

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

Alina STASIEWICZ

**Spektrofotometryczne i polarograficzne badania reakcji kobaltu
z α -nitrozo- β -naftolem w ciekłym amoniakacie rodanku amonu**

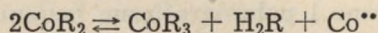
**Спектрофотометрические и полярографические исследования
химической реакции кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом в жидком
 $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot \text{nNH}_3$**

**Spektrophotometrische und polarographische Untersuchungen zur
Reaktion von Co und α -Nitroso- β -naphtol
in flüssigem $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot \text{nNH}_3$**

α -nitrozo- β -naftol jest jednym z pierwszych odczynników organicznych zastosowanych w analizie nieorganicznej. W roztworze wodnym daje on trudno rozpuszczalne barwne osady o typie soli wewnątrzkompleksowych z Co, Pd, Ag, Bi, Cr, Fe, Sn, Th, Ti, W, U, Zr i Cu [13]. Z kobaltem α -nitrozo- β -naftol przy dużym stężeniu metalu daje czerwony osad, przy małym zaś barwny roztwór. Pozwala to na oznaczanie kobaltu metodą wagową i kolorymetryczną. Skład otrzymanego osadu w znacznym stopniu zależy od pH środowiska. Iliński i Knorre [6, 7] wyróżniali dwa związki, jeden z Co^{2+} o zabarwieniu brunatnym, otrzymywany w roztworze obojętnym, w którym na jedną drobinę kobaltu przypada dwie drobiny α -nitrozo- β -naftolu i drugi czerwony, powstający w środowisku słabo kwaśnym z trzema drobinami odczynnika i kobaltem na trzecim stopniu utlenienia. Czerwony osad o składzie $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3 = \text{CoR}_3$ powstaje również przy ogrzewaniu w rozcieńczonych kwasach osadu otrzymanego z roztworów obojętnych.

Z badań Mayra i Feigla [14] wynika, że w środowisku kwaśnym następuje częściowe utlenienie Co^{2+} do Co^{3+} odczynnikiem a otrzymany osad jest mieszaniną CoR_2 i CoR_3 . Paulais [15], a później Bobtelsky i Jungreis [2] doszli do podobnych wniosków dotyczących składu chemicznego osadu i utlenienia kobaltu przez sam odczynnik.

Kolthoff i Langer [8] na podstawie badań amperometrycznych stwierdzili zależność barwy i składu od środowiska reakcji. W środowisku obojętnym otrzymali oni czerwono-brunatny osad o składzie CoR_2 , w kwaśnym osad czerwony o składzie $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{HR}$ (HR — oznacza α -nitrozo- β -naftol). Z pracy tej wynika, że reakcja utleniania kobaltu nie zachodzi. Późniejsza praca Kolthoffa i Jacobsena [9], dotycząca składu powstającego osadu, oparta na analizie polarograficznej, amperometrycznej i wagowej uzależnia nadal skład od środowiska reakcji. Wymienieni autorzy uważają, że w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym skład osadu odpowiada wzorowi CoR_2 , w środowisku kwaśnym powstanie CoR_3 tłumaczą reakcją dysproporcji:



Pomiary widma absorpcji roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie w chloroformie wytrąconego osadu, otrzymanego w roztworach wodnych, przeprowadzone przez Lundquist i współprac. [12] wykazały znaczną absorpcję w zakresie od 365 m μ do 400 m μ . Wielkość absorpcji zależy od pH roztworu i czasu przeprowadzonej ekstrakcji chloroformem.

Pomarańczowoczerwone zabarwienie roztworu, powstające przy małej ilości kobaltu, według odkrywców metody pochodzi od kompleksu Co^{**} z α -nitrozo- β -naftolem. Późniejsze metody oparte na analizie kolorymetrycznej przyjmowały istnienie w nim Co^{***} [1, 3, 18].

Komar i Tołmaczew [10], badając krzywe absorpcji kompleksu kobaltu z α -nitrozo- β -naftolem stwierdzili skład fazy ciekłej odpowiadający wzorowi CoR_2 , a stała nietrwałości w środowisku alkalicznym (ok. 0,1 m KOH) wynosi $5 \cdot 10^{-17}$. Stała nietrwałości dla tego samego kompleksu w buforze cytrynianu amonu wynosi $1,1 \cdot 10^{-12}$ [11].

W roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu kobalt z α -nitrozo- β -naftolem daje czerwony roztwór, a ponieważ dotychczas nikt nie prowadził badań nad reakcją w ciekłym amoniaku, czy też w innych amoniakatach, celem mojej pracy jest prześledzenie powstających połączeń kobaltu z α -nitrozo- β -naftolem w tym roztworze.

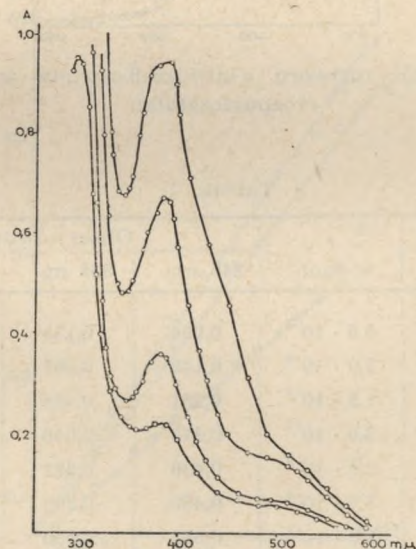
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do pomiarów absorpcji używano spektrofotometru Hilgera „Uvispek” i oryginalnych naczynek pomiarowych kwarcowych o $d = 0,5$ cm. Naczyńka po napełnieniu badanym roztworem w celu zabezpieczenia przed odparowaniem NH_3 przykrywano płytkami szklanymi i dociskano pieścieniami gumowymi. Pomiary w zakresie widma widzialnego wykonywano co 10 m μ a w ultrafiolecie co 5 m μ .

Ciekły amoniak rodanku amonu przygotowano w sposób podany w poprzedniej pracy [16].

α -nitrozo- β -naftol (produkcji F. O. Ch. — Gliwice) suszono w eksykatorze próżniowym nad stęż. H_2SO_4 . $Co(NCS)_2$ otrzymany według przepisów podanych w literaturze [3] suszono w eksykatorze próżniowym nad stężeniem H_2SO_4 . Sól ta rozpuszcza się w badanym rozpuszczalniku w ilości około 0,5 mol/l z utworzeniem kompleksowego jonu o składzie $[Co(NH_3)_5NCS]^+$ [17].

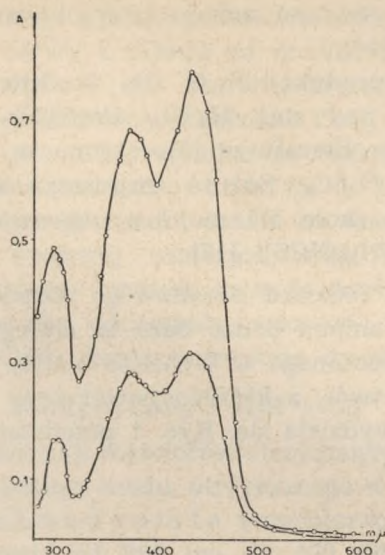
Jeżeli do roztworu rodanku kobaltowego rozpuszczonego w ciekłym amoniakacie rodanku amonu dodać bądź to stałego α -nitrozo- β -naftolu, bądź uprzednio rozpuszczonego w $NH_4NCS \cdot nNH_3$ otrzymuje się pomarańczowoczerwony roztwór, z którego nawet przy dużym stężeniu obu składników osad nie wydziela się. Ryc. 1 przedstawia krzywe absorpcji otrzymanego roztworu.



Ryc. 1. Krzywe absorpcji światła roztworów otrzymanych przez zmieszanie $Co(NCS)_2$ z roztworem α -nitrozo- β -naftolu w $NH_4NCS \cdot nNH_3$, przy różnych stężeniach obu składników

Czysty α -nitrozo- β -naftol rozpuszcza się w roztworze badanego amoniaku dając roztwory zabarwione na brunatnozielono. Wstępne badania widma absorpcyjnego wykazały bardzo dużą absorpcję w zakresie od 350 mμ do 450 mμ (ryc. 2).

Do badań ilościowych naważkę 0,0866 g α -nitrozo- β -naftolu rozpuszczano w ciekłym amoniakacie rodanku amonu w kolbie miarowej



Ryc. 2. Widma absorpcji roztworu α -nitrozo- β -naftolu w $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$ jako rozpuszczalniku

Tabela 1

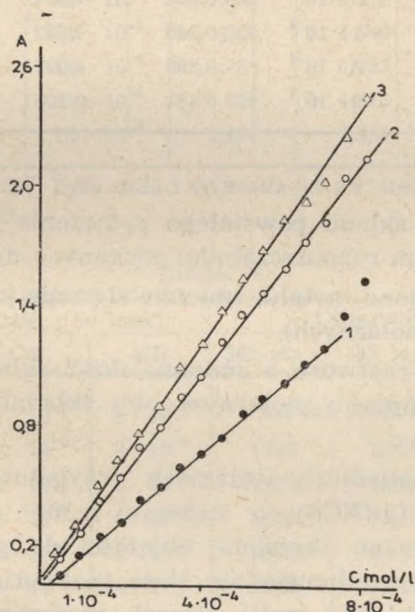
Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l	Obserwowane A przy λ			
	HR	ARA		345 m μ	385 m μ	430 m μ	500 m μ
1	0,1	1,9	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,054	0,133	0,149	0,008
2	0,2	1,8	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,148	0,267	0,304	0,025
3	0,3	1,7	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,251	0,426	0,506	0,018
4	0,4	1,6	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,315	0,546	0,620	0,025
5	0,5	1,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,436	0,692	0,761	0,036
6	0,6	1,4	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,488	0,808	0,900	0,043
7	0,7	1,3	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,585	0,950	1,100	0,055
8	0,8	1,2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,664	1,066	1,212	0,055
9	0,9	1,1	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,753	1,222	1,385	0,074
10	1,0	1,0	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,876	1,368	1,541	0,068
11	1,1	0,9	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,958	1,490	1,681	0,080
12	1,2	0,8	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1,034	1,602	1,839	0,081
13	1,3	0,7	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1,122	1,729	1,925	0,084
14	1,4	0,6	$7,0 \cdot 10^{-4}$	1,208	1,839	2,020	0,088
15	1,6	0,4	$8,0 \cdot 10^{-4}$	1,377	2,051	2,255	0,099
16	1,8	0,2	$9,0 \cdot 10^{-4}$	1,550	2,152	2,460	0,104

Objaśnienia: HR — α -nitrozo- β -naftol; ARA — ciekły amoniakat rodanku amonu.

o objętości 50 ml. Całkowite rozpuszczenie przy wstrząsaniu kolby trwało kilka godzin. Do analizy spektrofotometrycznej pobierano 5 ml tak przygotowanego roztworu i rozcieńczano roztworem $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$ do 50 ml. Stężenie otrzymanego roztworu wynosiło $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Krzywa absorpcji α -nitrozo- β -naftolu w roztworze ciekłego amoniaku rodanku amonu w zakresie od 280 m μ do 600 m μ wykazuje trzy pasma absorpcyjne z maksimum przy następujących długościach: 300 m μ , 375 m μ i 435 m μ (ryc. 2).

W tab. 1 podane są wartości absorpcji dla 4 długości fal.

Na ryc. 3 przedstawiona jest zależność stężenia α -nitrozo- β -naftolu od absorpcji światła. Z wykresu widać, że w granicach przebadanych stężeń zależność jest liniowa i odpowiada prawu Beera.



Ryc. 3. Wykres zależności absorpcji od stężenia α -nitrozo- β -naftolu w roztworze $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$, dla różnych długości fal; 1 — 345 m μ ., 2 — 385 m μ ., 3 — 430 m μ

Roztwór rodanku kobaltowego przygotowano przez rozpuszczenie naważki w ilości 0,0875 g bezwodnej soli $\text{Co}(\text{NCS})_2$ w kolbie miarowej o pojemności 50 ml w roztworze $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$. Tak jak w przypadku roztworu α -nitrozo- β -naftolu, tak i tu pobierano 5 ml tego roztworu i rozcieńczano do objętości 50 ml. Otrzymane stężenie roztworu wynosiło $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Pomiary absorpcji światła roztworu kobaltu w ciekłym

amoniakacie rodanku amonu podane są w tab. 2. Wartość absorpcji jest wprost proporcjonalna do stężenia i odpowiada prawu Beera.

Tabela 2

Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l	Obserwowana A przy λ			
	Co	ARA		345 m μ	385 m μ	430 m μ	500 m μ
1	0,1	1,9	$5 \cdot 10^{-5}$	0,005	0,002	0,001	0,005
2	0,2	1,8	$1 \cdot 10^{-4}$	0,020	0,005	0,002	0,016
3	0,4	1,6	$2 \cdot 10^{-4}$	0,056	0,005	0,008	0,008
4	0,6	1,4	$3 \cdot 10^{-4}$	0,125	0,028	0,008	0,016
5	0,8	1,2	$4 \cdot 10^{-4}$	0,191	0,044	0,012	0,022
6	1,0	1,0	$5 \cdot 10^{-4}$	0,248	0,060	0,018	0,028
7	1,2	0,8	$6 \cdot 10^{-4}$	0,282	0,074	0,025	0,034
8	1,4	0,6	$7 \cdot 10^{-4}$	0,340	0,092	0,032	0,043
9	1,6	0,4	$8 \cdot 10^{-4}$	0,395	0,097	0,027	0,044
10	1,8	0,2	$9 \cdot 10^{-4}$	0,461	0,105	0,032	0,054

Objaśnienia patrz tab. 1.

W celu zbadania składu powstałego połączenia kobaltu z α -nitrozo- β -naftolem w badanym rozpuszczalniku wykonano dwie serie roztworów.

1. Stałe stężenie jonu metalu, zmienne stężenie jonu koordynowanego (metoda stosunków molarnych).

2. Stała objętość roztworu a zmienne ilości składników reagujących przy jednakowym stężeniu molarnym obu składników (metoda zmian ciągłych — Joba).

Roztwory o odpowiednich stężeniach przygotowano w następujący sposób, z roztworu $\text{Co}(\text{NCS})_2$ o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l przy pomocy mikrobiurety odmierzano określone objętości do probówek szklanych, a następnie dodawano odpowiednią ilość roztworu α -nitrozo- β -naftolu o stężeniu również $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Sposób rozcieńczania przedstawiony jest w tab. 3 i 4. Po dosyceniu gazowym bezwodnym NH_3 zamykano probówki korkami gumowymi i pozostawiano na okres 24 godz. Po upływie tego czasu przenoszono roztwór do naczynek pomiarowych kwarcowych, $d = 0,5$ cm i wykonywano pomiary absorpcji przy długościach fali, 345 m μ , 370 m μ , 385 m μ , 390 m μ , 420 m μ , 430 m μ i 500 m μ . Po pierwszym pomiarze wykonywano bezpośrednio drugi sprawdzający, następnie pozostawiano roztwory w naczynkach pomiarowych i po upływie 24 godz. powtarzano pomiary. Zgodność otrzymanych wyników po upływie 48 godz. i po 24 godz. pozwala przypuszczać, że już po pierwszej dobie reakcja kompleksowania jest ukończona. Opierając się na tym na-

Tabela 3

Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l	Obserwowane A przy λ			
	HR	ARA		345 m μ	385 m μ	430 m μ	500 m μ
1	0,1	1,3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,185	0,216	0,100	0,053
2	0,2	1,2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,267	0,354	0,144	0,061
3	0,3	1,1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,405	0,534	0,226	0,092
4	0,4	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,490	0,672	0,320	0,121
5	0,5	0,9	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,543	0,831	0,458	0,153
6	0,6	0,8	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,675	0,965	0,581	0,174
7	0,7	0,7	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,769	1,100	0,715	0,181
8	0,8	0,6	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,864	1,228	0,864	0,184
9	0,9	0,5	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,981	1,380	1,036	0,205
10	1,0	0,4	$5,0 \cdot 10^{-4}$	1,035	1,512	1,110	0,201
11	1,1	0,3	$5,5 \cdot 10^{-4}$	1,060	1,640	1,319	0,206
12	1,2	0,2	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1,184	1,765	1,500	0,210
13	1,3	0,1	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1,300	1,886	1,700	0,212
14	1,4	—	$7,0 \cdot 10^{-4}$	1,424	1,955	1,800	0,222

Objaśnienia: objętość Co⁺⁺ była stała i wynosiła 0,6 ml, stężenie $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; znaczenie HR i ARA zob. tab. 1.

Tabela 4

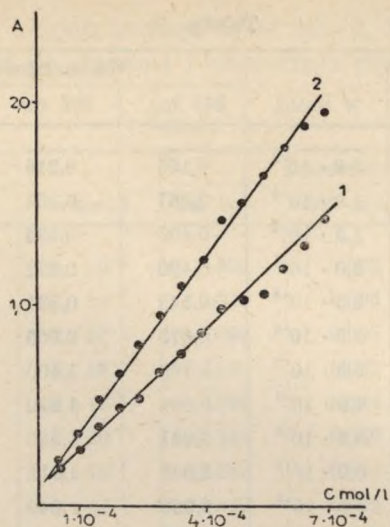
Nr próbki	Objętość w ml/l c w mol/l				Obserwowane A przy λ			
	Co ⁺⁺	HR	Co ⁺⁺	HR	345 m μ	385 m μ	430 m μ	500 m μ
1	0,2	1,8	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	bardzo duża absorpcja			0,200
2	0,4	1,6	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	1 540	2,085	2,222	0,202
3	0,6	1,4	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	1,424	1,955	1,800	0,222
4	0,8	1,2	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	1,287	1,818	1,430	0,241
5	1,0	1,0	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1,151	1,625	0,990	0,270
6	1,2	0,8	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1,063	1,312	0,690	0,260
7	1,4	0,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	1,060	1,070	0,514	0,240
8	1,6	0,4	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,850	0,784	0,341	0,174
9	1,8	0,2	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,721	0,470	0,184	0,112

Objaśnienia patrz tab. 1.

stępnie pomiary wykonywano dwukrotnie tylko po upływie 24 godz. Uzyskane wyniki pomiarów podane są w tab. 3 i 4.

Zależność absorpcji od stężenia przedstawia ryc. 4.

Gęstość optyczna kilku substancji rozpuszczonych w jednym rozpuszczalniku stanowi sumę absorpcji poszczególnych składników. W przy-



Ryc. 4. Wykres zależności absorpcji połączenia otrzymanego przez zmieszanie $\text{Co}(\text{NCS})_2$ z α -nitrozo- β -naftolem w roztworze $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$, dla różnych długości fal; 1 — 345 m μ ., 2 — 385 m μ

padku najprostszym, gdy mamy do czynienia z bezbarwnymi składnikami kompleksu, a otrzymany produkt reakcji jest barwny, przyjmujemy zazwyczaj, że absorpcja światła w zakresie widma widzialnego zależy tylko od otrzymanego barwnego kompleksu. W przypadku, gdy barwny jest jeden, dwa lub trzy składniki wartość absorpcji jest sumą wszystkich trzech substancji. W otrzymanym kompleksie kobaltu z α -nitrozo- β -naftolem wszystkie trzy składniki, a mianowicie $\text{Co}(\text{NCS})_2$, roztwór α -nitrozo- β -naftolu i powstający kompleks są barwne, przy czym absorpcja α -nitrozo- β -naftolu jest bardzo duża. Absorbpcję odpowiadającą wyłącznie tworzącemu się połączeniu otrzymano w myśl wzoru:

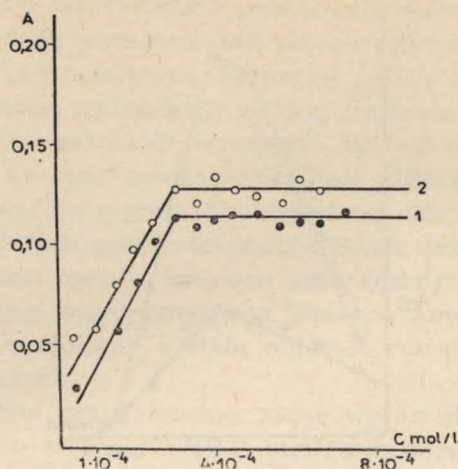
$$A_o = A_{ob} - (A_1 + A_2)$$

gdzie:

- A_o — wartość absorpcji przypadająca na powstający kompleks,
- A_{ob} — obserwowana wartość absorpcji na przyrządzie pomiarowym,
- A_1 — wielkość absorpcji α -nitrozo- β -naftolu,
- A_2 — wielkość absorpcji amoniaku kobaltowego.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wykonano ryc. 5 przedstawiającą wpływ stężenia α -nitrozo- β -naftolu w przypadku, gdy stężenie jonu metalu jest stałe (seria pierwsza).

Jeżeli stężenie jonu kobaltu jako jonu centralnego jest stałe i wynosi $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l, zaś stężenie α -nitrozo- β -naftolu wzrasta od $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l

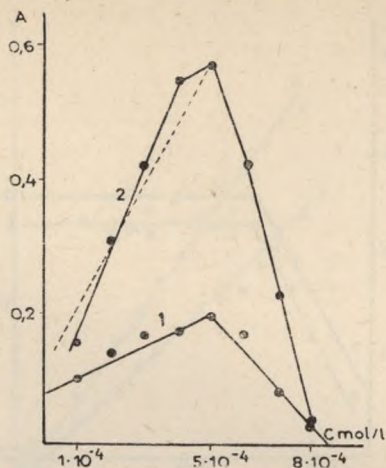


Ryc. 5. Zależność absorpcji od składu roztworu w metodzie stosunków molarnych dla różnych długości fal; 1 — 500 mμ., 2 — 385 mμ

do $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l maksimum absorpcji kompleksu przypada na mieszaninę zawierającą 0,6 ml $\text{Co}(\text{NCS})_2$ i 0,6 ml α -nitrozo- β -naftolu. Stężenie obu składników jest równe i wynosi $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Późniejsze dodawanie odczynnika nie powoduje równomiernego wzrostu absorpcji światła przypadającego na nowo powstały związek zespolony, a jedynie większe lub mniejsze odchylenia od uzyskanej wartości maksymalnej. Odchylenia te niejednokrotnie są znaczne, jak np. przy długości fal 345 mμ czy 430 mμ. Spowodowane jest to bardzo dużą absorpcją światła przez czynnik kompleksujący sięgającą siedmiokrotnej wartości absorpcji przypadającej na powstały kompleks, oraz małą czułością przyrządu przy tak dużych wartościach. Najmniejsze odchylenia występują przy długościach fali 500 mμ, gdzie absorpcja składników wchodzących w skład kompleksu jest mała, ale mała jest również absorpcja przypadająca na powstały kompleks.

Z ryc. 6, wykonanej na podstawie metody zmian ciągłych, wynika również, że maksimum absorpcji przypada przy stosunku $\text{Co}^{++}:\text{HR}$ jak 1 : 1.

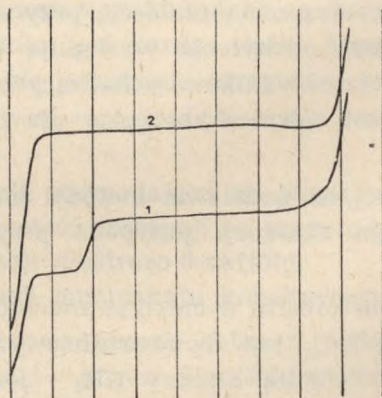
Skompleksowany jon kobaltu w ciekłym amoniakacie rodanku amonu, jak wykazały badania [17], jest dwuwartościowy. W skład sfery wewnętrznej kompleksu wchodzi drobina NH_3 i jon SCN' . W badanym rozpuszczalniku tylko jedna drobina α -nitrozo- β -naftolu przypada na jedną drobinę Co^{++} . Badania dotyczące absorpcji roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie osadu CoR_3 (uzyskanego z roztworów wodnych),



Ryc. 6. Wykres zależności absorpcji od składu mieszanin w metodzie zmian ciągłych dla różnych długości fal; 1 — 385 m μ , 2 — 430 m μ

w badanym amoniakacie jak również mieszaniny roztworów $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ i α -nitrozo- β -naftolu są w toku.

W dalszym ciągu dla wyjaśnienia i przebadania składu powstającego połączenia zastosowano metodę polarograficzną. Jak uprzednio stwierdzono [5] kompleksowy jon $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^+$ w ciekłym amoniakacie rodanku amonu ulega redukcji na kroplowej elektrodzie rtęciowej przy potencjale półfali ok. $-1,4$ V. Roztwór α -nitrozo- β -naftolu w ciekłym $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$ daje falę polarograficzną w zakresie anodowym (ryc. 7).



Ryc. 7. Krzywe polarograficznej redukcji w roztworze $\text{NH}_4\text{NCS} \cdot n\text{NH}_3$;
1 — $\text{Co}(\text{NCS})_2$ z nadmiarem α -nitrozo- β -naftolu przy cz. galw. $\frac{1}{150}$,
2 — α -nitrozo- β -naftolu cz. galw. $\frac{1}{500}$

Po wprowadzeniu do roztworu amoniaku kobaltowego α -nitrozo- β -naftolu obserwuje się powstanie fali polarograficznej z dużym maksimum, dobrze tłumionym żelatyną. Potencjał półfali względem elektrody spoczynkowej rtęciowej wyznaczony metodą graficzną wynosi ok. $-0,4$ V. Wprostproporcjonalna zależność wysokości fali od wysokości zbiornika z rtęcią wskazuje, że obserwowany prąd jest prądem dyfuzyjnym.

W celu ilościowej interpretacji otrzymanej fali przygotowano, podobnie jak w pomiarach spektrofotometrycznych, trzy serie roztworów.

1) stała ilość jonu metalu, zmienna jonu koordynowanego;

2) stała ilość jonu koordynowanego, zmienna jonu centralnego;

3) stałe stężenie molarne i stała objętość roztworu, zmienna ilość składników reagujących.

Poszczególne serie przygotowano przez wprowadzenie do roztworu α -nitrozo- β -naftolu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l roztworu rodanku kobaltowego. Do wszystkich roztworów używanych w badaniach polarograficznych dodawano żelatynę w ilości 0,05%. Pomiar objętości wykonano przy pomocy mikrobiurety. Sposób rozcieńczania i otrzymane wyniki podane są w tabelkach odpowiadającym poszczególnym seriom. Po przygotowaniu roztworów przed pomiarem przez około 5 min. przepuszczano gazowy NH_3 w celu uzupełnienia ewentualnych strat spowodowanych przelewaniem roztworu oraz w celu usunięcia powietrza z przestrzeni nad roztworem. Pomiar wykonano po upływie 20 do 54 godz. od czasu przygotowania roztworów. Do pomiarów używano polarografu Heyrowskiego V 301, akumulatorów ołowianych oraz normalnej kapilary rtęciowej o charakterystyce $t = 3,2$ sek., $m = 8,852$ mg. Anodę tworzyła spoczynkowa elektroda rtęciowa.

Tabela 5

Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l HR	Wysokość fali w mm przy czułości galwanometru		
	HR	ARA		1/150	1/200	1/300
1	0,2	1,2	$1 \cdot 10^{-3}$	14,0	10,0	7,0
2	0,4	1,0	$2 \cdot 10^{-3}$	27,5	20,8	13,0
3	0,6	0,8	$3 \cdot 10^{-3}$	46,0	35,0	24,0
4	0,8	0,6	$4 \cdot 10^{-3}$	45,0	33,0	22,0
5	1,0	0,4	$5 \cdot 10^{-3}$	46,5	35,0	23,0
6	1,2	0,2	$6 \cdot 10^{-3}$	46,0	34,0	23,5
7	1,4	—	$7 \cdot 10^{-3}$	—	37,0	25,0

Objaśnienia: stężenie Co^{2+} we wszystkich próbkach stałe i wynosi $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, objętość 0,6 ml; znaczenia HR i ARA patrz tab. 1.

Tabela 6

Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l Co ²⁺	Wysokość fali w mm przy czułości galwanometru			
	Co ²⁺	ARA		1/100	1/150	1/200	1/300
1	0,1	1,4	$5,0 \cdot 10^{-4}$	12,0	8,0	6,0	4,0
2	0,2	1,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	21,0	14,0	11,0	7,0
3	0,3	1,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	33,0	21,5	16,0	—
4	0,4	1,1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	42,0	28,0	21,0	—
5	0,5	1,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	49,0	33,0	24,0	16,0
6	0,6	0,9	$3,0 \cdot 10^{-3}$	49,0	33,0	24,0	16,0
7	0,7	0,8	$3,5 \cdot 10^{-3}$	46,0	30,0	23,0	15,0
8	0,8	0,7	$4,0 \cdot 10^{-3}$	50,0	33,0	25,0	16,0
9	1,0	0,5	$5,0 \cdot 10^{-3}$	50,0	32,0	24,0	16,0
10	1,2	0,3	$6,0 \cdot 10^{-3}$	48,0	32,0	24,0	16,0
11	1,5	—	$7,5 \cdot 10^{-3}$	51,0	32,0	25,0	16,0

Objaśnienia: objętość α -nitrozo- β -naftolu we wszystkich próbkach wynosi 0,5 ml roztworu, a stężenie $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; znaczenie ARA patrz tab. 1.

Tabela 7

Nr próbki	Objętość w ml		c w mol/l		Wysokość fali w mm przy czułości galwanometru		
	Co ²⁺	HR	Co ²⁺	HR	1/200	1/300	1/500
1	0,2	1,8	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	—	8,0	5,0
2	0,4	1,6	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	—	16,0	10,0
3	0,6	1,4	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	37,0	25,0	15,0
4	0,8	1,2	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	48,0	32,0	18,0
5	1,0	1,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	50,5	33,0	20,0
6	1,2	0,8	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	39,0	26,0	16,0
7	1,4	0,6	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	29,0	20,0	12,0
8	1,6	0,4	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	19,0	12,0	8,0
9	1,8	0,2	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	12,0	8,0	4,0

Objaśnienia patrz tab. 1.

Jak z pomiarów ujętych w tab. 5, 6 i 7 widać wysokość fali, odpowiadającej redukcji α -nitrozo- β -naftolu zawartemu w kompleksie, wzrasta wraz ze wzrostem jego stężenia do pewnej maksymalnej wartości h . Maksimum to wypada przy stosunku $\text{Co}^{2+}:\text{HR} = 1:1$. Jeżeli stosunek ten nie jest osiągnięty, na polarogramie widać drugą falę, odpowiadającą

redukcji Co^{2+} (przy potencjale półfali $-1,4$ V), po przekroczeniu stosunku, gdy skompleksowane są wszystkie jony Co^{2+} druga fala niknie, natomiast pojawia się fala redukcji czystego α -nitrozo- β -naftolu w zakresie anodowym.

Ponieważ otrzymano odmienny polarogram w przypadku redukcji jonu $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ z α -nitrozo- β -naftolem, należy raczej przypuszczać, że w badanym rozpuszczalniku kobalt pozostaje na drugim stopniu utlenienia.

Reasumując można wysunąć wniosek, że w ciekłym amoniaku rodunku amonu kobalt z α -nitrozo- β -naftolem daje kompleks o stosunku $\text{Co}^{2+} : \text{HR}$ jak 1 : 1, na co wskazują pomiary spektrofotometryczne i polarograficzne, a zatem kompleks inny niż w roztworach wodnych.

PIŚMIENNICTWO

1. Babko A. K., Pilipienko A. T.: Analiza kolorymetryczna. Warszawa 1955, s. 255.
2. Bobtelsky M., Jungreis E.: Anal. Chem. Acta., **12**, 248, 263 (1955).
3. Dymow A. M., Wołodina S. A.: Zawod. Łab., **13**, 137 (1947).
4. Hantsch A., Schiegel F.: Z. anorg. Chem., **159**, 295 (1927).
5. Hubicki W., Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI**, 53 (1961).
6. Ilinski M., Knorre G.: Ber., **18**, 699 (1885).
7. Iliński M., Knorre G.: Z. anorg. Chem., **24**, 595 (1885).
8. Kolthoff I. M., Langer A.: J. Am. Chem. Soc., **62**, 3172 (1940).
9. Kolthoff I. M., Jacobsen E.: J. Am. Chem. Soc., **79**, 3677 (1957).
10. Komar N. P., Tołmaczew W. N.: Z. A. Ch., **5**, 21 (1950).
11. Komar N. P., Tołmaczew W. N., Sizonienko H. T.: Ucz. Zap. Chark. Uniw., **12**, 127 (1954).
12. Lundquist R., Markle G. E., Boltz D. F.: Anal. Chem., **27**, 1731 (1955).
13. Marczenko Z.: Odczynniki organ. w analizie nieorg. Warszawa 1959, s. 334.
14. Mayr C., Feigel F.: Z. anal. Chem., **90**, 15 (1932).
15. Paulais R.: Bull. soc. chim. France., **18**, 206 (1951).
16. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIV**, 49 (1959).
17. Stasiewicz A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI**, 63 (1961).
18. Troickaja M. I., Zagłodina T. W.: Zawod. Łab., **13**, 145 (1947).

РЕЗЮМЕ

Используя метод полярных отношений и изомолярных серий для измерения поглощения света растворами кобальта с α -нитрозо- β -нафтолом установлено, что в жидком аммиакате роданида аммония возникают комплексные соединения характеризующиеся соотношением: кобальт: α -нитрозо- β -нафтол как 1:1.

Проведенные полярографические измерения этих растворов показывают наличие полярографической волны при $E^{1/2} = -0,4V$.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Anwendung der Methode der Molarverhältnisse und der Methode der kontinuierliche Variation zu Messungen der Lichtabsorption der Kobaltlösung mit dem α -Nitroso- β -naphtol wurde festgestellt, dass sich im flüssigen Ammoniumrhodanidammoniakat ein Komplex mit dem Kobalt- α -Nitroso- β -naphtol — Verhältnis wie 1:1 bildet. Die durchgeführten polarographischen Messungen dieser Lösungen wiesen die Anwesenheit einer polarographischen Welle vom Halbstufenpotential ca. $-0,4 V$ auf.