

## SPEKTROFOTOMETRICKÉ ŠTÚDIUM REAKCIE KOBALTU S REZORCYLIDÉNTIOSEMIKARBAZÓNOM (II)

RUDOLF RUSINA

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského  
v Bratislave

Na kolorimetrické stanovenie kobaltu za použitia rezorcyldéntiosemikarbazónu upozornili S. S. Guha, G. Sircar a Satyabadi Satpathy [1]. Uvedení autori odporúčajú kolorimetrické stanovenie kobaltu uskutočňovať v amoniakálnom tlmivom roztoku 2 N-NH<sub>4</sub>OH a 2 % NH<sub>4</sub>Cl. Za tým účelom urobili všeobecný prieskum reaktívnosti kondenzačných produktov tiosemikarbazidu s karbonylovou skupinou pri reakciách s kovovými iónmi. Reakciu kobaltu s rezorcyldéntiosemikarbazónom (ďalej iba R) bližšie nevyšetrili a uvádzajú len platnosť Lambert—Beerovho zákona pre kobalt v amoniakálnom tlmivom roztoku od 0,005 M do 0,0001 M. Merania vykonali pri  $\lambda = 420$  m $\mu$ , kde táto reakcia, ako ďalej v práci uvedieme, ešte nie je dost' citlivá. Amoniakálny tlmivý roztok sa nehodí ani na kolorimetrické ani na fotometrické stanovenie kobaltu. Za účelom vyšetrovania optimálnych podmienok fotometrického stanovenia kobaltu reakcia sa študovala fyzikálno-chemicky. Na vyšetrovanie zlučovacích pomerov činidla s kovom sa použila Jobova metóda [2], fotometrické titrácie (metóda molárnych pomerov) [3, 4] a metóda tangens [5].

### Experimentálna časť

#### *Prístroje*

Všetky fotometrické merania sa urobili na univerzálnom spektrofotometri fy „Carl Zeiss Jena“. Hodnoty pH sa merali na nemeckom elektrónkovom pH-metri RFT sklenou elektródou, ktorá sa okalibrovala na Britton—Robinsonove tlmivé roztoky o pH 2—12. Tlmivé roztoky sa predtým okalibrovali na vodíkovú elektródu. Ako porovnávacía elektróda sa použila nasýtená kalomelová elektróda. pH sa upravilo KH-ftalánovým tlmivým roztokom. Kyslý ftalán draselný čistoty p. a. sa dvakrát prekryštaloval v redestilovanej vode.

#### *Príprava činidla*

Prípravu činidla sme opísali v predchádzajúcej práci [7].

#### *Štandardné roztoky*

5 · 10<sup>-3</sup> M roztok dusičnanu kobaltnatého sa pripravil rozpustením 1,4553 g soli Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O p. a. v redestilovanej vode a doplnil sa po značku na 1 liter. Faktor roztoku sa stanovil elektroanalyticky [6] a gravimetricky (CoSO<sub>4</sub>). Faktory roztokov kobaltu sa stanovili aj pri iných koncentráciách.

$5 \cdot 10^{-3}$  M roztok rezorecyldéntiosemikarbazónu sa pripravil rozpustením 1,0562 g látky v 500 ml 96 % liehu a doplnil sa redestilovanou vodou do 1 litra. Preparát sa predtým 3 krát prekryštaloval zo zriedeného liehu.

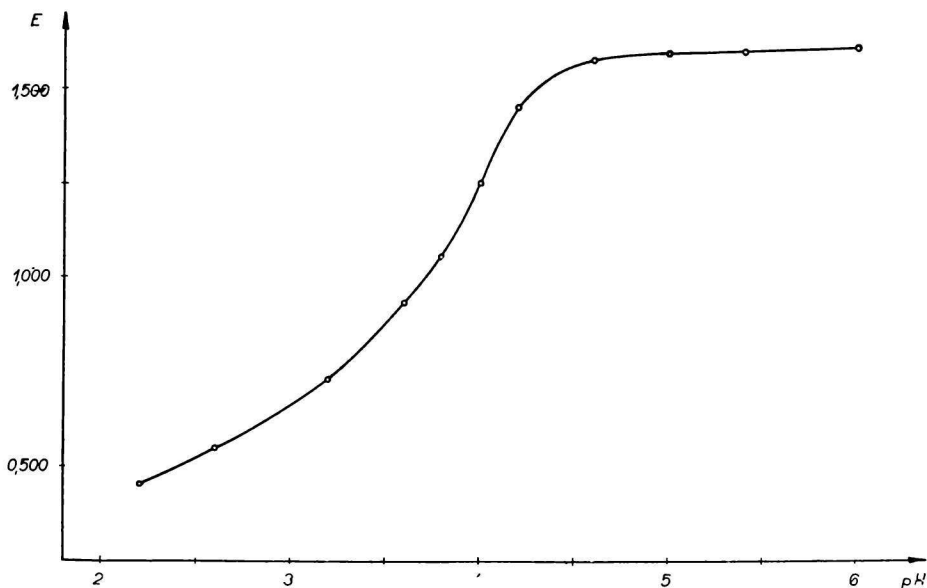
#### Pracovné podmienky

Všetky roztoky na spektrofotometrické merania sa pripravili zmiešaním obidvoch reagujúcich zložiek o požadovaných koncentráciách v 50 ml odmerných bankách, ktoré sa KH-ftalánovým tlmivým roztokom o patričnom pH doplnili po značku. Ak sa použil iný tlmivý roztok, uvedieme to na príslušnom mieste. Pri fotometrických meraniach sa bral do úvahy porovnávací kompenzačný roztok činidla rozpusteného v liehu, ktorý pri  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$  už vykazuje malú extinkciu. Reakcia prakticky nezávisí od iónovej sily roztoku, a preto sa pri fotometrických meraniach nebrala do úvahy.

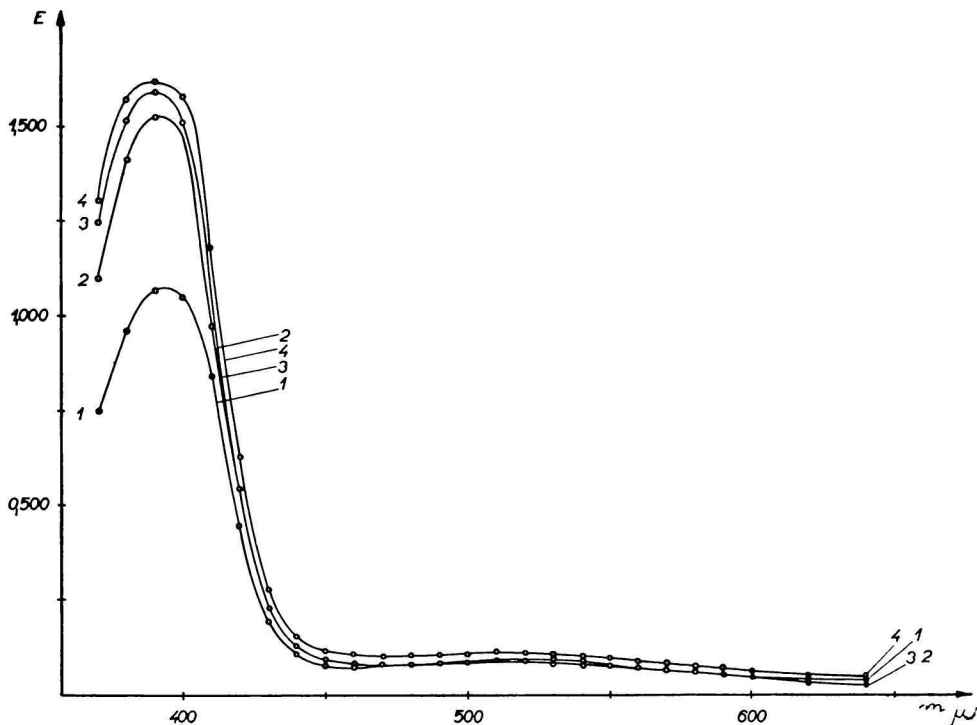
#### Závislosť sfarbenia komplexu Co—R od pH

Meranie sa uskutočnilo pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ , kde hnedočervený komplex vykazuje maximum absorpcie. Hodnoty pH sa upravili KH-ftalánovým tlmivým roztokom. Na obr. 1 je znázornená závislosť extinkcie od pH roztoku.

Z priebehu krivky (obr. 1) je zrejmé, že až po hodnotu  $\text{pH} \doteq 4,2$  tvorba komplexu veľmi závisí od koncentrácie vodíkových iónov, pretože krivka prudko stúpa. Od hodnoty  $\text{pH} \doteq 4,6$ —6 vzniknutý komplex už len málo závisí od pH. Na preskúmanie reakcie Co—R sa zvolilo  $\text{pH} 6,0$ , lebo činidlo pri tejto hodnote pH vykazuje veľmi malú extinkciu a tvorba komplexu je už prakticky ukončená. V oblasti kyslejšej než  $\text{pH} 4,2$  tvorba komplexnej zlúčeniny veľmi závisí od času. Preto aj reakcia v kyslej oblasti prebieha



Obr. 1. Závislosť extinkcie od pH. Koncentrácia R =  $1 \cdot 10^{-3}$  M; koncentrácia Co =  $2 \cdot 10^{-4}$  M;  $t = 3$  minúty po príprave;  $K_v = 0,5$  cm.



Obr. 2. Absorpčné krivky. Koncentrácia R =  $1 \cdot 10^{-3}$  M; koncentrácia Co =  $2 \cdot 10^{-4}$  M  
 1. pH 2,2; 2. pH 3,68; 3. pH 5,0; 4. pH 6,0;  $t = 24$  hodín po príprave; Kv = 0,5 cm.

len postupne. Vzniká tu však ten istý komplex ako pri pH 6,0 (pozri absorpčné krivky na obr. 2).

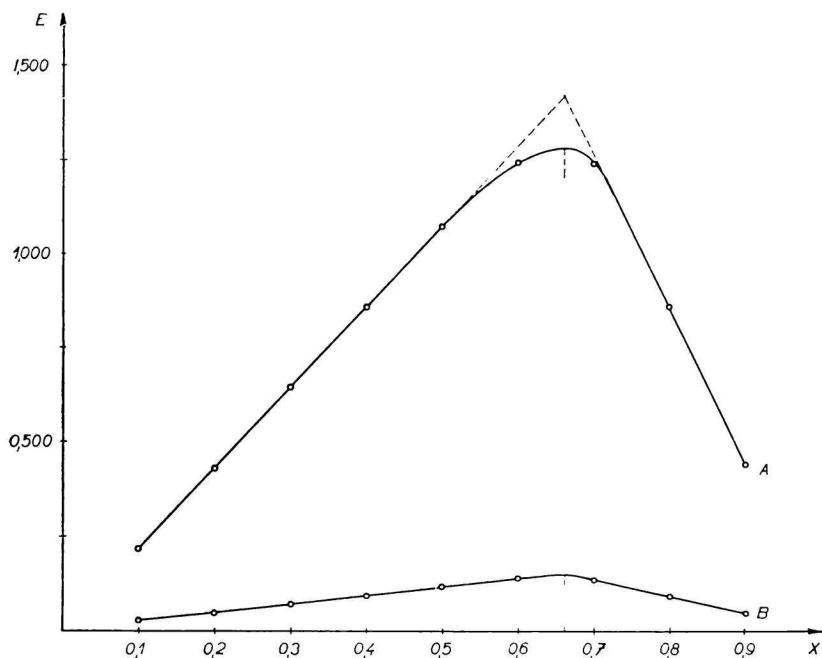
Maximá absorpčných kriviek v celej kyslej oblasti sú všetky pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ , čo charakterizuje vznik len jednej komplexnej zlúčeniny. Absorpčné krivky nemajú spoločný izosbestický bod, ktorý by svedčil o rovnováhe medzi dvoma komplexnými zlúčeninami.

#### Vyšetovanie reakcie Jobovou metódou

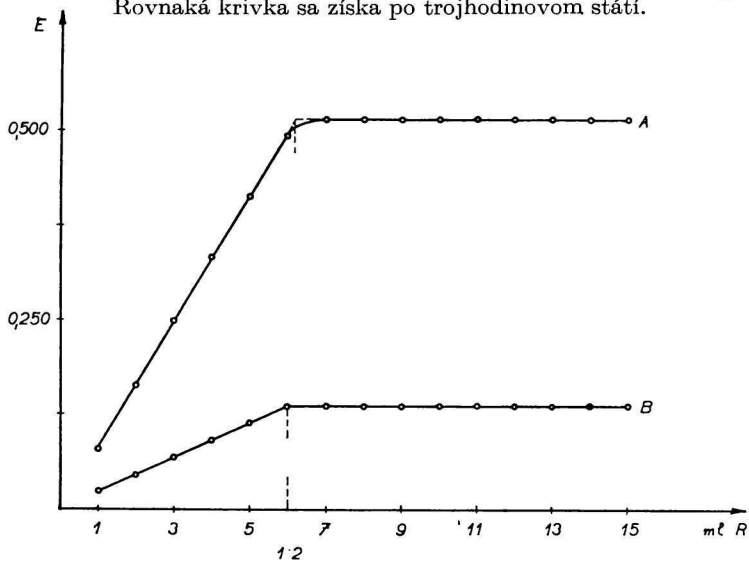
Na merania sa pripravila séria roztokov zmiešaním  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  a  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M rezorcyldéntiosemikarbazónu v pomere  $(1-x) : x$ , kde  $x =$  rezorcyldéntiosemikarbazón,  $(1-x) =$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , takže objem oboch zložiek bol vždy konštantný (10 ml), doplnený do 50 ml odmernej banky ftalánovým tlmivým roztokom o pH 6,0. Namerané hodnoty sú na obr. 3.

Z Jobových kriviek vyplýva, že pri pH 6,0 vzniká len jeden komplex, a to v pomere Co : R = 1 : 2. V tomto prípade, ako vidieť aj z absorpčných kriviek, vzniká len jedna komplexná zlúčenina. Preto sa môže pre maximum položiť rovnosť

$$n = \frac{x}{1-x} = 2$$



Obr. 3. Jobove krivky ekvimolárnych koncentrácií  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $A = 390 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 0,5 \text{ cm}$ ;  $B = 515 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 1 \text{ cm}$ ;  $\text{pH } 6,0$ ;  $t = 3 \text{ minúty}$  po príprave. Rovnaká krivka sa získa po trojhodinovom státi.



Obr. 4. Fotometrické titrácie ekvimolárnych koncentrácií  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; konštantná koncentrácia  $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $R$  pridaný od koncentrácie  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  do  $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{pH } 6,0$ ;  $A = 390 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 0,2 \text{ cm}$ ;  $B = 515 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 1 \text{ cm}$ ;  $t = 3 \text{ minúty}$  po príprave. Extinkcia sa počas 3 hodín nezmenila.

Vzniknutá komplexná zlúčenina je po zmiešaní oboch zložiek disociovaná (zaoblenie na Jobových krivkách pri  $x = 0,66$ ), avšak táto disociácia sa postupom času znižuje. Extinkcia roztokov pri pH 6,0 je stála, len v okolí zlučovacieho pomeru komplexu a činidla ( $x = 0,66$ ) časom máličko vzrastá.

*Vyšetrovanie reakcie metódou fotometrických titrácií (metódou molárnych pomerov)*

Na meranie sa pripravila séria roztokov, kde koncentrácia kobaltu bola konštantná (3 ml  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M) a koncentrácia R bola premenná (od 1 ml do 13 ml  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M). Objem sa vždy doplnil KH-ftalánovým tlmivým roztokom o pH 6,0 do 50 ml odmernej banky po značku. Výsledky merania sú graficky znázornené na obr. 4.

Z fotometrických titrácií pri konštantnej koncentrácii kobaltu a premennej koncentrácii R (obr. 4) vidieť, že sa tvorí komplex v pomere 1 Co : 2 R, ktorý je hneď po zmiešaní oboch komponentov disociovaný a časom sa disociácia znižuje.

Z fotometrických titračných kriviek vyplýva, že po pridaní činidla v pomere 1 Co : 2 R extinkcia je konštantná a ďalší prídavok činidla reakciu neovplyvňuje.

V druhom prípade, keď bola konštantná koncentrácia R a premenná koncentrácia Co, zmiešalo sa 8 ml  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M R a Co sa pridal v rozmedzí 1–15 ml  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. Objem sa vždy doplnil KH-ftalánovým tlmivým roztokom o pH 6,0 do 50 ml odmernej banky po značku. Pribeh fotometrických titračných kriviek je znázornený na obr. 5.

Aj v tomto prípade titrácií pri konštantnej koncentrácii R je zlučovací pomer kobaltu a činidla 1 : 2. Titrčné krivky hneď po vyvolaní reakcie sú zaoblené, čo svedčí o disociácii komplexu, ktorá sa časom znižuje. Z titračných kriviek tiež vyplýva, že nadbytok kobaltu neprekáža tvorbe komplexnej zlúčeniny.

*Vyšetrovanie reakcie metódou tangent*

Pre nejakú reakciu  $nA + mB = AnBm$  platí rovnovážny stav:

$$K = \frac{[AnBm]}{[A]^n[B]^m}$$

Ak je jedna z východiskových analytických koncentrácií, napríklad látka B, vo veľkom nadbytku vzhľadom na koncentráciu látky A, bude vznikajúci komplex  $AnBm$  veľmi málo disociovaný a jeho aktuálna koncentrácia sa bude prakticky rovnať analytickej koncentrácii látky A:

$$[AnBm] = \frac{c_A}{n}$$

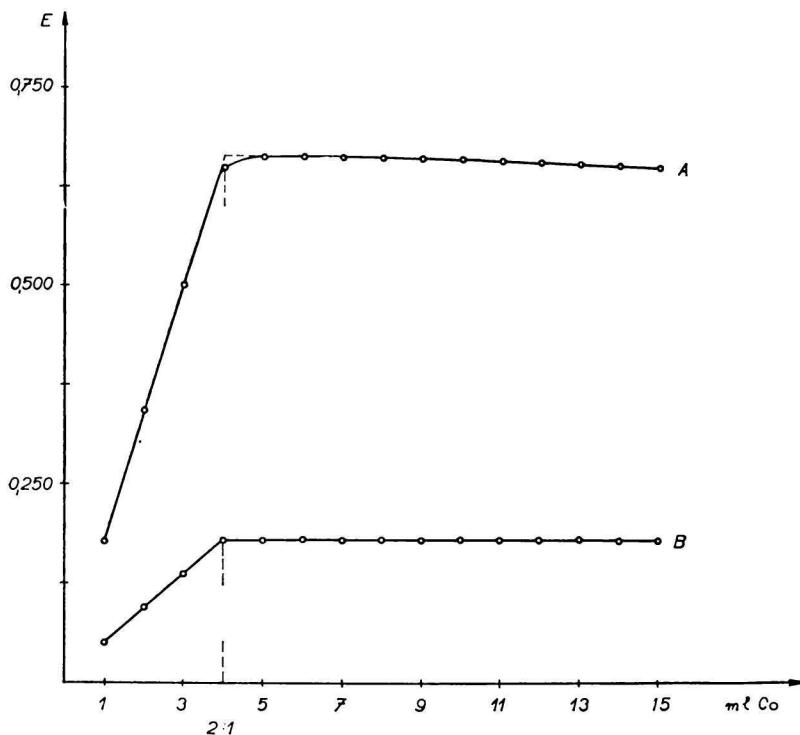
Ak si zvolíme opačné podmienky, bude koncentrácia komplexu daná výrazom

$$[AnBm] = \frac{c_B}{m}$$

$c_A$ ,  $c_B$  sú východiskové analytické koncentrácie. Ak sledujeme závislosť koncentrácie komplexu  $AnBm$  od koncentrácie  $c_A$  alebo  $c_B$  za uvedených podmienok, dostaneme priamky, ktorých pomer smerníc udáva pomer čísel  $n$  a  $m$ :

$$E = \varepsilon d \frac{c_A}{n} \qquad E = \varepsilon d \frac{c_B}{m}$$

$\varepsilon$  = molárny dekadický extinkčný koeficient,  $d$  = dĺžky kyvety.



Obr. 5. Fotometrické titrácie ekvimolárnych koncentrácií  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; konštantná koncentrácia  $R = 4 \cdot 10^{-4}$  M;  $Co$  pridaný od koncentrácie  $5 \cdot 10^{-5}$  M do  $7,5 \cdot 10^{-4}$  M; pH 6,0;  $A = 390$  m $\mu$ ;  $Kv = 0,2$  cm;  $B = 515$  m $\mu$ ;  $Kv = 1$  cm;  $t = 3$  minúty po príprave. Extinkcia sa v priebehu 3 hodín nezmenila.

#### Pracovné podmienky

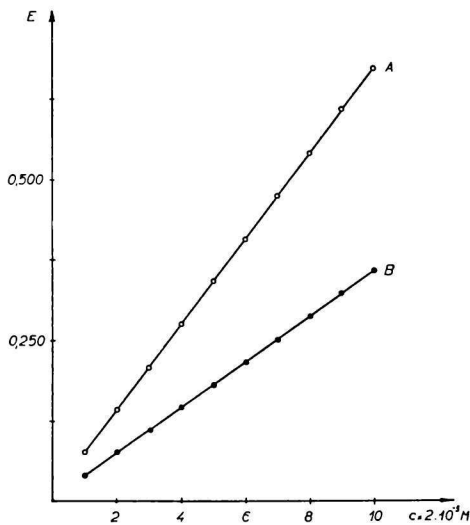
Pripravili sa roztoky oboch zložiek o ekvimolárnej koncentrácii  $5 \cdot 10^{-3}$  M a ekvimolárnej koncentrácii  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Koncentrácia jednej zložky bola vždy v nadbytku a konštantná, kým koncentrácia druhej zložky nebola v nadbytku a bola premenná. Zo štandardných roztokov sa oboja komponenty zmiešali v príslušných pomeroch a doplnili sa KH-ftalánovým tlmivým roztokom o pH 6,0 do 50 ml odmernej banky po značku. Konštantná nadbytočná koncentrácia bola v oboch prípadoch rovnaká ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  M). Premenné koncentrácie boli takisto rovnaké a menili sa v rovnakých koncentračných hraniciach ( $2 \cdot 10^{-5}$  M až  $2 \cdot 10^{-4}$  M). Hodnoty namerané metódou tangent pri dvoch vlnových dĺžkach sú graficky znázornené na obr. 6 a 7. Plné krúžky na priamke (B) označujú premennú koncentráciu R a prázdne krúžky na priamke (A) premennú koncentráciu Co.

Metóda tangent, ako aj predchádzajúce metódy (Jobova, fotometrické titrácie) dokazujú, že v kyslom roztoku vzniká len jeden komplex v zlučovacom pomere 1 Co : 2 R. Nadbytkom činidla alebo kobaltu sa zlučovacie pomery nemenia a reakcia je pri pH 6,0 stála.

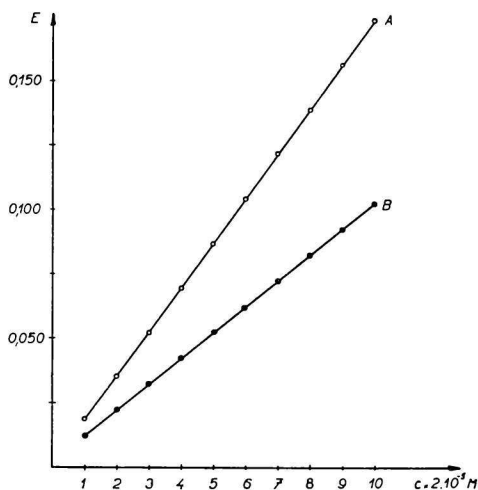
## Platnosť Lambert—Beerovho zákona

Najvýhodnejšie podmienky pre fotometrické stanovenie kobaltu sa ukázali pri pH 6,0 v KH-ftalánovom tlmivom roztoku pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ . Amoniakálny tlmivý roztok (2 N-NH<sub>4</sub>OH, 2%-ný NH<sub>4</sub>Cl), ako odporúčali S. S. Guha a G. Sircar [1], nehodí sa pre fotometrické stanovenie, pretože rezorcyldéntiosemikarbazón, ako ďalej uvedieme, má v tomto tlmivom roztoku veľmi vysoký extinkčný koeficient. Ďalšou nevýhodou je, že merania v amoniakálnom tlmivom roztoku v značnej miere závisia od času. Lambert—Beerov zákon sa preskúšal pre rôzne koncentrácie kobaltu. Najlepšie sa osvedčil v nasledujúcom pokuse:

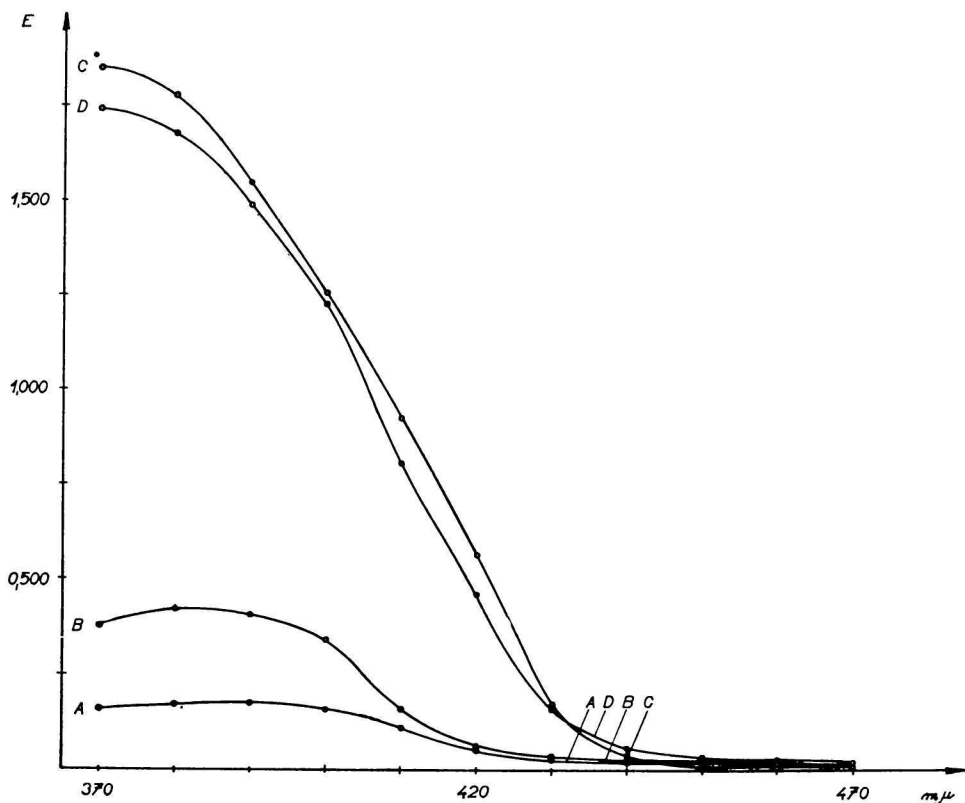
Pripravili sa série roztokov, v ktorých koncentrácia R bola konštantná ( $c_R = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M/10 ml R}$  o koncentrácii  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M/50 ml}$ ) a koncentrácia kobaltu bola premenná ( $c_{Co} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  až  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M/15 ml Co(NO}_3)_2$  o koncentrácii  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M/50 ml}$ ). Objem po zmiešaní oboch komponentov sa KH-ftalánovým tlmivým roztokom o pH 6,0 doplnil do 50 ml odmernej banky po značku. Platnosť Lambert—Beerovho zákona sa preskúšala v koncentračnom rozmedzí  $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  až  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M Co(NO}_3)_2$  za opísaných pokusných podmienok a je presne lineárna. Vysoký molárny dekadický extinkčný koeficient pri tejto reakcii, ktorý pre  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$  je  $\epsilon = 1,65 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{milimól}}$ , určuje aj citlivosť reakcie pre fotometrické stanovenie kobaltu. Touto metódou sa môže stanoviť 5,89  $\gamma$  kobaltu v 50 ml roztoku v 1 cm kvyete. Reakcia kobaltu s rezorcyldén-



Obr. 6. Metóda tangent. A.  $390 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 0,2 \text{ cm}$ ; konštantná koncentrácia R =  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; premenná koncentrácia Co =  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  až  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; B.  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 0,2 \text{ cm}$ ; konštantná nadbytočná koncentrácia Co =  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; premenná koncentrácia R =  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  až  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; pH 6,0;  $t = 3$  minúty po príprave.



Obr. 7. Metóda tangent. A.  $\lambda = 515 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 1 \text{ cm}$ ; konštantná nadbytočná koncentrácia R =  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; premenná koncentrácia Co =  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  až  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; B.  $\lambda = 515 \text{ m}\mu$ ;  $K_v = 1 \text{ cm}$ ; konštantná nadbytočná koncentrácia Co =  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; premenná koncentrácia R =  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  až  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; pH 6,0;  $t = 3$  minúty po príprave.



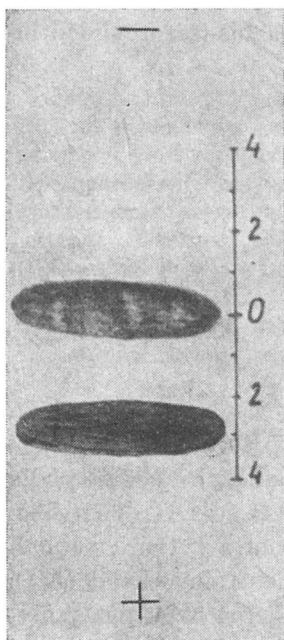
Obr. 8. Absorpčné krivky.  $K_v = 0,5$  cm;  $t = 3$  minúty po príprave. A. KH = ftalánový tlmivý roztok o pH 6,0; koncentrácia  $C_o = 2 \cdot 10^{-4}$  M; koncentrácia  $R = 4 \cdot 10^{-5}$  M; porovnávací roztok KH-ftalánový tlmivý roztok o pH 6,0 bez činidla. B. 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl tlmivý roztok o pH 9,85; koncentrácia  $C_o = 2 \cdot 10^{-4}$  M; koncentrácia  $R = 4 \cdot 10^{-5}$  M; porovnávací roztok 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl o pH 9,85 bez činidla. C. 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl tlmivý roztok o pH 9,85; samotné činidlo o koncentracii  $R = 2 \cdot 10^{-4}$  M, porovnávací roztok 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl o pH 9,85; D. 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl tlmivý roztok o pH 9,85; koncentrácia  $R = 2 \cdot 10^{-4}$  M; koncentrácia  $C_o = 4 \cdot 10^{-5}$  M; porovnávací roztok 2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2 % NH<sub>4</sub>Cl bez činidla a bez kobaltu.

tiosemikarbazómom sa preštudovala aj v amoniakálnom prostredí predovšetkým na zistenie zlučovacích pomerov reagujúcich komponentov. Avšak fotometrické merania vzhľadom na vysoký extinkčný koeficient činidla neboli veľmi úspešné. Na obr. 8 sú znázornené absorpčné krivky v amoniakálnom tlmivom roztoku o pH 9,85 (2 N-NH<sub>4</sub>OH — 2%-ný NH<sub>4</sub>Cl) za rôznych pracovných podmienok (krivky B, C, D) a takisto pre porovnanie absorpčná krivka vo ftalánovom tlmivom roztoku o pH 6,0. Absorpčné krivky A a B na obr. 8 poukazujú na vznik aj iných komplexov ako v kyslej oblasti pri pH 6,0 (1  $C_o$  : 2 R), pretože absorpčné maximá sa posúvajú ku kratším vlnovým dĺžkam. Z absorpčných kriviek vyplynie i nevhodnosť fotometrického štúdia reakcie v amoniakálnom prostredí (krivka C, D na obr. 8).

Reakcia v amoniakálnom tlmivom roztoku sa preto študovala polarograficky, čo



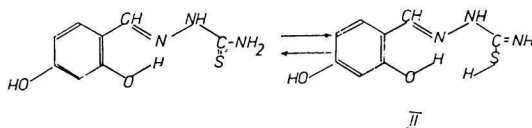
uvedieme v časti III. Pre rozlíšenie vznikajúceho komplexu pri pH 6,0 (KH-ftalánový tlmivý roztok) urobila sa elektroforéza. Predpokladalo sa, že môže vzniknúť anodický alebo neutrálny chelát. Použil sa prístroj pre dvojsmernú elektroforézu podľa Wagenhoffera, ktorý vyrobil Druplast, Kuklov. Elektroforéza prebiehala v KH-ftalánovom tlmivom roztoku o pH 6,0. Potenciálový spád bol 15 V/1 cm po dobu 150 minút. Zmes roztokov pre komplex 1 Co + 2 R sa na chromatografický papier nanášala postupne, pretože roztok nie je výrazne sfarbený. Elektroforegram znázorňujeme na obr. 9. Elektroforéza potvrdila, že v kyslom prostredí vznikajú dve komplexné zlúčeniny, a to neutrálny chelát a anodický chelát.



Obr. 9. Elektroforegram. Potenciálový spád 15 V/1 cm;  $t = 2\frac{1}{2}$  hodiny; KH-ftalánový tlmivý roztok.

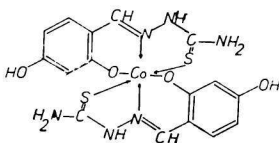
## Diskusia

Vyšetrením reakcie kobaltu s rezorcylidéntiosemikarbazómom sa Jobovou metódou, fotometrickými titráciami a metódou tangént dokázalo, že v kyslej oblasti (pH 6,0) vzniká komplex v pomere 1 Co : 2 R. Pri uvedenom zlučovacom pomere sa tvoria dve komplexné zlúčeniny — neutrálny chelát a anodický chelát. Pri tvorbe neutrálneho chelátu sa činidlo chová ako dvojdonorový reagent s jednou aci-skupinou a s jednou cyklo-skupinou (terciárny dusík). Kobalt reaguje s činidlom podľa schémy I a II:



rezorcylidéntiosemikarbazón

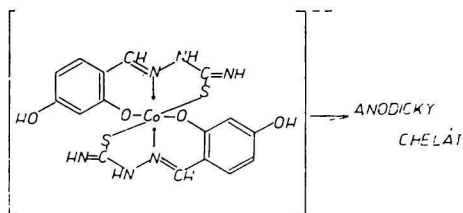
Štruktúrne by sme si tento komplex mohli znázorniť vzorcem oktaedrického neutrálneho chelátu, kde sa vychádza z koordinačnej hexavalencie kobaltu (schéma III):



## III

neutrálny chelát

Druhou možnou formuláciou komplexnej soli kobaltu v kyslom prostredí je vznik oktaedrického anodického chelátu, t. j. tvorba bis-(rezorcyldentiosemikarbazónu) kobaltnatej kyseliny (schéma IV):



## IV

anodický chelát

Podľa uskutočnenej elektroforézy (obr. 9) vznikajú pri pH 6,0 dve komplexné zlúčeniny, a to neutrálny chelát podľa schémy III a anodický chelát podľa schémy IV. Obidva cheláty viažu na 1 Co 2 molekuly činidla. To znamená, že pri pH 6,0 činidlo je prítomné v ketoforme i v enolforme a vytvára s kobaltom oktaedrický anodický chelát (IV) a oktaedrický neutrálny chelát (III). Preferentne sa vytvára anodický chelát, pretože komplexná zlúčenina pohybujúca sa k anóde je intenzívnejšie sfarbená než komplexná zlúčenina, ktorá sa nepohybuje. Obidve komplexné zlúčeniny sú hnedočervene sfarbené a ich absorpčné maximá ležia pri rovnakej vlnovej dĺžke.

## Súhrn

Spektrofotometrickými metódami (Jobova, molárnych pomerov, tangent) sa preskúmala reakcia kobaltu s rezorcyldentiosemikarbazónom v kyslom prostredí. Dokázalo sa, že v kyslom prostredí (pH 6,0) kobalt reaguje s činidlom v pomere 1 : 2. Pri uvedenom zlučovacom pomere overil sa elektroforézou vznik dvoch komplexných zlúčenín — oktaedrického neutrálneho chelátu a oktaedrického anodického chelátu. Vzhľadom na veľkú citlivosť reakcie kobaltu s činidlom overila sa platnosť Lambert—Beerovho zákona a stanovili sa optimálne podmienky pre fotometrické stanovenie kobaltu. Použitým

pokusným zariadením v КН-ftalánovom tlmivom roztoku o pH 6,0 a pri  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$  možno kobalt fotometricky stanoviť ešte v množstve 2,94  $\gamma$  v 50 ml roztoku.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОБАЛЬТА С РЕЗОРЦИЛИДЕНТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ (II)

РУДОЛФ РУСИНА

Кафедра аналитической химии Естественного факультета  
Университета им. Коменского в Братиславе

### Выводы

Спектрофотометрическими методами (Жоба, молярных соотношений, тангент) была изучена реакция кобальта с резорцилидентіосемікарбазоном в кислой среде. Определено, что в кислой среде (pH 6,0) кобальт реагирует с реагентом в соотношении 1 : 2. При приведенном соотношении электрофорезом было подтверждено возникновение двух комплексных соединений, октаэдрической нейтральной и октаэдрической анодной внутрикомплексных солей. Смотря на большую чувствительность реакции кобальта с реактивом подтвердилась применимость закона Ламберт—Бэра и определились оптимальные условия для фотометрического определения кобальта. В данной установке в КН-ftалевоm буферном растворе при pH 6,0 и при  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$  возможно фотометрически кобальт определить еще в количестве 2,94  $\gamma$  в 50 мл раствора.

Поступило в редакцию 12. 1. 1961 г.

## SPKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM DER REAKTION DES KOBALTS MIT RESORCYLIDENTHIOSEMICARBAZON (II)

RUDOLF RUSINA

Lehrstuhl für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der  
Komenský-Universität in Bratislava

### Zusammenfassung

Durch spektrophotometrische Methoden (J. Job, molare Verhältnisse, Tangent) wurde die Reaktion des Kobalts mit Resorcyliдentіосемікарбазон in saurem Milieu untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass Kobalt im sauren Milieu (pH 6,0) mit dem Reagens im Verhältnis 1 : 2 reagiert. Bei dem angeführten Reaktionsverhältnis wurde durch Elektrophorese die Bildung zweier Komplexverbindungen bestätigt — eines oktaedriscnen neutralen Chelats und eines oktaedriscnen anodiscnen Chelats. Im Hinblick auf die grosse Empfindlichkeit der Reaktion des Kobalts mit dem Reagens wurde die Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes bestätigt und die optimalen Bedingungen für die photometrische Bestimmung des Kobalts ermittelt. Durch Verwendung einer Versuchsvorrichtung in einer КН-ftалат-Pufferlösung bei pH = 6,0 und bei  $\lambda = 390 \text{ m}\mu$  ist es möglich. Kobalt photometrisch noch in einer Menge von 2,94  $\gamma$  in 50 ml Lösung zu bestimmen.

In die Redaktion eingelangt den 12. 1. 1961

## LITERATÚRA

1. Guha S. S., Sircar G., Satyabadi Satpathy, J. Indian Chem. Soc. *31*, 450 (1954). — 2. Job J., Ann. chim. *6*, 97 (1953); *6*, 97 (1936); *9*, 113 (1928). — 3. Fortuin J. M. H., Karsten P., Kies H. I., Anal. Chim. Acta *10*, 356 (1954). — 4. Yoe J. H., Harvey A. E., J. Am. Chem. Soc. *70*, 648 (1941). — 5. Harvey A. E., Manning D. L., J. Am. Chem. Soc. *72*, 4488 (1950). — 6. Jílek A., Koča J., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, Praha 1951. — 7. Rusina R., Chem. zvesti *15*, 869 (1961).

Do redakcie došlo 12. 1. 1961

*Adresa autora:*

*Inž. Rudolf Rusina, C. Sc., Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie PFUK.*