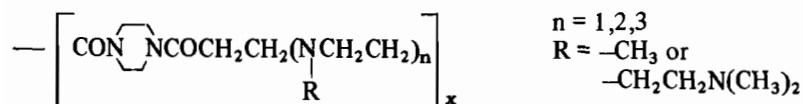


## first class



## second class

	HL	H <sub>2</sub> L	CuL
I $\left[ \begin{array}{c} \text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2 \\ \begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \end{array} \end{array} \right]_x$	8.09	4.53	8.72
II $\left[ \begin{array}{c} \text{CONCH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{NCH}_2\text{CH}_2 \\ \begin{array}{cc} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right]_x$	6.94	3.08	—
III $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{cc} & \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right]_x$	6.30	2.34	3.93

## References

- 1 R. Barbucci, P. Ferruti, C. Improta, M. Delfini, A. L. Segree, F. Conti, *Polymer*, 19, 1329 (1978).
- 2 R. Barbucci, V. Barone, P. Ferruti, *Atti Accad. Naz. Lincei*, 64, 481 (1978).
- 3 R. Barbucci, P. Ferruti, C. Improta, M. La Torraca, L. Oliva, M. C. Tanzi, *Polymer*, 20, 1298 (1979).
- 4 R. Barbucci, P. Ferruti, *Polymer Communications*, 20, 1061 (1979).

### Formation des Isopolycomplexes Hydroxylés et Carbonatés de l'Ion Uranyle, en Solution Aqueuse

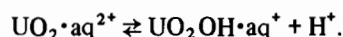
J. HURWIC, N. K. PONGI et G. DOUBLE

Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, F-13331 Marseille Cedex 3, France

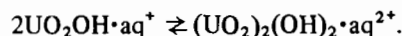
L'utilisation d'un programmeur électromécanique pour réactions liquide–liquide [1] nous a permis de reprendre l'étude de l'hydrolyse de l'ion uranyle par les bases fortes: nous avons ainsi vérifié et complété les nombreux résultats, souvent divergents, rencontrés dans la littérature.

Nous avons effectué une série de titrages potentiométriques (15 s à plusieurs heures entre deux ajouts de réactif titrant) de solutions de nitrate d'uranyle

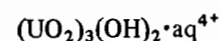
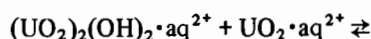
(0.00012 M à 0.1 M) par de l'hydroxide de sodium (1 M) en présence de NaNO<sub>3</sub> 0.2 M comme sel de fond. Sur le réseau obtenu, les courbes de concentrations supérieures à 0.001 M se coupent au point isohydrique [2] situé au pH = 7.8 et correspondant au rapport molaire Na/U = 2.33. En ce point, l'espèce isopolycondensée, prépondérante et la plus probable, est (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>-</sup>, qui implique un rapport OH/U = 2.33. Les autres espèces formées en milieu acide et provenant de la précédente, sont: (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>3+</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>. Le mécanisme réactionnel peut être résumé comme suit. Le cation UO<sub>2</sub>·aq<sup>2+</sup> résultant de l'ionisation dans l'eau des sels d'uranyle est un acide qui subit la dissociation au cours de l'alcalinisation:



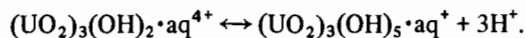
La polymérisation résultant de la formation probable de liaisons coordinatives par les groupements hydroxyles est favorisée par l'alcalinisation. Ainsi l'ajout ultérieur d'ions OH<sup>-</sup> entraîne-t-il la dimérisation du cation formé:



Par association avec le cation libre non dissocié, le dimère donne le trimère:

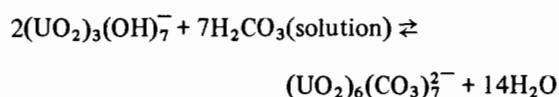
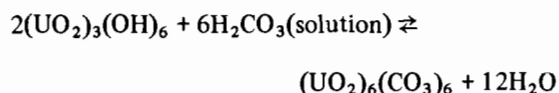
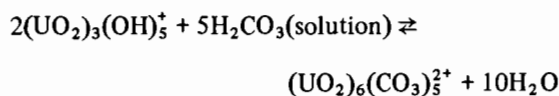
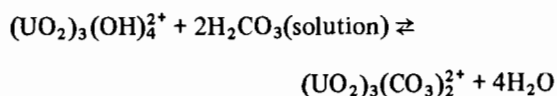
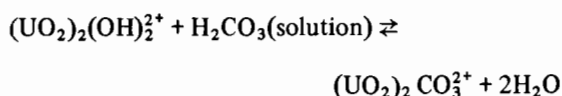


et



L'alcalinisation ultérieure donne  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_6 \cdot \text{aq}$  et puis  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7 \cdot \text{aq}^-$  à partir duquel précipite l'hexauranate  $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$ .

Nous avons ensuite, utilisant une burette à gaz programmée [3], effectué une série de courbes de titrages potentiométriques de solutions de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (0.02 M à 0.1 M) par du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M) sous une pression croissante ou constante (1 atm) de  $\text{CO}_2$ . Nous avons réalisé aussi une étude cinétique de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans des suspensions aqueuses d'uranates de sodium. Les différents réseaux de courbes de titrages potentiométriques obtenues nous ont permis de déduire l'existence d'espèces carbonatées en solution. En milieu acide, les complexes carbonatés sont obtenus à partir des espèces hydroxylées:



et à partir de la précipitation, il faut tenir compte des équilibres entre les phases précipitées et les espèces en solution, l'ensemble des réactions étant commandé par la moindre solubilité de  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . En milieu neutre et basique une seule espèce se forme: le tri-carbonate d'uranyle et de sodium qui se présente sous forme dimère étant donné la forme des réseaux de courbes de titrage:  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6^{8-}$ .

En milieux hydroxylé et carbonaté, les mêmes degrés d'isopolycondensation de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  se rencontrent au cours de l'hydrolyse des sels d'uranyle.

### Références

- 1 G. Carpéni *et al.*, *Electrochim. Acta*, 14, 587 (1969).
- 2 G. Carpéni, *J. Chim. Phys.*, 66, 327 (1969).
- 3 G. Double, *Thèse, Université de Provence, Marseille* (1975).

### Equilibria in Acetone Medium. Binary Systems Involving Cobalt(II) Halides and Pyrazole-Derived Ligands

M. MOLINA, M. de MORAES, C. MELIOS\* and J. O. TOGNOLLI

*Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, C.P. 174, 14800 Araraquara (SP), Brazil*

Stability data associated with  $\text{CoX}_2$ -DMPPz binary systems ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ; DMPPz = 3,5-dimethyl-1-phenyl pyrazole) in anhydrous acetone, at  $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ , have been previously reported [1]. The present communication deals with equilibrium investigations – in the above mentioned solvent and temperature – on  $\text{CoX}_2$ -L binary systems, in which L = Pyrazole (Pz) and 3,5-dimethyl pyrazole (DMPz). It is clearly apparent from conductimetric and spectrophotometric measurements that the equilibria involved in these systems can be represented (without taking into account the solvation on the participant species), generically, by the equation:  $\text{CoX}_2 + n\text{L} \rightleftharpoons \text{CoX}_2\text{L}_n$ , and the overall stability constants defined by:  $\beta_n = [\text{CoX}_2\text{L}_n]/[\text{CoX}_2][\text{L}]^n$ . The stability constants of the complex species were determined by combining the spectrophotometric method of corresponding solutions with the Fronaeus' computation technique [2]. The evaluated overall, as well as step ( $K_n$ ) stability constants are (system,  $\log \beta_n \pm$  limit of error [2],  $\log K_n$ ): *CoCl}\_2*-Pz,  $\log \beta_1 = 3.69 \pm 0.04$ ,  $\log K_1 = 3.69$ ;  $\log \beta_2 = 7.07 \pm 0.08$ ;  $\log K_2 = 3.38$ ;  $\log \beta_3 = 10.24 \pm 0.12$ ,  $\log K_3 = 3.17$ ;  $\log \beta_4 = 13.54 \pm 0.16$ ,  $\log K_4 = 3.30$ ; *CoBr}\_2*-Pz,  $\log \beta_1 = 4.54 \pm 0.05$ ,  $\log K_1 = 4.54$ ;  $\log \beta_2 = 8.76 \pm 0.10$ ,  $\log K_2 = 4.22$ ;  $\log \beta_3 = 12.85 \pm 0.15$ ,  $\log K_3 = 4.09$ ;  $\log \beta_4 = 16.90 \pm 0.20$ ,  $\log K_4 = 4.05$ ; *CoI}\_2*-Pz:  $\log \beta_1 = 4.00 \pm 0.04$ ,  $\log K_1 = 4.00$ ;  $\log \beta_2 = 7.69 \pm 0.09$ ,  $\log K_2 = 3.69$ ;  $\log \beta_3 = 11.22 \pm 0.13$ ,  $\log K_3 = 3.53$ ;  $\log \beta_4 = 14.79 \pm 0.18$ ,  $\log K_4 = 3.57$ ; *CoCl}\_2*-DMPz:  $\log \beta_1 = 4.53 \pm 0.05$ ,  $\log K_1 = 4.53$ ;  $\log \beta_2 = 8.78 \pm 0.10$ ,  $\log K_2 = 4.25$ ;  $\log \beta_3 = 12.69 \pm 0.15$ ,  $\log K_3 = 3.91$ ;  $\log \beta_4 = 17.02 \pm 0.20$ ,  $\log K_4 = 4.33$ ; *CoBr}\_2*-DMPz:  $\log \beta_1 = 5.22 \pm 0.06$ ,  $\log K_1 = 5.22$ ;  $\log \beta_2 = 10.13 \pm 0.12$ ,  $\log K_2 = 4.91$ ;  $\log \beta_3 = 14.83 \pm 0.17$ ,  $\log K_3 = 4.70$ ;  $\log \beta_4 = 19.71 \pm 0.23$ ,  $\log K_4 = 4.88$ ; *CoI}\_2*-DMPz:  $\log \beta_1 = 4.95 \pm 0.06$ ,  $\log K_1 = 4.95$ ;  $\log \beta_2 = 9.58 \pm 0.11$ ,  $\log K_2 = 4.63$ ;  $\log \beta_3 = 14.04 \pm 0.16$ ,  $\log K_3 = 4.46$ ;  $\log \beta_4 = 18.64 \pm 0.22$ ,  $\log K_4 = 4.60$ . A very good compatibility between the calculated formation constants and the pertinent experimental data was achieved for all the studied systems. The listed stability constants, in connection with previously determined values [1], indicate that in acetone medium and with any of the cobalt(II) halides as reference acceptor, the follow-