

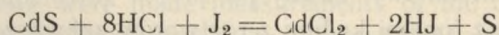
Preparatyka kwasu nitrofenoloarsoniowego jest łatwa. Podał ją J. B. Conant (2), a za nim podaje F. F. Welcher (3).

Surowcem wyjściowym przy tej syntezie jest kwas arsenowy i fenol. Sam kwas nitrofenoloarsoniowy krystalizuje w postaci białych igieł. Słabo rozpuszcza się w zimnej wodzie, dobrze w gorącej wodzie, alkoholu metylowym, lub etylowym. Kwas ten jest kwasem trójzasadowym.

Roztwór soli jednosodowej posiada barwę intensywnie żółtą i odczyn kwaśny, roztwór soli dwusodowej barwę pomarańczową i odczyn prawie obojętny, a soli trójzasodowej barwę ciemno-winno-czerwoną i odczyn alkaliczny.

Możliwość jakościowego wykrywania kadmu kwasem nitrofenoloarsoniowym skłoniła nas do przebadania, czy za pomocą tego związku lub jego soli da się oznaczyć ilościowo kadm na drodze amperometrycznej.

W tym celu ze sporządzonego według metody podanej przez J. B. Conanta i kilkakrotnie oczyszczonego przez krystalizację z wody kwasu nitrofenoloarsoniowego, przygotowano roztwór 0,1638n, którego miano sprawdzono jodometrycznie. Sporządzono 0,1n roztwór soli kadmu z 3 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Mercka pro analysi. Miano tego roztworu oznaczono metodą P. Berga (4), polegającą na wytrąceniu kadmu w postaci CdS , zadaniu go kwasem solnym i jodem i następnym odmiareczkowaniu nadmiaru niezredukowanego jodu:



Miano to wynosiło 1,087.

Do pomiarów amperometrycznych zastosowano układ używany w poprzednich pracach z zakresu amperometrii, wykonanych w naszej katedrze (5), (6). Zastosowano wirującą mikroelektrodę platynową, galwanometr f-my Lange o czułości 10^{-9} ampera, akumulator ołowiany 2 V. Jako drugiej elektrody użyto kalomelowej nasyconej, połączonej z naczynkiem pomiarowym za pomocą klucza, wypełnionego żelem agar-agaru, nasyconego KCl .

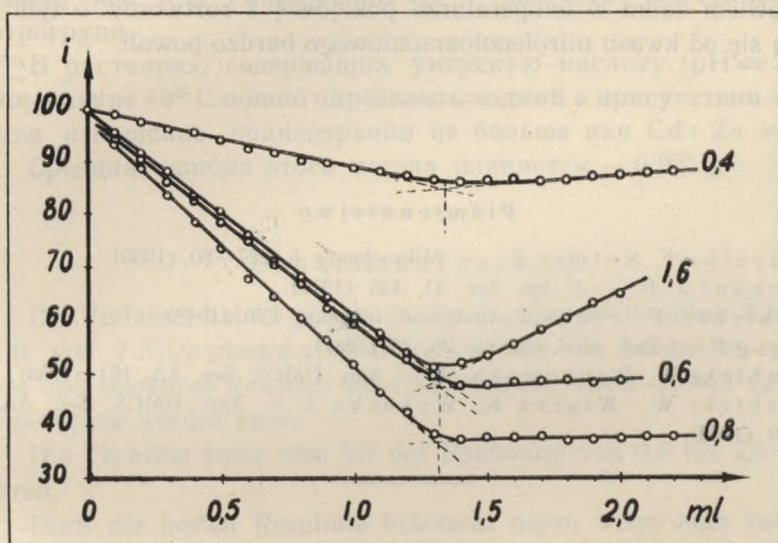
Do poszczególnych miareczkowań brano po 2 ml roztworu CdSO_4 , dodawano 20 ml wody i parę kropli stężonego kwasu octowego.

Wykonano szereg miareczkowań przy napięciu 0,4; 0,6; 0,7; 0,8 i 1,6 V. Otrzymane wartości prądu dyfuzyjnego mnożono przez współczynnik:

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

gdzie V_1 — objętość miareczkowanego roztworu,
 V_2 — objętość dodanego odczynnika,

uwzględniający przyrost objętości roztworów w czasie miareczkowania. Przy napięciach 0,4 — 0,8 V otrzymano amperogramy (wykr. 1) o jednym ramieniu przecinającym nam w swym przedłużeniu oś ml. dodawanego odczynnika strącającego. Drugie ramie po punkcie stechiometrycznym było prawie równoległe do tej osi.



Wykres 1.

Natomiast przy miareczkowaniach przeprowadzanych przy 1,6 V przyłożonego napięcia, zarówno odcinek amperogramu przed punktem stechiometrycznym, jak i po punkcie stechiometrycznym w swych przedłużeniach przecinały oś ml dodawanego odczynnika strącającego.

Jest to zrozumiałe, bowiem przed punktem stechiometrycznym wartości prądu dyfuzyjnego maleją proporcjonalnie do zmniejszającego się stężenia jonów kadmowych, zaś po tym punkcie wartości prądu dyfuzyjnego rosną wraz ze wzrostem stężenia jonów nitrofenoloarsoniowych, których grupa nitrowa przy napięciu wyższym od 1,4 V ulega katodowej redukcji.

Wyniki są powtarzalne. Średni błąd pomiaru wynosi — 0,92%, co jak na metodę opartą na graficznym obliczaniu wyniku, nie jest dużo.

Czas pomiaru wynosi około 8 minut.

Dokonano też całego szeregu pomiarów w obecności jonów cynkowych, przy czym okazało się, że kadm można z powodzeniem oznaczyć w obecności 10-krotnie większej ilości cynku; z tym jednak, że należy wówczas roztwór miareczkowany zakwasić kwasem octowym do $\text{pH}=3$, a samo miareczkowanie przeprowadzić w temperaturze 70°C , używając odpowiedniego termostatu.

Przeprowadzenie miareczkowania w tej temperaturze jest konieczne, bowiem kadm w temperaturze pokojowej z roztworów o tym pH strąca się od kwasu nitrofenoloarsoniowego bardzo powoli.

Piśmiennictwo

- 1 Pavelka F, Kolmer E. — Mikrochemie 8, 227—80 (1930).
- 2 Conant J. B. — J. Am. Soc. 41, 435 (1919).
3. Welcher F. — Organic Analytical reagents 4,70 (1948).
4. Berg P. — Zeit. anal. Chemie 26, 23 (1887).
5. Hubicki W., Dąbkowska M. — Ann. UMCS, Sec. AA, 161 (1953).
6. Hubicki W., Wiącek K., Wysocka J. — Ann. UMCS, Sec. AA, 6, 169 (1953),

РЕЗЮМЕ

Автором показано, что путем амперометрического титрования является возможным определение количества кадмия при помощи 2-нитро-параоксифениларсиновой кислоты, являющейся обще известным качественным селективным реактивом на кадмий. Титрование можно проводить при напряжении от 0,6 до 1,6 V. Однако наилучшие результаты получаются при напряжении 1,6 V, так как в этом случае величина диффузионного тока зависит как от уменьшающейся концентрации ионов кадмия, так и от возрастающей концентрации ионов осадителя за эквивалентной точкой, ибо при напряжении 1,6 V наступает восстановление нитрогрупп.

В растворах, содержащих уксусную кислоту ($\text{pH} = 3$) при температуре 70°C можно определить кадмий в присутствии цинка, когда отношение концентрации не больше как $\text{Cd} : \text{Zn} = 1 : 10$.

Средняя ошибка этого метода равняется $-0,92\%$.

Zusammenfassung

Die Verfasser haben gezeigt dass auf amperometrischem Wege mit Hilfe von 2-Nitro-phenol-arsonsäure-(4), die ein bekanntes qualitatives und selektives Reagenz auf Cadmium ist, dieses Metall quantitativ bestimmt werden kann.

Die Titration kann man bei der Spannung von 0,6 bis 1,6 V ausführen.

Doch die besten Resultate bekommt man wenn man bei einer Spannung von 1,6 V arbeitet, denn in diesem Falle sind die Diffusionsstromwerte so von den sich verminderten Konzentration der Cadmiumionen wie von nach dem stochiometrischem Punkte wachsenden Konzentration der Fällungsreagenzien abhängig, weil bei der Spannung von 1,6 V die Reduktion von Nitrogruppen eintritt.

In Lösungen die mit Essigsäure auf $\text{pH} = 3$ angesäuert sind, ist es in 70°C möglich Cadmium neben Zink zu bestimmen wenn nur das Konzentrationverhältniss $\text{Cd} : \text{Zn}$ nicht grösser als $1 : 10$ ist.

Der mittlere Fehler der Methode beträgt $-0,92\%$.

