

Vázkové stanovenie kadmia za použitia β -rezorecyldéntiosemikarbazónu

S. STANKOVIANSKY, J. ČÁRSKY, A. BEŇO, E. DOLNÍKOVÁ

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Opisuje sa nová metóda na stanovenie kadmia za použitia β -RTSK.* Z rozpustnosti kademnatej soli sa zistilo optimálne pH stanovenia, vyšetrili sa časové závislosti ustálenia rovnováh rozpustnosti a vyzrážania kademnatej soli β -RTSK, ako aj rušivé vplyvy na stanovenie.

Sledovaný β -RTSK reaguje s viacerými kationmi za vzniku farebných zrazenín, prípadne roztokov komplexných solí. Niektoré z týchto solí (kademnaté, nikelnaté a meďnaté) autori [1] izolovali v kryštalickej forme, analyzovali a štruktúrne formulovali. Pri štruktúrnej formulácii kademnatej soli vychádzali z koordinačnej štvorsýtnosti kadmia. Činidlo je tu dvojfunkčným ligandom a má vlastnosti jednej kyseliny [1].

V literatúre je ďalej opísané použitie β -RTSK v anorganickej analýze na kvalitatívny dôkaz Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe(III) , Mo(VI) [2, 3] a na citlivé fotometrické stanovenie kobaltu [2, 4].

Z novších organických činidiel sa na vázkové stanovenie kadmia v literatúre uvádza použitie sodnej soli 1-fenyltetrazolín-5-tiónu [5], chloridu *o*-fenantrolína [6], kyseliny dibrómantranilovej [7], β -hydroxynaftyl- α -aminopyridínu [8], dalzínu (dialyltiokarbamidohydrazínu) [9] a kyseliny tiobarbiturovej [10].

Z činidiel podobného typu, ako je β -RTSK, použil sa na vázkové stanovenie kadmia salicylaldehydtiosemikarbazón [11].

Experimentálna časť

Príprava β -RTSK

Činidlo sa pripravilo metódou K. Miyatakeho [12] 10-minútovým zahrievaním ekvimolárnych množstiev tiosemikarbazidu a rezorcínaldehydu v 50 % alkohole. Pri ochladzovaní vzniknutého roztoku sa začali vylučovať biele ihličky, ktoré sa dvakrát prekryštalizovali z 50 % alkoholu (b. t. 223 °C). Molekulová váha je 211,24.

Stanovenie rozpustnosti kademnatej soli β -RTSK

Hodnoty rozpustnosti, ako aj ich zmeny sa sledovali polarografickou metódou v závislosti od pH prostredia pri konštantnej teplote 20 °C. Všetky stanovenia koncentrácie voľných kademnatých iónov v roztoku sa uskutočnili na polarografe LP-60 za použitia Kalouskovej nádobky v obvyklom zapojení (výška ortuťového stĺpca 85 cm, doba kvapky

Použitá skratka:

* β -RTSK β -rezorecyldéntiosemikarbazón.

2,97, citlivosť 1/7). Začiatok vln sa registroval od -400 mV. Prídavok štandardného roztoku bol vždy konštantný (1 ml) a podľa charakteru vln obsahoval 0,01891 až 0,09452 mg Cd^{2+} . Roztoky sa pred každým meraním 5 minút prebublávali dusíkom a na potlačenie maxim sa pridávala želatína o výslednej koncentrácii 7,4 ‰.

Pripravená kademnatá soľ β -RTSK sa rozpúšťala priamo v Brittonovom—Robinsonovom tlmiacom roztoku, ktorého pH sa meralo na pH-metri Radiometer 4 za použitia sklenej elektródy G 202 C proti skve typu K 100. Iónová sila tlmiacich roztokov sa chloridom draselným upravila na konštantnú hodnotu 0,1.

Polarografické krivky sa vyhodnocovali metódou štandardného prídavku. Zistené mg Cd^{2+} sa prepočítali na molárne koncentrácie.

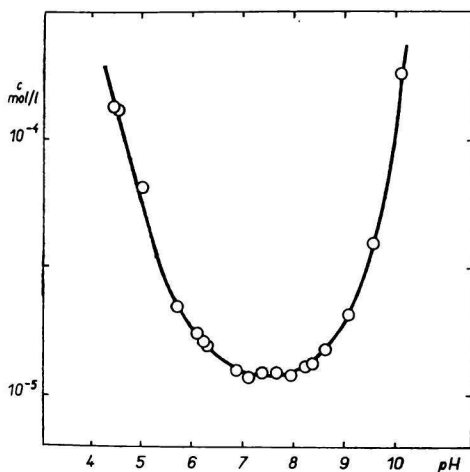
Vážkové stanovenie kadmia za použitia β -RTSK

Postup stanovenia

Do 50—100 ml vodného roztoku, ktorý obsahuje 5—100 mg Cd^{2+} , pridá sa 10—100 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M alkoholického roztoku činidla a ihneď, aby sa nevyzrážalo činidlo, upraví sa pH prostredia na 6,5—8,5 s 5 ‰ vodným roztokom NH_3 na indikátor brómtymolovú modrú (modré sfarbenie). Vznikne žltkastá vločkovitá zrazenina, ktorá sa 1 až 2-minútovým povarením zmení na kryštalickú. Po voľnom ochladení (1 až 2 hodiny) sa zrazenina odfiltruje filtračným téglikom S_3 alebo S_4 , premyje sa 50 ‰ alkoholom, vodou a nakoniec malým množstvom čistého alkoholu (v jednom litri alkoholu sa rozpustí ca 5 mg soli) a vysuší sa do konštantnej váhy pri 140°C (2 až 3 hodiny). Váži sa ako $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2$ ($F = 0,2109$).

Štátím na vzduchu prechádza soľ na monohydrát, preto ak téglík nie je v uzavrenej odvažovačke, treba vážiť čo najrýchlejšie. Pri sušení v exsikátore (nad silikagélom) sa soľ váži ako monohydrát $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($F = 0,2040$). Na váženie sa použili váhy typu Mettler M5.

Faktor štandardného roztoku Cd^{2+} sa stanovil vážkovo ako CdSO_4 a komplexometricky na pyrokatechínovú vioľ.

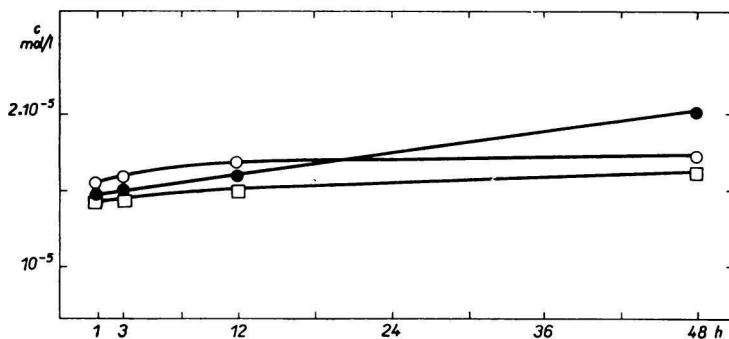


Obr. 1. Závislosť molárnych rozpustností kademnatých solí od pH.

Výsledky a diskusia

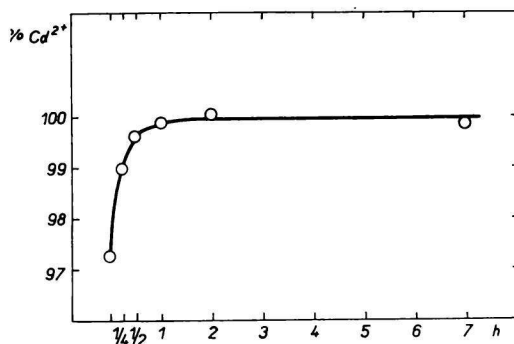
Stanovením molárnych rozpustností kademnatej soli sa zistilo, že optimálna hodnota pH pre kvantitatívne zrážanie Cd^{2+} za použitia β -RTSK je pH 7,5. Za daných podmienok molárna rozpustnosť kademnatej soli je $0,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, ako vyplýva z grafického vyjadrenia na obr. 1.

Sledovala sa časová závislosť ustálenia rovnováh kademnatej soli v roztokoch o pH 6,5—8,5, z ktorej možno vyvodiť, že v rozmedzí pH 7—8 sa hodnoty molárnych rozpustností líšia v jednotkách len veľmi málo ($0,78$ — $1,23 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ po 48 hodinách), čo pri zachovaní optimálnych podmienok nemôže ovplyvniť priebeh stanovenia (obr. 2).



Obr. 2. Závislosť molárnych rozpustností kademnatých solí od času pri rôznom pH.

○ 6,64 ● 8,25 □ 7,51



Obr. 3. Závislosť vyzrážania kadmia v % od času.

Podobne sa sledovalo množstvo vyzrážanej kademnatej soli pri voľnom chladnutí v závislosti od času. Prudkým ochladením zahriatej zmesi by totiž mohlo dôjsť k čiastočnému vyzrážaniu činidla, čo by zvyšovalo výsledky. Grafický priebeh je na obr. 3, na ktorom vidieť, že už po dvoch hodinách je kadmium kvantitatívne vyzrážané.

Pri sledovaní rušivých vplyvov stanovenia treba brať do úvahy, že β -RTSK reaguje v prostredí o pH 6,5—8,5 s viacerými kationmi, napríklad s Cu^{2+} , Ag^{+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe(III) , Co^{2+} , Ni^{2+} a Pd^{2+} . Rušivé vplyvy

Be^{2+} , Al(III) , Tl(III) , Cr(III) , Sb(III) , Sb(V) , Sn^{2+} , Sn(IV) a Bi(III) sa prejavujú tvorbou zrazenín hydroxidizlúčenín.

Maskovanie Al(III) , Cr(III) a Fe(III) kyselinou vínnou nemožno uplatniť pre rušivý vplyv vínanového aniónu. Z iných aniónov stanovenie ruší CN^- , F^- , citrátový anión a väčšie množstvá ostatných halogenidov (maximálna koncentrácia 2,5 mg/ml).

Stanovenie neruší prítomnosť katiónov alkalických kovov, NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , As(III) a As(V) . Z aniónov rušivo nepôsobia SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- a CH_3COO^- .

Za prítomnosti Zn^{2+} (maximálna koncentrácia 0,5 mg/ml) sa pred úpravou pH pridá na každých 50 ml roztoku 1 g tuhého $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aby sa zabránilo tvorbe zrazeniny Zn(OH)_2 , ktorej väčšie množstvá rušivo vplývajú na kvantitatívne vy-
zražanie kadmia. Zrazenina kademnatej soli sa filtruje po 5–6-hodinovom stáťí.

Nadbytok činidla, ktoré je potrebné na kvantitatívne vyzražanie Cd^{2+} , zväčšuje sa s iónovou silou prostredia (tab. 1).

Tabuľka 1

Stanovenie Cd^{2+} za prítomnosti iných katiónov

Katión	Pridané množstvo		Zistené množstvo	Absolútna chyba	Relatívna chyba
	g	mg Cd^{2+}	mg Cd^{2+}	mg	%
Li^+	0,5	47,20	47,26	+0,06	+ 0,1
	1,0	9,44	9,41	—0,03	— 0,3
Na^+	0,5	47,20	47,31	+0,11	+ 0,2
	1,0	9,44	9,39	—0,05	— 0,5
K^+	0,5	47,20	47,12	—0,08	— 0,2
	1,0	9,44	9,35	—0,09	— 0,9
Rb^+	0,5	47,20	47,13	—0,07	— 0,1
	1,0	9,44	9,40	—0,04	— 0,4
Cs^+	0,5	47,20	47,43	+0,23	+ 0,5
	1,0	9,44	9,47	+0,03	+ 0,3
NH_4^+	0,5	47,20	47,45	+0,25	+ 0,5
	1,0	9,44	9,39	—0,05	— 0,5
Mg^{2+}	0,5	47,20	47,15	—0,05	— 0,1
	1,0	9,44	9,38	—0,06	— 0,6
Ca^{2+}	0,5	47,20	47,19	—0,01	0
	1,0	9,44	9,43	—0,01	— 0,1
Sr^{2+}	0,5	47,20	47,22	+0,02	0
	1,0	9,44	9,37	—0,07	— 0,7
Ba^{2+}	0,5	47,20	47,12	—0,08	— 0,2
	1,0	9,44	9,41	—0,03	— 0,3
As(III)	0,5	47,20	47,47	+0,27	+ 0,5
	1,0	9,44	9,48	+0,04	+ 0,4
As(V)	0,5	47,20	47,39	+0,19	+ 0,4
	1,0	9,44	9,45	+0,01	+ 0,1
Zn^{2+}	0,01	47,20	47,18	—0,02	0
	0,05	9,44	9,40	—0,04	— 0,4
	0,1	9,44	10,63	+1,19	+12,6

Poznámka: Objem roztoku, v ktorom sa stanovovalo Cd^{2+} za prítomnosti iných katiónov, bol 100 ml.

Pri stanovení Cd^{2+} vedľa Zn^{2+} sa použilo dvojnásobné množstvo činidla.

Tabuľka 2

Hodnoty a kritériá charakterizujúce vážkové stanovenie Cd^{2+} za použitia β -RTSK

n	μ	$\bar{x}$	$\sum_{i=1}^n \mu - x_i ^2$	$ \mu - \bar{x} $			$t_{\text{yp.}}$	$t_{\text{tab.}}$
10	5,0	5,008	0,0014	0,008	0,0118	0,0038	2,105	2,262
10	10,0	9,99	0,0229	0,01	0,048	0,015	0,653	2,262
8	50,24	50,39	0,6093	0,15	0,248	0,087	1,728	2,362
10	94,39	94,50	0,4969	0,11	0,228	0,072	1,528	2,262

 n — počet stanovení, μ — štandardná hodnota Cd^{2+} v mg, $\bar{x}$ — aritmetický priemer stanovení, $\sum_{i=1}^n |\mu - x_i|^2$ — suma štvorcov absolútnych chýb, $|\mu - \bar{x}|$ — absolútny rozdiel od priemeru, s — smerodajná odchýlka, $\bar{s}$ — odhad smerodajnej odchýlky, t — kritériá charakterizujúce stanovenia.

Metóda sa podrobila matematickoštatistickému hodnoteniu, ktorého výsledky sú v tab. 2. Ako vidieť, hodnoty vypočítaných kritérií t , ktoré charakterizujú správnosť a presnosť stanovenia, sú nižšie než tabuľkové hodnoty [13]. Chyby vzniknuté pri stanovení sú len náhodné a metóda nie je zaťažovaná sústavnými chybami.

Získaný experimentálny materiál potvrdzuje, že β -RTSK možno s výhodou použiť na vážkové stanovenie kadmia o koncentrácii 0,05—1 mg/ml pri pH 6,5—8,5, ak kadmium nie je sprievodným prvkom ťažkých kovov. Jeho prednosťou v porovnaní s ďalšími tiosemikarbazónmi, pri ktorých sa pozoroval vznik málo rozpustnej zrazeniny kademnatej soli [11, 14, 15], je väčšia rozpustnosť vo vodno-alkoholickom prostredí. To umožňuje jednak zrážať kadmium s väčším nadbytkom činidla, jednak ľahšie premývať zrazeninu.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ С ПОМОЩЬЮ β -РЕЗОРЦИЛИДЕНТИОСЕМИКАРБАЗОНа

С. Станковийанский, Й. Чарский, А. Бено, Е. Долникова

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Изучалось использование β -резорцилидентииосемикарбазона для весового определения кадмия. При определении молярных растворимостей реактива, содержащего соль двухвалентного кадмия, в зависимости от pH нашли, что оптимальные условия определения находятся в интервале pH 6,5—8,5. Кадмий взвешивался в виде $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2$ или же как моногидрат. На определение не влияет присутствие катионов щелочных металлов, Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , As(III) , As(V) , NH_4^+ и малые количества Zn^{2+} .

Перевела Т. Диллингерова

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM
WITH β -RESORCYLIDENETHIOSEMICARBAZONE

S. Stankoviansky, J. Čársky, A. Beňo, E. Dolníková

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,
Bratislava

The solubility product of the cadmium salt of the reagent was determined in dependence on pH and it has been found that the optimal conditions are at pH 6.5–8.5. Cadmium is weighed either in the form of $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2$ or as a monohydrate. The presence of the alkali metal cations, Mg^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , As(III) , As(V) , NH_4^+ and of smaller amounts of Zn^{2+} do not interfere with the determination.

Translated by V Šašková

LITERATÚRA

1. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 131 (1961).
2. Guha S. S., Sircar G., Satyabady Satpathy, *J. Indian Chem. Soc.* **31**, 450 (1954).
3. Rusina R., *Chem. zvesti* **15**, 869 (1961).
4. Rusina R., *Chem. zvesti* **15**, 873 (1961).
5. Moore C. E., Robinson T. A., *Anal. Chim. Acta* **23**, 533 (1960).
6. Pirtea T. I., *Z. anal. Chem.* **184**, 252 (1961).
7. Vasilescu C., Spineanu A., *Ann. Univ. Ser. Stiint Nat.* **10**, 235 (1961).
8. Gusev S. J., Pesis A. S., *Ž. anal. chim.* **17**, 844 (1962).
9. Dutta A., Dhar S. N., *Sci. and Cult. (Calcutta)* **28**, 540 (1962).
10. Ristici J., *Studii Cercetare (Timisoara) Stiinte Chim.* **9**, 41 (1962).
11. Hovorka V., Holzbecher Z., *Collection Czech. Chem. Commun.* **15**, 275 (1950).
12. Miyatake K., *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 1162 (1952).
13. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 81. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
14. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 36 (1961).
15. Stankoviansky S., Čársky J., Halada Š., *Chem. zvesti* **17**, 411 (1963).

Do redakcie došlo 15. 4. 1967

V revidovanej podobe 1. 7. 1967

Adresa autorov:

Prof. Ing. Samuel Stankoviansky, Ing. Anton Beňo, prom. chem. Erika Dolníková,
Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Prom. chem. Jozef Čársky, Katedra lekárskej chémie LFUK, Bratislava, Sasinkova 2.