

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 3.

1 lutego 1910.

Rok X.

## O widmach absorbcyjnych roztworów kobaltorodanku potasowego w rozpuszczalnikach organicznych.

Przez Jana Zawidzkiego.

Natknąwszy się swego czasu<sup>1)</sup> na złożone sole kobaltorodanowe, zauważyłem ich łatwą rozpuszczalność w cieczach organicznych oraz charakterystyczne ciemno-niebieskie zabarwienie owych roztworów. To też, gdy w kilka lat później (w r. 1902) wykonywałem dla prof. Waldena pomiary widm absorbcyjnych pewnych soli nieorganicznych, skorzystałem z tej sposobności, by oznaczyć również widma absorbcyjne kobaltorodanku potasowego w znajdujących się w mem rozporządzeniu cieczach organicznych. Przedwstępne te oznaczenia charakteru wywiadowczego wykazały, iż roztwory soli  $K_2Co(CNS)_4$  posiadają bardzo charakterystyczne widmo absorbcyjne, w znacznym stopniu niezależne zarówno od natury chemicznej rozpuszczalnika jak i od stopnia dysocjacji samejże soli.

Z ówczesnych mych notatek laboratoryjnych, częściowo tylko zachowanych, przytaczam poniżej kilka danych cyfrowych, wskazujących położenie jednej oraz rozciągłość drugiej najbardziej wydatnej smugi absorbcyjnej. Dane te przytaczam w cyfrach bezpośrednio odczytanych na skali uniwersalnego aparatu spektralnego Krüppa. Podane w tabelce A położenia charakterystycznych linii widma potasowego, sodowego i wodorowego pozwalają obliczyć, sposobem graficznym, z owych danych cyfrowych odpowiadające im długości fal świetlnych  $\lambda$ .

A) Położenie zasadniczych linii widmowych:

|                               |                         |                               |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| czerwona potasowa . . . . .   | $K\alpha=770 \mu\mu$    | odpowiada 616 podziałce skali |
| czerwona wodorowa . . . . .   | $H\alpha=656,21 \mu\mu$ | „ 844,8 „ „                   |
| żółta sodowa . . . . .        | $Na=589 \mu\mu$         | „ 1066,0 „ „                  |
| zielonkawo-niebieska wodorowa | $H\beta=486,57 \mu\mu$  | „ 1621,8 „ „                  |
| niebieska wodorowa . . . . .  | $H\gamma=434,01 \mu\mu$ | „ 2119,5 „ „                  |

<sup>1)</sup> Zawidzki, Über Rhodanatokobaltische, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 22, 422, (1900); patrz również Walden, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 23, 373 (1900).

B) Położenie smug absorbcyjnych niebieskich rozcieńczonych roztworów  $K_2Co(CNS)_4$ :

| Rozpuszczalnik                                        | Smuga I | Smuga II   |
|-------------------------------------------------------|---------|------------|
| 1. Alkohol etylowy . . . . .                          | 1110    | 1040—857   |
| 2. Kwas masłowy . . . . .                             | 1108    | 1020—850   |
| 3. Kwas propionowy . . . . .                          | 1107    | 1024—850   |
| 4. Alkohol propylowy . . . . .                        | 1106    | 1036—840   |
| 5. Kwas octowy . . . . .                              | 1106    | 1024—853   |
| 6. $\alpha$ -Aldehydocyanhydrin . . . . .             | 1106    | 1024—857   |
| 7. $\beta$ -Aldehydocyanhydrin . . . . .              | 1104    | 1037—839   |
| 8. Nityl kwasu mlecznego . . . . .                    | 1105    | 1039—844   |
| 9. Alkohol allilowy . . . . .                         | 1104    | 1030—856   |
| 10. Alkohol kaprylowy . . . . .                       | 1102    | 1027—846   |
| 11. Alkohol benzylowy . . . . .                       | 1100    | 1023—853   |
| 12. Mrówczan metylu . . . . .                         | 1098    | 1023—854   |
| 13. Mrówczan propylu . . . . .                        | 1098    | 1023—852   |
| 14. Mrówczan etylu . . . . .                          | 1095    | 1028—853   |
| 15. Octan metylu . . . . .                            | 1095    | 1024—853   |
| 16. Octan etylu . . . . .                             | 1092    | 1025—(848) |
| 17. Octan izobutylu . . . . .                         | 1093    | 1029—840   |
| 18. Octan amylu . . . . .                             | 1091    | 1024—850   |
| 19. Rodanek etylu . . . . .                           | 1094    | 1025—845   |
| 20. Ester kwasu $\alpha$ -cyanopropionowego . . . . . | 1093    | 1024—854   |
| 21. Ester kwasu $\beta$ -cyanopropionowego . . . . .  | 1094    | 1028—815   |
| 22. Aldehyd salicylowy . . . . .                      | 1093    | 1017—854   |
| 23. Aldehyd walerowy . . . . .                        | 1093    | 1021—855   |
| 24. Acetonityl . . . . .                              | 1093    | 1023—(863) |
| 25. Malonian metylu . . . . .                         | 1093    | 1023—853   |
| 26. Kwas szczawiowo-octowy . . . . .                  | 1093    | 1030—855   |
| 27. Benzoctan etylu . . . . .                         | 1092    | 1022—839   |
| 28. Ester cyanooctowy . . . . .                       | 1092    | 1023—860   |
| 29. Acetyloaceton (roztw. zielonkawy) . . . . .       | 1091    | 1031—845   |
| 30. Benzonityl . . . . .                              | 1090    | 1020—854   |
| 31. Aceton . . . . .                                  | 1088    | 1025—858   |
| 32. Hypnon . . . . .                                  | 1087    | 1020—855   |
| 33. Karwol . . . . .                                  | 1088    | 1022—864   |
| 34. Ester benzoilooctowy . . . . .                    | 1088    | 1017—862   |
| 35. Nityl propionowy . . . . .                        | 1086    | 1022—848   |
| 36. Bromopropionian etylu . . . . .                   | 1086    | 1010—843   |
| 37. Nitrobenzol (roztwór zielonkawy) . . . . .        | 1078    | 1011—863   |
| 38. Furfurol (roztw. zielony) . . . . .               | 1082    | 1014—854   |

C) Położenie smug absorbcyjnych w bardziej stężonych roztworach.

|                                                      |          |
|------------------------------------------------------|----------|
| 39. Bezwodnik kwasu octowego . . . . .               | 1160—828 |
| 40. Nityl propionowy . . . . .                       | 1152—828 |
| 41. Kwas octowy . . . . .                            | 1180—813 |
| 42. Karwol. . . . .                                  | 1140—837 |
| 43. Ester kwasu $\beta$ -cyanopropionowego . . . . . | 1152—812 |
| 44. Nitrometan . . . . .                             | 1161—823 |
| 45. Nitrozodwumetylina . . . . .                     | 1144—828 |

Co się tyczy danych powyższych, to zastrzedz się muszę, iż były one oznaczane dorywczo, przyczem nie zwracano uwagi ani na stopień czystości będących pod ręką preparatów chemicznych, ani też samej soli złożonej, otrzymanej z roztworów alkoholowych i raz tylko przekrystalizowanej z alkoholu<sup>1)</sup>. Również i roztwory badane przygotowywano „na oko”, wobec czego nie posiadały one tegoż samego stężenia.

Nie bacząc na okoliczności powyższe, dane tablicy B, aż nadto jasno dowodzą, iż kobaltorodanek potasowy wykazuje w roztworach przeszło 40 przeróżnych związków organicznych toż samo widmo absorbcyjne. Użyte rozpuszczalniki, przedstawiające różne pochodne tlenowe i azotowe węglowodorów alifatycznych oraz aromatycznych (w samych węglowodorach oraz ich chlorowco-pochodnych  $K_2Co(CNS)_4$  nie rozpuszcza się), posiadają zarówno małe jak i znaczne stałe dielektryczne, wykazują zdolność jonizacyjną w stopniu zarówno znikomym jak i bardzo silnym. W jednych z nich kobaltorodanek potasowy winien być prawie całkowicie zdysocjowany na jony  $2K^+ + Co(CNS)_4^{2-}$ , w innych natomiast stopień jego dysocjacji winien być znikomym. Ztąd wynikałoby, iż niebieskie zabarwienie roztworów tej soli, zarówno jak i występowanie charakterystycznych smug absorbcyjnych, jest warunkowane obecnością układu atomowego  $Co(CNS)_4$ , bez względu na to, czy układ ten występuje w postaci odrębnego jonu, czy też wchodzi w skład soli złożonej.

Wobec tego należałoby oczekiwać, iż z chwilą gdy układ ten zostanie rozszczepionym, winno zniknąć również charakteryzujące go zabarwienie niebieskie oraz odnośne widmo absorbcyjne. Istotnie też tego rodzaju rozczepienie układu  $Co(CNS)_4$  zachodzi w rozcieńczonych roztworach wodnych oraz formamidowych, zachowujących się w ten sposób jak mieszaniny roztworów soli składowych  $KCNS$  i  $Co(CNS)_2$ . Zgodnie z tem roztwory pomienione wykazują barwę różową, właściwą solom kobaltowym, a ich widma absorbcyjne są bardzo słabo wyrażone. Dla roztworów wo-

<sup>1)</sup> Dokładny sposób przygotowywania kobaltorodaneków podali: Rozenheim i Cohn Zeitschr. für anorgan. Chemie 27, 280 (1901).

dnym słaba smuga absorbcyjna leży w granicach podziałek od (1170) do 1970.

Nie rozporządzając spektrometrem precyzyjnym, ani też odpowiednim spektrokolorymetrem, za pomocą których możnaby dokładniej oznaczyć widma absorbcyjne pomienionej soli złożonej, zarówno jak i innych kobalto-rodanków, w szeregu rozpuszczalników organicznych — podaję moje doświadczenia nad tym przedmiotem do wiadomości ogólnej, celem zwrócenia uwagi badaczy, zajętych tego rodzaju studiami, na pomienione sole kobaltorodanowe.

Dublany, Akademia rolnicza.

## **Analiza wody mineralnej ze źródła Wieniec z majątku Brzezic br. L. Kronenberga.**

Przez d-ra St. Glixelliego i d-ra B. Miklaszewskiego.

Na propozycję zarządu dóbr bar. Kronenberga pracownia chemiczna Muzeum Przemysłu i Rolnictwa podjęła badanie chemiczne wody źródła Wieniec z majątku Brzezic pod Włocławkiem. Z otworu świdrowego znacznej głębokości, położonego pośród lasu sosnowego, tryska woda o stałej temperaturze, czego dowodzą kilkoletnie spostrzeżenia, i dużej wydajności. Woda wznosi się w rurze żelaznej na wysokość kilku metrów i spływa po rynnie na ziemię, tworząc strumyk, gdzie zauważyć się daje niewielki osad siarki. W powietrzu obok źródła czuć wyraźnie siarkowodor. Boczna rura odprowadza część wody do znajdującego się w odległości kilkunastu kroków zakładu kąpielowego.

Podczas badania na miejscu d. 25 września r. z. temperatura wody w rynnie wynosiła 13,9° w kranie zakładu kąpielowego—14,2° wobec 20° temp. powietrza. Azotan srebrny, chlorek barowy, amoniak, szczawian amonowy strącają w wodzie obfity osad, natomiast nitroprusydek sodowy nie daje wyraźnego zabarwienia.

1. Dla oznaczenia siarkowodoru stosowaliśmy miareczkowanie jodem. Do cylindra miarowego, zawierającego roztwór jodu z dodatkiem 2 g jodku potasowego dolewano wprost z kranu 1 litr wody i nadmiar jodu odmiareczkowywano  $\frac{1}{100}$  n tiosiarczanem. Miano roztworu jodu oznaczone było w warunkach identycznych. Litr wody w 4 oznaczeniach zużywał: 9,89, 9,66, 9,82, 9,94 cm<sup>3</sup> 0,9576  $\frac{1}{100}$  n jodu, średnio 9,86, co odpowiada 0,0016  $\frac{0}{00}$  n H<sub>2</sub>S<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> W wodzie branej z otworu źródła znaleziono wartości mniejsze skutkiem straty gazu jaka tu musi zachodzić.