wittwr. Spectrovision 20,10(1960)
101. F.C.Tompkins, D.A.Young, J.Chem.Soc. 1957 4281
102. H.T.S. Bortton. Trans.Faraday Soc.43,63 și 70 (1952)
103. E.E.Bartlett, F.C.Tompkins, D.A, Young.  
J.Chem.Soc. 1956 3323
104. E.G.Prout, Nature 183, 334,(1959)
105. P.Barreot, R.Hartoulari, R.Perret,  
Compt.rehd.Sci.249, 2862 și 2837 (1959)
106. F.C.Tompkins, D.A.Young, J.Chem.Soc. 1956 3331
107. C.E.Warey, R.Pollin, J.Phys.Chem. 71, 2045, (1967)
108. M.M.Pavliucenko, E.A.Prodan, Doklady Akad.Nauk.S.S.R V,  
256, (1961)
109. Z.G.Szabo, E.S.Sugar, Z.Electrochim. 60,369, (1956)
110. G.M.Jabrova, V.A.Gorodov. Izvest.Akad.Nauk.S.S.R Khim.Nauk.  
4, 596, (1959)
111. D.Fitu, Studii și cercetări de chimie  
Ac.RSR 19, 849, (1971)
112. I.G. Iurgulescu, E.I.Segal, Studii și cercetări chin.  
Ac.RSR VII, 21, și 447 (1959)



113. I.M.Pavliucenko, I.I.Rubincik, Zhur.Fiz.Khim.32,843, (1958)
114. B.V-Profeev, B.I.Smirniva, Zhur.Fiz.Khim.25, 1098, (1951)
115. P.J.Herley, F.C.Prout, J.Chem.Soc. 1959 3300
116. O.Kadlet, M.I.Dubinina, Izvest.Akad.Nauk.SSSR Otdel Khim.  
Nauk 9, 1031, (1958)
117. P.J.Herley, F.C.Prout, J.Amer.Ceram.Soc. 82,1540, (1960)
118. M.I.Viru, G.H.Harris, J.Phys.Chem. 69, 4328, (1965)
119. M.Fanaka, K.Nagase, Bull.Chem.Soc.Japan 40, 546, (1967)
120. I.M.Pavliucenko, I.N.Veingtein. Zhur.Fiz.Khim.29,1173,(1955)
121. Guy Pualetier, I.Devignion. Bull.Soc.Chim.France 2131 (1961)
122. P.I.Bialkevici, B.V.Profeev, Vest.Akad.Nauk.RSSR 4,  
109 gi 115 (1952)
123. P.Barret, H.Porret, Bull.Soc.Chim.France 1459 (1957)
124. P.I.Bialkevici, Sb.Naucin.Rabot.In-ta Himii Akad.Nauk.  
SSR 5,21 (1956)
125. G.M.Ialamina, L.A.Alecksenko, B.B.Serebrennikov. Zhur.  
Fiz.Khim. 44, 60 (1970)
126. A.E.Sinchen, J.Chim.Phys.et Phys.Chim.Biol.53,596 (1961)
127. G.H.Lewis, J.Phys.Chem.52,310 (1948)C.Z.II 450 (1905)
128. A.Sieverts, H.Theberath. J.Phys.Chem.100,465 (1922)  
C.Z. III 460 (1922)
129. E.C.Prout, F.C.Tompkins.Trans.Faraday Soc.40, 488. (1944)  
C.Z.II 200 (1946)
130. I.G.Murgulescu, E.I.Segal. Analole Univ.C.I.Parhon  
Bucuresti Seria St.Naturii 22, 75 (1959)
131. I.G.Murgulescu, E.I.Segal, Studii gi Cercetari Chim.  
Ac.RPE VII 21 gi 447 (1959)

132. I.G.Murgulescu, E.I.Segal, Studii și Cercetări Chim.  
Ac.RPR X 39 (1962)
133. E.I.Segal Studii și Cercetări Chim.Ac.RPR XI  
175 și 307 (1963)
134. R.Schuffenscker, Y Trombouze, H.Pretre. Annales de Chimie  
7, 127 (1962)
135. O.K.Sabalina, G.I.Ciufarov, Doklady.Acad.Nauk.SSSR 184,  
890 (1963)
136. M.H.Jules Bourre, J.L.Colas. Compt.Rend.Sci.3696 (1963)
137. A.Glosner, L.Weidenfeld, J.Amer.Chem.Soc.74,2464 (1952)
138. A.E.Sinchen, A.Glosner.Bull.Soc.Chim.France 127 (1953)
139. P.Barret, R.Perret, Compt.Rend.Sci.245, 903 (1957)
140. G.Guichon, L.Jaque, Compt.Rend.Sci.244, 771 (1957)
141. M.H.Pavliucenko, M.P.Pilevici. Doclady Akad.Nauk.SSR  
V 554(1961)
142. V.I.Oserov , Doklady Akad.Nauk S SR 148, 1118 (1963)
143. J.Aigueperse, S.Teichner, Bull.Soc.Chim.France 887 (1961)
144. M.T.Trombouze J.Chim.Phys.et Phys.Chim.Biol.58,635 (1961)
145. P.Barret, L.Bonstaine, Bull.Soc.Chim.France 576 (1961)
146. R.P.Marcolini, S.I.Techner.J.Chim.Phys. et Phys.Chim.  
Biol.58,625 (1961)
147. P.Barret, R.Perret. Bull.Soc.Chim.France 1459 (1957)
148. P.Vallet, A.Richer. Compt.Rend.Sci.238, 1020 (1954)
149. W.Ionska, K.Hagase, S.Nogakuka, Bull.Chem.Soc.Japan 41  
1143 (1968)
150. M.H.Pavliucenko. Zhur.Fiz.Khim.29, 996 (1955)
151. A.Finch, E.V.H.Jacobs, E.C.Tompkins, J.Chem.Soc.2053(1954)
152. E.C.Prout J.Inorg.Nucl.Chem.7, 368 (1958)

153. S. Roginski, E. Schults, Z. Chys. Chem. A 138, 21 (1926) C.Z.  
II 600 (1929).
154. E.A. Prodan, M.M. Pavliucenko, Cheteroghennie himiocskie reacpii  
Izd. Nauka i tehnika Minsck 1965 pag. 29.
155. J. Simpson, D. Taylor, M.V. Andersen, J. Chem. Soc. 2378 (1958).
156. S. Tobisava, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1175 (1959).
157. H. Mauras, Bull. Soc. Chim. France 200 (1960).
158. L. Reich, M.F. Lee, D.V. Levi, J. Appl. Polym. Sci. 9, 351, 1965.
159. M.J. Anderson J. Polym. Sci. 6, 175, 1963.
160. G.K. Chatterse J. Polym. Sci. A 3, 4253, 1965.
161. R.H. Horovitz, G. Metzger, Analyt. Chem., 35, 394, 1958.
162. J. Szako J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
163. T. Osava Bull. Chem. Soc. Japan, 388, 188, 1965.
164. E.S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
165. J. Borchardt, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79, 41, (1957).
166. F. Baumgarner, F. Duhat, G. Belleau, Bull. Soc. Chim. France, 9,  
1187 (1960).
167. H. Kissinger, Analyt. Chem., 29, 1702 (1957).
168. A. Blumberg, J. Phys. Chem., 63, 1129 (1959).
169. L. Reich, Makromolekulare Chemie, 123, 42 (1969).
170. D. Fidu, J. Thermal Analysis, 1, 285 (1969).
171. G.O. Filoian, O.S. Movikova, Zhur. Neorg. Khim., 12, 602 (1967).
172. A.H. Arjona, Quimica et Industrias, 3 (1970).
173. M.J. Moore, Chimie Physique Dunod Paris, 1965 p. 351.
174. N.M. Morozov, L.I. Lukianova, M.I. Iskin, Kinetika i kataliz.  
175. G.S. Kolevernov, 7, 1, 172 (1968).
176. G.C. Boreecov, V.A. Dzisko, E.I. Popov, L.V. Tarasova,  
G.G. Belaghina, Kinetika i kataliz 6, 6, 1052 (1965).

176. R.H. Hader, R.D. Wallace, H.W.McKinsy, Ind. Eng. Chem., 44, 1508 (1952).
177. E.H. Danninger, Ind. Eng. Chem., 47, 1495 (1955).
178. G. Greco, U. Soldano, Chem. Ing. Technic. 31, 761 (1959).
179. E.V. Andruskevici, V.V. Popovskii, G.K. Lorekov, Kinetika i kataliz 6, 5, 860 (1965).
180. G. Kainz, H. Horvath, Makrochimica Acta, 1-2, 16 (1962).
181. D.J. Tomas, V. Tomas, Geterogenii kataliz p. 38.
182. I. . . Smanskii Rentgenografii metalov. Metalurgizdat, Moskva, (1963).
183. A.I. Kitaigoriskii Rentgenostrukturalni analiz melkocristalicheskikh i amorfnykh tel. S.I.I.I.L.