

# STANOVENÍ STOP TĚŽKÝCH KOVŮ ZA PŘÍTOMNOSTI ZNAČNÝCH MNOŽSTVÍ ZINEČNATÝCH A KADEMNATÝCH IONTŮ (II) VLIV ZINEČNATÝCH A KADEMNATÝCH IONTŮ NA NĚKTERÁ KOLORI- METRICKÁ STANOVENÍ ŽELEZA

JIŘÍ VALCHA

Výzkumný ústav organických syntéz v Pardubicích-Rybitví

V předcházejícím sdělení [1] jsme popsali stanovení stop  $\text{Cu}^{2+}$  při přípravě ve vodě nerozpustných zinečnatých a kademnatých solí. Zde předkládáme několik poznatků získaných při kolorimetrii železa v nejčistších roztocích síranu zinečnatého a kademnatého o vysokých koncentracích těchto kovů. Při analýze různých solí zinečnatých a kademnatých na obsah železa se používá nejčastěji polokvantitativních testů s kyselinou sulfosalicylovou [2] nebo s rhodanidem alkalickým [3]. V poslední době bylo popsáno stanovení v amoniakálních roztocích *o*-fenantrolinem [4]. Tyto metody stanovují železo v koncentracích maximálně řádu  $10^{-7}$  g/ml, počítáno na původní roztok soli. V naší práci předkládáme několik poznatků o vlivu  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  na stanovení železa metodou s dimethylglyoximem, ferronem a tironem [5].

## Experimentální část

### Použité chemikálie

Voda a amoniak byly čištěny destilací [1].

Roztoky síranu zinečnatého a kademnatého speciální čistoty [1].

Kyselina solná a sírová p. a. (Spolek pro chem. a hutní výrobu), čištěné ještě opakovanou destilací.

0,0075 M roztok dvojsodné soli kyseliny pyrokatechindisulfonové (tironu) ve vodě. Použitý tiron byl jednak preparát fy B. Siegfried, Zofingen, jednak vlastní, připravený podle nepatrně pozměněného postupu uvedeného R. Přibílem [6]. Analýsy, provedené s oběma preparáty, byly zcela shodné.

Ftalátový tlumivý roztok o pH 3 připraven smíšením 50 ml 0,2 M kyselého ftalátu draselného s 20,4 ml 0,2 M kyseliny chlorovodíkové a doplněním na 200 ml.

Standard  $\text{Fe}^{2+}$  připraven rozpuštěním 0,7022 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a doplněním na 1 litr.

Standard  $\text{Fe}^{3+}$  připraven zcela obdobně; převedení na trojmocnou formu bylo před doplněním provedeno považením s několika kapkami 1 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  za přidání 2 ml 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Standard trojmocného železa byl též připraven z kamence železito-amonného.

Standards o nižším obsahu byly připraveny ředěním těsně před použitím, pH jejich bylo upravováno amoniakem. Hodnota standardů byla kontrolována vážkově po srážení amoniakem [7].

Všechny použité chemikálie byly p. a. čistoty a byly spektrálně kontrolované na obsah těžkých kovů.

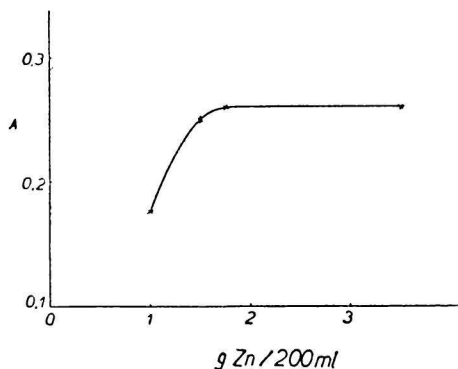
Měření byla konána na Pulfrichově fotometru. Použité filtry i kyvety budou uvedeny u jednotlivých stanovení. Měření pH bylo prováděno skleněnou elektrodou za použití přístroje PEHAVI (Hartmann-Braun) se vřazeným přenosným zrcátkovým galvanometrem fy Kipp (Delf Holand) s citlivostí řádu  $10^{-9}$  A/mm.

*Metoda dimethylglyoximová*

V prvé práci o stanovení  $\text{Fe}^{2+}$  dimethylglyoximem uvádí Čugajev a Orelkin [8], že za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  jsou získané hodnoty pro stanovení nepoužitelné, aniž uvádějí příčinu tohoto tvrzení. Slavík [9] však pozoroval, že zbarvení vznikne i při redukcí zinkem, tedy i za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$ . Rodden a spolupracovníci [10] popisují vliv menších množství  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  na stanovení. Při našich pokusech, které jsme prováděli postupem podle Čugajeva [8], jsme zjistili, že za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  vzniká v amoniakálním prostředí červené zbarvení železnatých iontů s dimethylglyoximem, toto zbarvení však mizí již při chlazení vzorku a časem se opět objevuje. Komplexní sůl dimethylglyoximu a železa je totiž velmi citlivá vůči vzdušné oxidaci [11] a zbarvení slábne i při pouhém přelévání do kyvet. Ponecháváme-li však roztok uzavřený v zabroušené měrné trubici v klidu, intenzita červeného zbarvení dosáhne maxima po 2 hodinách a dále se nemění. Za přítomnosti  $\text{Cd}^{2+}$  se zbarvení vyvíjí i za těchto podmínek nepravidelně a dosahuje maxima po 6 až 24 hodinách.

Vzhledem k těmto skutečnostem obrátili jsme zřetel k zinečnatým roztokům, při čemž jsme volili následující postup:

K 70 ml zkoumaného roztoku zinečnatého jsme přidali 35 ml 20 % amoniaku, 1 g síranu hydrazinu a po rozpuštění 10 ml 1 % roztoku dimethylglyoximu. Roztok jsme přivedli k varu, důkladně protřepali se vzduchem a po ochlazení převedli do odměrné baňky a doplnili na 200 ml vodou. Po převedení do měrné trubice délky 200 mm jsme ponechali roztok v klidu uzavřený po 2 hodiny a pak jsme měřili extinkci při zeleném filtru S—50. V grafu 1 je znázorněna závislost extinkce  $10 \mu\text{g Fe}^{2+}$  s dimethylglyoximem na koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$ .

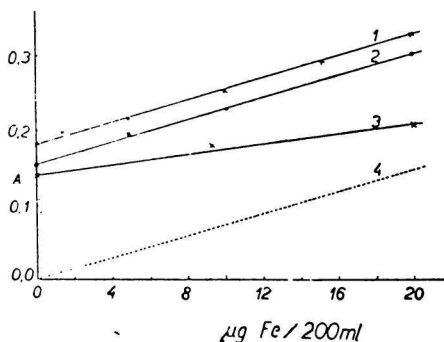


Graf 1. Závislost extinkce dimethylglyoximového komplexu s  $\text{Fe}^{2+}$  na koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$  ( $10 \mu\text{g Fe}^{2+}$ , filtr S—50, délka měrné trubice 200 mm, po 2 hodinách, konečný objem 200 ml).

Za nepřítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  probíhá barevná reakce zcela odlišně a není možno získané hodnoty srovnávat s hodnotami za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$ , což vylučuje provedení slepého pokusu bez přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$ . Při vyšších koncentracích  $\text{Zn}^{2+}$  nezávisí extinkce na této koncentraci, jak je patrné i ze závislosti extinkce na koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$  za přítomnosti 1,0 g, 1,75 g a 3,50 g  $\text{Zn}^{2+}$  ve 200 ml konečného roztoku, neboť extinkční koeficient má stejnou hodnotu pro oba poslední obsahy  $\text{Zn}^{2+}$  (graf 2).

Uvedené poznatky nás přivedly k závěru, že jediné použitelné stanovení je stanovení diferenční, při němž se provede nejprve slepý pokus s roztokem o obsahu 1,75 g  $\text{Zn}^{2+}$

a pak vlastní stanovení s úhrnným obsahem 3,50 g  $Zn^{2+}$  ve 200 ml konečného objemu. Rozdíl extinkcí udává po odečtení z grafu 2 (závislost 4) obsah  $Fe^{2+}$ , připadající na objem zkoumaného roztoku s obsahem 1,75 g  $Zn^{2+}$ . Bylo-li pracováno tímto postupem s nejjistšími roztoky  $ZnSO_4$ , byly obdrženy uspokojivé výsledky. Jakkmile jsme však přistoupili k analysám roztoků jiné čistoty, byly zaznamenány různé rušivé vlivy. Ku příkladu v konečném amoniakálním roztoku vznikaly koloidní částice, které znemožňovaly foto-



Graf 2. Závislost extinkce dimethylglyoximového komplexu na koncentraci  $Fe^{2+}$  (filtr S--50, délka měrné trubice 200 mm, po 2 hodinách, konečný objem 200 ml).

(1) 3,50 g  $Zn^{2+}$ ; (2) 1,75 g  $Zn^{2+}$ ; (3) 1,00 g  $Zn^{2+}$ . Závislost (4) je extrapolací závislosti (1) k nule.

metrická stanovení; za přítomnosti peroxydicových látek zbarvení vůbec nevzniklo. Dále bylo pozorováno, že i při stejných souběžných pokusech čas od času zbarvení nevzniklo i za splnění všech uvedených podmínek. Příčinu se nepodařilo odhalit. Toto činí metodu značně nespolehlivou. V tab. 1 přesto uvádíme několik analys zinečnatých solí. Pro porovnání uvádíme i hodnoty získané s tironem podle postupu, který bude dále uveden.

Tabulka 1

Srovnání výsledků stanovení Fe v zinečnatých solích metodami s tironem a dimethylglyoximem

Pokus č.	Zkoumaný vzorek	Označení vzorku	Nalezeno Fe	
			dimethylglyoximem	tironem
1	ZnS	V	3,0 $\mu g/g$	3,0 $\mu g/g$
2	ZnS	VI	5,0 $\mu g/g$	3,0 $\mu g/g$
3	ZnS	VII	0,7 $\mu g/g$	4,0 $\mu g/g$
4	ZnS	VIII	10,0 $\mu g/g$	3,0 $\mu g/g$
5	ZnS	IX	6,0 $\mu g/g$	6,0 $\mu g/g$
6	roztok $ZnSO_4$	8	0,3 $\mu g/ml$	0,3 $\mu g/g$
7	roztok $ZnSO_4$	9	0,7 $\mu g/ml$	0,6 $\mu g/g$

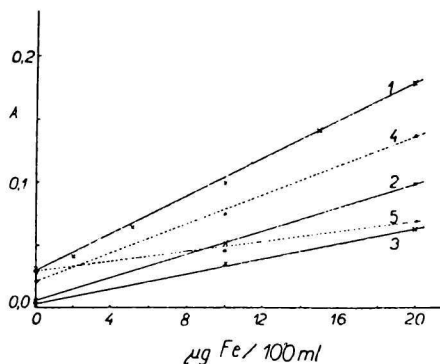
Hodnoty vzorku 3 a 4 jeví značný rozdíl proti hodnotám získaným tironem.

## Metoda ferronová

Tuto metodu kriticky zhodnotili Swank a Mellon [12], kteří sledovali vliv jednotlivých iontů na toto stanovení. Největší vliv byl pozorován u mědi, která působí rušivě i ve stopách  $0,02 \mu\text{g Cu/ml}$ . Tyto koncentrace jsou však přítomny ve většině i velmi čistých chemikálií, často i v destilované vodě. Rušivý vliv přítomnosti malých množství  $\text{Zn}^{2+}$  ( $50 \mu\text{g/ml}$ ) a  $\text{Cd}^{2+}$  ( $250 \mu\text{g/ml}$ ) se neprojevil. Naproti tomu Yoe a Hall [13] obdrželi při analýze slitiny s obsahem zinku hodnoty o 20 až 23 % nižší.

Při našich pokusech jsme využili k odstraňování mědi vytřepávání chloroformovým roztokem diethyldithiokarbaminanu olovnatého [1]. Reprodukovatelné výsledky jsme obdrželi následujícím postupem: 50 ml zkoumaného roztoku jsme třepali 2 minuty s 10 ml chloroformového roztoku diethyldithiokarbaminanu olovnatého. Po oddělení obou vrstev jsme spodní chloroformovou odпустили do kádinky. Horní vrstvu s minimálními stopami chloroformové fáze jsme převedli do odměrné baňky a třepací nálevku jsme vypláchli 5 ml ftalátového tlumivého roztoku opět do odměrné baňky. Chloroformovou vrstvu jsme převedli zpět do dělicí nálevky a přidali jsme dalších 25 ml ftalátového roztoku, jímž jsme předem vypláchli kádinku a znovu jsme třepali 2 minuty. Po oddělení jsme chloroformovou fází odпустили a vodný podíl spojili s vytřepaným původním roztokem. Třepací nálevku jsme ještě jednou vypláchli 5 ml tlumivého roztoku. Všechny spojené vodné roztoky jsme oxydovali 3 kapkami nasycené bromové vody a povařili až do odbarvení. Po ochlazení jsme přidali 6 ml 0,2 % roztoku ferronu a doplnili jsme tlumivým roztokem na 100 ml. Extinkci jsme měřili v měrné trubici délky 100 mm při oranžovém filtru S—61.

Závislost extinkce na obsahu železa vyhovuje zákonu Lambert-Beerovu (graf 3, křivka 1).



Graf 3. Závislost extinkce ferronového komplexu na koncentraci  $\text{Fe}^{3+}$  za přítomnosti různých množství síranu Zn a Cd (filtr S—61, délka měrné trubice 100 mm, konečný objem 100 ml).

(1) bez  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ ; (2) 0,5 g  $\text{Zn}^{2+}$ ; (3) 2,5 g  $\text{Zn}^{2+}$ ; (4) 0,5 g  $\text{Cd}^{2+}$ ; (5) 2,5 g  $\text{Cd}^{2+}$ .

Z grafu 3 je patrné, že závislost extinkce na koncentraci  $\text{Fe}^{3+}$  za přítomnosti různých množství  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  je sice lineární, avšak extinkční koeficient se se vzrůstající koncentrací těchto kovů zmenšuje. Pro zkoumaný roztok s obsahem 50 g  $\text{Zn}^{2+}$ /litr činí snížení 60 %, pro kadmnatý stejné koncentrace 75 %. Metoda ztrácí takto na citlivosti a pro stanovení mikrogramových množství Fe v těchto roztocích se nehodí.

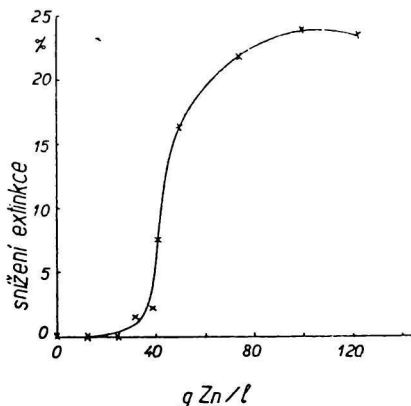
## Metoda tironová

Dvojsodná sůl kyseliny pyrokatechindisulfonové, nazvaná Yoem a Jonesem tiron, tvoří s  $\text{Fe}^{3+}$  barevné komplexy, jejichž struktura, intenzita zbarvení i maximum absorpce jest značně odvislá od pH [14]. Uvedení autoři užili tohoto činidla ke kolorimetrickému stanovení  $\text{Fe}^{3+}$ , při čemž pracují v tlumených roztocích při pH 4, kde využívají modrozeleného zbarvení, nebo při pH 9,5, kde je zbarvení červené. Pro kyselé roztoky předpokládají Schwarzenbach a Willi [15] rovnovážný stav mezi dvěma modrozelenými částicemi:



Vliv  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  nebyl dosud zkoumán, bylo jen zjištěno, že tyto ionty netvoří s činidlem ani zbarvení, ani sraženinu [14].

Při našich pokusech jsme nejprve zjistili, že citlivost reakce v kyselém prostředí je za přítomnosti těchto kovů jen nepatrně snížena proti literárnímu údaji [14], neboť jsme visuálně dokázali ještě 2 g  $\text{Fe}^{3+}$  v 50 ml roztoku  $\text{ZnSO}_4$  o obsahu 122,9 g  $\text{Zn}^{2+}/\text{l}$ , tak



Graf 4. Celkový vliv přítomnosti  $\text{ZnSO}_4$  na extinkci železa s tironem (filtr S—57, délka měrné trubice 100 mm, konečný objem 50 ml,  $10 \mu\text{g Fe}^{3+}$ , pH 5,6).

i v 50 ml roztoku  $\text{CdSO}_4$  o obsahu 183 g  $\text{Cd}^{2+}/\text{l}$ . Dále jsme zjistili, že není možno pracovat v alkalických oblastech, neboť jsme neobdrželi kolorimetricky čiré roztoky. Při použití amoniaku vystupovalo intenzivní žluté zbarvení, které znemožnilo vlastní stanovení. Bez přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  jsme potvrdili lineární závislost extinkce na obsahu  $\text{Fe}^{3+}$  při pH 4 a nově i pro fialový komplex při pH 5,6, za použití žlutého filtru S—57 v octanových tlumivých roztocích. Máme-li však stanovit koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  řádu  $10^{-8}$  v koncentrovaných roztocích  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ , není možno použít tlumivých roztoků, neboť by bylo nutno zředit původní roztok. Učinili jsme proto pokus o zhotovení kalibrační závislosti přímo v roztoku  $\text{ZnSO}_4$  o obsahu 110 g  $\text{Zn}/\text{l}$  při pH 5,6. Závislost je opět lineární, avšak extinkční koeficient jeví nižší hodnotu než při stanovení v tlumeném roztoku octanovém. Též ton zbarvení je poněkud odlišný. Změnu zbarvení je možno vyložit tehdy, díváme-li se na tironový komplex s  $\text{Fe}^{3+}$  jako na acidobasický indikátor a na posun zbarvení jako na solnou chybu tohoto indikátoru. Tato solná chyba činí podle našich měření při přechodu zbarvení modrozelená — fialová v roztoku  $\text{ZnSO}_4$  o obsahu 122,9 g  $\text{Zn}/\text{l}$  —0,8, v roztoku  $\text{CdSO}_4$  o obsahu 183 g  $\text{Cd}/\text{l}$  —1,1 jednotek pH. Odtud plyne též poznatek, že i v dobře

tlumených roztocích je možno srovnávat získané hodnoty jen pro roztoky, které mají přibližně stejnou iontovou sílu. Celkový vliv přítomnosti  $ZnSO_4$  při pH 5,6 na extinkci měřenou v žlutém filtru nám znázorňuje graf 4.

V dalších pokusech jsme pozorovali, že za přítomnosti vyšších koncentrací  $Zn^{2+}$  a  $Cd^{2+}$  se vyvíjí zbarvení zcela odlišně, než jak je pozoroval Yoe a Jones [14], neboť maxima extinkce dosáhne zbarvení po třech hodinách a dále se nemění.

Všechny uvedené poznatky nás vedly k závěru, že nebude možno používat kalibračních závislostí ani standardních srovnávacích roztoků a hledali jsme proto jiný postup. Pro všechna stanovení za přítomnosti  $Zn^{2+}$  nebo  $Cd^{2+}$  se nám osvědčil postup konstantního přidání:

K 200 ml roztoku přidali jsme 0,5 ml 1 %  $H_2O_2$ , upravili pH na 3,0 až 5,5 a povařili. Po ochlazení jsme nahradili vyvařenou vodu doplněním na 200 ml. Odtud jsme pipetovali po 50 ml do dvou kádínek a k oběma podílům jsme přidali 1 ml roztoku tironu a k druhému podílu i konstantní přídavek 1 ml standardu s obsahem  $10 \mu g Fe^{3+}$ . Po třech hodinách převedli jsme oba roztoky do měrných trubic délky 100 mm. Měření extinkcí jsme provedli proti roztoku bez přidání tironu a železa následovně:

U podílu s přídavkem jsme změřili nejprve extinkci pro filtry S—57, S—61 a S—66, uvažovali jsme však jen maximální hodnotu z těchto tří extinkcí ( $A_2$ , max.). Extinkci roztoku bez přídavku  $Fe^{3+}$  ( $A_1$ ) jsme změřili jen při filtru, při němž sejevilo  $A_2$  maximální. Obsah  $Fe^{3+}$  v  $\mu g$  na ml udává následující vztah

$$x = \frac{A_1}{5 (1,02 A_2, \text{max} - A_1)}$$

V případě, že máme jen omezený objem zkoumaného roztoku, je možno provést celé stanovení v jediném objemu 50 ml, neboť zbarvení nezávisí na pořadí přidávaných chemikálií. V tom případě měříme extinkci  $A_1$  po třech hodinách ve třech uvedených filtrech a uvažujeme opět jen maximální hodnotu. Dále přidáme  $10 \mu g Fe^{3+}$  a po dalších třech hodinách měříme  $A_2$  ve filtru, u něhož bylo  $A_1$  maximální. Výpočet je obdobný.

Tabulka 2  
Reprodukovatelnost stanovení  $Fe^{3+}$  při zachování stejného pH

Pokus č.	Roztok	Obsah kovu g/l	Označení roztoku	Stanovení č.	Extinkce $A_1$	Extinkce $A_2$ max.	Nalezeno $\mu g Fe/ml$
1	$ZnSO_4$	138	č. 12 pH 4,7	I	0,012	0,152	0,017
				II	0,012	0,148	0,017
				III	0,013	0,152	0,018
2	$ZnSO_4$	49,3	č. 11 pH 4,8	I	0,020	0,153	0,030
				II	0,018	0,150	0,026
3	$CdSO_4$	42,4	z preparátu Merck p. a. pH 4,9	I	0,046	0,123	0,12
				II	0,051	0,120	0,14
				III	0,050	0,124	0,13

Při naznačeném postupu vzniká modrozelené nebo fialové zbarvení. Vznikne-li zbarvení žluté nebo červené, je to známkou buď nesprávného pH nebo přítomnosti většího množství  $\text{Cl}^-$  iontů neb přebytku oxydujících látek. Úpravu pH můžeme snadno provést zředěnou kyselinou, přebytek oxydačních látek i  $\text{Cl}^-$  iontů je třeba odstraňovat.

Uvedený postup jinak odstraňuje většinu rušivých vlivů, výsledky však částečně ještě ovlivňuje pH. Z tab. 2 je patrná reprodukovatelnost při zachování stejného pH.

Tabulka 3

Vliv pH na stanovení  $\text{Fe}^{3+}$  metodou konstantního přidání

Serie I  $\text{ZnSO}_4$  č. 12, obsah  $\text{Zn}^{2+}$  124,2 g/l:

Pokus č.	pH	Zbarvení roztoku	Extinkce		Nalezeno $\mu\text{g Fe/ml}$
			$A_1$	$A_2$ max.	
1	5,0	fialové	0,010	0,155	0,014
2	3,8	modrozelené	0,008	0,097	0,018
3	3,1	modrozelené	0,016	0,079	0,049
4	2,8	modrozelené	0,008	0,058	0,031
5	2,6	modrozelené	0,009	0,059	0,035
6	2,5	modrozelené	0,007	0,040	0,041

Serie II  $\text{ZnSO}_4$  č. 12, obsah  $\text{Zn}^{2+}$  124,2 g/l, obsah  $\text{Fe}^{2+}$  zvýšen standardem:

1	5,0	fialové	0,068	0,225	0,08
2	4,95	fialové	0,096	0,248	0,12
3	4,8	fialové	0,098	0,248	0,12
4	4,7	fialové	0,094	0,249	0,12
5	4,6	fialové	0,138	0,248	0,24

Serie III  $\text{CdSO}_4$  č. 13, obsah  $\text{Cd}^{2+}$  49,5 g/l:

1	4,5	zelenomodré	0,005	0,085	0,012
2	3,9	zelenomodré	0,009	0,090	0,022
3	3,5	zelenomodré	0,011	0,082	0,030
4	3,3	zelenomodré	0,012	0,097	0,028
5	3,2	zelenomodré	0,011	0,095	0,026

Serie IV  $\text{CdSO}_4$  č. 14, obsah  $\text{Cd}^{2+}$  41,4 g/l:

1	4,2	modrozelené	0,110	0,187	0,30
2	3,8	modrozelené	0,125	0,209	0,28
3	3,55	modrozelené	0,133	0,210	0,33
4	3,4	modrozelené	0,142	0,218	0,36
5	3,2	modrozelené	0,150	0,225	0,38

V tab. 3 je sledován vliv pH na stanovení  $\text{Fe}^{3+}$  metodou konstantního přidání za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ . Jak je vidět jsou relativní chyby dosti značné. Zde je si třeba uvědomit, že při koncentracích řádu  $10^{-8}$  způsobí nepřesnost v odečtení  $A_1$  chybu i 50 %. K vymýcení chyby způsobené vlivem pH je třeba, aby pH zkoumaného roztoku se příliš nelišilo od pH standardu  $\text{Fe}^{3+}$ .

V uvedené úpravě jsme použili metody při kontrole výrobních roztoků síranu zinečnatého. Metoda se osvědčila, neboť byly vyrobeny preparáty požadovaných fyzikálně chemických vlastností. V tab. 4 jsou uvedeny analýsy některých roztoků, mezi nimiž jsou roztoky i vysoké čistoty.

Tabulka 4

Stanovení obsahu  $\text{Fe}^{3+}$  v roztocích síranu zinečnatého a kadmennatého

Pokus č.	Roztok	Označení roztoku	Obsah kovu · g/l	Nalezená koncentrace Fe $\mu\text{g/ml}$
1	$\text{ZnSO}_4$	č. 1	137	0,034
2	$\text{ZnSO}_4$	č. 5	48,1	0,18
3	$\text{ZnSO}_4$	č. 15	130	0,036
4	$\text{ZnSO}_4$	č. 16	137	0,040
5	$\text{ZnSO}_4$	č. 17	137	0,029
6	$\text{CdSO}_4$	č. 7	138	0,26
7	$\text{CdSO}_4$	č. 18	68,6	0,14
8	$\text{CdSO}_4$	č. 19	174	0,62
9	$\text{CdSO}_4$	č. 20	65,9	0,17

Několik výsledků stanovení železa v sirnicích bylo již uvedeno v tab. 1. Při analýsách solí nerozpustných ve vodě je třeba mít na zřeteli, že při rozpouštění je nutno použít značných množství kyselin, jimiž se zanáší do roztoku množství železa, která jsou stejného řádu, jako množství stanovovaná, což je na úkor přesnosti.

*Závěrem děkuji doc. Dr. R. Příbilovi za poskytnutí vzorku tironu švýcarského původu; M. Štěpánkové a V. Kašparové děkuji za technickou pomoc při této práci.*

### Souhrn

Přítomnost  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  iontů ovlivňuje značnou měrou stanovení železa dimethylglyoximem, ferronem i tironem. Při stanovení dimethylglyoximem bylo pozorováno druhotné červené zbarvení, jehož vznik je závislý na přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  nebo  $\text{Cd}^{2+}$ . Při stanovení ferronem byly odstraňovány rušivě působící stopy mědi novým postupem pomocí diethyldithiokarbaminanu olovnatého. Přítomnost  $\text{Zn}^{2+}$  nebo  $\text{Cd}^{2+}$  se projevila značným snížením extinkčního koeficientu. U stanovení železa tironem byl zjištěn posun vlnové délky maxima extinkce za přítomnosti většího množství solí a specifický účinek iontů obou



kovů. Pro tuto metodu byla navržena modifikace „konstantního přidání“, která umožňuje stanovení stop  $\text{Fe}^{3+}$  řádu  $10^{-8}$  g/ml i za přítomnosti  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ  
 ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ (II)  
 ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ НА НЕКОТОРЫЕ  
 КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

ИРИЖИ ВАЛХА

Исследовательский институт органического синтеза в Пардубицах-Рибитви

Выводы

Присутствие  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  ионов оказывает значительное влияние при определении железа диметилглиоксимом, ферроном и тироном. При определении диметилглиоксимом было наблюде-но вторичное красное окрашение, возникновение которого зависит от присутствия  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$ . При определении ферроном, мешающее действие незначительных количеств меди было устранено новым методом применяя диэтилдитиокарбаминан свинца. Присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$  проявляется значительным понижением экстинкционного коэффициента. При определении железа тироном было определено смещение длины волны максимума экстинкции при присутствии большого количества соли и специфическое действие ионов обоих металлов. Для этого метода была предложена модификация «константного прибавления», которая дает возможность определить незначительное количество  $\text{Fe}^{3+}$  порядка  $10^{-8}$  г/мл и при присутствии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

Поступило в редакцию 12. 7. 1956 г.

BESTIMMUNG VON SCHWERMETALLSPUREN IN GEGENWART  
 BEDEUTENDER MENGEN VON ZINK- UND CADMIUM-IONEN (II)  
 EINFLUSS VON ZINK- UND CADMIUM-IONEN AUF EINIGE  
 KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNGEN VON EISEN

JIŘÍ VALCHA

Forschungsinstitut für organische Synthesen in Pardubice-Rybitví

Zusammenfassung

Die Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  Ionen beeinflusst in bedeutendem Masse die Eisenbestimmung mittels Dimethylglyoxim, Ferron und Tiron. Bei der Bestimmung mittels Dimethylglyoxim wurde eine sekundäre Rotfärbung beobachtet, deren Entstehung von der Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  abhängig ist. Bei der Bestimmung mit Ferron wurden störend wirkende Kupferspuren nach einem neuen Verfahren mit Hilfe von Blei-diäthyl-dithiocarbamat beseitigt. Die Gegenwart von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  äusserte sich durch eine bedeutende Erniedrigung des Extinktionskoeffizienten. Bei der Eisenbestimmung mit Tiron wurde eine Verschiebung der Wellenlänge des Maximums der Extinktion in Anwesenheit einer grösseren Menge von Salzen und eine spezifische Wirkung der Ionen beider Metalle festgestellt. Für diese Methode wurde die Modifikation des „konstanten Zusatzens“ vorgeschlagen, welche die Bestimmung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Spuren in der Grössenordnung von  $10^{-8}$  g/ml auch in Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  ermöglicht.

In die Redaktion eingelangt den 12. 7. 1956

## LITERATURA

1. Valcha J., Chem. Zvesti 10, 368 (1956). — 2. Merck E., *Prüfung der chemischen Reagencien auf Reinheit*, sv. 4, Darmstadt 1939, 613. — 3. „Analar' standards“, 4. vyd., London 1949, 282. — 4. Margerum D. W., Banks Ch. V., Anal. Chem. 26, 200 (1954). — 5. Snell F. D., Snell C. T., *Colorimetric Methods of Analysis II*, New York 1949, 279. — 6. Příbil R., *Komplexony v chemické analýze*, Praha 1953, 105. — 7. Jílek A., Kofa J., *Vázková analýza a elektroanalýza II*, Praha 1951, 400. — 8. Tshugaeff L., Orelkin B., Z. anorg. Chem. 89, 401 (1914). — 9. Slavík P., Chem. Ztg. 36, 54 (1912). — 10. Rodden J., *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, New York 1950, 424.
11. Welcher F. J., *Organic Analytical Reagents III*, New York 1947, 210. — 12. Swank H. W., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 406 (1937). — 13. Yoe J. H., Hall R. T., J. am. chem. Soc. 59, 872 (1937). — 14. Yoe J. H., Jones A. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944). — 15. Schwarzenbach G., Willi A., Helv. chim. Acta 34, 528 (1951).

Došlo do redakcie 12. 7. 1956