



tétrammes nous avons choisi la polarographie oscillographique pour pouvoir établir dans la solution même la présence des produits intermédiaires de courte durée. Pour une interprétation exacte et correcte des courbes oscillographiques une recherche détaillée à l'aide des différentes méthodes polarographiques est nécessaire. Quand même il apparaît que par une comparaison simple des formes des courbes oscillographiques il est possible de faire quelques conclusions concernant la stabilité des complexes. Une telle comparaison comme résultat des mesures préliminaires fait l'objet du présent travail.

### Partie expérimentale

On a étudié les courbes oscillographiques dans des milieux acides, neutres et alcalins des ions complexes suivants:

*cis*- et *trans*-dichloro-bis(éthylènediammine)cobalt(III),

*trans*-dichlorotétrammecobalt(III),

carbonatotétrammecobalt(III),

*cis*- et *trans*-dinitrotétrammecobalt(III),

*cis*- et *trans*-disulfitotétrammecobalt(III).

La concentration de l'ion complexe a été de 0,001 M dans la solution de base formée par le tampon Britton—Robinson, et l'addition de solution de 1 M-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, afin de maintenir la force ionique constante.

On a utilisé l'oscilloscope ORION-EMG type 1952 avec le circuit d'après Heyrovský.

L'enregistrement photographique de l'oscillogramme a été fait immédiatement après la mise en solution du complexe et quelque temps après.

### Resultats

Les courbes oscillographiques des ions étudiés sont montrées dans les figures Nos 1—5 et les conclusions sont les suivantes:

Le complexe *cis*- et *trans*-[CoCl<sub>2</sub> en<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (fig. 1) à pH 2: tous les deux isomères donnent des courbes presque identiques, ce qu'indique le même comportement dans la réaction sur l'électrode. Les deux entailles réversibles au potentiel positif sont évidemment dues aux ions Cl<sup>-</sup> libérés au cours de la réduction électrolytique du complexe [4], l'entaille cathodique négative correspond à la réduction du cobalt(II). À pH 6,8 on voit une différence entre les courbes des deux isomères: tandis que la forme *trans* donne la même courbe qu'à pH 2,0, ce que signifie que le complexe n'a pas changé, la courbe de la forme *cis* indique déjà un changement du complexe dans la solution: les atomes Cl sont évidemment remplacés par des groupements OH, car les entailles de Cl<sup>-</sup> avaient disparu. Sur la branche cathodique apparaît une nouvelle encoche au  $Q$  0,4, caractéristique pour le complexe Co<sup>III</sup> hydrolysé.

À pH 12 tous les deux isomères sont complètement décomposés, mais les

produits de décomposition différent. La réduction du  $\text{Co}^{\text{II}}$  se passe en deux formes, ce qui est aussi typique pour la décomposition hydrolytique profonde survenant en cas des complexes suivants.

Le complexe *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  (fig. 2), dont les ions  $\text{Cl}^-$  se libèrent au cours de sa réduction à pH 2,2, subit une décomposition hydrolytique à pH 7,0, auquel il ne contient plus les atomes Cl. À pH 8,8, 48 heures après la dissolution, la courbe signale une hydrolyse avancée.

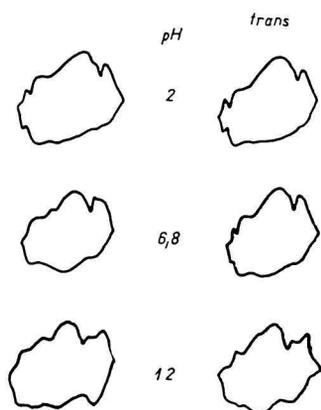


Fig. 1.

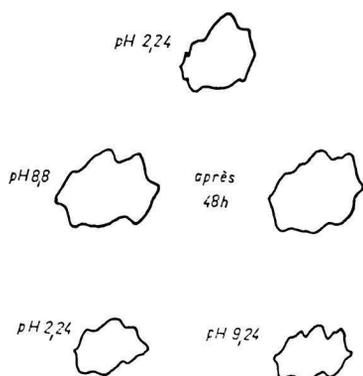


Fig. 2.

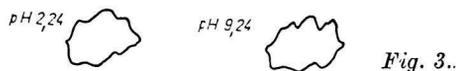


Fig. 3.



Fig. 4.

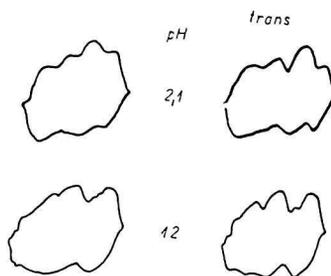


Fig. 5.

Pareillement la courbe du complexe  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$  à pH 7,0 comme à pH 9,24 indique que la forme originale (pH 2,24) s'est considérablement décomposée (fig. 3).

Par contre tous les deux isomères *cis* et *trans* du complexe  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^+$  montrent une stabilité remarquable: les courbes prises à pH 2 et 6,8 restent inchangées (fig. 4).

En cas du complexe  $[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^-$  (fig. 5) on peut constater que la différence entre les formes *cis* et *trans*, observée dans la solution acide (pH 2,1), subsiste même à pH 12,0 où la décomposition a déjà lieu.

OSCILOGRAFICKÁ POLAROGRAFIA NIEKTORÝCH  
DIACIDOTETRAMOKOBALTITÝCH KOMPLEXNÝCH IÓNOV

R. Ralea, G. Burlacu, D. Giurgiu

Chemický ústav, Univerzita „Al. Cuza“,  
Jasi

Zistilo sa, že oscilografická polarografia so striedavým prúdom môže slúžiť na rýchlu kontrolu stability komplexov v roztoku. Z porovnania kriviek vyplýva, že priebeh hydrolyzy sa môže líšiť pri izoméroch *cis* a *trans*. Po podrobnejšom štúdiu sa metóda môže využiť na identifikáciu hydrolytických produktov a na sledovanie kinetiky ich premien.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ  
ИОНОВ КОБАЛЬТДИАЦИДОТЕТРАМИНОВ

Р. Ралеа, Г. Бурлаку, Д. Джурджу

Химический институт, Университет «Ал. Куза»,  
Яссы

Было установлено, что осциллографическая полярография переменным током может служить для быстрого контроля устойчивости комплексов в растворе. Из сравнения кривых вытекает, что ход электролиза может отличаться в случае изомеров *cis* и *trans*. После более подробного изучения этот метод может быть использован для идентификации гидrolитических продуктов и для исследования кинетики их превращений.

*Preložil I. Smoleř*

BIBLIOGRAPHIE

1. Mathieu J. P., *Bull. Soc. Chim. France* **5**, 2121 (1936).
2. Ralea R., Burlacu G., Giurgiu D., *Revue de Chimie* **7**, No. 2 (1962).
3. Ralea R., Giurgiu D., Burlacu G., *Stud. Cercet. stiint. Chimie, Iasi, Fasc. 2*, 75 (1962).
4. Vlček A. A., *Polarographic Behaviour of Coordination Compounds*, dans *Progress in Inorganic Chemistry*, 322, Vol. 5 (ed. F. A. Cotton). Interscience, New York 1963.

Manuscrit reçu le 16. Septembre 1963