

CCA-128

546.4:545.822

## Über eine neue Methode zur photometrischen Bestimmung der Mikromengen der Quecksilber(II)-Ionen in wässrigen Lösungen\*

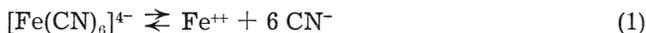
Vinka Karas und Tomislav Pinter

Institut für Chemie der Medizinischen Fakultät  
Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

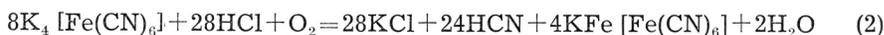
Eingegangen am 8. Februar 1958

In schwach saueren wässrigen Lösungen erleidet das Hexacyanoferrat (II)-Ion unter dem Einfluss des Lichtes oder der Mikromengen der  $Hg^{++}$ -Ionen eine Zersetzung, die schliesslich zur Bildung von löslichem Berlinerblau führt. In Gegenwart von *o*-Phenanthrolin oder  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl bildet sich nicht Berlinerblau, sondern die roten löslichen Komplexe  $[Fe(Dipyridyl)_3]^{++}$  oder  $[Fe(Phenanthrolin)_3]^{++}$ . Die Intensität der Farbe ist (in der gegebenen Zeit) von den vorhandenen Mengen der  $Hg^{++}$ -Ionen abhängig. Auf dieser Basis wurde eine photometrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der  $Hg^{++}$ -Ionen ausgearbeitet.

Der Hexacyanoferrat(II)-Komplex zeichnet sich durch grosse Stabilität aus. Die gewöhnlichen Reagenzien auf  $Fe^{++}$  geben bei Zimmertemperatur keine Reaktion. Auch die sehr empfindlichen Reagenzien, wie  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dypyridil und *o*-Phenanthrolin, reagieren nicht. Unter dem Einflusse der erhöhten Temperatur oder des Lichtes erleidet das  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Anion eine Zersetzung, die summarisch wie eine Verschiebung des Gleichgewichtes



gedeutet werden kann.<sup>1</sup> Die nach der Gleichung (1) gebildeten  $Fe^{++}$ -Ionen können auf verschiedene Weise nachgewiesen werden. So kann man durch einfaches Kochen einer schwach saueren Lösung oder in schwach saueren belichteten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur dieses Stoffes die Bildung von Berlinerblau oder — mit  $NH_4HS + S$  — von kolloidalem  $FeS$  feststellen.<sup>2</sup> Eine Zersetzung des  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  Anions verursachen (wenn man den Prozess ganz summarisch betrachtet) auch die  $Hg^{++}$ -Ionen.<sup>3</sup> Nach der Summengleichung



bleibt eine Hälfte des vorhandenen  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  Anions im Anion des löslichen Berlinerblau erhalten und die zweite Hälfte liefert mit Luftsauerstoff durch Oxydation des  $Fe^{++}$ -Ions den  $Fe^{3+}$ -Kation des löslichen Berlinerblau. Die Bildung des löslichen Berlinerblau nach der Gleichung (2) unter dem Einflusse von Mikromengen der  $Hg^{++}$ -Ionen haben wir schon früher<sup>4</sup> zur quantitativen photometrischen Bestimmung der Mikromengen der  $Hg^{++}$  verwertet.

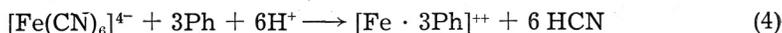
\* Auszug aus einem Teil der Doktorarbeit von Vinka Karas, welche der Pharmazeutischen Fakultät in Zagreb angemeldet wurde.

Es ist sicher, dass die Gleichung (2) als eine typische Summengleichung nicht alle möglichen Reaktionen umfasst. Es ist zu beachten, dass die Möglichkeit und die Wahrscheinlichkeit der Entstehung des Pentacyanoaquoferrat(II)-Komplexes in Betracht zu ziehen ist. Selbstverständlich wird die Konzentration dieses Komplexes durch ein Fixierungsmittel stark erhöht. Mit Nitrosobenzol, dem Reagens von Baudisch<sup>5</sup> auf die Pentacyanoaquoferrat(II)-Lösungen wird dieser Komplex fixiert und der weiteren zu schnellen Zersetzung entzogen. So konnten Ašperger und Mitarbeiter<sup>6</sup> die Bildung des Komplexes



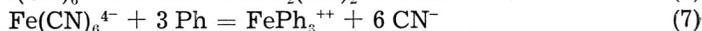
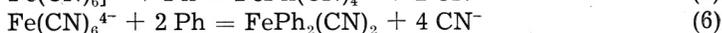
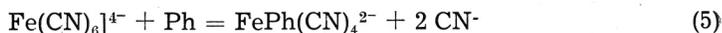
zur Bestimmung der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen verwenden.

Eine ganz ähnliche Fixierung des  $\text{Fe}^{++}$ -Ions als eines Zwischenproduktes der Summenreaktion (2) kann man durch *o*-Phenanthrolin oder  $\alpha$ - $\alpha'$  Dipyridyl erreichen.<sup>7</sup> Die durch  $\text{Hg}^{++}$  katalysierte Reaktion (2) nimmt in Gegenwart dieser Stoffe einen ganz anderen Verlauf. Hier entsteht nämlich nach der Summengleichung

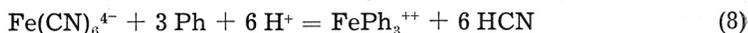


der rote komplex Kation  $[\text{Fe} \cdot 3\text{Ph}]^{++}$ . (Ph = *o*-phenanthrolin). Das Eisen wird der Oxydation mit Luftsauerstoff und der nachherigen Reaktion mit noch unzersetztem  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  entzogen und so die Bildung von löslichem Berlinerblau verhindert.

Vor einigen Tagen veröffentlichte A. A. Schild<sup>8</sup> eine Arbeit, in welcher er zu ähnlichen Resultaten kam obzwar nicht unter dem Einflusse der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen, sondern mit Hilfe der erhöhten Temperatur. Er konnte zeigen, dass in alkalischen Lösungen die Reaktion nicht einheitlich verläuft, sondern, dass wahrscheinlich folgende Reaktionen vorsichgehen.



oder im sauren Gebiet



Wir führten unsere Versuche im schwach sauren Medium (aus praktischen Gründen bei pH 3) aus, weil die homogene Katalyse mit  $\text{Hg}^{++}$  optimal bei cca pH 3,5 verläuft, bei pH 6 schon sehr langsam und bei pH 7 praktisch nicht mehr geht. Die kleinen Konzentrationen der HCN (welche im sauren Milieu praktisch undissoziiert ist) verursachten in Mengen die hier in Betracht kommen, keine Störung der Reaktion, was aus unseren Versuchen klar hervorgeht. Wir fanden auch, dass ein Zusatz von 100, 200 und 300  $\gamma$   $\text{CN}^-$ -Ionen (als NaCN) zu unseren Proben eine Verlangsamung der Reaktion verursachte. Die  $\text{CN}^-$ -Ionen sind demnach die Inhibitoren der Reaktion (8). Auf derselben Basis haben Kraljić und Mate<sup>9</sup> eine Methode zur Mikrobestimmung der Cyanide ausgearbeitet. Sie fanden eine ausgesprochene Hemmung der Bildung des aquopentacyanidferrat(II)-Nitrosobenzolkomplexes durch Zusatz von Mikromengen der  $\text{CN}^-$ -Ionen. Für unsere Zwecke war es von grossen Interesse zu prüfen, wie sich ein Zusatz der  $\text{CN}^-$ -Ionen auf die photometrische Bestimmung von  $\text{Fe}^{++}$  mit Ph bei pH 3 auswirken würde. Wir fanden, dass ein Zusatz bis

500  $\gamma$  CN — wenn man die Reaktion nicht mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Anion, sondern mit  $\text{Fe}^{++}$  Kation ausführt — keine Hemmung der Reaktion



hervorrufft. Wenn die Zersetzung des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  Ions nach (8) bis zu Ende ginge, dann würden in der Probe 234  $\gamma$  CN<sup>-</sup>-Ionen vorhanden sein, also in einer Menge, die keine Hemmung der Reaktion (9) verursachen kann. Im saueren Gebiet wird daher wegen Mangel der CN<sup>-</sup>-Ionen die Reaktion nach der Summengleichung (8) verlaufen. Der entstandene Komplex  $\text{FePh}_3^{++}$  ist genügend stabil und wir können seine Konzentration photometrisch verfolgen.<sup>7</sup> Unsere Versuche zeigen, dass seine Konzentration eine Funktion der Konzentration der katalytisch wirkenden  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen ist. Diese Tatsache ermöglichte uns auf der Basis der katalytischen Wirkung der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen auf die Reaktion (7) eine quantitative Mikromethode zur Bestimmung der Mercuri-Ionen auszuarbeiten. Wir stellten hier eine Eichkurve auf, welche die Bestimmung der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen von 5—50  $\gamma$ /ml mit genügender Genauigkeit gestattet.

Unsere Versuche bestätigen somit die schon früher festgestellte Tatsache, dass die Farbe der  $\text{FePh}_3^{++}$  und  $\text{FeDyp}_3^{++}$ -Komplexe dem Lambert-Beerschen Gesetze gehorcht.<sup>10,11,12</sup> Es ist jedenfalls beachtenswert, dass eine ähnliche Wirkung wie die  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen auch die Zufuhr von Energie in Form von Licht oder Wärme ausübt.<sup>13</sup> Unsere Bemühungen durch stille elektrische Entladungen eine Zersetzung des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anions in wässriger Lösung herbeizuführen, führten bis jetzt zu keinem einheitlichen unzweideutigen Ergebnis, weil wir aus der Apparatur nicht das Licht vollkommen ausschliessen konnten.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die von uns gebrauchten Reagentien: *o*-Phenanthrolin,  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , *Na*-Acetat und Essigsäure waren Merck's p. a.-Reagentien. Der Acetattuffer pH 3,5 wurde aus 6,4 ml 0,2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 93,6 ml 0,2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zubereitet.

Die Extinktion wurde mit dem Apparat »Lumetron« 402-E-Photometer bei 490  $m\mu$  mit speziellen Lumetron-Küvetten von 1,5 cm  $\phi$  und einem Volumen von 20 ml gemessen. Wir arbeiteten mit dem Höppler-Ultrathermostat bei einer Genauigkeit von  $\pm 0,02^\circ\text{C}$ .

Der rote Ferro-Phenanthrolin-Komplex ist sehr stabil bei Temperaturen die niedriger als  $90^\circ\text{C}$  sind. Durch längeres Erwärmen bei erhöhter Temperatur zersetzt sich dieser Komplex besonders in saueren Lösungen (pH = 1—2). Das Maximum der Absorption befindet sich bei 510  $m\mu$ , was aus der Kurve in Fig. 1 ersichtlich ist. Bei der quantitativen Prüfung der Wirkung der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen bestimmten wir zuerst das pH-Optimum. Dieses befindet sich zwischen pH 2,5—3,0 (siehe die Kurve in Fig. 2). Ferner bestimmten wir die günstigen Konzentrationen von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  und *o*-Phenanthrolin. Das Diagramm in Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion (gemessen nach 5 Min.) von der Konzentration des Kalium-Hexacyanid-Ferrat(II) bei  $60^\circ\text{C}$ . Die Konzentration von *o*-Phenanthrolin war konstant, d. h. wir verwendeten 2 ml der 0,006 M Lösung. Die Kurve 1 auf diesem Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Ferrocyanids bei Abwesenheit der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen. Die Kurve 2 zeigt diese Abhängigkeit bei einem Zusatz von 20  $\gamma$   $\text{Hg}^{++}$  ( $6,6 \cdot 10^{-6}$  M). Bei sehr kleinen Konzentrationen des Ferrocyanids (bis  $3,33 \times 10^{-5}$  M) bleibt innerhalb dieser Zeit die Lösung vollkommen unverändert. Bei grösseren Konzentrationen dieses Stoffes zeigt sich eine ganz unwesentliche Zersetzung, welche aber im Verhältnis mit der Zersetzung der Lösung bei der Anwesenheit der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen ganz unbedeutend ist. Aus praktischen Gründen arbeiteten wir mit  $1,0 \times 10^{-4}$  M Kalium-Ferrocyanidlösung. Ferner arbeiteten wir, wie bereits

erwähnt, mit 2 ml 0,006 M Lösung von o-Phenanthrolin. Die Konzentration der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen variierte von  $1,33 \times 10^{-6}$  M bis  $17,28 \times 10^{-6}$  M. Die Lösungen wurden jede für sich in den Thermostat bei  $60^\circ\text{C}$  gestellt und nachdem sie diese Temperatur

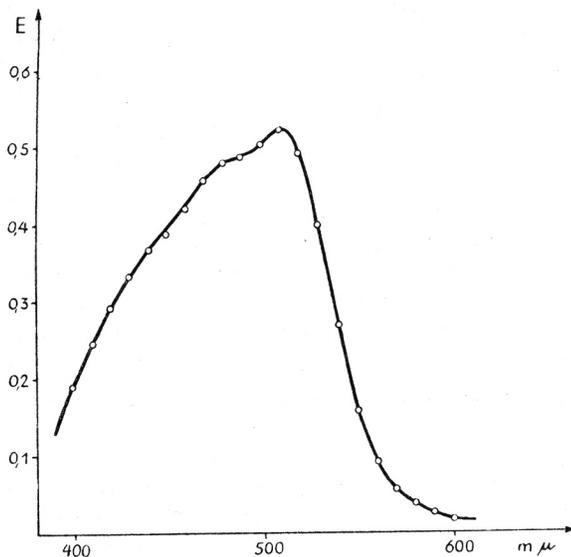


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Extinktion in der 10. Minute des  $\text{Fe}(\text{Ph})_3^{++}$  — Komplexes von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Beckmann Spektrophotometer. Schichtdicke 1 cm.  $60^\circ\text{C}$ .  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $8,0 \times 10^{-4}$  M Phenanthrolin;  $6,646 \times 10^{-6}$  M  $\text{Hg}^{++}$ ; pH = 3. — Ovisnost ekstinkcije  $\text{Fe}(\text{Ph})_3^{++}$  — kompleksa o dužini vala upadnoga svijetla.

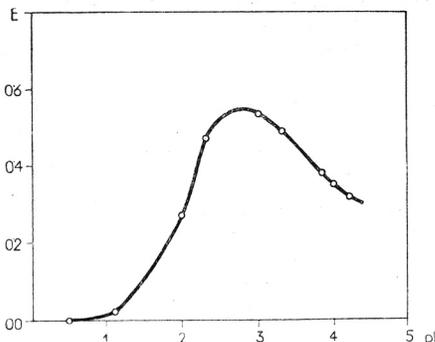


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Extinktion in der 5. Minute der Lösungen von dem pH-Werte der Lösung.  $8 \times 10^{-4}$  M Phenanthrolin;  $6,646 \times 10^{-6}$  M  $\text{Hg}^{++}$  (=20 γ  $\text{Hg}^{++}$ );  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; Schichtdicke 1,5 cm. Lumetron 402 E Photometer. — Ovisnost ekstinkcije o pH otopine.

angenommen hatten, wurden sie rasch vermischt und noch weitere 5 Min. im Thermostat belassen. Nach dieser Zeit wurden sie rasch abgekühlt und photometriert. Ein Teil dieser Messungen ist aus dem Diagramm in Fig. 4 ersichtlich. Diese Figur stellt ganz unzweideutig die ausgesprochene katalytische Wirkung der  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen dar.

Aufgrund der Eichkurve durchführten wir cca 30 Analysen bekannter Lösungen von Mercurichlorid in Grenzen von 4—50 γ je photometrierten Probe. Die Lösungen von  $\text{Hg}^{++}$ -Ionen bereiteten wir durch Verdünnung der konzentrierten Lösungen. Die von uns photometrierten Lösungen waren in Bezug auf HCl  $1,33 \times 10^{-3}$  M; o-Phenan-

throlin  $8,0 \times 10^{-4}$  M;  $\text{Hg}^{++}$  von  $1,33 \times 10^{-6}$  bis  $17,28 \times 10^{-6}$  M;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $1,0 \times 10^{-4}$  M. Das Gesamtvolumen aller Proben betrug immer 15,0 ml. pH der Proben war 3.

Zu gleicher Zeit wurde immer eine Blindprobe angestellt, welche die gleichen Reagentien wie die Probe hatte, nur enthielt sie anstatt 1 ml der  $\text{HgCl}_2$ -Lösung 1 ml redestillierten Wassers. Die Quecksilbermenge wurde aus der abgelesenen Extinktion

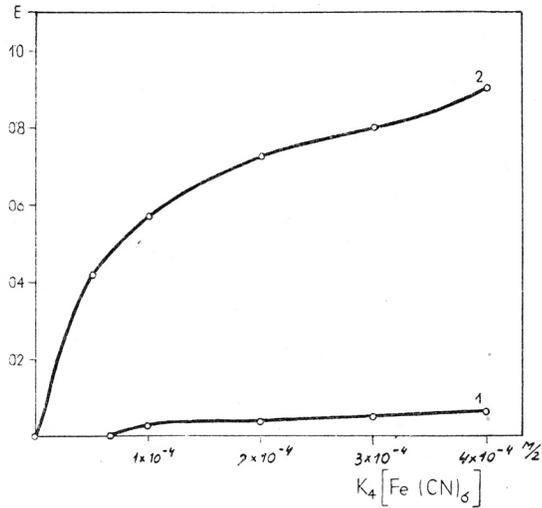


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Extinktion in der 5. Minute von der Konzentration des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anions. Die Konzentration der Lösungen wie bei der Fig. 2. (Die Kurve 2: mit  $\text{Hg}^{++}$ , die Kurve 1: ohne  $\text{Hg}^{++}$ ). Ovisnost ekstinkcije otopina o koncentraciji ferocijanid-aniona.

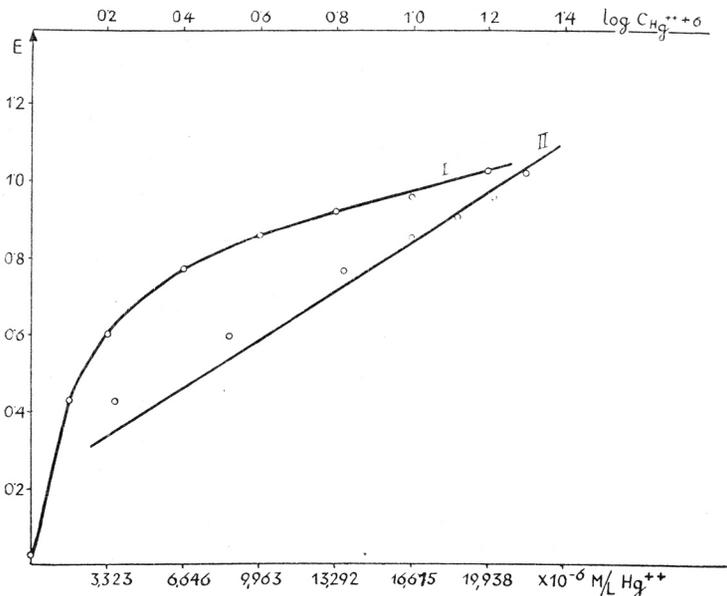


Fig. 4. I. Die Eichkurve. Die Lösungen waren in Bezug auf  $\text{HCl}$   $1,33 \times 10^{-3}$  M, o-Phenanthrolin  $8 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $1 \times 10^{-4}$  M. II. Die Eichkurve nach der Konzentrationsachse logarithmiert. Das Bild der Gl. (10). Baždarna krivulja.

durch Interpolation aus der Eichkurve bestimmt. Die Eichkurve wurde unter ganz gleichen Bedingungen gewonnen. Aus der Tabelle sind die Resultate der Analyse ersichtlich.

Die durchgeführte statistische Analyse ergab folgende Resultate. Wenn man bei der Eichkurve die Abszisse logarithmiert, so bekommt man eine gerade Linie mit der Gleichung

$$E_{\text{ber}} = 0,633 [\log c_{\text{Hg}^{++}} + 6] + 0,210 \quad (10)$$

die nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnen wurde.

Der wahrscheinliche Fehler  $f_E$  einer Einzelmessung  $E_i$  im beliebigen Punkte der Gerade (10) betrug

$$f_E = 0,6745 \sqrt{\sum [E_i - 0,210 - 0,633 (c_{\text{Hg}^{++}} + 6)]^2} = 0,03090$$

oder

$$E_i = E_{\text{ber}} \pm 0,0309$$

Die Ergebnisse in der Tabelle I haben den entsprechenden wahrscheinlichen Fehler

$$E_i = E_{\text{ber}} \pm 0,0279.$$

TABELLE I

Lfd. Nr.	$E_{\text{gef}}$	$E_{\text{ber}}$ nach (10)	Zugesetzt (Mole/l) $\times 10^6$	Zugesetzt Mikrogramm Hg	Gefunden Mikrogramm Hg
1	0,43	0,288	1,329	4	4,2
2	0,52	0,400	1,994	6	7
3	0,55	0,461	2,492	7,5	7,6
4	0,67	0,650	4,164	12,5	11,2
5	0,72	0,694	5,815	17,5	17,5
6	0,595	0,511	2,991	9	10
7	0,62	0,567	3,665	11	12
8	0,70	0,633	4,653	14	13,5
9	0,71	0,660	5,317	16	16
10	0,72	0,702	5,980	18	18
11	0,75	0,716	6,314	19	19,2
12	0,82	0,792	8,308	25	24,5
13	0,88	0,885	11,63	35	33
14	0,93	0,936	14,95	45	43,5
15	0,97	1,009	18,28	55	53,5
16	0,53	0,479	2,658	8	8
17	0,66	0,602	4,985	15	10,3
18	0,74	0,771	5,980	18	18
19	0,83	0,823	9,303	28	26
20	0,90	0,892	11,961	36	36
21	0,92	0,935	13,96	42	40
22	0,96	0,972	15,95	48	51
23	0,95	0,994	17,28	52	47,5
24	0,62	0,590	3,983	12	11,0

## LITERATUR

1. F. Haber und G. W. Arnold Forster, *Chemiker Ztg.* **29** (1905) 652.
2. T. Pinter, *Farm. Vjesnik* **23** (1933) 900.
3. T. Pinter, *Farm. Vjesnik* **30** (1940) 923.
4. T. Pinter und H. Dresner, *Mikrochim. Acta* **1955**, 476.
5. O. Baudisch und L. W. Bass, *Ber. deut. Chem. Ges.* **55** (1922) 2698.

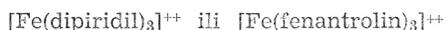
6. S. Ašperger, I. Murati und O. Čupahin, *J. Chem. Soc.* 1953, 1041.; S. Ašperger, I. Murati und O. Čupahin, *Acta Pharm. Jugoslav.* 3 (1953) 20.
7. T. Pinter und V. Karas, *Croat. Chem. Acta*, 28 (1956) 107.
8. A. A. Schild, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5421; A. A. Schild und G. F. Smith, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 809.
9. I. Kraljić und M. Mate, *Croat. Chem. Acta* 28 (1956) 249.
10. F. Blaü, *Monatsh.* 19 (1898) 647.
11. A. Thiel, H. Heinrich und E. von Hengel, *Ber. deut. Chem. Ges.* 71 (1938) 756.
12. F. Feigl, F. Krumholz und H. Hamburger, *Z. anal. Chem.* 90 (1932) 99.
13. T. Pinter und V. Karas, *Kolloid-Z.* 142 (1955) 107.

### IZVOD

#### O novoj metodi za fotometrijsko određivanje mikrokoličina živinih (II) iona u vodenim otopinama

*Vinka Karas i Tomislav Pinter*

U slabo kiselim vodenim otopinama raspada se heksacianoferrat(II)-ion pod utjecajem svijetla i mikrokoličina Hg<sup>++</sup>-iona. Raspad vodi konačno do berlinskoga modrila. U nazočnosti o-fenantrolina ili α—α' dipiridila ne stvara se berlinsko modrilo, nego crveni topljivi kompleksi



Kod zadanog vremena intenzitet boje pravilno ovisi o nazočnoj količini Hg<sup>++</sup>-iona. Na toj bazi izrađena je fotometrijska mikrometoda za kvantitativno određenje Hg<sup>++</sup>-iona.

ZAVOD ZA KEMIJU  
MEDICINSKI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 3. veljače 1958.