

Lech PRZYBOROWSKI, Anna SMAJKIEWICZ

Potencjometryczne oznaczanie jonów Hg^{2+} i Cu^{2+} za pomocą kwasu szczawiodwuhydroksamowego

Потенциметрическое определение ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} при применении щавелеводигидроксамовой кислоты

Potentiometric Determination of Hg^{2+} — and Cu^{2+} — Ions
with Oxalodihydroxamic Acid

Pierwszym otrzymanym kwasem hydroksamowym był kwas szczawiodwuhydroksamowy (1). Obecnie kwasy hydroksamowe są często badane, ponieważ wzrasta ich znaczenie w chemii analitycznej (2), w lecznictwie (3) i technice (4). Możliwości zastosowania kwasów hydroksamowych jako odczynników badań Musante (5), a następnie wielu innych badaczy. Znaczenie „reakcji hydroksamowania” (powstania odpowiednich kwasów hydroksamowych) oraz użycia kwasów hydroksamowych jako odczynników można sprowadzić do trzech zasadniczych rodzajów zastosowań analitycznych: 1) do kolorymetrycznego oznaczania hydroksyloaminy i licznych jej pochodnych — przez otrzymanie kwasu hydroksamowego, a następnie barwnego kompleksu z solami Fe (III); 2) do oznaczania pochodnych kwasów karboksylowych — estrów, laktonów, amidów — dzięki reakcji tych związków z hydroksyloaminą i wykorzystaniu barwnych połączeń utworzonych kwasów hydroksamowych; 3) do wykrywania i oznaczania szeregu metali.

W analizie nieorganicznej wykorzystano reakcje osadowe i barwne jonów metali z wieloma kwasami hydroksamowymi. Najbardziej znana, dokładnie zbadana (6) i szeroko stosowana jest reakcja wszystkich kwasów hydroksamowych z jonami Fe^{3+} . Ponadto wiele kwasów hydroksamowych może służyć do kolorymetrycznego oznaczania jonów wanadu, manganu, molibdenu, uranu, tytanu (7—22). Kwasy benzohydroksamowy (23), fenylobenzohydroksamowy (24), cynamonohydroksamowy (25) i hydrocynamonohydroksamowy (26) użyto jako wskaźniki do kompleksometrycznego oznaczania żelaza. Natomiast bezpośrednio zastosowanie w analizie objętościowej znalazł dotychczas tylko kwas fenylobenzohydroksamowy — do amperometrycznego miareczkowania niobu w stopach tego metalu z renem i cyrkonem (27).

Kwas szczawiodwuhydroksamowy stosowano do grawimetrycznego oznaczania

wapnia i toru (28), ołowiu (29), rtęci (30) oraz do wykrywania wapnia, strontu i baru w skali mikro (30). W naszej pracy podjęto próbę zastosowania tego kwasu do potencjometrycznego miareczkowania jonów rtęciowych i miedziowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

Kwas szczawiodwuhydroksamowy (skrót: ODHA) otrzymano na drodze syntezy, modyfikując w znacznym stopniu oryginalną metodę (31, 32):

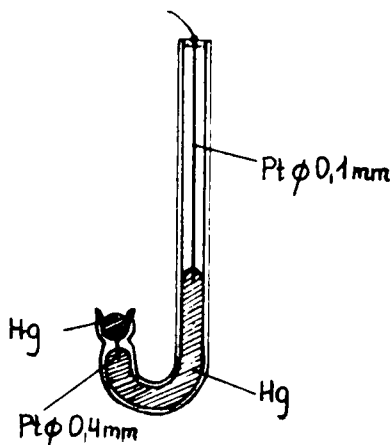
17 g chlorowodoru hydroksyloaminy, dokładnie sproszkowanego, umieszczono w kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem, dodano mieszając roztwór amoniaku do zobojętnienia HCl w chlorowodoru hydroksyloaminy (ok. 35 ml 14% NH_3), ogrzano do temp. 40—50°, wsypano 12 g estru dwumetylowego kwasu szczawowego i natychmiast dodano 15 ml roztworu amoniaku, zamknięto kolbę i pozostawiono w chłodni na kilkanaście godzin. Następnie wytrącony biały krystaliczny osad odsączono na lejku Büchnera, przemyto zimną wodą destylowaną (ok. 300 ml) do zaniku reakcji na chlorki (próba z AgNO_3) i suszono w eksykatorze próżniowym. Otrzymano 9,5—10,5 g soli amonowej ODHA. Sól tę zalano 250 ml wody, dodano kwasu octowego (6 ml 98%), ogrzewano mieszając do rozpuszczenia i dodano jeszcze 5—6 ml kwasu octowego (do wyraźnego kwaśnego odczynu), szybko przesączono, oziębiono i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano 4,9—5,5 g ODHA, który przekrystalizowano z wody, uzyskując 3,5—3,8 g bezbarwnej krystalicznej (słupki) substancji o temp. topn. 164—165° (z wybuchem); wydajność — ok. 35% wydajności teoretycznej (trzykrotnie więcej niż wg cyt. postępowania oryginalnego — 31, 32).

0,05 M wodny roztwór soli jednosodowej ODHA otrzymano przez rozpuszczenie odważki ODHA w stechiometrycznej ilości roztworu NaOH (w stosunku molarowym 1 : 1), ogrzewając do temp. 80°, i dopełnienie wodą do określonej objętości.

Roztwory buforowe octanowe wg Walpole'a.

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

Potencjometr Titrator TTT1c z poszerzaczem skali PHA 630T (Radiometer, Dania). Elektroda szklana G202C i kalomelowa K-401 (tej samej firmy). Elektrode rtęciową wykonano we własnym zakresie; przedstawiono ją schematycznie na ryc. 1.



Ryc. 1. Schemat elektrody rtęciowej
Scheme of the mercury electrode

Oznaczenie stałych jonizacji ODHA

Stałe jonizacji oznaczano bezpośrednim miareczkowaniem potencjometrycznym za pomocą 0,1 N roztworu NaOH (wolnego od węglanów), jak i metodą Backa i Steenberga (33) — przez dodanie nadmiaru NaOH i miareczkowanie 0,1 N roztworem HCl; oznaczenie wykonano przy stałej sile jonowej ($\mu = 0,1$; KCl) i temp. $20^\circ \pm 0,5^\circ$. W obu postępowaniach uzyskano takie same wyniki; w granicach podanych odchyień:

$$\text{pK}_1^i = 6,68 \pm 0,05$$

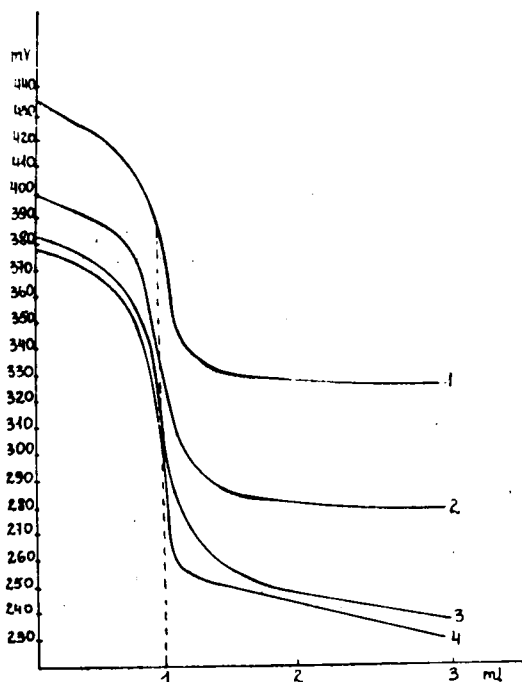
$$\text{pK}_2^i = 8,49 \pm 0,07$$

$$\text{pK}_3^i = 10,97 \pm 0,12$$

Potencjometryczne miareczkowanie jonów Hg^{2+}

Odważki (w zakresie 0,015—0,080 g, z dokł. 0,0001 g) octanu rtęciowego (zawartość Hg: $0,01 \approx 0,05$ g) rozpuszczano w 35 ml wody, dodawano po 5 ml roztworu buforowego o pH 3,6, 4,6, 5,6 lub 6,5 i miareczkowano 0,05 M roztworem soli jednosodowej ODHA przy użyciu elektrody rtęciowej jako wskaźnikowej i elektrody kalomelowej — porównawczej, połączonej mostkiem z nasyconym roztworem KNO_3 . Przebieg miareczkowania przedstawiają krzywe wybrane dla jednakowych odważek octanu rtęciowego — ryc. 2.

Na podstawie tych wstępnych oznaczeń ustalono, że najodpowiedniejsze środowisko dla oznaczania jonów Hg^{2+} za pomocą ODHA zapewnia roztwór buforowy

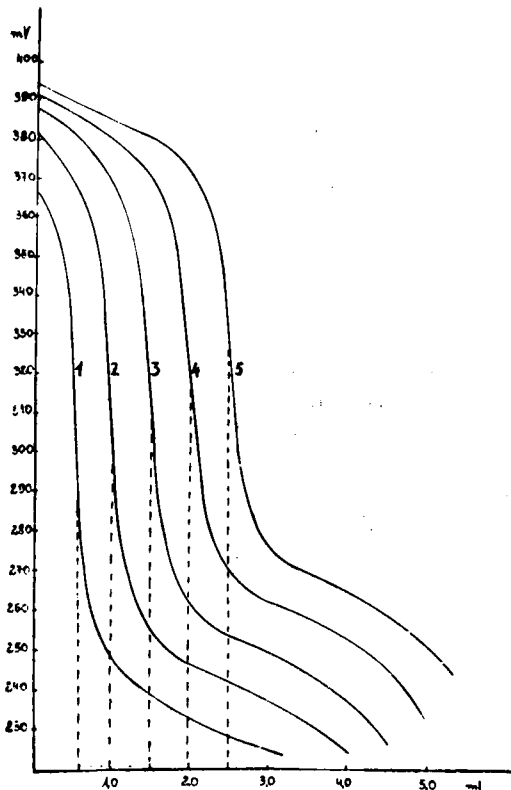


Ryc. 2. Miareczkowanie jonów Hg^{2+} za pomocą ODHA (jednosodowa sól), odważki po 0,03187 g octanu rtęciowego, w roztworach buforowych: krzywa 1 — pH 3,6; 2 — pH 4,6; 3 — pH 5,6; 4 — pH 6,5

Titration of Hg^{2+} — ions with ODHA (monosodium salt), weighed portions 0,03187 g of mercuric acetate, in buffer solutions: curve 1 — pH 3,6; 2 — pH 4,6; 3 — pH 5,6; 4 — pH 6,5

octanowy o pH 5,6. Oznaczenia różnych odważek octanu rtęciowego przy pH 5,6 przedstawiono graficznie na ryc. 3.

Z obliczeń wynika, że 1 ml 0,05 M roztworu ODHA (soli jednosodowej) odpowiada 0,02005 g Hg. Część wyników oznaczeń Hg^{2+} opisaną metodą zestawiono w tab. 1.



Ryc. 3. Miareczkowanie jonów Hg^{2+} przy pH 5,6, odważki octanu rtęciowego (przeliczone na Hg): krzywa 1 — 0,0100 g Hg; 2 — 0,0200 g Hg; 3 — 0,0300 g Hg; 4 — 0,0401 g Hg; 5 — 0,0501 g Hg

Titration of Hg^{2+} — ions at pH 5,6, weighed portions of mercuric acetate (recounted to Hg): curve 1 — 0,0100 g Hg; 2 — 0,0200 g Hg; 3 — 0,0300 g Hg; 4 — 0,0401 g Hg; 5 — 0,0501 g Hg

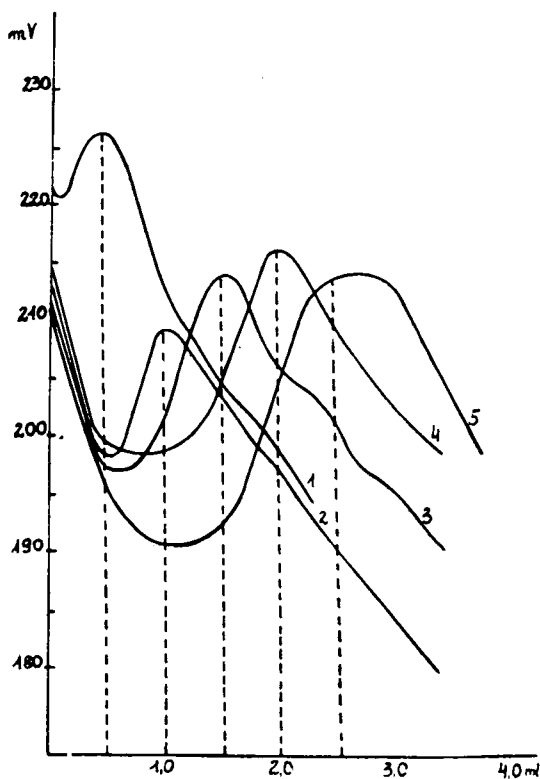
Potencjometryczne miareczkowanie jonów Cu^{2+}

Odważki (0,01—0,05 g, z dokł. 0,0001 g) octanu miedziowego (0,003 ~ 0,016 g Cu) rozpuszczano w 35 ml wody, dodawano po 5 ml roztworu buforowego (pH 3,6, 4,6, 5,6, 6,5) i miareczkowano analogicznie jak w przypadku oznaczania Hg^{2+} , przy tym samym układzie elektrod. Dostatecznie dużą zmianę potencjału w punkcie równoważnikowym i dobrą powtarzalność wyników dla jednakowych odważek uzyskano przy stosowaniu buforu octanowego o pH 4,6. Wykresy miareczkowania potencjometrycznego przedstawiono na ryc. 4.

1 ml 0,05 M roztworu soli jednosodowej ODHA odpowiada 0,006354 g Cu. Tab. 2 przedstawia reprezentatywne wyniki oznaczania jonów Cu^{2+} .

Tab. 1. Wyniki oznaczeń jonów Hg^{2+}
 The determinations of Hg^{2+} -ions (some representative results)

| Zawartość Hg w g | Zużycie ml 0,05 M ODHA | Oznaczono g Hg | % błędu |
|---------------------|------------------------------|-------------------|---------|
| 0,01002 | 0,504 | 0,01011 | 0,81 |
| 0,02005 | 1,005 | 0,02016 | 0,55 |
| 0,03009 | 1,503 | 0,03015 | 0,20 |
| 0,04012 | 2,018 | 0,04048 | 0,89 |
| 0,05015 | 2,502 | 0,05019 | 0,08 |



Ryc. 4. Miareczkowanie jonów Cu^{2+} przy pH 4,6, odważki octanu miedziowego (przeliczone na Cu): krzywa 1 — 0,0031 g Cu; 2 — 0,0063 g Cu; 3 — 0,0095 g Cu; 4 — 0,0127 g Cu; 5 — 0,0158 g Cu

Titration of Cu^{2+} — ions at pH 4,6, weighed portions of cupric acetate (recounted to Cu): curve 1 — 0,0031 g Cu; 2 — 0,0063 g Cu; 3 — 0,0095 g Cu; 4 — 0,0127 g Cu; 5 — 0,0158 g Cu

Tab. 2. Wyniki oznaczeń jonów Cu^{2+}
 The determinations of Cu^{2+} -ions (some representative results)

| Zawartość Cu w g | Zużycie ml 0,05 M ODHA | Oznaczono g Cu | % błędu |
|---------------------|------------------------------|-------------------|---------|
| 0,00318 | 0,506 | 0,003215 | 1,05 |
| 0,00635 | 1,003 | 0,00637 | 0,31 |
| 0,00953 | 1,506 | 0,00957 | 0,42 |
| 0,01271 | 2,005 | 0,01274 | 0,27 |
| 0,01588 | 2,504 | 0,01591 | 0,19 |

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Synteza ODHA wg podanego w pracy, zmodyfikowanego przepisu zapewnia dobrą wydajność reakcji i otrzymanie czystego produktu, przydatnego do zastosowania jako odczynnik analityczny.

2. Oznaczono stałe jonizacji (pK^1) ODHA. Obliczenia trzech stałych można było dokonać na podstawie jednego miareczkowania (przez trzy obszary buforowe), ponieważ wielkości te dostatecznie różnią się między sobą i kolejne obszary buforowe nie zachodzą na siebie (34).

3. Ponieważ ODHA jest trudno rozpuszczalny w wodzie, więc do miareczkowania użyto roztwórowodny soli jednosodowej tego kwasu.

4. Korzystne warunki potencjometrycznego miareczkowania jonów Hg^{2+} za pomocą ODHA uzyskano przy użyciu elektrody rtęciowej i w środowisku o pH 5,6 (bufor octanowy). Przy centygramowej skali pracy (metoda półmikro) uzyskano dobrą precyzję metody — błąd nie przekracza 0,8%, średni błąd wynosi 0,5%.

5. Miareczkowanie Cu^{2+} wykonano w podobnych warunkach, jak oznaczanie jonów rtęciowych, jednak w tym przypadku należy zalecić zastosowanie roztworu buforowego o pH 4,6. W zakresie ilości Cu (II) błąd oznaczenia nie przekracza 1,2%, przy centygramowych ilościach — poniżej 0,5%; średni błąd z szeregu oznaczeń w całym zakresie wykonanych doświadczeń wynosi 0,4%.

6. Opracowana metoda jest swoista dla kwasu szczawiodwuhydroksamowego: doświadczenia wykonane z jonami Hg^{2+} i Cu^{2+} przy zastąpieniu ODHA przez kwas aceto hydroksamowy, benzo hydroksamowy i salicylohydroksamowy wykazały, że w określonych warunkach kwasy te nie dają zmiany potencjału elektrody rtęciowej w punkcie równoważnikowym.

PIŚMIENICTWO

- 1 Lossen H.: Ann. **150**, 314—317 (1869).
- 2 Brandt W. W.: Rec. Chem. Progr. **21**, 159—177 (1960).
- 3 Fałęcki J.: Wiad. chem. **9**, 265—287 (1955).
- 4 Hass H. B., Riley E. F.: Chem. Rev. **32**, 373—412 (1943).
- 5 Musante C.: Gaz. chim. ital. **73**, 536—542 (1948).
- 6 Yale H. L.: Chem. Rev. **33**, 209—256 (1943).
- 7 Xavier J., Chakraburttty A. K., Ray P.: Sci. a. Culture **20**, 146—149 (1954).
- 8 Wise W. M., Brandt W. W.: Anal. Chem. **27**, 1392—1395 (1955).
- 9 Bhaduri A. S., Ray P.: Z. anal. Chem. **154**, 103—113 (1957).
- 10 Dutta R. L.: J. Ind. Chem. Soc. **36**, 339—345 (1959).
- 11 Minczewski J., Skorko-Trybuła Z.: Chem. analit. **4**, 653—654 (1959).
- 12 Gorczyńska K., Wałędziak H., Ciecierska-Stokłosa D.: Chem. analit. **4**, 809—818 (1959).
- 13 Miller D. O., Yoe J. H.: Talanta **7**, 107—116 (1960).
- 14 Alimarin I. P., Borzenkowa N. P., Zacharina N. A.: Zaw. Labor. **27**, 958—960 (1961).
- 15 Meloan C. E., Brandt W. W.: Anal. Chem. **33**, 102—104 (1961).
- 16 Kuhen P. R., Howard W. W.: Anal. Chem. **33**, 740—744 (1961).
- 17 Meloan C. E., Holkeboer P. E., Brandt W. W.: Anal. Chem. **32**, 791—793 (1961).
- 18 Tandon S. G., Bhattacharyya S. C.: Anal. Chem. **33**, 1267—1270 (1961).
- 19 Ksandr J., Neuvirt J.: Coll. Czechosl. Chem. Commun. **27**, 1381—1386 (1962).
- 20 Alimarin I. P., Borzenkowa N. P., Szmátko R. J.: Żurn. anal. chim. **18**, 342—347 (1963).
- 21 Minczewski J., Skorko-Trybuła Z.: Talanta **10**, 1063—1076 (1963).
- 22 Afghan B. K., Marryatt R. C., Ryan D. E.: Anal. Chim. Acta **41**, 131—138 (1968).
- 23 Alimarin I. P., Tse Y. H.: West. Mosk. Gos. Uniw., ser. chim. 1961, 59—63.
- 24 Das H. R., Shome S. C.: Anal. Chim. Acta **43**, 140—142 (1968).
- 25 Špringer V., Majer J., Karliček R.: Českoslov. Farm. **12**, 4—6 (1963).
- 26 Hojman J., Dungadzic M., Stankovic B.: Glos. hem. Drust., Beogr. **31**, 399—408 (1968); wg Anal. Abstr. **18**, 925 (1970).
- 27 Gallai Z. A., Szejna N. M., Nifontowa N. W.: Żurn. anal. chim. **23**, 942—944 (1968).
- 28 Dhar D. H., Gupta A. K.: J. Sci. Ind. Research **11**, B, 520—524 (1952); *ibid.* **12**, B, 518—521 (1953).
- 29 Riazanow I. P., Badejewa T. J.: Ucz. Zap. Saratow. Uniw. **34**, 208—210 (1954); wg Anal. Abstr. **3**, 1299 (1956).
- 30 Gagliardi E., Raber H.: Monatsh. Chem. **93**, 360—368 (1962).
- 31 Schäfer B.: Chem. Ber. **27**, 1108—1109 (1894).
- 32 Urbahn H.: Chem. Ber. **27**, 801—803 (1894).
- 33 Back E., Steenberg B.: Acta Chem. Scand. **4**, 810—817 (1950).
- 34 Przyborowski L.: Roczn. Chem. **42**, 1181—1190 (1968).

РЕЗЮМЕ

Модифицированным методом синтезировали реактив-щавелеводигидроксамовую кислоту (ODHA), благодаря чему были получены значительно лучшие выходы реакции.

Разработан метод определения ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} при использовании моносодиевой соли щавелеводигидроксамовой кислоты. Потенциометрическим титрованием при применении ртутного электрода в соответствующей среде были получены хорошие результаты (рН 5,6 для ионов Hg^{2+} и рН 4,6 для ионов Cu^{2+}).

Метод оказался селективным, так как присутствие других ионов металлов при указанных условиях не изменяет потенциала ртутного электрода.

SUMMARY

The synthesis of reagent — oxalodihydroxamic acid (ODHA) — was modified, thus giving a much better yield.

The estimation of the Hg^{2+} — and Cu^{2+} — ions with monosodium salt of the ODHA method was elaborated. The potentiometric titration, using mercury electrode, gave good results in a suitable medium (*pH* 5.6 for Hg^{2+} — ions and *pH* 4.6 for Cu^{2+} — ions). The method is selective, since other metal ions — if present — do not give distinct potential changes of the electrode in this medium.

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład: 600 + 25 egz. Ark. wyd. 30, ark. druk. 20,7 + 3 ark. kred.

Pap. druk. sat. kl. III, B1, 80 g.

Oddano do składu w kwietniu 1974 r., podpisano do druku w styczniu 1975 r., wydrukowano w lutym 1975 r.

Cena zł 90,—

Tłoczono w Oficynie Drukarskiej UMCS w Lublinie, zam. 198/74, K-5.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXVII

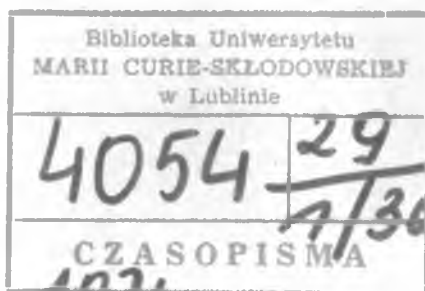
SECTIO D

1973

15. B. Bratkowska-Seniów, M. Tuszkiewicz, M. Fijałka: The Application of Steffen's Antiglobulin Consumption — Test for the Detection of Anti-Organ-Antibodies.
16. M. Semczuk: Alcohol Intoxication and the Level of Deoxyribonucleic Acid in Male Semen.
17. J. Klimek, I. Błaziak: About some Practical Aspects of DNS-Cl Synthesis and of DNS- Amino Acids.
18. A. Panecka: Desmoid Fibroma (*Fibroma desmoides*).
19. S. Bryc, J. Złomaniec: Importance of Plain Radiographs of the Skull in the Diagnosis of Intra and Suprasellar Tumours.
20. J. Kozak: Histomorphological Changes of Gastric Mucosa and of some Stomach Juice Components in Operated Cases of Gastric and Duodenal Ulcer.
21. A. Gutka: The Value of Passive Hemagglutination Reaction in Relation to an Antigen of a Homologous Strain *E. coli* from an Urine Culture in the Diagnosis and Course of Pyelonephitis.
22. S. Biliński, L. Bielałk: The Condensation of Nicotinic Acid 4-R-thiosemicarbazides with α -halogenketones. I. Reaction with Chloroacetone.
23. S. Biliński, L. Bielałk: The Condensation of Nicotinic Acid 4-R-thiosemicarbazides α -halogenketones. II. Reaction with ω -chloroacetophenone.
24. Z. Kleinrok, R. Czajka, J. Oleszczuk: Influence of Lithium Chloride on the Isolated Rat Jejunum and Heart Sensitivity to Acetylcholine, 5-hydroxytryptamine and Noradrenaline.
25. M. Wołyńska: Regional Smears in Cytodiagnosis of the Breast.
26. M. Wołyńska: Precancerous Symptoms of the Breast in Cytological Examinations.

ANNALE
UNIVERSITATIS MARIAE C
LUBLIN—POL
VOL. XXVII

SECTIO D



27. Z. Kleinrok, K. Przesmycki, Z. Bor
logical Investigations of the Central
hydroptalimides.
28. M. Wołyńska: The Possibilities of Cytodiagnosis in a Discharging Breast.
29. Z. Kleinerok, E. Przegaliński, E. Jagiełło-Wójtowicz, A. Kru-
szewska: Some Pharmacological Properties of New Derivatives of
Propionic Acid, Dimthylindole and Tetrahydrocarbazole.
30. M. Grudzień, B. Darwaj, M. Markiewicz: Studies of Bioelectric Acti-
vity of the Brain and Biochemical and Hormonal Examinations in Girls
with Functional Bleedings at Puberty.
31. M. Wołyńska: The Use of Cytological Examination of Breast Discharge in
Obstetrics.
32. M. Grudzień, J. Tynecki, D. Rejzner: Acid Mucopolysaccharides in the
Blood Serum and the Trophoblast Tissue in Women with Past Accident-
al and Artificial Abortions.
33. M. Grudzień: Serum Acid Mucopolysaccharides in Women during Labour
and Peurperium and in the Umbilical-cord Blood and Placental Tissue following
Spontaneous and Instrumental Deliveries.

Adresse:

| | | |
|--------------------------------------|---------------|---------|
| UNIwersytet MARIİ CURIE-SKŁODOWSKIEJ | | |
| BIURO WYDAWNICTW | | |
| Plac Litewski 5 | 20-080 LUBLIN | POLOGNE |

Cena zł 90,—