

Institut für Anorganische Chemie der Math. Phys. Chem. Fakultät UMCS  
Leiter: Prof. Dr. Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Stanisław JUSIAK

**Polarographische Untersuchung der Kupfer- und Zinnsalze  
in flüssigem  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$**

**Polarograficzne badanie roztworów soli miedzi i cyny  
w ciekłym  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$**

**Полярографическое исследование соли меди и олова  
в жидком  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$**

Im Zusammenhang mit den seit längerer Zeit in unserem Institut über flüssige Solvate geführten Untersuchungen, insbesondere flüssige Ammoniakate (1—7), wurde unser Interesse auf Ammoniumjodid gelenkt. Dieses Salz ist nicht nur in erheblichen Mengen im flüssigen Ammoniak (nach J a n d e r (8) 368 g/100 g  $\text{NH}_3$  bei 25°) löslich, aber — was uns als wichtiger schien — diese Verbindung zerfließt nach Beobachtungen von F r i e d r i c h s (9,10) beim Einwirken gasförmigen Ammoniaks bei Zimmertemperatur. Dieser Autor schenkte der erhaltenen Flüssigkeit weiter keine Beachtung. Es ist anzunehmen, dass unter den von ihm angegebenen Bedingungen ein Gemisch zweier Ammoniakate:  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 4\text{NH}_3$  mit Schmelzpunkt bei  $-5,1^\circ$  nach K e n d a l l und D a v i d s o n (11) entsteht, sowie  $\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{NH}_3$  Schmelzpunkt bei ca.  $-12^\circ$  nach T r o o s t (12). Das zweite Ammoniakat erreicht bei ca.  $17^\circ$  den Druck von  $\text{NH}_3 = 760$  mm Hg und geht in eine feste Substanz —  $\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{NH}_3$  über. Andere physikalische Daten, die die beiden flüssigen Ammoniumjodid-ammoniakate betreffen, haben wir im Schrifttum nicht gefunden. Das Gemisch dieser zwei flüssigen Ammoniakate werden wir weiterhin flüssiges Ammoniumjodidammoniakat nennen und folgend bezeichnen:  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ . Dieses Gemisch weckte trotz des begrenzten Existenzbereiches — von ca.  $-10^\circ$  bis  $17^\circ$  bei  $p \text{ NH}_3 = 760$  mm Hg — unsere

besondere Aufmerksamkeit als flüssiges Ammoniakat mit chemischen Eigenschaften, die bedeutend abweichen von denen der flüssigen  $\text{LiNO}_3$  — und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — Ammoniakaten, mit deren Anwendbarkeit wir uns in früheren Arbeiten beschäftigten. Nämlich aus dem Grunde, dass das flüssige  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  nach Franklins Theorie für eine der Jodwasserstoffsäure entsprechende Substanz gehalten werden kann, also als eine Lösung mit reduzierenden und stark komplexierenden Eigenschaften. Daraufhin wollten wir uns vor allem überzeugen, wie sich die Kupfersalze und vierwertige Zinnverbindungen in solchem Medium verhalten werden. Es erhob sich die Frage, ob in der  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  — Lösung  $\text{Cu}^{2+}$  — und  $\text{Cu}^+$  — Ionen nebeneinander in beliebigen, durch die Löslichkeit zugelassenen Konzentrationsverhältnissen der entsprechenden Salze vorkommen können und wie sich in diesem Medium die  $\text{Sn}^{2+}$  — und  $\text{Sn}^{4+}$  — Salze verhalten werden. Die Antwort auf unsere Fragen suchten wir auf dem Wege der Polarographischen Messungen zu finden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

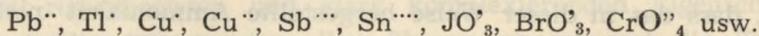
Zu polarographischen Messungen diente ein Polarograph von Heyrovsky V 301, ein Bleiakкумуляtor, eine normale Kapillare mit  $t = 2$  Sek. und  $m = 3$  mg, die Höhe des Quecksilberbehälters betrug 65 cm. Die Messungen wurden bei  $10^\circ \pm 2^\circ$  durchgeführt. Die oszillographischen Messungen wurden mit dem Oszillograph RFT 1 Ko — 712 mit Ansatz zur Registrierung der  $dV/dT$ -Oszillogramme gegen  $V$  durchgeführt.

$\text{NH}_4\text{J}$  der Firma F.O.Ch. Gliwice wurde zweimal aus Wasser kristallisiert, bei  $110^\circ$  getrocknet und dann einige Tage im Exikator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Das so getrocknete Ammoniumjodid wurde in Gasflaschen bei Temperatur des Eisbades mit Ammoniak gesättigt. Das technisch reine, flüssige Ammoniak wurde getrocknet, indem man es in kleinere Druckflaschen überleitete, in die bereits metallisches Natrium eingeführt worden war. Aus den Flaschen wurde das gasförmige  $\text{NH}_3$  durch eine mit Natriumspänen und KOH-Granulen gefüllte Säule geleitet und in ein Gefäß mit getrocknetem  $\text{NH}_4\text{J}$  eingeführt. Das Rohr zum Ableiten des Ammoniaks aus dem Gefäß, in dem die Absorption stattfand, wurde mit einer KOCH — Na Säule und mit einem Quecksilberventil versehen. Die Bindung des  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{J}$  stellt eine exothermische Reaktion dar; das Ammoniumjodid enthaltende Gefäß war trotz Eiskühlung sehr erhitzt. Das Ammoniumjodid wurde nach Temperatenausgleich des kühlenden Bades und der reagie-

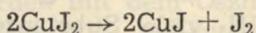
renden Substanzen, beim Verhältnis  $\text{NH}_4\text{J}:\text{NH}_3$  fast gleich 1:3 vollständig flüssig. Die unter diesen Bedingungen entstandene Flüssigkeit nahm immer noch Ammoniak auf und ihr Volumen vergrößerte sich ein wenig. Als man feststellte, dass das Volumen nicht mehr zunahm, wurde das Ammoniak noch ca. zwei Stunden durchleitet. Das erhaltene, flüssige Ammoniakat wurde schnell in Gefäße übergeführt und mit Gummistöpseln verschlossen, danach mit Paraffin abgedichtet. Es scheint gewiss zu sein, dass das in dieser Weise hergestellte Ammoniakat nicht ganz wasserfrei war; es ist jedoch anzunehmen, dass der Wassergehalt unter 1% stand. Wir konnten dank unserer bisherigen Erfahrung feststellen, dass 2% Wassergehalt in flüssigen Ammoniakaten keinen Einfluss auf die Polarogramme ausübt.

Es konnte festgestellt werden, dass das flüssige Ammoniumjodid-ammoniakat eine bewegliche, farblose Flüssigkeit darstellt, bei  $0^\circ$  ist das Verhältnis  $\text{NH}_4\text{J}$  zu  $\text{NH}_3$  gleich 1:3,6. Die Flüssigkeit beginnt stürmisch zu sieden bei ca.  $18^\circ$ . In verschlossenen Gefäßen im Dunkel aufbewahrt ist sie unbegrenzt beständig, bei Tageslicht zersetzt sie sich verhältnismässig schnell mit Jodausscheidung und vergilbt. In offenen Gefäßen bei einer Temperatur unter  $18^\circ$  aufbewahrt, verliert sie langsam das Ammoniak und der scheinbare Geruchverlust wird verursacht durch Bildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit einer Kruste von festem  $\text{NH}_4\text{J}$ , die das Durchdringen des  $\text{NH}_3$  nach aussen hin verhindert. Das spezifische Gewicht  $d_{40}^{20}$  der Flüssigkeit betrug 1,328. Es wurde festgestellt, dass  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  viele Substanzen, sowohl organische als auch anorganische löst. Leicht löslich sind: Nitrate, Azetate, Rhodanide, Chloride, Bromide und Jodide der Metalle. Oxydchloride wie  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{SbOJ}$ ,  $\text{BiOCl}$  sind kaum löslich. Eine geringe Löslichkeit zeigen auch einige Oxyde und Sulfate, z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  usw. Festes  $\text{KMnO}_4$  zersetzt schnell die genannte Flüssigkeit mit Jod- und  $\text{MnO}_2$ -Ausscheidung, dagegen reagieren andere Oxydationsmittel wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KJO}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  sehr langsam. Die charakteristische gelbe Jodfärbung erscheint erst nach einigen Stunden. Sehr gut lösen sich einige organische Verbindungen: Amide, Nitroverbindungen, Kohlenwasserstoffe. Gewisse organische Verbindungen reagieren mit der Flüssigkeit z. B. Ester der aliphatischen Säuren, die verseift werden, oder Ketone, von denen Azeton im flüssigen Ammoniumjodidammoniakat eine gelbe, ziehbare Masse liefert. Von den Elementen sind löslich: Schwefel, Arsen und reagieren alkalische Elemente wie auch Magnesium und Zink. Das Polarogramm des  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  zeigt keine Störungen. Seine Zersetzung, gemessen gegen eine Quecksilberruheelektrode bei einer Empfindlichkeit 1:200, tritt bei 1,3 V ein.

Bei diesem Potential haben wir wahrscheinlich mit einer Kathodenreduktion der  $\text{NH}_4$  — Ionen zu tun. Im Anodenbereich, unmittelbar über 0, wächst stark die Stromspannung infolge Jodausscheidung und anodischem Quecksilberlösen. Spuren von Jod bewirken, dass sich ein scharfes Maximum beim Potential von  $-0,02$  bis  $-0,06$  V zeigt. Bei den Vor-messungen wurde festgestellt, dass gut ausgebildete polarographische Stufen u. a. Ionen liefern wie:



In der vorliegenden Arbeit nahmen wir uns vor, wie bereits erwähnt, das polarographische Verhalten von Kupfer und Zinn zu untersuchen. Die qualitativen Messungen erwiesen, dass sowohl Lösungen der Kupfer (II)-Salze als auch der Kupfer (I)-Salze polarographische Stufe mit  $\frac{\Pi_1}{2} = -0,22$  V, gemessen gegen eine Quecksilberruheelektrode, liefern. Auf den Polarogrammen der Kupfer (II)-Salzlösungen sind in der Nähe von  $-0,02$  V maximumartige Störungen sichtbar, die den Maximen ähneln, welche durch Anwesenheit des Jods in einer Lösung hervorgerufen werden. Dass sowohl bei Kupfer (II)- als auch Kupfer (I)-Salzen eine Stufe von fast analogischem gewonnen wurde, und dass auf den Polarogrammen der Kupfer (II)-Salze das Jodmaximum sichtbar war, lässt in den  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ -Lösungen eine Zersetzung des vorübergehend entstandenen Kupferjodids vermuten, wobei die Reaktion ähnlich verläuft, wie in wässrigen Lösungen:



In flüssigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — bzw.  $\text{LiNO}_3$ -Ammoniakatlösungen gaben die Kupfer (II)-Verbindungen wie auch die Kupfer (I)-Verbindungen zwei Stufen<sup>7</sup>. In diesen Lösungen, im Gegensatz zu den  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ -Lösungen, waren die Kupfer (II)-Verbindungen beständig, dagegen wurden die Kupfer (I)-Verbindungen sehr schnell oxydiert. Im flüssigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  betrug  $\frac{\Pi_1}{2}$  der ersten Stufe, das der Reduktion  $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$  entspricht,  $-0,19$  V.  $\frac{\Pi_2}{2}$ , das der Kathodenreaktion  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  entspricht, war gleich  $-0,43$  V gegen eine Quecksilberruheelektrode. Die potentiometrisch gemessene elektromotorische Kraft der Kette gab bei  $15^\circ$  den Wert  $250$  mV, also würde  $\frac{\Pi}{2}$  der Kupferstufe im  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ , gemessen gegen die Elektrode  $\text{Hg} | \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 |$ ,  $-0,45$  V betragen. Dieser Wert deckt sich mit dem Wert des  $\frac{\Pi_2}{2} = -0,43$  V für die zweite Kupferstufe in  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ -Lösungen, was der Reduktion  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  entspricht.

Es ist eine kaum verständliche Erscheinung, dass der Zusatz von einigen Tropfen Ammoniumjodidammoniakat (ca. 3 ml) zur Kupfer (II)-Salzlösung im  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  ausser Verschiebung beider Stufen in Richtung der mehr positiven Potentiale gleichzeitig die Verminderung

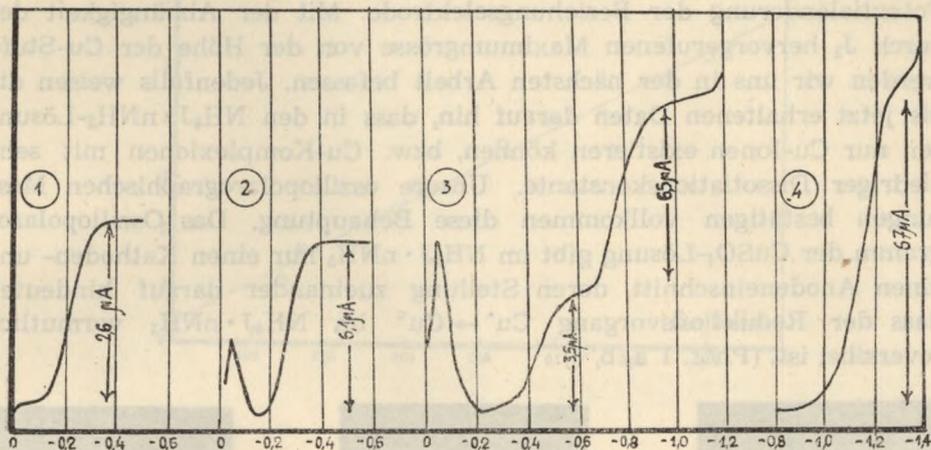


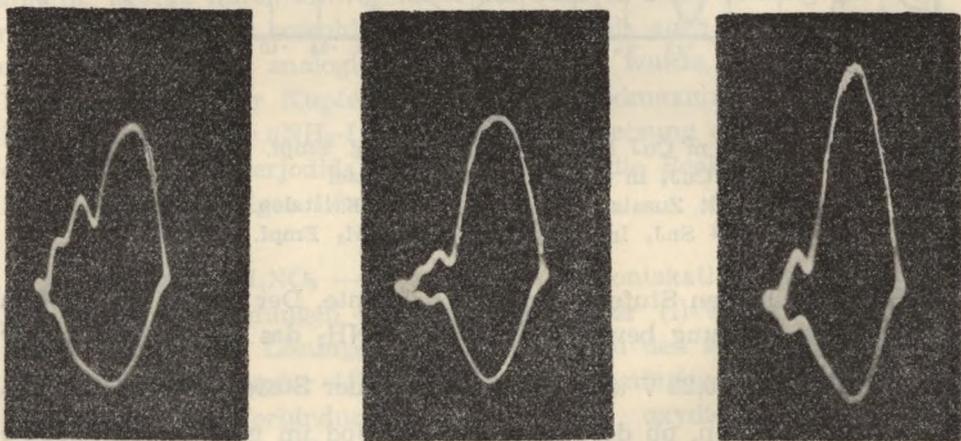
Abb. 1.

1.  $4,4 \cdot 10^{-4}$  m  $\text{CuJ}$  in  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  Lösung. Empf. 1/10
2.  $10^{-4}$  m  $\text{CuJ}_4$  in demselben Lösungsmittel
3. Ditto mit Zusatz von einigen KCN-Kristallen Empf. 1/50
4.  $1,7 \cdot 10^{-2}$   $\text{SnJ}_4$  in flüssigen  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  Empf. 1/300

der Höhe der beiden Stufen verursachen konnte. Der Zusatz von festem KCN zur  $\text{CuJ}$ -Lösung bewirkte im  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  das Verschwinden der Stufe mit  $\frac{\Pi}{2} = -0,22$  V und das Erscheinen der Stufe mit  $\frac{\Pi}{2} = -0,62$  V.

Um festzustellen, ob der Überschuss an Jod im gewissen Grade die Reaktion nicht nach links verschiebt (1), bzw. ob bei Überschuss des  $\text{J}_2$  das  $\text{CuJ}_6^{2-}$ -oder  $\text{CuJ}_8^{2-}$ -Ion entsteht, wurde eine Reihe von polarographischen Messungen der  $\text{CuJ}_4$ -Lösungen im  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  ausgeführt.  $\text{CuJ}_4$  wurde nach der Vorschrift von Walker und Dover (13) hergestellt. Es löste sich schnell mit Grünfärbung im flüssigen Ammoniumjodidammoniakat. Die Lösungen lieferten eine Stufe mit  $\frac{\Pi}{2}$ , das sich änderte und die Werte von  $-0,25$  bis  $-0,42$  annahm. Auf den Polarogrammen waren scharfe Jodmaxima zu sehen, mit ca.  $-0,06$  V. Der Zusatz von Kaliumcyanid verursachte eine Abnahme sowohl des Jodmaximum als auch der Kupferstufe, wobei sich gleichzeitig eine Stufe bei ca.  $-0,8$  V zeigte. In bezug darauf, dass — wie potentiometrisch

festgestellt, - der Unterschied der Potentiale der Elektrodenkette  $\text{Hg} \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3 + \text{J}_2 \mid \text{Hg}$  mit der Konzentration des Jods geringer wurde, ist es klar ersichtlich, dass beim Polarographieren der  $\text{CuJ}_4$ -Lösungen keine für die  $\text{CuJ}''_6$ - oder  $\text{CuJ}''_8$ -Ionen charakteristische Stufe entsteht, sondern die Stufe  $\text{Cu}^* \rightarrow \text{Cu}^\circ$  mit gleichzeitiger Potentialänderung der Beziehungselektrode. Mit der Abhängigkeit der durch  $\text{J}_2$  hervorgerufenen Maximumgröße von der Höhe der Cu-Stufe werden wir uns in der nächsten Arbeit befassen. Jedenfalls weisen die bis jetzt erhaltenen Daten darauf hin, dass in den  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ -Lösungen nur Cu-Ionen existieren können, bzw. Cu-Komplexionen mit sehr niedriger Dissociationskonstante. Unsere oszillopolarographischen Messungen bestätigen vollkommen diese Behauptung. Das Oszillopolarogramm der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gibt im  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  nur einen Kathoden- und einen Anodeneinschnitt, deren Stellung zueinander darauf hindeutet, dass der Reduktionsvorgang  $\text{Cu}^* \rightarrow \text{Cu}^\circ$  im  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  vermutlich reversibel ist. (Phot. 1 a, b, c).



Phot. 1. Oszillopolarographische Messungen — V.

a.  $10^{-3}$  m  $\text{CuSO}_4$  Lösung in flüssigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ , b. dieselbe Lösung mit Zusatz von einigen Tropfen  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ , c.  $10^{-3}$  m  $\text{CuSO}_4$  Lösung in  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ . Temperatur  $10^\circ$ . Tropfenelektrode.

Um uns zu überzeugen, ob  $i_d$  von der Kupferkonzentration in der  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  linear abhängig ist, wurden  $4,1 \cdot 10^{-3}$  m  $\text{CuCl}$ -Lösung und  $3,15 \cdot 10^{-3}$  m  $\text{CuJ}$ -Lösung hergestellt. Durch entsprechende Verdünnung dieser Lösungen mit reinem Ammoniumjodidammoniakat mit Zuhilfenahme von Mikrobüretten erhielten wir eine Reihe von Lösungen mit verschiedener Konzentration. Durch die in dieser Weise gewonnenen Lösungen wurde getrocknetes Ammoniak durchgeleitet, um die Lösungen genau zu vermischen und mit Ammoniak zu sättigen. Die ermittel-

ten Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, die Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit  $i_d$  von der Konzentration der untersuchten Lösungen. Wie ersichtlich, ist die Abhängigkeit linear.

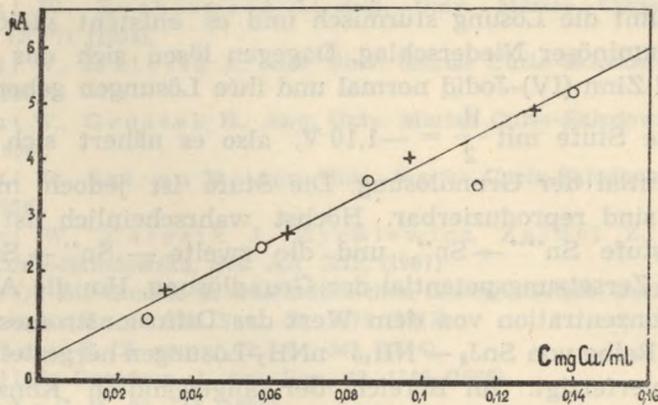


Tabelle 1.

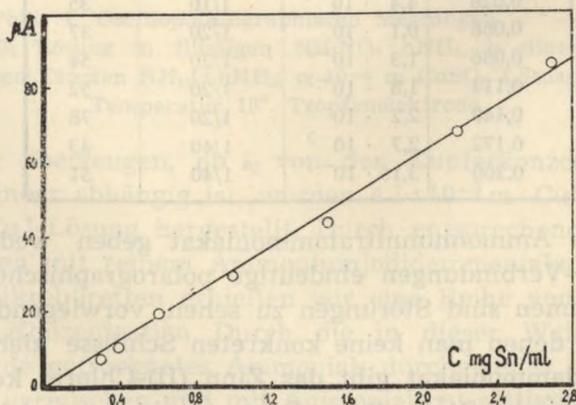
$C_{\text{cm}}$ mg/ml	$C_{\text{cm}}$ m/l	Galv. Empf.	h in mm
0,932	$5 \cdot 10^{-4}$	1/20	24
0,065	$10^{-3}$	1/20	40
0,097	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1/20	60
0,013	$2 \cdot 10^{-3}$	1/20	73
0,174	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1/40	40
0,224	$3,4 \cdot 10^{-3}$	1/40	47
0,260	$4,1 \cdot 10^{-3}$	1/40	57
*CuJ			
0,028	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1/10	35
0,058	$9,1 \cdot 10^{-4}$	1/20	37
0,086	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1/20	54
0,114	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1/20	52
0,140	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1/20	78
0,172	$2,7 \cdot 10^{-3}$	1/40	43
0,200	$3,15 \cdot 10^{-3}$	1/40	51

Im flüssigen Ammoniumnitratammoniakat geben weder Zinn (II)- noch Zinn (IV)-Verbindungen eindeutige polarographische Stufen. Auf den Polarogrammen sind Störungen zu sehen, vorwiegend nicht reproduzierbare, aus denen man keine konkreten Schlüsse ziehen kann. Im Ammoniumjodidammoniakat gibt das Zinn (II)-Chlorid keine ausgebildete polarographische Stufe. Beim Polarographieren solcher Lösungen

erhält man verstümmelte kleine Stufen mit  $\frac{\Pi}{2}$ , die nicht reproduzierbare Werte annehmen. Zinn (IV)-Chlorid reagiert mit flüssigem Ammoniumjodidammoniakat, was leicht festzustellen ist, denn beim Zusatz von  $\text{SnCl}_4$  schäumt die Lösung stürmisch und es entsteht gleichzeitig ein weisser voluminöser Niederschlag. Dagegen lösen sich das Zinn (IV)-Bromid und Zinn (IV)-Jodid normal und ihre Lösungen geben eine polarographische Stufe mit  $\frac{\Pi}{2} = -1,10 \text{ V}$ , also es nähert sich dem Zersetzungspotential der Grundlösung. Die Stufe ist jedoch messbar, die Ergebnisse sind reproduzierbar. Höchst wahrscheinlich ist die erste Reduktionsstufe  $\text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}$ , und die zweite —  $\text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Sn}^0$  — liegt ausser dem Zersetzungspotential der Grundlösung. Um die Abhängigkeit der  $\text{SnJ}_4$ -Konzentration von dem Wert des Diffusionstromes zu prüfen, wurde eine Reihe von  $\text{SnJ}_4 - \text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ -Lösungen hergestellt und Polarogramme verfertigt. Im Bereich der angewandten Konzentrationen erhielt man lineare Abhängigkeit (Tabelle 2, Abb. 3).

Tabelle 2.

$C_{\text{SnJ}_4}$ mg/ml	$C_{\text{SnJ}_4}$ m/l	Galw. Empf	h in mm	$i_d$
0,6	$6 \cdot 10^{-3}$	1/150	40	10
1,0	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1/150	57	30
1,5	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1/150	87	45
2,2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1/300	68	67
2,7	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1/500	52	86
3,6	$3 \cdot 10^{-2}$	1/500	67	110



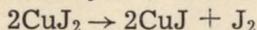
## SCHRIFTTUM

1. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, IX, 1 (1954).
2. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie Skłodowska, Sec. AA, X, 43 (1955).
3. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, IX, 71 (1954).
4. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XI, 39 (1956).
5. Hubicki W., Groszek H.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XI, 29 (1956).
6. Hubicki W., Sztyn W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XI, 30 (1956).
7. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz, Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA XII, (1957).
8. Jander G.: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Berlin 1949, s. 48.
9. Friedrichs F.: J. Am. Soc., 35, 1873 (1913)
10. Friedrichs F.: Z. anorg. Ch., 84, 391 (1914).
11. Kendall J.: Davidson, J. Am. Soc., 42, 1144 (1920).
12. Troost L.: C. R., 92, 718 (1881).
13. Walker J., Doven A.: J. Chem. Soc. 87, 1588 (1905).

## STRESZCZENIE

W pracy tej autorzy zastosowali jako rozpuszczalnik i zarazem roztwór podstawowy ciekły  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  do badania polarograficznych własności soli miedzi i cyny. W temp.  $10^\circ$  ciekły amoniakat jodku amonu posiada  $d = 1,328$ . W zakresie temperatur  $-10^\circ - +17^\circ$  pod ciśnieniem 760 mm Hg amoniakat ten jest cieczą. W temp.  $10^\circ$  stosunek  $\text{NH}_4\text{J} : \text{NH}_3 = 1 : 3,6$ .

Roztwory soli miedzi w tej cieczy dają jedną falę polarograficzną o  $\frac{\text{II}}{2} = -0,02$  V. Jest to fala odpowiadająca redukcji  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ . Roztwory soli  $\text{Cu}^{\text{I}}$  nie dają maksimum jodowego, roztwory soli  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dają przy  $-0,06$  V, roztwory  $\text{CuJ}_4$  dają silne maksimum jodowe. Związki  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ulegają w  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  przekształceniu w  $\text{CuJ}_2$ , który w tym środowisku ulega rozkładowi analogicznemu jak w wodzie.



$i_d/c$  jest prawie stała w zakresie stosowanych stężeń  $5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$  m.

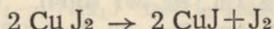
Dodatek KCN powoduje powstawanie fali przy  $\frac{\text{II}}{2} - 0,8$  V z zanikiem fali miedzi.

Roztwory  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  nie dają powtarzalnych polarogramów i reagują z  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$ , natomiast  $\text{SnJ}_4$  daje fale o  $\frac{\text{II}}{2} = -0,75$  V. Zależność pomiędzy wartością prądu dyfuzyjnego i stężeniem w zakresie stężeń  $3 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$  prawie linearna.

## РЕЗЮМЕ

В настоящей работе авторы для полярографических исследований свойств солей меди и олова приняли в качестве растворителя и основного раствора жидкий аммиокат  $\text{NH}_4\text{J}$ . В тем.  $10^\circ\text{C}$  жидкий  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  имеет  $d = 1,328$ , предел жидкости от  $-10^\circ\text{C}$  до  $17^\circ\text{C}$ . В температуре  $10^\circ\text{C}$  от  $\text{NH}_4\text{J} : \text{NH}_3 = 1 : 3,6$ .

Растворы солей меди в этой жидкости дают одну полярографическую волну при  $\frac{\Pi}{2} = -0,22 \text{ V}$ , которая отвечает реакции восстановления  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}$ . Растворы солей  $\text{Cu}^{\text{I}}$  не дают иодового максимума, растворы  $\text{CuJ}_4$  большое максимум. Соединения  $\text{Cu}^{\text{II}}$  подвергаются в растворе  $\text{NH}_4\text{J} \cdot n\text{NH}_3$  превращению в  $\text{CuJ}_2$ , которые в этой среде разлагаются так как и в воде согласно химической реакции.



Зависимость  $id/c$  почти постоянная в пределах применяемых концентраций от  $5 \cdot 10^{-4}$  —  $4 \cdot 10^{-3}$ . Прибавление к растворам меди  $\text{KCN}$  вызывает возникновение полярографической волны при  $\frac{\Pi}{2} = -0,75 \text{ V}$  а исчезновение волны меди.

Растворы  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  не дают повторительных полярограммов и реагируют с  $\text{NH}_4\text{J}$ .  $n\text{NH}_3$ ,  $\text{SnJ}_4$  дает волну при  $\frac{\Pi}{2} = -1,1 \text{ V}$ . Зависимость между величиной диффузионного тока  $a$  и концентрацией в пределах концентрации от  $3 \cdot 10^{-2}$  —  $5 \cdot 10^{-3}$  почти линейная.