

CCA-179

542.924.2:546.726.267:544.83:544.81:546.49:547.545

Dekompozicija heksacijanoferata(II) u analizi. II.*

Dokaz žive s heksacijanoferatom(II) uz neke nitrozo-spojeve

I. Kraljić

Zavod za analitičku kemiju Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 23. veljače 1960.

Dokaz žive s heksacijanoferatom(II) uz nitrozobenzen je vrlo osjetljiv i selektivan, ali ima taj nedostatak, da je nitrozobenzen prilično nestabilan, i to osobito u otopinama. U ovom radu ispitano je nekoliko aromatskih nitrozo-spojeva kao eventualna zamjena za nitrozobenzen. Za svaki od ispitanih nitrozo-spojeva ustanovljeni su optimalni uvjeti i određena osjetljivost dokaza žive. Ova su ispitivanja pokazala, da su *p*-nitrozodimetilanilin i *p*-nitrozodietilanilin prikladni kao zamjena za nitrozobenzen, iako daju nešto slabiju osjetljivost (0,004 γ Hg/kap). Prednost ovih spojeva je u tome, što se lako pripremaju i daju prilično stabilne otopine.

UVOD

Među najpoznatije reagense za dokaz žive reakcijom kapi ubrajamo difenilkarbazon¹ (0,1 γ /kap), ditizon² (0,25 γ /kap), *p*-dimetilamino-benzilidenrodanin³ (0,33 γ /kap) i Cu_2J_2 ⁴ (0,003 γ /kap). Vrlo su osjetljive i katalitičke reakcije, kao na pr. katalitička redukcija Sn^{4+} s NaH_2PO_2 ⁵ (0,1 γ /kap) i katalitičko stvaranje $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁶ na metalnom aluminiju (0,001 γ /kap).

Nekoliko autora je razradilo metode za dokaz žive na temelju dekompozicije heksacijanoferata(II). T. Pinter⁷ radi bez dodatka posebnog reagensa (0,078 γ Hg/ml), F. Feigl i A. Caldas⁸ osim heksacijanoferata(II) dodaju i 2,2'-dipiridil (0,5 γ Hg/kap), a I. Kraljić i M. Mate⁹ izvode isti dokaz uz dodatak nitrozobenzena (0,002 γ Hg/kap), t. j. na temelju spektrofotometrijske metode S. Ašpergera i suradnika.¹⁰

Dokaz žive s heksacijanoferatom(II) uz nitrozobenzen osim prednosti (razrijeđena otopina nitrozobenzena je gotovo bezbojna, kod reakcije nastaje prilično stabilni produkt) ima i nekih nedostataka, i to naročito u pogledu stabilnosti nitrozobenzena i njegovih otopina. Nitrozobenzen je kod sobne temperature prilično nepostojan, te ga treba čuvati na ledu, a njegova otopina se nakon tjedan dana zamuti i postaje neupotrebljiva.

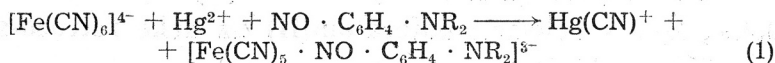
Neki drugi aromatski nitrozo-spojevi daju također analognu reakciju^{11,12,13} uz stvaranje bojadisanih reakcionih produkata, te prema tome mogu zamijeniti nitrozobenzen kod ovoga dokaza. Nekoliko takovih spojeva je ispitano i kod rada s njima dobivena je oko dva puta manja osjetljivost.

Kao zamjena za nitrozobenzen ispitani su slijedeći spojevi: *p*-nitrozodimetilanilin, *p*-nitrozodietilanilin, *p*-nitrozo-*N*-metil- α -furfurilanilin i *p*-nitrozo-fenol. *p*-Nitrozofenol ne daje stabilne otopine, a bio je ispitano samo radi lake

* I. Croat. Chem. Acta, 32 (1960) 43.

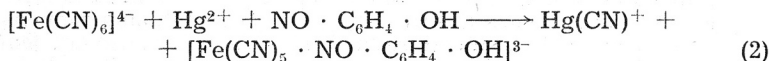
pripreme. Ostali nitrozo-spojivi su stabilni, a i njihove otopine su uporabljive barem nekoliko mjeseci. Kod prethodnih pokusa radilo se je i s Nitrozo-R-soli (natrijeva sol 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disulfonske kiseline), no ti pokusi nisu bili naročito uspješni.

Heksacijanoferrat(II) i nitrozo-derivati anilina reagiraju u prisutnosti živinih iona tako, da nastaju zeleni pentacijanidni kompleksi:¹³



Kako su kvalitativni pokusi pokazali, postojanost ovih zelenih kompleksa zaostaje za analognim pentacijanidnim kompleksima s nitrozobenzenom, te se dosta brzo raspadaju u jače kiselim i lužnatim otopinama.

S p-nitrozofenolom nastaje petacijanidni kompleks, koji je u slabo kiselim otopinama prljavo-ljubičaste boje, a u lužnatim zelene boje:



Ovaj kompleks je još nestabilniji, te se vrlo brzo razara u jače kiselim i jače lužnatim otopinama. Ako se prljavo-ljubičastom kompleksu doda razrijeđenog amonijaka, nastaje zelena boja, koja je intenzivnija i nažalost nestabilnija.

OTOPINE

HgCl_2 , 0,01 molarna otopina. Razrijeđene otopine ispod 1×10^{-4} M/l bile su uvijek dnevno svježe priređene odgovarajućim razrjeđivanjem s destiliranom vodom.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 3 H_2O , 1% tna otopina. Kod dokazivanja žive na granici osjetljivosti dnevno svježe priređena te čuvana od direktnog jakog svijetla.

Acetatni pufer, pH 4,1 i 4,4, 1,0 molarne otopine.

p-NO · C_6H_4 · $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 0,02% tna otopina.

p-NO · C_6H_4 · $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 0,02% tna otopina.

p-NO · C_6H_4 · $\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, 0,008% tna otopina.

p-NO · C_6H_4 · OH, 0,005% tna otopina.

Topljivost nitrozo-derivata anilina u vodi može se ubrzati i povećati malim dodatkom razr. kiseline, na pr. HClO_4 . Ti su spojevi znatno topljiviji u alkoholu nego u vodi, pa je vrlo praktično, ako se pripremi alkoholna otopina veće koncentracije, koja se po potrebi može razrijediti vodom na željenu koncentraciju. Osim toga alkoholne otopine su stabilnije od vodenih.¹⁴

POSTUPAK KOD RADA

Kod svih pokusa dokazivanja žive postupalo se tako, da se u porculansku jažicu stavi po jedna kap otopine kalijeva heksacijanoferata(II), pufera, nitrozo-spoja te na kraju jedna kap ispitivane otopine žive. Kod dokazivanja žive u koncentracijama ispod 1×10^{-6} M l potreban je i paralelni slijepi pokus, koji služi ujedno i kao kontrola temperature. Zatim se porculanska ploča s jažicama jednolično pomiče iznad malog plinskog plamena te se grije do cca 60° C (osjet rukom). Grijanje traje najviše 3 do 6 minuta, a ovisi o debljini porculanske stijenke. U jažici sa živom dolazi do promjene boje, dok slijepi pokus mora ostati više ili manje žute boje, već prema nitrozo-spoju.

OSJETLJIVOST

Kod svakog od navedenih nitrozo-spojiva ispitan je utjecaj aciditeta otopine kao i koncentracije reagensa na osjetljivost reakcije. Utjecaj tempe-

rature i duljine grijanja nije bio posebno ispitan, jer je to već kod prije opisanog dokaza žive uz nitrozobenzen bilo ispitanu.⁹

Najprije je bio ispitan utjecaj aciditeta otopine. Rezultat tih pokusa (Tablica I) pokazuje, da se najveća osjetljivost postiže kod pH 4,1 i 4,4.

TABLICA I

Ispitivanje utjecaja aciditeta otopine

HgCl₂: 2×10^{-8} M; p-nitrozodimetilanilin (A): 0,02%; p-nitrodietilanilin (B): 0,02%; p-nitrozo-N-metil-N- α -furfurilanilin (C): 0,008%; p-nitrozofenol (D): 0,01%; Temp.: do 60°C.

Ocjena boje* prema slijepom pokusu:

pH	uz (A)	uz (B)	uz (C)	uz (D)
3,2	1	1	1	1
3,5	1	1	1	1
3,8	2	2	2	2
4,1	3	3	3	3
4,45	3	+3	+3	-3
5,0	3	3	3	2
6,2	1	2	2	0
7,0			-2	0

* Intenzitet zelene boje ocijenjen od 0 do 5 (kod dokaza s p-nitrozofenolom nakon grijanja dodan razr. amonijak).

Zatim je ispitan utjecaj koncentracije kalijeva heksacijanoferata(II). Prethodni pokusi izvedeni uz dodatak p-nitrozofenola su pokazali, da se uz malu koncentraciju (ispod 0,2%) efekt gotovo ni ne vidi. Zato je ispitano koncentraciono područje od 0,2—5%. Ti su pokusi izvođeni uz optimalni pH za svaki nitrozo-spoj, a koncentracija nitrozo-spojeva je bila ista kao i na tablici I. Rezultat ovih pokusa je pokazao, da osjetljivost reakcije raste s porastom koncentracije heksacijanoferata(II). Međutim rad s otopinama iznad 1% ima nedostatak, što slijepi pokus nije negativan, a to je vrlo nepovoljno za dokazivanje malih količina žive. Prema tome za siguran rad najpovoljnija je 1%-tna otopina ovog reagensa.

TABLICA II

Ispitivanje utjecaja koncentracije nekih nitrozoderivata anilina

HgCl₂: 2×10^{-6} M; K₄[Fe(CN)₆]: 1,0%; pH 4,45; Temp. grijanja do 60°C.

p-nitrozodimetilanilin u %	0,0002	0,001	0,005	0,02
Ocjena boje prema slijepom pokusu	0	2	3	4
p-nitrodietilanilin u %	0,0001	0,0002	0,001	0,005
Ocjena boje prema slijepom pokusu	1	-2	2	3
p-nitrozo-N-metil-N- α -furfurilanilin u %	0,0002	0,0005	0,002	0,008
Ocjena boje prema slijepom pokusu	1	2	3	+3

Utjecaj koncentracije nitrozo-spojeva na osjetljivost reakcije ispitan je najprije uz p-nitrozofenol. Ta su ispitivanja pokazala, da se najveća osjetljivost postiže kod rada s 0,005%-tnom otopinom.

Ispitivanje utjecaja koncentracije nitrozo-derivata anilina izvršeno je uz manje koncentracije, jer su ti spojevi jako žuto obojeni, a i njihova topljivost u vodi je prilično mala. Na tablici II prikazan je rezultat tih ispitivanja, koji pokazuje, da osjetljivost raste s porastom koncentracije ovih reagensa. Ipak

veće koncentracije ne dolaze u obzir za dokazivanje žive na granici osjetljivosti, jer su to jako bojadisani spojevi žute boje (u vodenoj otopini), te bi njihova boja mogla prekriti male količine zelenoga reakcionog produkta.

Zatim je ispitana osjetljivost reakcije za čisti sistem, i to pod optimalnim uvjetima za svaki nitrozo-spoj. Kod ovih pokusa $2,5 \times 10^{-7}$ molarna otopina žive nije uvijek dala sasvim sigurnu reakciju, dok je pokus s $5,0 \times 10^{-7}$ molarnom otopinom uvijek bio pouzdan i nedvojben. Prema tome osjetljivost ove metode uz dodatak navedenih nitrozo-spojeva iznosi izražena kao:

granična količina 0,004 γ /0,04 ml;
granična koncentracija 1 : 10,000.000.

Kao rezultat ovih ispitivanja može se zaključiti, da je *p*-nitrozodimetilanilin (i *p*-nitrozodietilanilin) vrlo pogodan kao zamjena za nitrozobenzen kod metode za dokaz žive s heksacijānoferatom(II).

POSTUPAK

Dokaz žive s heksacijānoferatom(II) u prisutnosti *p*-nitrozodimetilanilina izvodi se tako, da se u porculansku jažicu (mikroeprevetu) stavi po jedna kap otopine kalijeva heksacijānoferata(II) (1⁰/o), otopine acetatnog pufera pH 4,45 (ili 4,1), otopine *p*-nitrozodimetilanilina (0,02⁰/o) i na koncu ispitivane otopine sa živom. Za paralelni slijepi pokus umjesto ispitivane otopine doda se jedna kap destilirane vode. Zatim se porculanska ploča s jažicama grije do cca 60^o C (vidi pogl. 3.). Nakon kraćeg čekanja, ili najviše za nekoliko minuta, pojavi se zelena boja u uzorku sa živom, dok slijepi pokus ostane žute boje.

Osim žive analogni efekt daje još zlato i srebro (i paladij). Prema tome ovaj dokaz nije izvediv u prisutnosti ovih metala. Smetnja sa strane kationa, koji s heksacijānoferatom(II) daju bojadisane taloge, može se ukloniti naknadnim zaluživanjem uzorka s amonijakom,⁹ ukoliko suvišak tih kationa prema živi nije prevelik.

LITERATURA

1. P. Cazeneuve, *Compt. rend.*, **131** (1960) 346.
F. Feigl i F. Neuber, *Z. anal. Chem.*, **62** (1923) 370.
2. H. Wölbling i B. Steiger, *Z. angew. Chem.*, **46** (1933) 279.
3. K. Heller i P. Krumholz, *Mikrochemie*, **7** (1929) 214.
4. P. Artmann, *Z. anal. Chem.*, **60** (1921) 81.
E. van Dalen i B. van't Riet, *Anal. Chim. Acta*, **6** (1952) 101.
5. B. S. Evans, *Analyst*, **56** (1931) 177.
F. Feigl, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Amsterdam 1958, str. 68
6. E. Schmidt i E. Tornow, *Chem. Ztg* **56** (1932) 266.
F. Feigl, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Amsterdam 1958, str. 69.
7. T. Pinter, *Farm. vjesnik*, **30** (1940) 923.
8. F. Feigl i A. Caldas, *Anal. Chim. Acta*, **13** (1955) 526.
9. I. Kraljić i M. Mate, *Croat. Chem. Acta*, **23** (1956) 273.
10. S. Ašperger, I. Murati i O. Čupahin, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1041.
11. O. Baudisch, *Ber.*, **54** (1921) 413; **62** (1929) 2706.
12. I. Kraljić, M. Kopriva i M. Pungaršek, *Bull. Sci., Conseil Acad. R.P.F. Yougoslavie*, **3** (1957) 104.
13. I. Kraljić, *Mém. XVI. Congrès Intern. de Chimie Pure et Appliquée*, Paris 1957., str. 823.
14. D. P. Biddiscombe i E. F. G. Herington, *Analyst*, **81** (1956) 714.

SUMMARY

**Decomposition of Hexacyanoferrate(II) in Analysis. II.
The Detection of Mercury by Hexacyanoferrate(II) in the Presence
of Some Nitroso Compounds***I. Kraljić*

The method of detection of mercury by hexacyanoferrate(II) in presence of nitrosobenzene is very sensitive and selective. Nitrosobenzene is, however, unstable in aqueous solutions. In the present paper some nitroso compounds have been examined as substitutes for nitrosobenzene. For each of the examined compounds the optimal conditions and the sensitivity of the detection of mercury have been determined. The results proved that *p*-nitrosodimethylaniline and *p*-nitrosodiethylaniline are suitable substitutes for the nitrosobenzene, but give only a reduced sensitivity. The limit of the sensitivity has been found to be 0.004 γ of mercury per drop. The advantage of the recommended compounds is in the simple preparation and the fair stability of the solutions.

INSTITUTE OF ANALYTICAL CHEMISTRY
FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF ZAGREB
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received February 23, 1960