
Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Alina STASIEWICZ

**Spektrofotometryczne badania roztworów niektórych rodanków metali
w ciekłym amoniakacie rodanku amonu**

**Спектрофотометрические исследования растворов некоторых
роданидов в жидком $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$**

**Spektrophotometrische Untersuchungen der Lösungen einiger
Metallrhodanide in flüssigem $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$**

Od dawna wpływ własności rozpuszczalnika na widmo absorpcyjne substancji rozpuszczonej był przedmiotem szczególnego zainteresowania. Wpływ ten może uwidocznić się odmiennym charakterem krzywej absorpcji, przesunięciem maksimów absorpcji lub zmianą w ich intensywności. Największe znaczenie wywoływanych zmian zależy przede wszystkim od wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a substancji rozpuszczonej oraz w niewielkim stopniu od własności fizycznych rozpuszczalnika, stałej dielektrycznej, współczynnika załamania światła itd.

W spektrofotometrii absorpcyjnej stosowane są rozpuszczalniki zarówno wodne, jak i bezwodne, z których najczęściej używane są rozpuszczalniki organiczne, jak benzen, toluen, aceton, eter, alkohole, pirydyna itd. Rozpuszczalniki stosowane w analizie spektrofotometrycznej oprócz zdolności rozpuszczania winny charakteryzować się dużym zakresem przepuszczalności, małą lotnością, stałym składem chemicznym, dostateczną czystością itd.

Badania nad zachowaniem się widm absorpcyjnych związków nieorganicznych i organicznych w roztworach o różnym składzie lub pH wskazują na wielką zależność otrzymanego widma od rodzaju i stężenia substancji badanej.

Zastosowanie spektrofotometrii absorpcyjnej do badania kompleksów amminowych w roztworze wodnym szeroko omawia Weigert [23], Ley [16] i Kiss [9—14]. Wpływ stężenia amoniaku na rodzaj powstających połączeń amminowych i charakter krzywej spektrofotometrycznej przez szereg lat był tematem zainteresowania Bjerruma i jego szkoły [2, 3]. Autor ten na podstawie szeregu pomiarów widm absorpcyjnych dla jonów Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} i in. w roztworach wodnych zawierających różne stężenia NH_3 wykazał, że długość fali maksimum absorpcji pasma badanego zależy jedynie od struktury otrzymanego połączenia i; że dla przyłączonej grupy NH_3 charakterystyczny jest przyrost λ oraz, że przyrost ten jest wielkością addytywną.

Zastosowanie ciekłego amoniaku rodanku amonu jako rozpuszczalnika w spektrofotometrii absorpcyjnej miało na celu wyjaśnienie udziału jonów SCN^- w budowie sfery wewnętrznej badanych przez autorkę kompleksów amminowych [22]. Autorka na podstawie wyników analizy polarograficznej [7] jak również na podstawie klasycznej analizy chemicznej otrzymanych soli stałych w badanym rozpuszczalniku uzyskała wyniki przemawiające za tworzeniem się czystych kompleksów amminowych. Jednak już wizualnie obserwowana zmiana zabarwienia występująca w odniesieniu do jonu Co^{2+} skłoniła do dokładnego przesłędzenia widm absorpcji w zależności od czasu dla niektórych z badanych jonów i porównania otrzymanych wyników z danymi z literatury.

Własności fizyczne i chemiczne ciekłego amoniaku, duża trwałość w temperaturze pokojowej i znaczna przepuszczalność pozwoliły na przebadanie absorpcji światła w zakresie od 300 $m\mu$ do 900 $m\mu$.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ciekły amoniak rodanku amonu otrzymano w sposób podany poprzednio [22]. Do badań spektrofotometrycznych użyto tylko połączeń barwnych, a mianowicie rodanków niklu, chromu, miedzi i kobaltu. Sposoby otrzymywania tych soli zostały omówione w poprzednich publikacjach [7, 22].

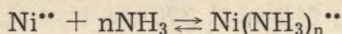
Do badań spektrofotometrycznych używano spektrofotometru Hilgera „Uvispek”, oryginalnych naczynek pomiarowych kwarcowych i szklanych. Naczynka po napełnieniu badanym ciekłym amoniakiem przykrywano doszlifowanymi płytkami szklanymi i dociskano pierścieniami gumowymi. Taki sposób zamknięcia okazał się dostateczny, roztwory nie wykazywały ubytku rozpuszczalnika, nawet po upływie 6 miesięcy.

Ciekły $NH_4NCS \cdot nNH_3$ wykazuje w zakresie widma widzialnego bardzo nieznaczną absorpcję względem wody jako odnośnika, która w części długofalowej przy ok. 700 $m\mu$ maleje tak znacznie, że ciekły

amoniakat rodanku amonu jest bardziej przezroczysty niż woda. Absorpcja szybko wzrasta w krótkofalowej części widma i przy 275 m μ osiąga 100 %.

Pomiary absorpcji roztworów Co(NCS)₂, Ni(NCS)₂, Cr(NCS)₃, CuSCN, CuSO₄ wykonywane były w temperaturze pokojowej kilkakrotnie i z roztworów o różnym stężeniu.

Ni(NCS)₂ — widmo absorpcyjne Ni(NCS)₂ w ciekłym amoniakacie rodanku amonu mierzono w zakresie od 290 m μ do 900 m μ . W przebadanym zakresie obserwuje się jedno pasmo absorpcyjne z maksimum przy ok. 355 m μ i drugie szerokie pasmo z maksimum przy 570 m μ (ryc. 1). Roztwory do badań przygotowano przez rozpuszczenie stałego bezwodnego Ni(NCS)₂ w ciekłym amoniakacie rodanku amonu. Do pomiarów używano naczynek kwarcowych, d = 1 cm. Wszystkie pomiary powtarzane były przynajmniej dwukrotnie. Pierwszy pomiar po 20 min. od czasu wprowadzenia stałej soli do rozpuszczalnika (w tym czasie następowało rozpuszczenie soli). Drugi pomiar wykonywano po upływie kilku, a następnie kilkunastu godzin. Kształt otrzymanej krzywej pozostawał stały niezależnie od czasu, jaki upłynął od rozpuszczenia soli. Ponieważ widmo zależy tak od jonu centralnego, jak i od jonów koordynowanych, to w przypadku rodanku niklawego należy przyjąć, że równwaga reakcji:



ustala się natychmiast. Zmiana stężenia rodanku niklawego nie wpływa na zmianę krzywej spektrofotometrycznej (ryc. 1).

Jednym ze sposobów identyfikacji spektrofotometrycznej jest stwierdzenie na podstawie widm absorpcji tożsamości chemicznej badanej substancji z wzorcem. Ponieważ dotychczas nie były prowadzone pomiary absorpcji światła w takich rozpuszczalnikach, jak ciekły amoniak czy też ciekłe amoniakaty, wydaje się być słuszne porównanie z danymi otrzymanymi w wodnych roztworach amoniaku. Wyciągnięte wnioski zostały otrzymane przez porównanie wykresów otrzymanych jako funkcja $A = f(\lambda)$. Maksima absorpcji otrzymane w różnych rozpuszczalnikach przez różnych autorów zestawione są w tab. 1.

Na podstawie porównania krzywych absorpcji Ni(NCS)₂ w ciekłym amoniakacie rodanku amonu i w wodnych roztworach amoniaku wynika jednoznacznie, że mamy do czynienia z amminokompleksami kationowymi. Porównując wyniki otrzymane przez Leya [16] i Bjerruma [2] dla wodnych roztworów oraz ich wielką zgodność z otrzymanymi w badanym rozpuszczalniku można stwierdzić, że jon Ni²⁺ jest skompleksowany tylko drobinami NH₃. Wprowadzenie do kompleksu innych drobin, np H₂O, powoduje przesunięcie obserwowanego maksimum

Tabela 1

Autor	Badana sól lub jon	λ w $m\mu$			
	$Ni(NCS_2 + NH_4NCS \cdot nNH_3)$	750	570	355	300
Bjerrum [2]	$Ni(NH_3)_6^{**}$	—	570	—	—
Ley [16]	$Ni(NH_3)_6^{**}$	—	570	360	—
Kiss [12]	$Ni(NH_3)_4^{**}$	—	605	388	—
Kiss	$Ni(NCS)_2$	710	650	398	260
Kiss	$Ni(NCS)_4^{''}$	—	660	400	288
Kiss	$Ni(NCS)_2 + C_5H_5N$	—	585	358	—

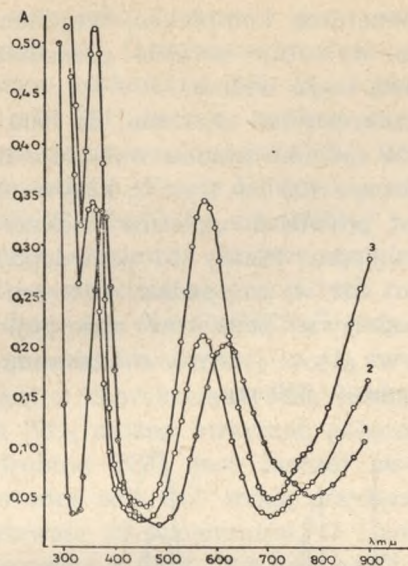
w kierunku fal długich. Potwierdzają to dane uzyskane przez Kiss a [12] dla jonu $Ni(NH_3)_4^{**}$.

Maksymalna liczba koordynacyjna Ni^{**} i charakter użytego rozpuszczalnika skłaniają do przyjęcia obecności jonu $Ni(NH_3)_6^{**}$ w badanym amoniaku rodanku amonu. Potwierdza to również zaobserwowany fakt, przy dodawaniu wody do badanego ciekłego amoniaku niklawego do ok. 50 % nie obserwuje się zmiany maksimum absorpcji. Przesunięcie takie występuje natomiast po rozpuszczeniu w wodzie wydzielonego stałego amoniaku niklawego w kierunku fal długich. Obserwowane maksima mają położenie, 620 $m\mu$ i 370 $m\mu$ (ryc. 1, krzywa 4). Wprowadzenie stężonego wodnego roztworu amoniaku natychmiast wizualnie zmienia barwę roztworu z niebieskiej na fioletową, a obserwowane widmo niczym nie różni się od otrzymanego w ciekłym amoniaku rodanku amonu.

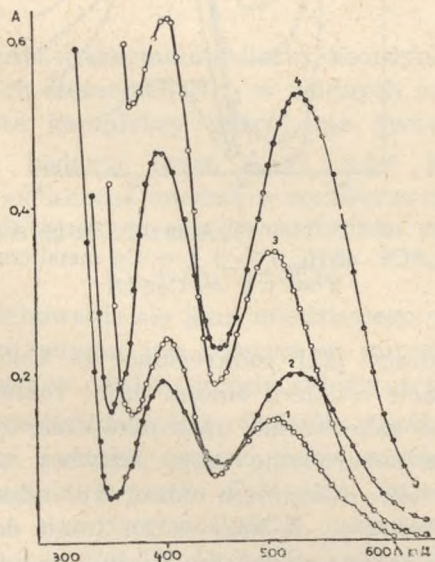
$Cr(NCS)_3$ — Krzywa absorpcji roztworu $Cr(NCS)_3$ w ciekłym amoniaku rodanku amonu wykazuje dwa maksima prawie równej wielkości, przy 525 $m\mu$ i 395 $m\mu$ (ryc. 2, krzywa 1).

Na równe wartości współczynników absorpcji obu maksimów otrzymanych w przypadku sześciopodwójnych i trójetylenodwuwaminowych kompleksów chromu w wodnym roztworze amoniaku zwrócił uwagę L i n h a r d [17, 19]. Maksima absorpcji według niego dla jonu $Cr(NH_3)_6^{***}$ wypadają przy 460 $m\mu$ i 351 $m\mu$, zaś dla jonu $Cr(en)_3^{***}$ przy 456 $m\mu$ i 351 $m\mu$ (en — etylenodwuwamina). Jeżeli do wodnego roztworu soli chromu (III) dodać roztworu amoniaku obserwuje się regularne przemieszczenie obserwowanego w części widzialnej maksimum w kierunku ultrafioletu oraz stały wzrost wartości absorpcji od sześciowodnego jonu do sześciopodwójnego [5].

Znaczna różnica pomiędzy wynikami uzyskanymi w ciekłym amoniaku a pomiarami L i n h a r d a wywołana jest prawdopodobnie nie-



Ryc. 1. Widma absorpcji roztworów nikiel w ciekłym amoniaku rodanku amonu; 1 — wydzielonego, stałego amoniaku niklowego $[\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{NH}_3]$ po rozpuszczeniu w H_2O , 2 — i 3 — roztworów $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ o różnych stężeniach w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$

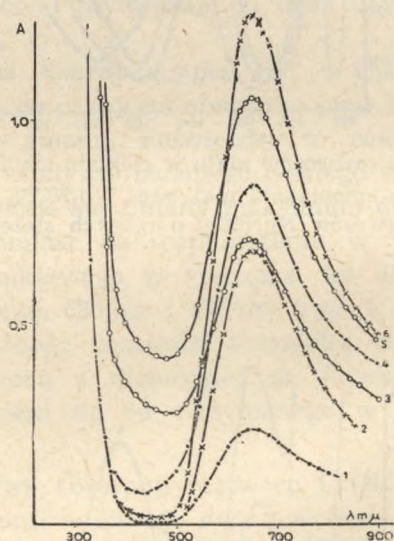


Ryc. 2. Krzywe spektrofotometryczne otrzymane dla różnych stężeń chromu w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$; 1 — i 2 — Cr_2O_3 , 2 — i 3 — $\text{Cr}(\text{NCS})_3$

jednorodną sferą wewnętrzną kompleksu, wejściem na miejsce dipoli NH_3 jonów SCN' , co wywołuje zwykle przesuwanie się maksimum absorpcji w długofalową część widna.

W przebadanym zakresie od 300 $\text{m}\mu$ do 900 $\text{m}\mu$ roztwór Cr_2O_3 w ciekłym amoniakacie rodanku amonu wykazuje dwa pasma absorpcji z maksimum przy 505 $\text{m}\mu$ i 405 $\text{m}\mu$ (ryc. 2, krzywa 2). Wartość absorpcji pasma pierwszego jest prawie dwukrotnie większa od absorpcji odpowiadającej pasmu drugiemu. Mamy tu prawdopodobnie do czynienia z innymi kompleksami niż w przypadku roztworu $\text{Cr}(\text{NCS})_3$.

CuSCN — Na podstawie pomiarów absorpcji światła otrzymano krzywe (ryc. 3, krzywa 1) z jednym maksimum w zakresie widna widzialnego przy 640 $\text{m}\mu$ — 650 $\text{m}\mu$.



Ryc. 3. Typowe krzywe spektrofotometryczne roztworów Cu przy różnych stężeniach w roztworze $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$; 1 — i 4 — Cu metalicznej, 2 — i 6 — CuSO_4 , 3 — i 5 — CuSCN

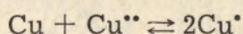
W poprzedniej pracy [22] podkreślono, że CuSCN rozpuszcza się w ciekłym amoniakacie rodanku amonu dając roztwory zabarwione na niebiesko. Ta zmiana zabarwienia uwarunkowana być może przejściem $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Podobne zabarwienie mają roztwory uzyskane przez rozpuszczenie CuSO_4 , ich maksimum absorpcji odpowiada ściśle tym samym długościom fali (ryc. 3, krzywa 2). Jeżeli do roztworu ciekłego amoniaku rodanku amonu dodać metalicznej miedzi, rozpuści się ona również z niebieskim zabarwieniem, a krzywa absorpcji ma przebieg podobny (ryc. 3, krzywa 3). W roztworach wodnych maksimum absorpcji

zależy od stężenia amoniaku i wraz z jego wzrostem przesuwają się w kierunku fal długich [23]. Otrzymane wartości przez Leya [16] dla maksimum przy dużym nadmiarze NH_3 dla roztworu CuSO_4 wynoszą $645 \text{ m}\mu$. Rosenblatt [21] badając wpływ amoniaku na kompleksy amminowe Cu^{2+} uważa, że takie aniony jak ClO_4^- , Br^- , SCN^- , nie wykazują wpływu na absorpcję światła. Znane kompleksy anionowe Cu^{2+} z jonem SCN^- o składzie CuNCS^+ , $\text{Cu}(\text{NCS})_2$, $\text{Cu}(\text{NCS})_3^-$ i $\text{Cu}(\text{NCS})_4^{2-}$ nie mogą być brane pod uwagę, ponieważ krzywe spektrofotometryczne mają zupełnie inny kształt, a maksima absorpcji tych roztworów leżą w krótkofalowej części widma, np. dla $\text{Cu}(\text{NCS})_4^{2-}$ przy $395 \text{ m}\mu$ [6].

Jony Cu^{2+} w roztworach wodnych tworzą trwałe czteroamminowe jony, co związane jest z charakterystyczną liczbą koordynacji 4. Przy wyższych stężeniach NH_3 można otrzymać połączenia pięcioamminowe, w których piąta drobina NH_3 jest inaczej związana niż pozostałe. W ciekłym NH_3 bezwodne sole Cu^{2+} mogą przyłączyć jeszcze jedną drobinę NH_3 dając nietrwałe sześćoamminy. O istnieniu takich połączeń świadczą prace Wernera [24], Rosenblatta [21], Leya [16] i Langego [15]. Przyłączenie szóstej drobin NH_3 powoduje tylko nieznaczną zmianę w widmie absorpcyjnym w porównaniu z widmem roztworów pięcioamminowych. Według Bjerruma [2, 3] dwa ostatnie ligandy związane są zupełnie inaczej od pozostałych. Pięcioamminowy jon daje trwałą strukturę rezonansową, która po przyłączeniu jeszcze jednej drobin NH_3 trudno przechodzi w strukturę oktaedru tetragonalnego.

Dla jonu Cu^+ mimo maksymalnej liczby koordynacji równej 4, nawet przy bardzo wysokich stężeniach NH_3 w wodnych roztworach amoniaku, nie zostały wykryte kompleksy więcej niż dwuamminowe.

Przeprowadzone badania przez Jollyego [8] nad równowagą zachodzącą między metaliczną miedzią w roztworze ciekłego NH_3 a jonem Cu^+ wskazują na następującą reakcję:



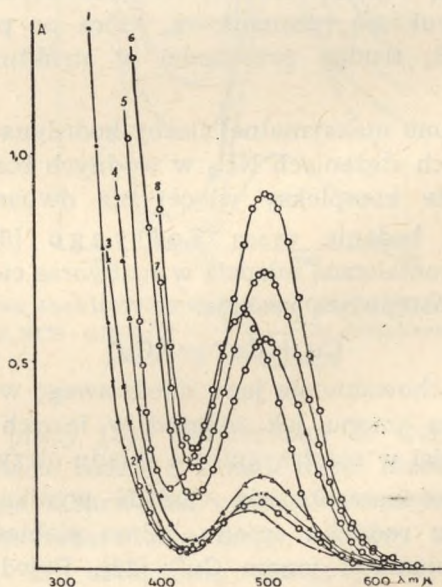
Dosyć dziwne zachowanie się jonu miedziawego w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu jak również w innych amoniakatach następuje duże trudności w rozstrzygnięciu składu otrzymanego połączenia.

Z badań nad rozpuszczalnością CuSCN wynika, że w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu, mimo niebieskiego zabarwienia, nie mamy do czynienia z jonem Cu^{2+} [22]. Pojedyncza fala polarygraficzna, otrzymana z roztworów CuSCN , przemawia również za obecnością w roztworze jonu Cu^+ [7]. Próby badania wpływu prężności NH_3 na zabarwienie roztworów otrzymywanych przez rozpuszczenie metalicznej miedzi w ciekłym amoniaku rodanku amonu również nie dały

jednoznacznych wyników. Niewątpliwy i wielki wpływ powietrza daje się zauważyć już nawet przy nieznacznym tylko uchyleniu korka z naczynia zawierającego bezbarwne lub prawie bezbarwne roztwory metalicznej miedzi.

Co(NCS)_2 — Jeżeli do roztworu $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$ znajdującego się w naczynku spektrofotometrycznym dodać bezwodnego Co(NCS)_2 i możliwie szybko wykonać pomiar, okaże się, że maksimum absorpcji jest przesunięte w kierunku fal krótkich w porównaniu z roztworem przygotowanym poprzedniego dnia. W następnych pomiarach wykonanych po upływie 1 godz. i 2 godz. maksimum przesuwa się od wartości 480 m μ w kierunku fal długich ażebym po upływie kilku godzin ustalić się na określonej wartości ok. 500 m μ . Oprócz zmian w położeniu maksimum obserwuje się jednoczesny wzrost jego intensywności, obserwowany również wizualnie, a trwający kilka dni (ryc. 4). Takie zachowanie się Co(NCS)_2 może sugerować jedynie tworzenie się jonu kompleksowego o mieszanej sferze wewnętrznej. W celu wyjaśnienia tego sporządzono roztwory zawierające jon $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$.

$\text{Co(NH}_3)_6(\text{NCS})_3$ — Daje widmo absorpcyjne przesunięte względem widma otrzymanego dla Co(NCS)_2 w kierunku części krótkofalowej, z maksimum przy ok. 480 m μ (ryc. 4, krzywa 5).



Ryc. 4. Widma absorpcji roztworów kobaltu w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$ w zależności od czasu pomiaru; 1 — Co(NCS)_2 po 30 min., 2 — po 60 min., 3 — po 2 godz., 4 — po 4 godz., 5 — $\text{Co(NH}_3)_6^{+3}$, 6 — Co(NCS)_2 po 19 godz., 7 — po 25 godz., 8 — po 35 godz.

Identyczne krzywe spektrofotometryczne otrzymuje się w przypadku rozpuszczenia w ciekłym amoniakacie $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$.

Chlorek sześćoamminokobaltowy otrzymano przez utlenienie CoCl_2 tlenem powietrza w obecności węgla aktywowanego jako katalizatora w wodnym roztworze amoniaku [4]. Otrzymaną sól po przekrystalizowaniu przeprowadzono w $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$, a następnie po dodaniu $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ w $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NCS})_3$ [20]. Rodanek sześćoamminokobaltowy po przekrystalizowaniu z wody suszono w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5 , a następnie rozpuszczano w ciekłym amoniakacie rodanku amonu.

Kształt krzywej, położenie maksimum absorpcji i intensywność pozostawały stałe niezależnie od czasu wykonania pomiaru. Jednakowe widmo absorpcyjne dla soli $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NCS})_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ i $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3$ dowodzi, że odpowiedzialny za nie jest tylko jon $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Różnica otrzymanych krzywych pomiędzy $\text{Co}(\text{NCS})_2$ a $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ rozpuszczonych w ciekłym amoniakacie rodanku amonu wyklucza z jednej strony obecność kompleksowego jonu sześćoamminowego dla soli $\text{Co}(\text{NCS})_2$ i utlenianie $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, z drugiej strony brak przemieszczania się widma w przypadku jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ wyklucza wymianę pomiędzy drobinami NH_3 a jonami SCN' , a tym samym tworzenia się jonu, w którym jedna lub więcej drobin NH_3 zastąpione byłyby jonami SCN' . Wszystko to dowodzi wielkiej trwałości jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ w ciekłym amoniakacie rodanku amonu.

W stanie stałym znane są kompleksy kobaltu (II) o niebieskim i różowym zabarwieniu. Niebieskim kompleksom kobaltu zarówno w stanie stałym, jak i w roztworach przypisuje się konfigurację tetraedryczną, czerwonym — konfigurację oktaedryczną. Położeniu pasma absorpcyjnego sześciokoordynacyjnych kompleksów hydratacyjnych odpowiada maksimum ok. $510 \text{ m}\mu$. Pasma absorpcyjne niebieskich kompleksów tetraedrycznych przesunięte są znacznie w kierunku fal dłuższych. Badania dotyczące absorpcji światła wodnych roztworów $\text{Co}(\text{NCS})_2$ przeprowadzone przez Kissa [10, 11] wykazują trzy maksima przy $275 \text{ m}\mu$, $515 \text{ m}\mu$, i niewielkie maksimum przy $600 \text{ m}\mu$. Zwiększenie stężenia jonów SCN' powoduje przesunięcie pasma w kierunku fal dłuższych, co związane jest z powstaniem niebieskich kompleksów $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$. Z kompleksów kobaltu o liczbie koordynacyjnej 6, do których należą kompleksy amminowe, ze względu na łatwość utleniania się tlenem powietrza, rozpatrywane są jedynie kompleksy kobaltu (III).

Kiss [13] dla jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ w wodnym roztworze amoniaku otrzymuje widmo absorpcyjne z maksimum przy $472 \text{ m}\mu$ i przy $340 \text{ m}\mu$. Linhard i Weigel [18] zwracają uwagę na podobieństwo w wartości ekstynkcji jak również na umiejscowienie maksimów w przypadku

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ i $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$. Wprowadzenie chlorowca do sfery wewnętrznej kompleksu prowadzi do przesunięcia maksimum absorpcyjnego w kierunku fal długich [1], a wielkość przesunięcia zależy od rodzaju chlorowca. Dla jonu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ przesuwa się do 535 m μ , a dla $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ do 548 m μ . Wprowadzenie jednego jonu SCN' jako addendu do jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ powoduje przesunięcie obserwowanego maksimum z wartości 472 m μ do 497 m μ [9].

Jedno pasmo absorpcyjne dla $\text{Co}(\text{NCS})_2$ otrzymane w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu w odróżnieniu od dwóch pasm w przypadku jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ otrzymywanych w wodnych roztworach amoniaku przemawia za obecnością jonu Co^{2+} . Przesunięcie maksimum absorpcyjnego w kierunku fal długich jak również wzrost ekstynkcji najprawdopodobniej spowodowane są stopniowym wypieraniem ze sfery wewnętrznej kompleksu początkowo przykoordynowanych drobin NH_3 przez jony SCN' .

Otrzymane wyniki jak również dane z literatury co do charakteru badanej soli $\text{Co}(\text{NCS})_2$ przemawiają za istnieniem w ciekłym amoniaku rodanku amonu jonu kompleksowego o składzie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^+$. Świadczą o tym także prace Bjerruma [2], który w 7,75n roztworze wodnym amoniaku stwierdził obecność tylko w 69% Co^{2+} w postaci jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, gdy natomiast w przypadku jonów Ni^{2+} w tych samych warunkach ilość $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ wynosi 91%.

PIŚMIENNICTWO

1. Abłow A.W., Filipow M. R.: *Ž. N. Ch.*, **2**, 2390 (1957).
2. Bjerrum J.: *Obrazowanie aminow metaliow*, Moskwa 1961.
3. Bjerrum J., Andersen P.: *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.*, 1945.
4. Brauer C.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Stuttgart 1962, s. 1334.
5. Colmar R. J., Schwartz F. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3204 (1932).
6. Holba V.: *Chem. Zvesti.*, **14**, 177 (1960).
7. Hubicki W., Stasiewicz A.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska Lubin, sectio AA vol. XVI*, 53 (1961).
8. Jolly W. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4849 (1956).
9. Kiss A., Czegledy D.: *Z. anorg. Chem.*, **235**, 407 (1938).
10. Kiss A., Csokan P.: *Z. phys. Chem., A*, **186**, 239 (1940).
11. Kiss A., Csokan P.: *Z. phys. Chem., A*, **188**, 27 (1941).
12. Kiss A., Csokan P.: *Z. anorg. Chem.*, **245**, 355 (1941).
13. Kiss A.: *Z. anorg. Chem.*, **246**, 28 (1941).
14. Kiss A., Csokan P.: *Z. anorg. Chem.*, **247**, 205 (1941).
15. Lange W.: *Ber.*, **59**, 2107 (1926).
16. Ley H.: *Z. anorg. Chem.*, **164**, 395 (1927).
17. Linhard M., Weigel M.: *Z. anorg. Chem.*, **278**, 24 (1955).

18. Linhard M., Weigel M.: Z. anorg. Chem., 264, 321 (1951).
19. Linhard M., Siebert H., Weigel M.: Z. anorg. Chem., 278, 287 (1955).
20. Miolati A.: Z. anorg. Chem., 23, 241 (1900).
21. Rosenblatt F.: Z. anorg. Chem., 204, 351 (1932).
22. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Lublin, sectio AA, XIV, 49 (1959).
23. Weigert F.: Ber., 49, 1496 (1916).
22. Werner A.: Z. anorg. Chem., 21, 201 (1899).

РЕЗЮМЕ

Проведены измерения поглощения света растворами $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, Cr_2O_3 , $\text{Co}(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$, CuSCN , CuSO_4 и металлической меди в растворе жидкого аммиака роданида аммония. Полученные спектры поглощения функции $A=f/\lambda$ сравнивались со спектром поглощения тех же соединений в водном растворе аммиака.

Установлено, что в исследуемом растворителе никель и медь существуют в виде гексаамминовых комплексных соединений. В комплексах хрома и кобальта кроме молекул NH_3 имеются ионы SCN' .

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Messungen der Lichtabsorption von $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, Cr_2O_3 , $\text{Co}(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$, CuSCN , CuSO_4 Lösungen und metalischem Kupfer im flüssigen Ammoniumrhodanidammoniakat als Lösungsmittel durchgeführt. Die erhaltenen spektrophotometrischen Kurven der Funktion $A = f/\lambda$ wurden mit den Absorptionsbildern von wässrigen Ammoniaklösungen verglichen. Man stellte fest, dass in dem zu untersuchenden Lösungsmittel Ni und Cu Hexaaminokomplexe bilden; Cr und Co dagegen enthalten im Komplexion ausser NH_3 — Teilchen auch SCN' Ionen.

