

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

Alina STASIEWICZ

Ciekły amoniakat rodanku amonu jako rozpuszczalnik

Część I

Rozpuszczalność metali i niektórych związków nieorganicznych

Жидкий $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ как растворитель

Часть I

Растворимость металлов и некоторых неорганических соединений

Flüssiges $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ als Lösungsmittel

Teil I

Löslichkeit der Metalle und einiger anorganischer Verbindungen

Amoniakat rodanku amonu jest ruchliwą bezbarwną cieczą, powstającą przy nasycaniu NH_4SCN gazowym NH_3 . Skład tej cieczy, tj. wzajemny stosunek NH_4SCN do NH_3 , jest zależny od temperatury i zewnętrznego ciśnienia NH_3 . Pod ciśnieniem jednej atmosfery krzepnie on w temp. -76°C , w temp. $+80^\circ\text{C}$ przechodzi w ansolwat. Pierwszymi, którzy otrzymali ciekły amoniakat rodanku amonu przez działanie na wysuszony NH_4SCN gazowym NH_3 , byli Bradley i Aleksander (1); im zawdzięczamy powyższe dane oraz stwierdzenie istnienia szeregu zdefiniowanych amoniaków. Następnymi badaczami, którzy zajęli się zdolnością absorpcji NH_3 przez bezwodny NH_4SCN , byli Fote i Hunter (2). Badania swoje prowadzili oni z punktu widzenia zastosowania NH_4SCN jako substancji, która z fazy gazowej może selektywnie chłonać wyłącznie NH_3 . Ciekły amoniakat rodanku amonu w porównaniu z wodnymi roztworami amoniaku wykazuje bardzo małą prężność NH_3 .

Wykorzystując duże przewodnictwo elektrolityczne ciekłego amoniakatu rodanku amonu oraz jego zdolność rozpuszczania soli nieorganicznych, Hubicki (3) zastosował go jako rozpuszczalnik i roztwór pod-

stawowy w polarografii. Niezależnie od niego i nieco później zastosowali go w tym samym celu włoscy badacze Curti i Locchi (4).

Nikt jednak dotąd nie przeprowadził systematycznych badań nad ciekłym amoniakiem rodanku amonu jako rozpuszczalnikiem, mimo jego dostępności i ciekawych własności.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rodanek amonu przygotowywano przez kilkakrotną krystalizację handlowej soli (Argon — Łódź), następnie suszono w ekscykorze nad stęż. H_2SO_4 , a w końcu przez okres jednego miesiąca w ekscykorze próżniowym nad stęż. H_2SO_4 .

Amoniak, używany do nasycania NH_4SCN (Zakładów Azotowych Tarnów), suszony był sodem metalicznym w butlach stalowych o pojemności 2 l.

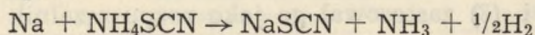
Nasycanie NH_4SCN gazowym NH_3 prowadzono w płuczkach do gazów ze szkła firmy Schott — Jena. Absorpcja NH_3 przez rodanek amonu jest procesem egzotermicznym i bardzo szybkim, upłynnianie soli następuje już po paru minutach działania NH_3 . Zarówno nasycanie, jak i czynności związane z przygotowaniem i pobieraniem próbek do badania rozpuszczalności przeprowadzano w temp. pokojowej, stosując specjalną komorę hermetyczną, zaopatrzoną w gumowe rękawice, umożliwiające swobodne operowanie wewnątrz komory. Przez komorę przechodził stale gazowy osuszony NH_3 . Ponieważ ciekłe amoniaki chłoną parę wodną i są mieszalne z wodą w każdym stosunku, stosowanie komory pozwalało na operowanie roztworami przy wyizolowaniu wilgoci powietrza i umożliwiało pracę przy stałym ciśnieniu NH_3 około 1 atm.

Skład cieczy w temp. pokojowej, wyznaczony piknometrycznie, wynosi $NH_4SCN \cdot 2,7 NH_3$, gęstość cieczy 0,9345 ($18^\circ C$).

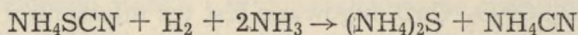
Rozpuszczalność metali w ciekłym NH_3 znana jest od dawna. Rozpuszczają się w nim metale alkaliczne (5), metale ziem alkalicznych (6), bardzo słabo Mg i Al.

Sole amonowe i amidy kwasowe w roztworze ciekłego amoniaku zachowują się jak kwasy (7) i rozpuszczają niektóre metale (8, 9). Według Bergstroma (10) rozpuszczają się wszystkie metale stojące w szeregu napięciowym przed wodorem.

Rozpuszczalność metali w układzie sól amonowa — amoniak zachodzi analogicznie jak w wodnych roztworach kwasów, z wydzieleniem gazowego wodoru. Jak stwierdzono w ciekłym amoniakacie rodanku amonu rozpuszczają się bardzo gwałtownie Li, Na, K, Mg, Ba, Ca z wydzieleniem produktów gazowych



Wydzielony wodór redukuje z kolei NH_4SCN , dając $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ w myśl reakcji



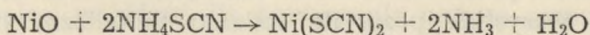
Tworzenie się jonu S^{2-} uwidacznia się przy rozpuszczaniu metali ciężkich, na których powierzchni wydziela się trudno rozpuszczalny siarczek odpowiedniego metalu. Bardzo dobrą rozpuszczalność wykazuje Mn, który tak samo silnie rozpuszcza się w wodnym roztworze NH_4SCN . Dobrze rozpuszczają się Zn, Fe, Co, Ni, Cr i Cu. Duża rozpuszczalność żelaza i stali (11), jak również stali chromowych (12) była przyczyną niemożliwości zastosowania NH_4SCN jako absorbenta gazowego NH_3 w technice.

Pył Cr już po krótkim czasie trawienia roztwarza się, dając brunatnoczerwony amoniak chromowy, wydzielający się następnie z roztworu w postaci krystalicznej. Dodanie nowej porcji $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ powoduje dalsze rozpuszczanie się nadmiaru metali. Cd metaliczny w postaci pyłu po zadaniu ciekłym $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ gwałtownie zwiększa swoją objętość, rozpuszczając się z wydzieleniem produktów gazowych. Przy roztwarzaniu Cu roztwór zabarwia się na niebiesko, dając kompleksy aminowe. Sn, Pb, Bi i As pokrywają się nalotem odpowiednich siarczków, Sb natomiast zachowuje swój blask metaliczny. Metale trzeciej grupy układu okresowego B, Al i In w temp. pokojowej nie rozpuszczają się. Nie rozpuszcza się również Si, Ge, Ta i W. Jeżeli w amoniakacie rodanku amonu obecne są siarczkowe produkty rozkładu NH_4SCN , wówczas już po kilku lub kilkunastu minutach powierzchnia rtęci pokrywa się czarnym HgS , w przeciwnym wypadku nawet po kilku tygodniach powierzchnia rtęci pozostaje czysta. Drut srebrowy w $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ pokrywa się czarnym Ag_2S . Ogrzanie rozpuszczalnika prowadzi do zwiększenia szybkości roztwarzania metali, powodując jednak częściowe wydzielenie NH_3 i wypadnięcie stałego NH_4SCN . We wszystkich wypadkach dużą rolę odgrywa czystość metalu. Metale zanieczyszczone rozpuszczają się łatwiej.

Oprócz metali w amoniakacie rodanku amonu powinny rozpuszczać się węglany.

Z przebadanych węglanów dobrze rozpuszczają się Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 , NiCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , PbCO_3 , $2\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Do słabo rozpuszczalnych należy BaCO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ i $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$.

Jak wiadomo wodorotlenki i tlenki metali są nierozpuszczalne w ciekłym amoniaku. W ciekłym amoniakacie rodanku amonu rozpuszczalność ich jest też bardzo ograniczona i rozpuszczają się znacznie słabiej od metali i węglanów. Można to tłumaczyć zmianą środowiska reakcji, które z kwaśnego w układzie NH_3 przechodzi w alkaliczne w układzie H_2O



Z przebadanych tlenków bardzo dobrze rozpuszczał się jedynie czarny Hg_2O , natomiast czerwony HgO tylko częściowo. Ponadto rozpuszczają się dobrze NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ługowana jest też mieszanina tlenków ziem rzadkich. Rozpuszczaniu V_2O_5 towarzyszy redukcja na niższe stopnie utlenienia. ZnO , CaO , SnO_2 i MgO rozpuszczają się słabo.

Porównanie zdolności rozpuszczających i szybkości rozpuszczania przebadanych dotychczas kwasów w układzie amoniak — sól amonowa, amoniak — amid kwasowy pozwala przypuszczać, że i w tym układzie spotykamy się z pojęciem mocy kwasu i jego zdolności utleniającej. Z dokonanych prób dotyczących rozpuszczalności różnych substancji w ciekłym amoniakacie rodanku amonu wynikało, że wiele substancji w tymże rozpuszczalniku rozpuszcza się inaczej niż w roztworach wodnych lub w roztworze ciekłego amoniaku, co związane jest z jego odmiennym charakterem chemicznym. Jego zdolność rozpuszczania metali, węglanów i tlenków metalicznych jest zrozumiała, jeżeli będziemy go uważać za roztwór NH_4SCN w ciekłym amoniaku, a więc za kwas w tym układzie, co jest zgodne z teorią Franklina. Natomiast przy rozpuszczaniu silnych utleniaczy, jak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , V_2O_5 i innych, należy brać pod uwagę własności redukujące NH_4SCN i NH_3 . A przy rozpuszczaniu szczególnie substancji nieorganicznych ujawnia się duża zdolność kompleksotwórcza.

Podobnie jak w przypadku rozpuszczalności w ciekłym NH_3 decydującą rolę odgrywa anion, tak i w przypadku ciekłego amoniakatu rodanku amonu anion soli odgrywa pewną rolę, choć zdaje się ona być nienajważniejsza, dochodzi tu mianowicie duża zdolność kompleksotwórcza anionu rozpuszczalnika z kationem soli rozpuszczanej, np. SrBr_2 , BaCl_2 , BaCO_3 rozpuszczają się słabo, gdy CdCl_2 czy PbCO_3 rozpuszczają się dobrze.

Ze względu na wielkie stężenie i zdolności kompleksotwórcze jonu SCN' w amoniakacie rodanku amonu wybrano do ilościowego oznaczenia rozpuszczalności niektóre tylko rodanki metaliczne. Przebadano rozpuszczalność następujących rodanków:

CuSCN	$\text{Zn}(\text{SCN})_2$	$\text{Ca}(\text{SCN})_2$	$\text{Mn}(\text{SCN})_2$	$\text{Co}(\text{SCN})_2$
AgSCN	$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	$\text{Sr}(\text{SCN})_2$	$\text{Cr}(\text{SCN})_3$	$\text{Ni}(\text{SCN})_2$
$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	

Sole stosowanych rodanków metalicznych otrzymywano według przepisów podanych w literaturze. Rodanki Ba, Sr, Ca przez działanie na nadmiar odpowiedniego wodorotlenku rodankiem amonu i następnie odpedzenie NH_3 (13).

Trudno rozpuszczalne w wodzie rodanki (AgSCN , $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ i $\text{Hg}(\text{SCN})_2$) otrzymywano, działając na odpowiednie azotany rodankiem amonu lub potasu (14); CuSCN przez działanie na CuSO_4 rodankiem amonu w obecności SO_2 (15); wszystkie pozostałe rodanki metaliczne otrzymywano,

działając na odpowiednie siarczany równoważną ilością $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, odsączenie wydzielonego BaSO_4 i wykrywanie rodanku (16).

Otrzymane rodanki kilkakrotnie przekryształizowano z H_2O i suszono w eksykatorach nad stęż. H_2SO_4 i w próżni przez okres kilku tygodni. Jedynie CuSCN suszony był w temp. 110°C . Suszenie nad stężonym H_2SO_4 było jedynym sposobem odwadniania rodanków, próby suszenia $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ (17) w temp. 150°C prowadziły zwykle do częściowego rozkładu rodanku, co uwidaczniało się przy badaniu rozpuszczalności.

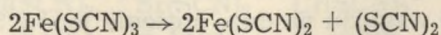
Do pomiarów pobierano porcje odwodnionych rodanków do probówek szklanych ze szczelnie dopasowanymi korkami gumowymi i w komorze manipulacyjnej zalewano ciekłym amoniakiem rodanku amonu w ilości od 5 do 15 ml. Ilość dodanego amoniaku zależna była od rodzaju soli rodankowej i od jej ilości. Zawsze jednak ilość ta była niewystarczająca do całkowitego rozpuszczenia badanej soli. Po dokładnym zakorkowaniu wyjmowano probówki z komory i po dodatkowym zaparafinowaniu umieszczano w mieszadle elektrycznym, mieszając przez okres 24 godzin. Czas ten był wystarczający dla uzyskania całkowitego wysycenia roztworu z wyjątkiem rodanków Co i Ni. Następnie przenoszono probówki z powrotem do komór i po opadnięciu osadu pobierano próbki cieczy do analizy ilościowej. Jak już zaznaczono, przez cały czas pracy poprzez komorę manipulacyjną przechodził pod ciśnieniem normalnym osuszony gazowy NH_3 . Ilość pobranej próbki do analizy wahała się w granicach od 1 do 3 g. Oznaczenia ilościowe prowadzono znanymi metodami klasycznej analizy wagowej, miareczkowej lub stosowano wersenian sodu (18). W wielu wypadkach w celu sprawdzenia poprawności wyników posługiwano się wszystkimi wyżej wspomnianymi metodami. W większości wypadków przed przystąpieniem do analizy należało usunąć NH_3 przez ogrzewanie, a przez dodanie HNO_3 rozłożyć utworzony kompleks i nadmiar jonów SCN' , jak w przypadku Ni, Co czy Cr. Roztwory rozpuszczonych rodanków Cu, Ni, Co, Cr, Fe, Hg są barwne, pozostałe amoniaki bezbarwne.

Stosunkowo duża rozpuszczalność wszystkich rodanków wskazywała na tworzenie się kompleksów. Zdawać by się mogło, iż będą to kompleksy typu anionowego ze względu na duże stężenie jonów SCN' . Jednak pomarańczowoczerwone zabarwienie amoniaku kobaltowego, fioletowe niklawego, jak również analiza chemiczna wykryształizowanych z roztworów ciekłego amoniaku rodanku amonu, rozpuszczonych substancji, wykazały, że mamy do czynienia z kompleksami kationowymi, w których kompleksującym jony czynnikiem jest NH_3 . Również badania elektroforetyczne wskazywały, że we wszystkich wypadkach mamy do czynienia z tworzeniem się kompleksów kationowych.

Otrzymane wyniki rozpuszczalności przebadanych rodanków zestawione są w tabelce, w której dla porównania podano rozpuszczalność tych rodanków w wodzie.

	Barwa amoniakatu	Rozpuszczalność w $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$		Rozpuszczalność w H_2O w m/l (19)	r w Å (20)
		w m/l	w %		
CuSCN	niebiesko-zielony	2,07	27,3	$4 \cdot 10^{-14}$ (25°)	0,96
AgSCN	bezbarwny	3,30	58,7	$0,49 \cdot 11^{-12}$ (18°)	1,13
Zn(SCN) ₂	„	0,423	8,3	0,144 (18°)	0,83
Cd(SCN) ₂	„	0,798	18,9	$2,5 \cdot 10^{-5}$ (18°)	1,03
Hg(SCN) ₂	lekko żółty	1,53	51,6	$1,9 \cdot 10^{-3}$ (25°)	1,12
Ca(SCN) ₂	bezbarwny	1,80	30,0		1,06
Sr(SCN) ₂	„	1,68	36,5		1,27
Ba(SCN) ₂	„	1,10	29,6	2,48 (25°)	1,43
Pb(SCN) ₂	„	0,146	5,1	0,0137 (18°)	1,32
Mn(SCN) ₂	„	0,780	14,0		0,91
Cr(SCN) ₃	wiśniowy	0,66	14,5		0,65
Fe(SCN) ₃	żółty	0,491	12,0	0,016 (20°)	0,67
Co(SCN) ₂	pomarań.- czerwony	0,3 — 0,50	5,7—9,8	0,341 (18°)	0,82
Ni(SCN) ₂	fioletowo- niebieski	0,12—0,48	2,0—9,2	0,203 (25°)	0,78

Zestawione w tabelce wyniki są średnią z kilku lub kilkunastu oznaczeń analitycznych. Z tabelki widać, że rozpuszczalność rodanków metalicznych jest większa w amoniakacie niż w wodzie. Na podstawie tych wyników trudno jest wysnuć jakies daleko idące wnioski, w każdym razie zaznacza się wyraźnie wzrost rozpuszczalności ze wzrostem promienia jonowego pierwiastków należących do tej samej grupy układu okresowego. Jak również to, że jony dwuwartościowego Co, Ni i Zn, które posiadają promień jonowy prawie tej samej wielkości (Co^{+2} — 0,82Å, Ni^{+2} — 0,78Å i Zn^{+2} — 0,83Å) wykazują podobną rozpuszczalność w m/l (dla niklu i kobaltu wzięto pod uwagę wyniki większe). Jest dziwne, że $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ posiada również taką samą rozpuszczalność, jak rodanki trzech wyżej wymienionych metali, natomiast promień jonowy Fe^{3+} wynosi 0,67Å. Okazuje się jednak, iż $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ w amoniakacie NH_4SCN ulega reakcji



co zresztą łatwo stwierdzić; przy rozcieńczaniu roztworu wodą strąca się zielony $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Promień jonowy Fe^{2+} wynosi 0,83Å.

Niezgodność występująca w przypadku $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, jak również bardzo silne pienienie się jego roztworu przy wytrząsaniu, występujące tylko w tym jednym wypadku mogą być związane ze sobą. Również jedynie rozpuszczalność $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ w wodzie jest większa niż w ciekłym $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$.

Na ogół wszystkie rodanki metaliczne w zetknięciu z $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ gwałtownie zwiększały swoją objętość na skutek tworzenia się amonia-

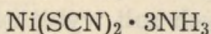
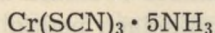
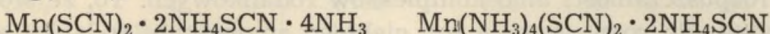
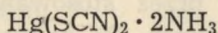
katu. Czynnikiem rozpuszczającym w ciekłym amoniaku rodanku amonu jest amoniak. Jeżeli amoniak wiązany był przez fazę stałą lub też jony przechodzące do roztworu, stężenie amoniaku w ciekłym amoniaku rodanku amonu malało, co doprowadzało do rozbieżności wyników. Zjawisku deamonizacji amoniaku rodankowego można zapobiec bądź to przez dosycanie roztworu gazowym NH_3 , bądź przez stosowanie do badania rozpuszczalności amoniak-kompleksów rodankowych. To, że stosunek masy użytego do rozpuszczenia soli ciekłego amoniaku rodanku amonu nie jest obojętnym, najlepiej uwypukliło się na przykładach badania rozpuszczalności rodanków Co i Ni. Rozpuszczalność tych soli wybitnie uzależniona jest od stężenia NH_4SCN i wraz ze zmniejszeniem się jego stężenia w ciekłym amoniaku rośnie. Każda nowa porcja dodanego $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{NH}_3$ prowadziła do zwiększenia rozpuszczalności w dużym stopniu $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, w mniejszym $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Przedłużenie czasu mieszania w tych przypadkach nie prowadziło do uzyskania jednoznacznych wyników po jednorazowym ługowaniu ciekłym amoniakiem rodanku amonu. Intensywność zabarwienia roztworu $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ wzrastała od jasniofioletowej do niebieskofioletowej. Dosycanie gazowym NH_3 roztworu soli w amoniaku rodanku amonu dawało wyniki jednoznaczne.

Bezbarwny CuSCN zadany ciekłym amoniakiem rodanku amonu przechodził w wyraźnie krystaliczny ciemnoszary osad, natomiast część znajdująca się powyżej roztworu w brunatny. Tłumaczyć to należy dwoma różnymi amoniakami rodanku miedzi istniejącymi w tych warunkach. Roztwory amoniaku miedziowego różniły się również barwą od jasnozielonej do niebieskozielonej. Przy czym należy nadmienić, że tak odcień, jak i intensywność zabarwienia były niepowtarzalne, mimo prawie identycznych wyników rozpuszczalności CuSCN . Z wykonanych 16 analiz największy błąd oznaczenia wynosił 2%. Otworzenie próbek i lekkie zamieszanie prowadziło w każdym wypadku do wyrównania zabarwienia i otrzymania roztworu ciemnoniebieskiego, z którego wykryształowana sól miała zabarwienie niebieskie. W literaturze znane są otrzymane na drodze suchej amoniakaty halogenków miedzi, których zabarwienie jest różne u różnych autorów (21). Tłumaczone to jest obecnością wilgoci powietrza. Według Ephraima (22) wszystkie amoniakaty halogenków miedziowych powinny być szarobiałe. Mimo stosowania komory hermetycznej, pozwalającej na pracę w atmosferze beztlenowej, nie udało się otrzymać amoniaku rodanku miedziowego o zabarwieniu jaśniejszym, jaki powinien być przez analogię do innych chlorowcowych połączeń miedzi z amoniakiem.

We wszystkich przypadkach pozostawienia próbek na pewien czas wydzielał się amoniak w formie stałej. Forma krystaliczna stałych amoniaków była bardzo różna. Amoniaki strontu i wapnia krystalizowały w postaci długich igieł łatwo rozpuszczających się przy podwyższe-

niu temperatury otoczenia. Amoniakat barowy i w tym wypadku wykazywał różnicę, wypadając w postaci bardzo drobnego białego osadu.

Wykryształizowane amoniakaty w kilku wypadkach wydzielono i wykonano analizę chemiczną w celu oznaczenia składu ilościowego. Skład wydzielonych amoniaków jest następujący:



Wyniki analiz wykryształizowanych z roztworów ciekłego $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ amoro-rodanków oraz ich skład chemiczny i charakter będą omówione w pracy następczej.

PISMIENNICTWO

1. Bradley W. P., Aleksander W. B.: Am. Chem. J. **34**, 15 (1912).
2. Foote H. W., Hunter M. A.: Am. Chem. J. **42**, 69 (1920).
3. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie Skłodowska, Sec. AA, **X**, 43 (1955).
4. Curti R., Locchi S.: Anal. Chem. **29**, 534, (1957).
5. Weyl: Pogg. Ann. **121**, 601, 697 (1863).
6. Ephraim E.: Ber. **45**, 1322 (1912).
7. Franklin E. C.: Am. Chem. J. **27**, 820 (1905).
8. Divers E.: Phil. Trans. **163**, 359 (1873).
9. Franklin E. C., Stafford O. F.: Am. Chem. J. **28**, 83 (1902).
10. Bergstrom F. W.: J. phys. Chem. **29**, 160 (1924).
11. Davis R. O. E., Olmsted E. B., Lundstrum O.: J. Am. Soc. **43**, 1580 (1921).
12. Watt G. W.: J. Chem. Educ. **16**, 221 (1939).
13. Tcherniac J.: Ber. **25**, 2627 (1892).
14. Booth H. S.: Inorganic Syntheses, vol. I, New York and London 1939, s. 85.
15. Supniewski J.: Preparatyka Nieorganiczna. Warszawa 1958, s. 692.
16. Grossmann H.: Ber. **35**, 2665 (1902).
17. Peters W.: Ber. **41**, 3180 (1908).
18. Schwarzenbach G.: Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1956.
19. Seidel A.: Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds, New York 1940.
20. Goldschmidt U. M.: Ber. **60**, 1263 (1927).
21. Biltz W., Stollenwerk W.: Z. anorg. Chem. **119**, 97 (1921).
22. Ephraim F.: Ber. **52**, 238 (1919).

РЕЗЮМЕ

Исследуя поведение металлов, некоторых окислов и карбонатов в системе аммиак — роданид аммония оказалось, что в жидком $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$ хорошо растворяются Li, Na, K, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cr и Cu.

Тяжелые металлы как: As, Bi, Sn, Pb и Ag покрываются тонким слоем относительного сульфида. В, Ge, Te и W не растворяются.

Карбонаты в большинстве случаев хорошо растворимы, тогда как окислы металлов очень слабо.

Количественные исследования растворимости некоторых роданидов в аммиакате NH_4SCN выказали зависимость между растворимостью а радиусом иона металла взятого роданида. Увеличение ионного радиуса в данной группе периодической системы ведет к повышению растворимости роданида.

Исключением является $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ выказывающий меньшую растворимость чем $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ и $\text{Sr}(\text{SCN})_2$.

Во всех случаях исследованных роданидов образуются аммо-комплексы катионного типа.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Verhalten der Metalle einiger Karbonate und Metalloxyde im flüssigen Ammoniumrhodanidammoniakat untersucht.

In diesem Medium lösen sich folgende Metalle mit Gasentwicklung: Li, Na, K, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Cu. Die Schwermetalle As, Bi, Sn, Pb, Ag laufen mit entsprechenden Sulfiden an, die passivierend wirken. Dagegen sind z. B. B, Ge, Ta, W unlöslich, und es sind keine Schutzschichten zu beobachten.

Die untersuchten Karbonate sind im allgemeinen gut löslich im $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot n\text{NH}_3$. Die Metalloxyde, Hg_2O ausgenommen, weisen eine schwache Löslichkeit auf.

Bei der quantitativen Untersuchung der Löslichkeit im NH_4SCN — Ammoniakat mancher Metallrhodanide wächst die Löslichkeit des Rhodanidsalzes mit der Zunahme der Ionenradien derjenigen Elemente, die einer Gruppe im periodischen System angehören. Eine Ausnahme bildet $\text{Ba}(\text{SCN})_2$, dessen Löslichkeit geringer ist als die des $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ und $\text{Sr}(\text{SCN})_2$.

Es wurde festgestellt, dass sich in allen untersuchten Fällen Ammin-komplexe vom Typus $[\text{Me}^{+n}(\text{NH}_3)_m] (\text{SCN})_n$ bilden.

