

Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej, Wydział Farmaceutyczny, Akademia Medyczna w Lublinie  
Kierownik: prof. dr Eugenia Domagalina

Hanna HOPKAŁA i Lech PRZYBOROWSKI

**Reakcje 2-merkaptobenzotiazolu i 2-merkaptobenzimidazolu z jonami niektórych metali i ich zastosowanie do oznaczeń grawimetrycznych**

Реакции 2-меркаптобензотиазола и 2-меркаптобензоимидазола с ионами некоторых металлов и применение их в гравиметрии

Reactions of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzimidazole with some Metal Ions and their Use in Gravimetric Determinations

W wielu działach analizy chemicznej, posługującej się metodami klasycznymi i nowoczesnymi metodami instrumentalnymi, nadal aktualne jest poszukiwanie nowych odczynników oraz rozszerzanie zakresu stosowania dawniej poznanych. Najczęściej przedmiotem badania są reakcje jonów metali ze związkami organicznymi, w których rolę atomów ligandowych spełniają azot, tlen i siarka.

Wśród odczynników organicznych zawierających siarkę można wyróżnić dużą liczbę związków posiadających grupę sulfhydrylową lub wykazujących tautomerię, w wyniku której grupa C-SH istnieje w częstotliwości w równowadze z grupą C = S (pochodne tiomocznika, tioketony, tioamidy); niektóre z tych związków znalazły szerokie zastosowanie do ilościowego oznaczania metali metodami grawimetrycznymi, elektrometrycznymi lub w spektrofotometrii absorpcyjnej. W przypadku analitycznego wykorzystania merkaptanów heterocyklicznych w wiązaniu metalu — poza grupą sulfhydrylową — uczestniczą często heteroatomy z pierścieni, wskutek czego powstają trwałe kompleksy chelatowe. Do szeroko stosowanych odczynników z tej grupy należy 8-merkaptochinolina oraz szereg 1, 3, 4-tiadiazoli zawierających jedną lub dwie grupy sulfhydrylowe.

Obszerne piśmiennictwo dotyczy również analitycznego zastosowania 2-merkaptobenzotiazolu (MBT) i 2-merkaptobenzimidazolu (MBI). Dawniejsze zastosowania MBT do grawimetrycznego oznaczania miedzi, kadmu, ołowiu, talu, bizmutu i złota (34) uzupełniono w ostatnim dwudziestolecu grawimetrycznymi oznaczeniami srebra (17, 30), rtęci (17, 29), glinu, berylu, cynku i toru (27), palladu (15) i innych platynowców (35) oraz mikrograwimetrycznym oznaczaniem ołowiu (7); doniesiono o potencjometrycznym oznaczeniu srebra (18, 26), rtęci (26) i miedzi (24), amperometrycznym miareczkowaniu srebra (9, 18, 31), rtęci (9), miedzi (10, 31), ołowiu i kadmu (10) oraz palladu (15); polarograficznie oznaczono rtęć (9), ołów, kadm, miedź (8), pallad (28); opracowano kolorymetryczne lub spektrofotometryczne oznaczenia niklu (32), osmu (4) i palladu (15) za pomocą MBT.

2-Merkaptobenzimidazol, używany do grawimetrycznego oznaczania ołowiu, miedzi i kadmu (34), zastosowano następnie do grawimetrycznego oznaczania selenu (5), palladu, platyny, rodu

i irydu (14), a także złota w skali mikro (33); odczynnik ten polecano też do kolorymetrycznego oznaczenia selenu (6), palladu (15, 36), osmu (3), do spektrofotometrycznego oznaczania palladu, osmu i irydu (13) oraz do amperometrycznego miareczkowania palladu (15).

Pomimo istnienia publikacji świadczących o możliwościach szerokiego stosowania MBT i MBI w analizie, znajomość właściwości fizykochemicznych samych odczynników, uzasadniająca ich analityczne zastosowanie, jest niepełna; dotyczy to również reakcji chemicznych zachodzących między tymi związkami i jonami metali w roztworach wodnych.

Przedmiotem naszej pracy jest badanie właściwości fizykochemicznych 2-merkaptobenzotiazolu i 2-merkaptobenzimidazolu, właściwości i składu ich połączeń z metalami oraz grawimetryczne oznaczenie jonów metali przy użyciu MBT i MBI. Stałe jonizacji MBT i MBI oznaczano metodą potencjometryczną; wyznaczono również krzywe absorpcji tych związków w nadfiolecie oraz zbadano derywatograficznie ich termostabilność. Dodanie do roztworów soli metali Ag, Hg<sup>II</sup>, Pb, Cu<sup>II</sup>, Cd, Bi i Zn roztworów MBT lub MBI powoduje w każdym przypadku wytrącenie osadu. Osady powstałe w wyniku tych reakcji różnią się barwą, właściwościami i stosunkiem liczby atomów metalu do liczby cząsteczek ligandu w połączeniach. Badanie składu połączeń wykonano metodą zmian ciągłych (12, 21) oraz metodą stosunku molowego (37); w klasycznym wykonaniu — za pomocą pomiarów spektrofotometrycznych — postępowanie to zastosowano do badania kompleksów miedziowych. W ostatnich latach Asmus wykazał (2), że metoda zmian ciągłych może mieć również zastosowanie do badania składu trudno rozpuszczalnych związków, gdy mierzoną wielkością jest ciężar osadu; postępowanie to wykorzystano w naszej pracy i ustalono stosunek moli metalu do ligandu w większości badanych połączeń. Ze względu na opracowywane oznaczenia grawimetryczne zbadano ilościowo rozpuszczalność wytrąconych osadów oraz zakres ich termostabilności. W oparciu o (cytowane wyżej) dane literaturowe dotyczące grawimetrycznych oznaczeń niektórych metali, przebadano szczegółowo warunki oznaczania zawartości w roztworach wodnych następujących jonów metali: Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Odczynniki i aparatura

2-Merkaptobenzotiazol, firmy L. Light (Anglia). Handlowy preparat oczyszczono przez rozpuszczenie w nasyc. roztworze Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i wytrąsanie z węglem aktywnym, przesączenie i wytrącenie z przesączu roztworem HCl (1 : 3); czynność tę powtórzono trzykrotnie, następnie przekryształizowano MBT z 95° etanolu i wysuszono w eksykatorze próżniowym nad CaCl<sub>2</sub>; t. topn. 179—180°.

2-Merkaptobenzimidazol otrzymano wg metody literaturowej (1); oczyszczenie surowego produktu przeprowadzono w ten sposób jak MBT; t. topn. 309—310°.

Sole metali, KOH i inne odczynniki — POCh Gliwice, cz. d. a.

Spektrofotometr Spectromom 201 (MOM, Węgry); kiuwety kwarcowe 0,500 cm.

Pehametr PHM 22 (Radiometer, Dania); elektrody tej samej firmy: szklana G202C, kalomelowa K-401.

Derywatograf typ OD 102 (MOM, Węgry).

Wszystkie pomiary spektrofotometryczne i potencjometryczne wykonano w temp. 20° + 1,0°.

### 1. Badanie właściwości fizykochemicznych MBT i MBI

1.1. Oznaczenie stałych jonizacji. Odważono 1.10<sup>-4</sup> gramocząsteczki MBT (0,01672 g) lub MBI (0,01502 g), rozpuszczono w 5 ml 95° etanolu, dodano 4,9 ml 1M roztworu KCl i 39 ml wody redestylowanej i miareczkowano potencjometrycznie ok. 0,1 N mianowanym roztworem KOH (wolnym od węglanów) przy użyciu elektrod szklanej i kalomelowej.

Dwie stałe jonizacji MBT obliczono przy wykorzystaniu po siedem odczytów w każdym obszarze buforowym; średnia arytmetyczna wyników:

$$pK_1^i = 7,22 \pm 0,04$$

$$\mu = 0,1 \text{ (KCl)},$$

$$pK_2^i = 11,4 \pm 0,3$$

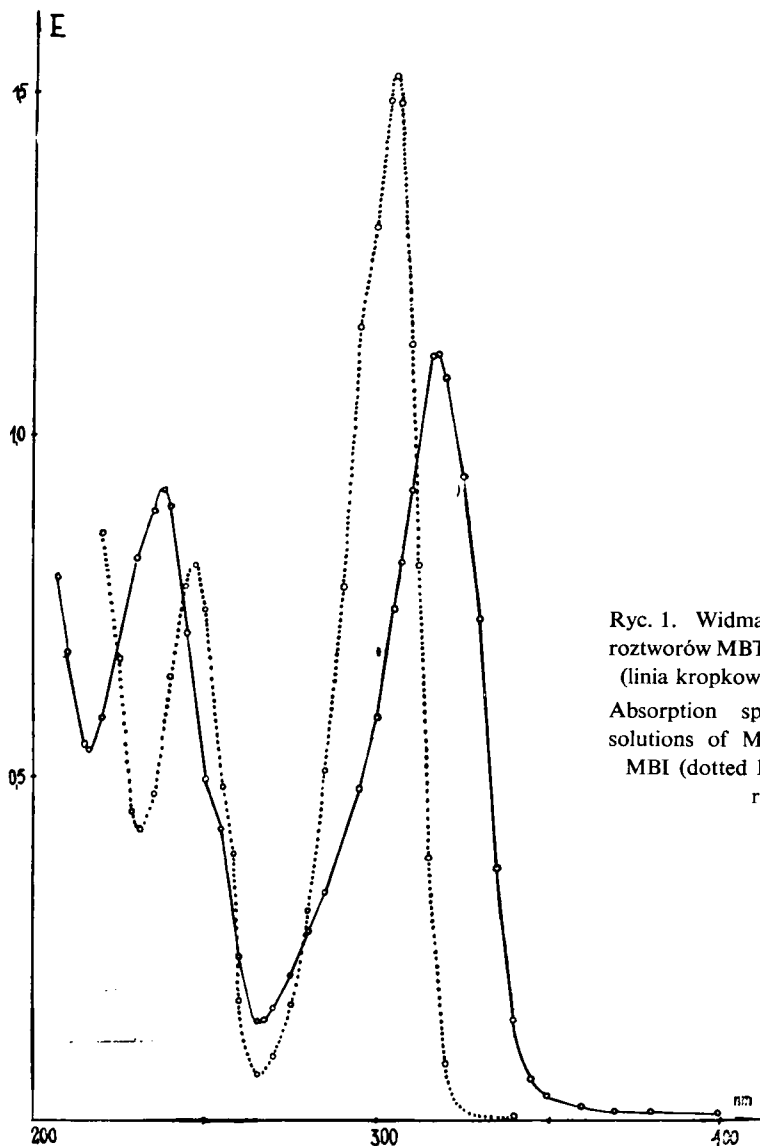
$$\mu = 0,1 \text{ (KCl)}.$$

Średnia arytmetyczna wyników obliczeń stałej jonizacji MBI, uzyskanych również z siedmiu odczytów pH w czasie miareczkowania, wynosi:

$$pK^i = 9,97 \pm 0,05$$

$$\mu = 0,1 \text{ (KCl)}.$$

1.2. Pomiar absorpcji w nadfiolecie. Przygotowano roztwory o stężeniu  $1.10^{-4}$  M w 95% etanolu. Pomiar absorpcji światła wykonano w zakresie długości fali 200–400 nm. Wyznaczone krzywe absorpcji przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Widma absorpcji wodnych roztworów MBT (linia ciągła) i MBI (linia kropkowana) w nadfiolecie  
Absorption spectra of aqueous solutions of MBT (full line) and MBI (dotted line) in ultraviolet region

Obie krzywe wykazują po dwa charakterystyczne maksima absorpcji, dla których obliczono współczynniki ekstynkcji molowej:

MBT — przy  $\lambda = 237$  nm — 18400 i przy  $\lambda = 317$  nm — 22360;

MBI — przy  $\lambda = 247$  nm — 16140 i przy  $\lambda = 306$  nm — 30480.

1.3. Badanie termostabilności. Badania wykonano za pomocą derywatografu, ogrzewając substancję w zakresie temperatur od  $20^\circ$  do  $300^\circ$  z prędkością  $2^\circ$  na minutę. Kontrolując zmianę ciężaru próbki (ok. 300 mg) w zależności od temperatury stwierdzono:

MBT: przy ogrzewaniu do temp.  $110^\circ$  ciężar próbki nie zmienia się; w zakresie  $110$ - $225^\circ$  strata ciężaru wynosi ok. 0,6%; od  $225^\circ$  następuje gwałtowny ubytek ciężaru, związany z rozkładem MBT.

MBI: ogrzewanie do  $105^\circ$  nie wpływa na zmianę ciężaru próbki; niewielki ubytek, wynoszący do 0,3% ciężaru, występuje w zakresie do  $245^\circ$ ; od  $280^\circ$  do  $300^\circ$  następuje powolny ubytek ciężaru, świadczący o rozpoczynającym się rozkładzie związku.

## 2. Reakcje jakościowe MBT i MBI z jonami metali

Wizualne wyniki reakcji soli sodowych MBT i MBI z wodnymi roztworami soli metali przedstawiono w tabeli 1, podając barwy wytrąconych osadów.

Tab. 1. Wyniki reakcji MBT i MBI z jonami metali: barwy utworzonych osadów  
Results of MBT and MBI reaction with metal ions; colours of the formed precipitates

Jon metalu	MBT	MBI
$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	biała zawiesina przechodząca w żółtawy osad	biały
$\text{Pb}^{2+}$	żółty	biały
$\text{Cu}^{2+}$	ciemno-zielono-niebieski	ciemnoniebieski
$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	biały	biały
$\text{Bi}^{3+}$	pomarańczowy	ciemnoczerwony
$\text{Ni}^{2+}$	żółto-brunatny	żółto-brunatny
$\text{Co}^{2+}$	zielono-żółty	niebiesko-zielony
$\text{Fe}^{3+}$	żółto-czerwonawy	ciemnożółty
$\text{Fe}^{2+}$	zielono-niebieski	niebiesko-zielony
$\text{Cr}^{3+}$	biało-szary	biało-szary

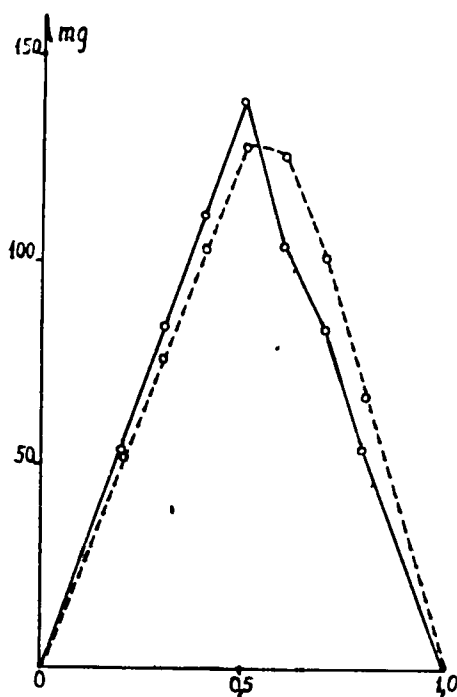
3. Badanie składu związków MBT i MBI z metalami metodą zmian ciągłych

Roztwory soli metali: Ag, Hg<sup>II</sup>, Pb, Cu<sup>II</sup>, Cd, Bi, Zn i ekwimolarne roztwory MBT i MBI mieszano w stosunku objęściowym wg schematu:

Nr próby	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ml roztworu M <sup>n+</sup>	2,0	2,5	3,0	3,3	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
ml roztworu odczynnika	8,0	7,5	7,0	6,7	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0

3.1. Badanie połączeń Ag-MBT i Ag-MBI. Do odmierzonych objętości 0,1 M roztworu AgNO<sub>3</sub> dodawano po 170 ml wody, 3 ml 50% roztworu octanu amonowego i alkalizowano amoniakiem (wobec fenoloftaleiny), następnie ogrzewano niemal do wrzenia, dodawano 2,5 ml 0,5 M roztworu amoniaku i kroplami, ciągle mieszając, 0,1 M roztwór odczynnika w 50° etanolu; mieszaniny pozostawiono na 10 min. na łaźni wodnej, po czym osady sączono przez filtry G3, przemywano 0,5 M roztworem amoniaku i suszono do stałego ciężaru w temp. 110°.

Zależność ciężaru osadu (w mg) od stosunku molowego reagujących składników (wyrażonego w postaci ułamka molowego soli metalu) przedstawiono na ryc. 2.



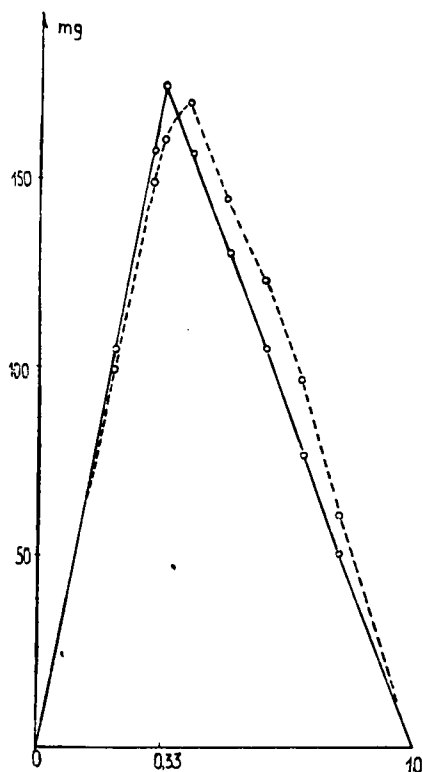
Ryc. 2. Grawimetryczne badania stosunku metali do ligandu w Ag-MBT (linia ciągła) i Ag-MBI (linia przerywana)

Gravimetric investigations of the metal to ligand ratio in Ag-MBT (full line) and in Ag-MBI (dashed line)

Najwyższy punkt krzywej na ryc. 2 odpowiada mieszaninie równych objętości roztworów Ag<sup>+</sup> i MBT, co świadczy o stosunku metalu do ligandu równym 1:1. Natomiast z uwagi na małą różnicę ciężarów Ag-MBI w próbach odpowiadających

stosunkom objętości 1:1 i 1:2 w osadzie tym wykonano oznaczenie zawartości srebra metodą Volharda (po mineralizacji); z oznaczenia wynika stosunek molowy 1:1,

3.2. Badanie połączeń  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -MBT i  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -MBI. Analogicznie wykonano badanie połączeń rtęciowych, stosując zamiast  $\text{AgNO}_3$  0,1 M roztwór octanu rtęciowego. Osady suszono w temp.  $105^\circ$  przez czas do 40 min. Ryc. 3 przedstawia zależności ciężarów osadów od objętości roztworów MBT lub MBI i  $\text{Hg}^{2+}$  w serii izomolowej.



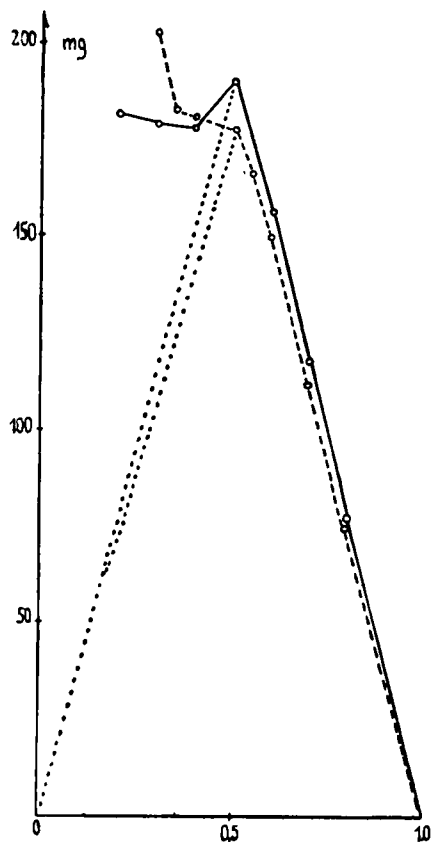
Ryc. 3. Grawimetryczne oznaczenie stosunku  $\text{Hg}^{\text{II}}$  do odczynnika w Hg-MBT (linia ciągła) i w Hg-MBI (linia przerywana)

Gravimetric determination of the ratio  $\text{Hg}^{\text{II}}$  to reagent in Hg-MBT (full line) and in Hg-MBI (dashed line)

Wykres na ryc. 3 wskazuje na stosunek Hg:MBT równy 1:2, natomiast położenie drugiego maksimum nie określa jednoznacznie składu  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -MBI, w badanym związku oznaczono więc również zawartość rtęci po mineralizacji; z oznaczenia tego wynika stosunek Hg:MBI równy 1:2.

3.3. Badanie połączeń Pb-MBT i Pb-MBI. Do roztworu azotanu ołowianego dodawano po 50 ml wody, ogrzewano do wrzenia i dodawano kroplami, ciągle mieszając, roztwór MBT lub MBI w 50° etanolu, następnie dodawano 4 ml stężonego roztworu amoniaku, mieszaniny pozosta-

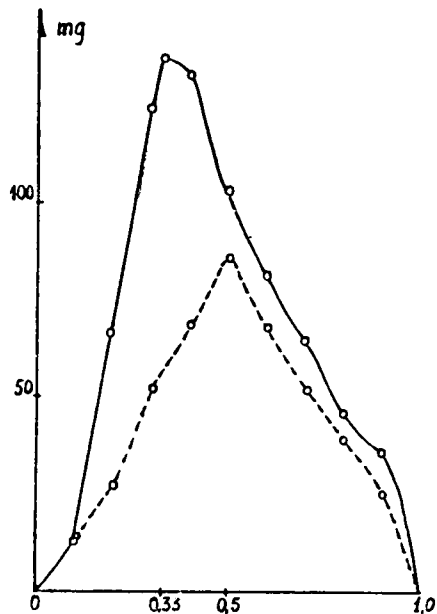
wiano na łaźni wodnej przez 5 min., osady sączono przez filtr G4, przemywano 2,5% roztworem amoniaku i suszono w temp. 110° do stałego ciężaru. Ryc. 4 przedstawia wyniki oznaczeń składu Pb-MBT i Pb-MBI.



Ryc. 4. Stosunek Pb : MBT lub Pb : MBI w Pb-MBT (linia ciągła) i w Pb-MBI (linia przerywana); linia kropkowana koryguje obraz funkcji dla przypadku gdyby nie zachodziły reakcje uboczne  
The ratio Pb : MBT or Pb : MBI in Pb-MBT (full line) and Pb-MBI (dashed line); dotted line corrects the function course when no side reactions occur

Ponieważ przy nadmiarze jonów  $Pb^{2+}$  w stosunku do odczynnika w obecności amoniaku wytrącają się również zasadowe nieorganiczne sole Pb, więc skład równoważnikowy reprezentuje mieszanina odpowiadająca punktowi „przebiecia” krzywej na wykresie, a nie maksimum krzywej. W obu przypadkach przebiecie to występuje dla roztworów zmieszanych w stosunku molowym 1:1.

3.4.1. Grawimetryczne badanie połączeń Cu-MBT i Cu-MBI. Pierwszy związek wytrącano roztworem MBT w 95° etanolu, w małej objętości mieszaniny, w środowisku obojętnym, osad na filtrze G4 przemywano gorącym 50° etanolem. Związek Cu-MBI wytrącano roztworem MBI w 50° etanolu, postępując analogicznie jak przy badaniu związków ołowianych (a więc w obecności amoniaku). Odpowiednie zależności przedstawiono na ryc. 5.



Ryc. 5. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Cu-MBT (linia ciągła) i w Cu-MBI (linia przerywana)

Gravimetric determination of the metal to ligand ratio in Cu-MBT (full line) and Cu-MBI (dashed line)

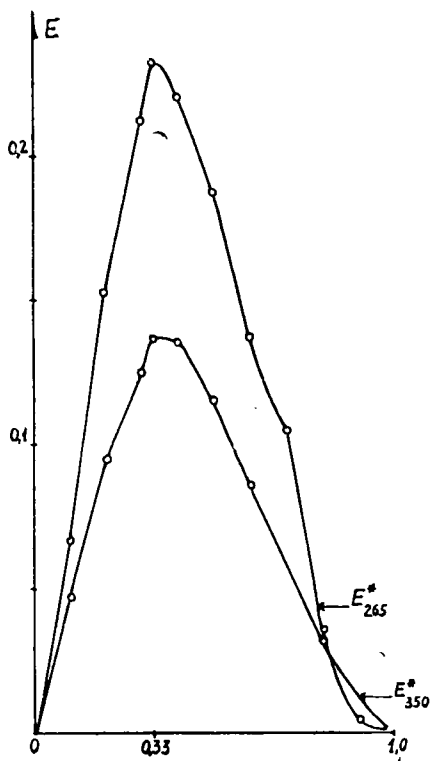
W pierwszym przypadku wynik świadczy o stosunku 1 : 2, w drugim — 1 : 1.

3.4.2. Spektrofotometryczne badanie połączeń miedziowych. Przygotowano roztwory podstawowe o znacznie mniejszym stężeniu niż do opisanych wyżej doświadczeń, tak aby produkty reakcji były rozpuszczalne:  $1 \cdot 10^{-4}$  M roztwory octanu miedziowego i  $1 \cdot 10^{-4}$  M roztwory MBT i MBI w 95° etanolu. W przypadku Cu-MBT pomiary spektrofotometryczne serii izomolowych wykonano przy długościach fali 265 i 350 nm. Jako funkcję składu roztworów przyjęto różnicę między zmierzoną ekstynkcją oraz absorpcją, jaką wykazywałyby roztwory badane, gdyby reakcja nie zachodziła (23); zmienną tę oznaczono symbolem  $E^*$ . Ryc. 6 przedstawia krzywe Joba dla Cu-MBT; ryc. 7 przedstawia krzywe dla Cu-MBI w środowisku obojętnym, wykonane na podstawie pomiarów przy 265 i 325 nm. oraz krzywą Joba z serii roztworów Cu-MBI zawierających dodatek amoniaku.

Z wykresów tych wynika, że  $\text{Cu}^{2+}$  tworzy z MBT i z MBI w środowisku obojętnym związki o stosunku metali do ligandu 1:2, natomiast w obecności amoniaku dla Cu-MBI stosunek ten wynosi 1:1. Wnioski te potwierdzono metodą stosunku moloowego: ryc. 8 przedstawia powstawanie połączenia Cu-MBT, ryc. 9-Cu-MBI w środowisku obojętnym i w obecności amoniaku.

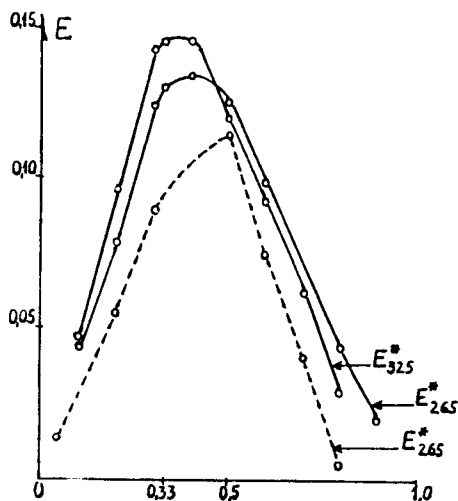
3.5. Badanie połączeń Cd-MBT i Cd-MBI. Do odmierzonej objętości 0,1 M roztworu azotanu kadmu dodawano amoniaku do rozpuszczenia powstającego początkowo osadu, ogrzewano i dodawano kroplami 0,1 M roztwór MBT w 2,5% amoniaku lub roztwór MBI w 50° etanolu,





Ryc. 6

Ryc. 6. Krzywe Joba dla Cu-MBT przy 265 nm ( $E_{265}^*$ ) i 350 nm ( $E_{350}^*$ )  
Job curves for Cu-MBT at 265 nm ( $E_{265}^*$ ) and 350 nm ( $E_{350}^*$ )



Ryc. 7

Ryc. 7. Krzywe Joba dla Cu-MBI przy 265 nm ( $E_{265}^*$ ) i 325 nm ( $E_{325}^*$ ) w roztworze niebuforowanym (obie linie ciągłe) i przy 265 nm w środowisku alkalicznym (linia przerywana)  
Job curves for Cu-MBI at 265 nm ( $E_{265}^*$ ) and 325 nm ( $E_{325}^*$ ) in unbuffered solution (both full lines) and at 265 nm in alkaline medium (dashed line)

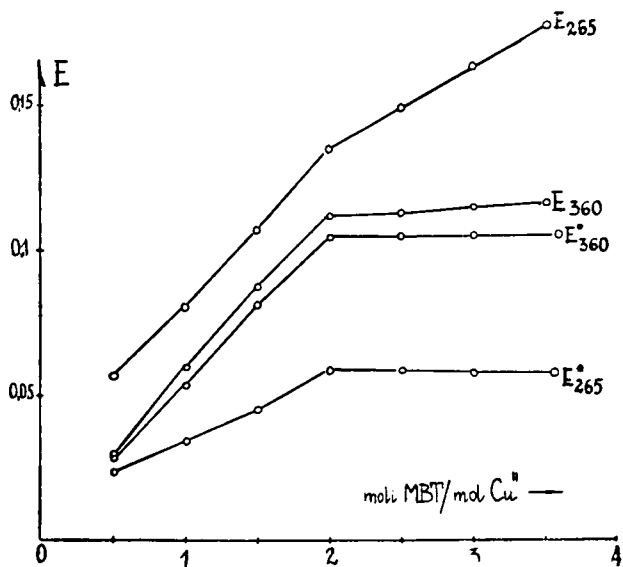
pozostawiono na łaźni wodnej, sączono przez filtry G3, przemywano 2,5% amoniakiem i suszono w temp. 110°; wyniki przedstawia wykres na ryc. 10.

W przypadku Cd-MBT powstaje związek 1:2, w przypadku Cd-MBI 1:1.

3.6. Badanie połączeń Bi-MBT i Bi-MBI. Roztwory azotanu bizmutowego przygotowano stosując możliwie najmniejszą ilość kwasu azotowego (zapobiegającego hydrolizie), roztwory MBT i MBI w 95° etanolu. Wytrącone osady sączono przez filtry G4, przemywano gorącym etanolem i suszono w temp. 90°. Ryc. 11 przedstawia wyniki oznaczeń dla Bi-MBT; analogiczny wykres otrzymano dla Bi-MBI.

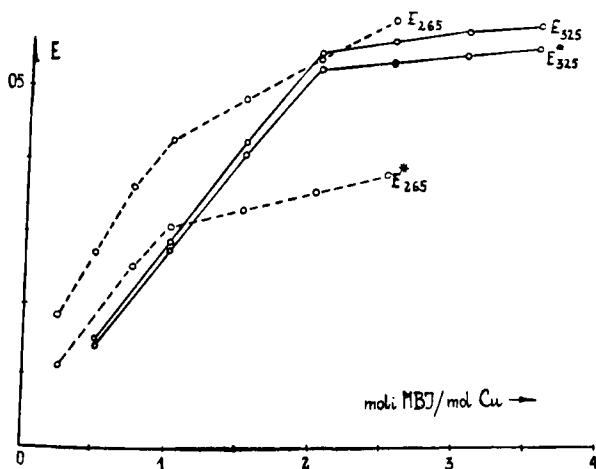
W obu przypadkach powstają związki 1:3.

3.7. Badanie połączeń Zn-MBT i Zn-MBI. Do wytrącenia tych związków (z roztworów  $ZnSO_4$ ) stosowano roztwory soli sodowych MBT i MBI. Przy małej objętości mieszanin (10–15 ml)



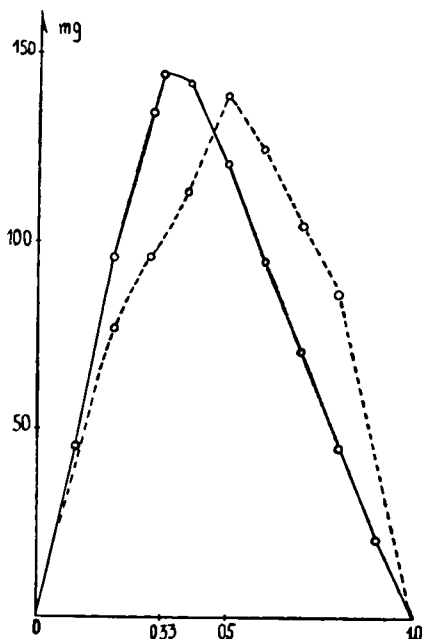
Ryc. 8. Krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego Cu-MBT przy 265 nm i 360 nm ( $E$  — wartości mierzone,  $E^*$  — wartości przeliczone, patrz objaśnienie w tekście)

Spectrophotometric titration curves of Cu-MBT at 265 nm and 360 nm ( $E$  — measured values,  $E^*$  — calculated values, see explanation in the text)

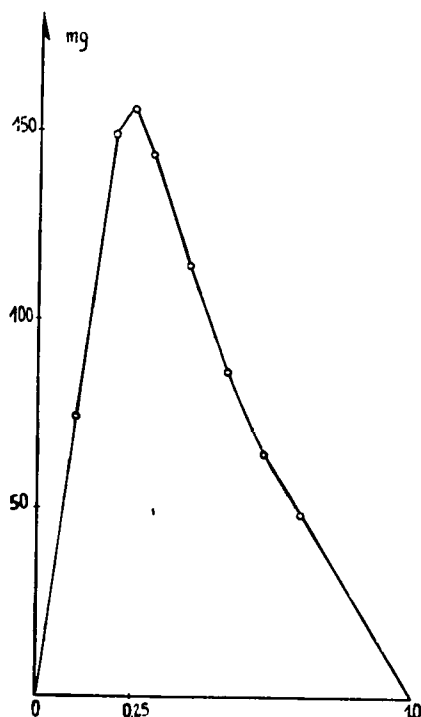


Ryc. 9. Krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego Cu-MBI przy 325 nm w środowisku obojętnym (linie ciągłe) i przy 265 nm w środowisku zasadowym (linie przerywane)

Spectrophotometric titration curves of Cu-MBI at 325 nm in neutral medium (full lines) and at 265 nm in alkaline medium (dashed lines)



Ryc. 10



Ryc. 11

Ryc. 10. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Cd-MBT (linia ciągła) i Cd-MBI (linia przerywana)

Gravimetric determination of the metal to ligand ratio in Cd-MBT (full line) and in Cd-MBI (dashed line)

Ryc. 11. Stosunek Bi : MBT w Bi-MBT

The ratio of Bi : MBT in Bi-MBT

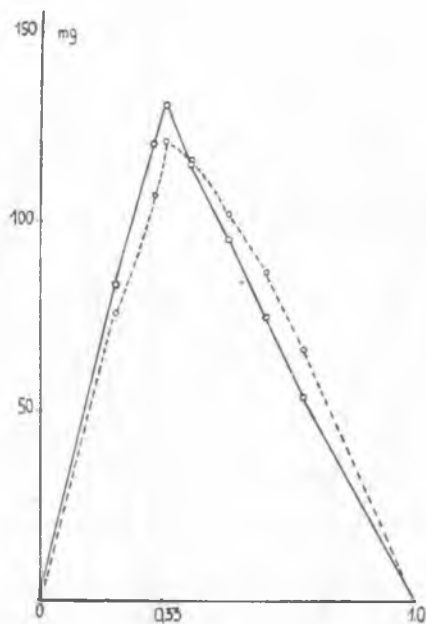
do każdej próby dodawano 1 g NaCl (w celu zmniejszenia rozpuszczalności kompleksów cynkowych), a osady przemywano 0,1% roztworem odczynnika. Wyniki oznaczeń Zn-MBT i Zn-MBI przedstawiono na ryc. 12.

Doświadczenia wskazują, że w obu przypadkach powstają związki 1:2.

4. Badanie rozpuszczalności związków MBT i MBI z metalami.

Wyniki badania rozpuszczalności w wodzie przedstawiono w tab. 2.

W 10% kwasie solnym w temp. 20° badane są związki nierozpuszczalne, w temp. 50-60° rozpuszczają się Zn-MBT, Zn-MBI, i Cu-MBI a w temp. wrzenia oba związki Pb oraz Cu-MBT. W 50% kwasie octowym łatwo rozpuszczają się tylko Cu-MBI i Bi-MBI (na zimno), a po ogrzaniu także Zn-MBT, Zn-MBI, Hg-MBI i Pb-MBI. W 2% roztworze NaOH po ogrzaniu do ok. 60° rozpuszczają się oba związki Zn, pozostałe związki metali są nierozpuszczalne. W roztworach węglanów



Ryc. 12. Grawimetryczne oznaczenie stosunku cynku do MBT lub MBI w Zn-MBT (linia ciągła) i w Zn-MBI (linia przerywana)

Gravimetric determination of zinc to MBT or MBI ratios in Zn-MBT (full line) and Zn-MBI (dashed line)

Tab. 2. Rozpuszczalność związków MBT i MBI z metalami w wodzie w temp. 20° (w molach na 1000 ml wody)

Solubility of the compounds of MBT and MBI with metals in water at 20°C (in moles per litre of water)

Rodzaj metalu	MBT	MBI
Ag	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Hg <sup>II</sup>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Pb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
Cu <sup>II</sup>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Bi	$1,9 \cdot 10^{-5}$	hydroliza w wodzie
Zn	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$

potasowców osady nie rozpuszczają się. Badane związki są również nierozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych; wyjątki stanowią: Zn-MBT łatwo rozpuszczalny w chloroformie oraz po ogrzaniu w acetonie, Zn-MBI rozpuszczalny w temp. 50-60° w acetonie, metanolu i etanolu oraz Hg-MBT rozpuszczalny w chloroformie w temp. 50-60°.

#### 5. Badanie termostabilności związków MBT i MBI z metalami

Związki MBT i MBI z Ag, Hg<sup>II</sup>, Pb, Cu<sup>II</sup>, Cd, Bi i Zn, wytrącone wg postępowania opisanego w ustępie 3.1.—3.7., przemyte i wysuszone w eksykatorze próżniowym nad KOH i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w temp. pokojowej, badano przy pomocy derywatografu w zakresie temperatur 20° do 300°, przy prędkości wzrostu temperatury 2°/min. Wyniki:

- Ag-MBT: brak zmiany ciężaru do 115°, w zakresie 115-150° ubytek 1,5%, w zakresie 200-300° ubytek 6% pierwotnego ciężaru próbki.
- Ag-MBI: ciężar nie zmienia się do 130°, od 130° do 300° stopniowy wzrost ciężaru, który przy 300° wynosi 8%.
- Hg-MBT: bez zmiany do 110°, w zakresie 110-140° ubytek 0,4%, 140-300° dalsze obniżenie ciężaru, wynoszące przy 300° 7,5%.
- Hg-MBI: Bez zmiany do 125°, w przedziale 125-200° niewielkie zmniejszenie ciężaru (1%), dalej szybki ubytek (przy 300° do 11%).
- Pb-MBT: brak zmiany do 120°, do 180° ubytek wynosi 0,3%, w zakresie 180-300° szybki ubytek, dochodzący do 4%.
- Pb-MBI: bez zmiany do 110°, 110-165° powolny wzrost ciężaru (o 0,3%), 165-300° dalszy wzrost — do ok. 4%.
- Cu-MBT i Cu-MBI: stały ciężar do 120°, w zakresie 120-170° ubytek 0,7%, przy 300° strata ciężaru wynosi ok. 7%.
- Cd-MBT: od 50° zaczyna się ubytek ciężaru dochodzący przy 110° do 6% (odszczępienie związanego NH<sub>3</sub>), w zakresie 120-170° ciężar jest stały, powyżej 170° następuje powolny wzrost ciężaru.
- Cd-MBI: do 130° ciężar nie zmienia się, w zakresie 130-220° ubytek wynosi 1,4%, przy 300° dochodzi do 3%.
- Bi-MBT: ubytek ciężaru zaczyna się od 100° i do 145° wynosi 0,8%, następnie dalej powoli zmniejsza się (przy 300° do 6%).
- Bi-MBI: minimalne zmiany w zakresie 90-100°, przy 140° ubytek wynosi już 2%, dalej następuje szybki (skokami) ubytek ciężaru, wynoszący przy 300° ok. 25%.
- Zn-MBT: bez zmian do 140°, do 180° zmiany minimalne, przy 230° ubytek 1%, od 280° szybki rozkład związku.
- Zn-MBI: bez zmian do 115°, następnie powolny równomierny ubytek, który przy 300° wynosi 10% ciężaru odważki. \*)

#### 6. Oznaczenia grawimetryczne Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> i Zn<sup>2+</sup>.

\*) Dokładniejsze omówienie wyników tych badań oraz wykresy zmienności ciężaru odważek — jako funkcji temperatury — podano w pracy doktorskiej H. Hopkała, Akademia Medyczna, Lublin, 1970. promotor: doc. dr habil. L. Przyborowski.

Przebadano szczegółowo warunki oznaczania zawartości wymienionych jonów w roztworach wodnych — pod względem pH środowiska strącania osadów, temperatury roztworów, warunków suszenia — w celu uzyskania precyzyjnych i powtarzalnych wyników. Ustalone optymalne zasady postępowania przy oznaczeniach grawimetrycznych opisano już w ustępie 3.1.—3.7. W istocie badano metodą zmian ciągłych skład osadów uzyskiwanych w wyniku zastosowania wypróbowanych metod grawimetrycznych, jednak odczynniki (MBT, MBI) stosowano w tym przypadku w postaci roztworów 1%, a do oznaczania jonów  $Zn^{2+}$  — roztworów 10%. W seryjnych oznaczeniach poszczególnych jonów metali zawartość metalu w próbce wynosiła 0,02—0,10 g, a więc w ter-

Tab. 3. Wyniki oznaczeń grawimetrycznych jonów metali za pomocą MBT i MBI  
Results of gravimetric determinations of metal ions using MBT and MBI

Jon metalu i odczynnik	wzór	c.cz.	współczyn- nik przelicz.	rozrzut wyników (%)	średnia arytmetyczna błędu (%)
$Ag^+$	MBT Ag (MBT)	247,12	0,39355	$\leq +0,78$	+0,68
	MBI Ag (MBI)	257,07	0,41965	$\pm 0,33$	-0,03
$Hg^{2+}$	MBT Hg (MBT) <sub>2</sub>	533,09	0,37632	$\leq + 0,34$	+ 0,16
	MBI Hg (MBI) <sub>2</sub>	498,99	0,40203	$\pm 0,28$	- 0,06
$Pb^{2+}$	MBT Pb (OH)(MBT)	390,46	0,53068	$\leq + 0,29$	+ 0,25
	MBI Pb (OH)(MBI)	373,41	0,55490	$\leq - 0,34$	- 0,20
$Cu^{2+}$	MBT Cu (MBT) <sub>2</sub>	396,02	0,16045	$\pm 0,26$	+ 0,05
	MBI Cu (OH)(MBI)	229,74	0,27657	$\pm 0,17$	- 0,04
$Cd^{2+}$	MBT Cd (MBT) <sub>2</sub>	444,89	0,25270	$\leq + 0,34$	+ 0,30
	MBI Cd (OH)(MBI) .NH <sub>3</sub>	295,64	0,38024	$\pm 0,35$	- 0,17
$Bi^{3+}$	MBT Bi (MBT) <sub>3</sub>	707,73	0,29532	do -3,0	- 0,43
	MBI Bi (MBI) <sub>3</sub> .3HNO <sub>3</sub>	845,62	0,24716	-	-
$Zn^{2+}$	MBT Zn (MBT) <sub>2</sub>	397,86	0,16433	$\pm 0,44$	+ 0,10
	MBI Zn (MBI) <sub>2</sub>	363,76	0,17974	$\pm 0,42$	+ 0,03

minologii skal pracy jest to metoda centigramowa („półmikro”). Nie uzyskano dostatecznie dokładnych wyników przy oznaczaniu  $Bi^{3+}$  za pomocą MBI (wskutek hydrolizy związku Bi-MBI). W tab. 3 przedstawiono wzory połączeń MBT i MBI z metalami (forma wazenia), współczynniki przeliczeniowe (ciężaru osadu po wysuszeniu na ciężar zawartego w nim metalu) oraz ocenę wyników w postaci maksymalnego rozrzutu oraz średniej arytmetycznej błędności z szeregu oznaczeń.

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Badając właściwości fizykochemiczne 2-merkaptobenzotiazolu i 2-merkaptobenzimidazolu oznaczono dwie stałe jonizacji MBT (już po opracowaniu tych oznaczeń uzyskano publikację (26), w której doniesiono o oznaczeniu stałej jonizacji—jednej tylko—MBT; oznaczenie to jest niezbyt dokładne) oraz stałą jonizacji MBI. Stosunkowo niska kwasowość grupy -SH w MBI wynika z aktywności protonoakceptorowej sąsiednich atomów azotu w cząsteczce.

Widma pochłaniania w nadfiolecie MBT i MBI mają po dwa maksima absorpcji, przy czym charakterystyczne są raczej wyższe maksima (przy 306 i 317 nm). W paśmie tych obecność drugiego atomu siarki w MBT powoduje przesunięcie absorpcji w kierunku fal dłuższych; efekt batochromowy jest spowodowany większą masą i luźniejszą strukturą elektronową siarki (22). Wysokie wartości współczynników ekstynkcji molowej zapewniają dużą czułość spektrofotometrycznego oznaczania MBT i MBI w nadfiolecie.

Różnice w efektach reakcji obu odczynników (dotyczy to także 2-merkaptobenzotiazolu—wyniki własne, dotychczas nie opublikowane) z tym samym jodem metalu, wyrażające się niejednakowymi właściwościami utworzonych związków, wskazują na prawdopodobieństwo wiązania metalu nie tylko przez grupy merkaptanowe, lecz także przez heteroatomy pierścienia, przy czym w przypadku MBT może to być atom siarki, a w MBI—atom azotu. MBT i MBI są więc związkami dwufunkcyjnymi i tworzą z metalami kompleksy chelatowe. O powstawaniu związków koordynacyjnych świadczy także (19) różnica wartości absorpcji połączeń miedziowych w stosunku do wartości absorpcji komponentów (obliczonej na zasadzie addytywności), umożliwiającą oznaczenia opisane w ustępie 3.4.2. Wprawdzie chelaty te mają pierścienie czteroczłonowe (a więc zasadniczo mniej trwałe niż pięcioczłonowe), jednak związki sulfhydrylowe tworzą tego rodzaju połączenia z metalami (11, 16, 20). Nie oznaczaliśmy równowagi powstawania tych związków, jednakże z kształtu krzywych metody zmian ciągłych (patrz np. ryc. 6 i 7) widać, że MBT tworzy z metalami na ogół bardziej trwałe połączenia niż MBI; jest to zgodne z rozważaniami teoretycznymi (25).

Zastosowano z dobrymi wynikami metodę zmian ciągłych do badania stosunku molowego metalu do ligandu w połączeniu MBT i MBI z metalami, potwierdzając spostrzeżenie Asmusa (2), że metoda ta może być wykorzystana do poznania składu osadów. Przy użyciu postępowania, które dało najdokładniejsze wyniki grawimetrycznego oznaczania jonów metali, stwierdzono podane w tekście stosunki molowe.

Badanie rozpuszczalności osadów wykazało, że są one wystarczająco trudno rozpuszczalne, aby mogły być wykorzystane do oznaczeń wagowych; najtrudniej rozpuszczalne są związki rtęci<sup>II</sup>, ołowiu i bizmutu. Podane metody oznaczeń grawimetrycznych centigramowych zawartości jonów  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  w roztworach są dostatecznie dokładne; większym błędem obciążone jest tylko oznaczenie  $\text{Bi}^{3+}$ .

## PIŚMIENNICTWO

1. Allan J. A., Deacon B. D. w: *Organic Syntheses*, vol. **30**, New York, 1950.
2. Asmus E.: *Z. anal. Chem.* **210**, 401, 1965.
3. Bera B. C., Chakrabartty M. M.: *Anal. Chem.* **38**, 1419, 1966.
4. Bera B. C., Chakrabartty M. M.: *Microchem. J.* **11**, 420, 1966.
5. Bordea A., Morio G., Rozmarin M.: *Bull. Inst. Polit. Iasi* **9**, 117, 1963; *wg Anal. Abstr.* **12**, 1151, 1965.
6. Busiew A. I., Min-Tiao Huang: *Žurn. anal. chim.* **17**, 1091, 1962.
7. Busiew A. I., Babenko N. L., Min-Tiao Huang: *ibid.* **18**, 1094, 1963.
8. Busiew A. I.: *Talanta* **11**, 485, 1964.
9. Cimerman C., Bogin D.: *Anal. Chim. Acta* **12**, 218, 1955.
10. Čihalik J., Kudrnovska-Pavlikova E.: *Chem. Listy* **49**, 1640, 1955.
11. Čihalik J., Kudrnovska-Pavlikova E.: *Chem. Listy* **51**, 76, 1957.
12. Čihalik J., Kudrnovska-Pavlikova E.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **21**, 718, 1965.
13. Fackler J. P., Coucovanis D.: *Proceedings 9-th Intern. Confer. Coord. Chem. St. Moritz-Bad*, 1966.
14. Job P.: *Ann. Chim. Phys.* **9**, 113, 1928; *Compt. rend.* **196**, 181, 1933; *ibid.* **198**, 827, 1934.
15. Łomakina L. N., Alimarin I. P.: *West. Mosk. Gosund. Uniw., ser. chimii* **1966**, 79; *ibid.* **1966**, 109.
16. Łomakina L. N., Alimarin I. P.: *Žurn. nieorg. chim.* **11**, 2084, 1966.
17. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.: *Naturwissensch.* **44**, 511, 1957; *Anal. Chim. Acta* **20**, 386, 1959; *ibid.* **20**, 379, 1959.
18. Majumdar A. K., Singh B. R.: *Z. anal. Chem.* **161**, 81, 1958.
19. Malinek M., Řehák B.: *Chem. Listy* **50**, 157, 1956.
20. Malinek M., Řehák B.: *Z. anal. Chem.* **150**, 329, 1956.
21. Martell A. E., Calvin M.: *Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen (przeł. niem. z ang.)*, Weinheim, 1958.
22. Nigam H. L.: *Proceedings 9-th Intern. Confer. Coord. Chem. St. Moritz-Bad*, 1966.
23. Ostromyslenski I.: *Chem. Ber.* **44**, 268, 1189, 1911.
24. Przyborowski L.: *Roczniki Chem.* **42**, 1383, 1968; *ibid.* **44**, 1383, 1970.
25. Przyborowski L., Schwarzenbach G., Zimmermann Th.: *Helv. Chim. Acta* **45**, 1956, 1965.
26. Rusina O. N., Kowalenko P. N., Iwanowa Z. I.: *Žurn. anal. chim.* **20**, 44, 1965.
27. Schwarzenbach G.: *Experientia* **12**, 162, 1956; *Anal. Chem.* **32**, 6, 1960.
28. Silva Cavaleiro J. A., Crespo V. P.: *Rev. Port. Quim.* **9**, 193, 1967.
29. Spacu G., Pirtea T. J.: *Rev. Chim. (Bucaresti)* **1**, 5, 1956.
30. Tomiček O. i współpr.: *Chem. Listy* **46**, 710, 1952.
31. Ubaldini I., Capizzi Maitan F.: *Ann. Chim. (Roma)* **44**, 530, 1954.
32. Ubaldini I., Nebbia L.: *Ann. Chim. (Roma)* **41**, 181, 1951.
33. Usatenko Ju. I., Bekleszowa G. E.: *Ukrain. chim. žurn.* **25**, 512, 1959.
34. Walliczek E. G.: *Talanta* **11**, 573, 1964.
35. Weiss H. V., Ming-Gon Lai: *Anal. Chim. Acta* **28**, 242, 1963.
36. Welcher F. J.: *Organic Analytical Reagents*, vol. IV. New York, 1948.
37. West T. S.: *Metallurgia* **47**, 97, 1953.
38. Xavier J.: *Z. anal. Chem.* **164**, 250, 1958.
39. Yoe J. H., Jones A. L.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 111, 1944.

Otrzymano 16.X.1970.



## РЕЗЮМЕ

Исследованы физико-химические свойства 2-меркаптобензотиазола (МБТ) и 2-меркаптобензоимдазола (МБИ). Определены константы ионизации и кривые абсорбции в ультрафиолетовой части света, а также термостабильность реактивов. Исследованы реакции МБТ и МБИ с ионами:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , и  $\text{Zn}^{2+}$ , с учетом их применения в гравиметрическом анализе. Отношение металла к лиганду в комплексных соединениях определено при помощи гравиметрической модификации метода постоянных изменений. Определена растворимость осадков в воде. Предел термостабильности осадков исследован дериватографически. Представлена оценка точности количественных измерений указанных ионов по сантиграммовой шкале.

## SUMMARY

Physico-chemical properties of 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and 2-mercaptobenzimidazole (MBI) were investigated, and the ionization constants, light absorption spectra in UV region and thermostability of reagents were determined. The reactions of MBT and MBI with such ions as  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  were examined in view of their application to gravimetric determinations. The ratio of metal to ligand in complex compounds was estimated by the use of gravimetric modification of the method of continuous variation; the solubility of the precipitates in water was determined, and their thermostability ranges were derivatographically followed. The accuracy of quantitative determinations of the above-mentioned metal ions (in centigramme scale) was evaluated, too.

