

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Kašpárek; Jiří Mollin

Potenciometrické stanovení Hg_2^{2+} thiobenzamidem

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 1 (1960), No. 1, 61--64

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119778>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1960

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



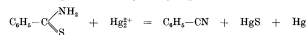
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

POTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ Hg^{2+}
THIOBENZAMIDEM

FRANTIŠEK KASÁREK A JIRÍ MOLLIN
(Dobro 22. června 1959)

Mezi organické látky studované v poslední době z hlediska analytického měření i thioamidy, z nichž největší pozornosti dosahují thioacetamidy, vzhledem k tomu, že jeho reakce jsou obdobné reakcím sirovodíku. Aromatické thioamidy, které odštěpují sirovodík obtížněji, byly dosud jen málo analyticky studovány. Tato práce má poukázat na možnosti analytického použití thio-benzamidu při potenciometrickém stanovení Hg^{2+} .

Komplexy aromatických thioamidů s chloridem rtuťnatým připravil (Lahkava¹). Dále studovali komplexy thio-benzamidu s některými ionty (Gagliardi a Haas²), konečně některé komplexy salicylthioamidu připravili (Dubsky a Polster³). Se stříbrem⁴ reaguje thio-benzamid za vzniku nitrilu. Podobná reakce probíhá i s ionty rtuťnými podle rovnice:



Příběh reakce byl ověřen izolováním reakčních produktů.

Na vymezení rtuťných iontů z roztoku je založeno potenciometrické stanovení rtuť thio-benzamidem za použití Hg elektrody jako elektrody indikační.

Roztoky a přístroje

Thio-benzamid byl připraven podle Gabriela a Heymanna⁵). Čistota preparátu byla kontrolována stanovením bodu tání (117 °C) a analýzou na obsah dusíku.

Pro C_6H_5NS (137,26) vypočteno 10,21 % N
měřeno 10,39 % N.

Naváženo 0,8439 g a po rozpouštění v ethanolu doplněním na 250 ml byl získán 0,01 M roztok. Roztok dlužičanu rtuďného 0,01 M byl připraven rozpouštěním 2,8063 g $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lachema p. a.) ve zředěné HNO_3 a doplněním na 1 litr. Ostatní chemikálie byly velmi čisté p. a.

Pro měření bylo použito elektrolytický portuláček platinové elektrody jako indikační a nasycené kalomelové elektrody jako srovnávací. Potenciál mezi oběma elektrodami byl měřen přístrojem „Ionoscop“.

Pracovní postup

Odpipetujeme 10 ml roztoku, který obsahuje 0,4–0,05 g Hg_2^{2+} ve 100 ml, zředíme asi na 30 ml a přidávkem Zn , HNO_3 nebo Zn , NaOH upravíme pH roztoku na 2,5–3. Kautoulu pH je možno provádět indikátorovým papírkem. Úprava pH je velmi důležitá, protože v silně kyselých roztocích neprobíhá kvantitativně pochod ve směry výše uvedené rovnice, při vyšších hodnotách pH se podobným způsobem mohou uplatňovat i jiné ionty. Po přidání činidla mícháme roztokem asi 1 min. a po další minutě odečítáme potenciál. Tato doba je dostatečná k ustavení potenciálu. Potenciální skok má značnou hodnotu. Potenciál inflexe byl naměřen v hodnotě 245 mV, změna potenciálu v bodě inflexe $dE_{1/2, \text{inf}} = -270 \text{ mV/ml}$. Srovnání vypočtených a nalezených hodnot udává tab. 1. Po kvalitativní stránce byla citlivost studované reakce nalezena v hodnotě $\text{pD} = 4,4$.

Tab. 1.

Dávk. mg Hg_2^{2+}	nalezeno mg Hg_2^{2+}	chyba v %
0,04012	0,03984	-0,7
0,02006	0,02010	+0,2
0,01003	0,01001	-0,2
0,00501	0,00499	-0,4

Srovnání vypočtených a titračně nalezených hodnot.
Nalezené hodnoty jsou průměrem tří měření.

Kvantitativní stanovení ruší všechny anionty, které s ionty jednomocné rtuťi dávají nerozpustné sraženiny jako sírany, chloridy, bromidy apod. Z kationů nelze stanovení provést za přítomnosti Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Stanovení lze provést i za přítomnosti padesátinásobného množství iontů Cu^{2+} a Cd^{2+} . Koncentrace iontů Bi^{3+} a Fe^{3+} může být asi třicetinásobná ve srovnání s ionty rtuťnými.

Fakt, že stanovení nebrání ionty měďnaté lze vysvětlit tím, že reakce thiohenzamidů s ionty rtuťnými probíhá rychleji než reakce s ionty měďnatými za vzniku komplexů s jednocennou mědí, jak je uvedeno v jiném našem sdělení (dosud nepublikováno).

Závěr

Bylo zjištěno, že thiobenzamida lze použít pro kvantitativní potenciometrické stanovení rtuťných iontů za podmínek snadno experimentálně přístupných. Podle navrženého postupu dává metoda v uvedeném rozmezí koncentrací dostatečně přesné výsledky, potenciál se ustavuje rychle a činidlo je po preparátní stránce snadno dostupné.

Literatura

- [1] Lehmann S.: *Scient. Papers Inst. physico-chem. Ber.* 7, 301 (1927)
- [2] Gaspard E., Haas W.: *Mikrochim. Acta* 593 (1954)
- [3] Dubský J., Pátek M.: *Chem. listy* 40, 309 (1946)
- [4] Krieger K.: *Ann.* 456, 10 (1929)
- [5] Galvani S.: *Lectures Ph.*, Ber. 24, 158 (1800)

РЕЗЮМЕ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hg_2^{2+} ПРИ ПОМОЩИ ТИОБЕНЗАМИДА

ФРАНТИШЕК КАШПАРЕК И ИРЖИ МОЛЛИН

Ионы одновалентной ртути при концентрации 0,4—0,05 мг Hg_2^{2+} в 100 мл возможно титровать 0,01 М спиртовым раствором тиобензамида. Титрование необходимо проводить при pH 2,5—3. В качестве вспомогательного электрода используется покрытый ртутью платиновый электрод. Анионы, свертывающие в растворе ионы одновалентной ртути, нарушают определение, но катионы действуют в качестве нарушителей только Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Ионы Br^- и Fe^{3+} может быть в концентрации приблизительно в тридцать раз больше, ионы Cu^{2+} и Cd^{2+} приблизительно в пятьдесят раз больше, чем титруемые ионы одновалентной ртути.

ZUSAMMENFASSUNG

DIE POTENZIOMETRISCHE ERMITTLUNG VON Hg_2^{2+} DURCH THIOMBENZAMID

FRANTIŠEK KASPARERK UND IRŽI MOLLIN

Die Ionen des einwertigen Quecksilbers von der Konzentration 0,4—0,05 mg Hg_2^{2+} in 100 ml Lösung kann man mit 0,01 M alkoholischer Lösung von Thiobenzamid titrieren. Die Titration muß bei pH 2,5—3 durchgeführt werden.

Als Indikations­elektrode verwendet man eine ver­quecksilberte Platinelektrode. Die Ermittlung wird durch die Anionen gestört, welche die Hg_2^{2+} -Ionen aus der Lösung niederschlagen. Von den Kationen wirken störend die Ionen Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} . Die Ionen Bi^{3+} und Fe^{3+} können in etwa dreifachem Überschuß vorkommen, die Ionen Cd^{2+} und Cd^{4+} in etwa fünfzigfachen Überschuß der Konzentration (verglichen mit den titrierten Hg_2^{2+} -Ionen).

Übersetzt von J. Birgus