

## Kyselina škoricohydroxámová, činidlo na dôkaz železitých iónov

V. ŠPRINGER, I. BENEDIKOVIČ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Vypracovala sa metóda na dôkaz železitých iónov za použitia kyseliny škoricohydroxámovej, ktorá v silne kyslom prostredí tvorí so železitými iónmi intenzívne fialovo zafarbený komplex. Reakciu možno uskutočniť v skúmavke, na bodkovacej doske, ako aj na filtračnom papieri. Citlivosť dôkazu možno zvýšiť vytrepaním komplexu do amylalkoholu. Dôkaz znemožňuje prítomnosť fluoridov a kyanidov.

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sme sledovali komplexotvorné vlastnosti kyseliny škoricohydroxámovej\* so železitými iónmi, ako aj jej použitie ako komplexometrického indikátora pre železité ióny. Na tento účel sme využili tvorbu vo vode rozpustného fialového komplexu KŠH—Fe<sup>3+</sup> s pomerom 1 : 1, ktorý vzniká v silne kyslom prostredí (pH 0,5—1,7).

Na dôkaz železitých iónov je opísané veľké množstvo činidiel, z ktorých najväčšie praktické použitie dosiahli feroxyanid draselný, rodanid draselný a kyselina salicylová. Nevýhodou takmer všetkých činidiel na dôkaz železitých iónov je pomerne nízka selektívnosť reakcie [3, 4], pričom dôkazu prekáža celý rad iónov (Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, šťavelany, vlnany atď.).

### Experimentálna časť

#### *Použitie roztoky a iné pomôcky*

1. 1 % KŠH v 50 % etanole. Prípravu KŠH sme opísali v práci [1].
2. Roztok Fe<sup>3+</sup> s obsahom 1 mg Fe/ml, pripravený z Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> v 0,01 M-HCl.
3. Dusičnany, chloristany, prípadne chloridy kationov, ktorých vplyv na dôkaz Fe<sup>3+</sup> sa sledoval. Anióny na tento účel boli vo forme sodných, draselných alebo amónnych solí. Vanád(V) sme použili v podobe roztoku získaného rozpustením V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. HCl p. a. zriedená 1 : 3.
5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p. a.
6. Amylalkohol p. a.
7. Filtračný papier Schleicher Schuell 589<sup>3</sup>.

#### *Pracovný postup pri dôkaze železitých iónov*

Dôkaz Fe<sup>3+</sup> v skúmavke

Do skúmavky sa dá 5 ml skúmaného roztoku s obsahom Fe<sup>3+</sup>, pridá sa 5—10 kvapiek zriedenej kyseliny soľnej a 0,5 ml činidla. V pozitívnom prípade okamžite vzniká fialové

\* Kyselina škoricohydroxámová — KŠH.

zafarbenie roztoku, ktoré pri nízkych koncentráciách  $\text{Fe}^{3+}$  sa javí ako ružové. Citlivosť reakcie pri tomto postupe je  $pD = 5,7$ .

Citlivosť dôkazu možno zvýšiť vytrepaním farebného komplexu do amylalkoholu. Dôkaz v tejto úprave je obdobný ako v predchádzajúcom prípade, pridá sa však ešte 1 ml amylalkoholu a roztok v skúmavke sa pretrepe. V pozitívnom prípade sa amylalkoholová vrstva zafarbí do hnedočervena za súčasného odfarbenia vodnej vrstvy. Pri nižších koncentráciách  $\text{Fe}^{3+}$  je zafarbenie amylalkoholovej vrstvy červené ( $pD = 6,7$ ).

Dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  na bodkovacej doske

Na bodkovaciu dosku sa nanesie kvapka vzorky, pridá sa kvapka zriedenej kyseliny soľnej a kvapka činidla. V pozitívnom prípade vznikne fialové zafarbenie ( $pD = 4,7$ ).

Dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  na filtračnom papieri

Na filtračný papier sa nanesie kvapka vzorky, pridá sa kvapka zriedenej kyseliny soľnej a filtračný papier sa mierne vysuší nad plameňom. Po pridaní kvapky činidla v pozitívnom prípade sa tvorí fialová škvrna ( $pD = 4,7$ ).

### *Dôkaz Fe v železnatých soľach*

Keďže  $\text{Fe}^{2+}$  nedáva s KŠH farebnú reakciu, musí vlastnému dôkazu železa predchádzať oxidácia  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ . Na oxidáciu je najvýhodnejšie použiť peroxid vodíka, pričom ani koncentrovaný roztok  $\text{H}_2\text{O}_2$  nepôsobí rušivo. Citlivosť dôkazu Fe je rovnaká ako v predchádzajúcich prípadoch.

### *Vplyv katiónov na dôkaz $\text{Fe}^{3+}$*

Sledoval sa vplyv viacerých katiónov na dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$ . Dôkaz sa robil v skúmavke, na bodkovacej doske, ako aj na filtračnom papieri. Reakciu KŠH s  $\text{Fe}^{3+}$  ani pri molárnom nadbytku 1 : 500 neovplyvňovali ióny:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Posledné tri katióny v dôsledku zafarbenia čiastočne znižujú citlivosť dôkazu najmä pri nadbytku vyššom než 1 : 100, keď je výhodnejšie uskutočniť dôkaz vytrepaním farebného komplexu do amylalkoholu.

### *Vplyv aniónov na dôkaz $\text{Fe}^{3+}$*

Dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  s KŠH ani pri 500 násobnom molárnom nadbytku neovplyvňujú ióny:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , octany a vínany. Citlivosť dôkazu za prítomnosti uvedených aniónov pri všetkých spôsoboch dôkazu je rovnaká ako pri samom  $\text{Fe}^{3+}$ .

Prítomnosť  $\text{PO}_4^{3-}$  spôsobuje pri vysokom nadbytku voči  $\text{Fe}^{3+}$  zníženie citlivosti. Zatiaľ čo pri molárnom pomere 1 : 10 je citlivosť dôkazu v podstate rovnaká ako pri  $\text{Fe}^{3+}$ , pri nadbytku 1 : 100 v skúmavke je  $pD$  4,5; pri vytrepaní farebného komplexu do amylalkoholu je  $pD$  5,5.

Anióny  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{NO}_2^-$  spôsobujú rozklad KŠH, preto treba ich negatívny vplyv odstrániť pridaním nadbytku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Potom prebieha dôkaz bez ťažkosti všetkými spôsobmi.

Anión  $\text{MoO}_4^{2-}$  zraža KŠH ako žltú zrazeninu, takže na dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  treba pridať nadbytok KŠH.

Vanadičnanový anión tvorí v silne kyslom prostredí s KŠH fialový rozpustný komplex

obdobne ako  $\text{Fe}^{3+}$ . Tento nepriaznivý vplyv možno odstrániť prevedením vanádu(V) s  $\text{H}_2\text{O}_2$  na červený roztok kyseliny peroxovanadičnej [5]. Uvedenou úpravou dôkazu s vytrepáním fialového komplexu  $\text{Fe}^{3+}$  s KŠH do amylalkoholu pri pätnásobnom nadbytku vanádu(V) je citlivosť dôkazu  $pD = 4,8$ .

Nepriaznivý vplyv šťavelanov na dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  možno odstrániť oxidáciou šťavelanov s  $\text{KMnO}_4$  a nasledujúcim rozkladom nadbytku  $\text{KMnO}_4$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$ . V tomto prípade, podobne ako za prítomnosti  $\text{NO}_2^-$  a vanádu(V), dôkaz sa vzťahuje na železo bez ohľadu na jeho mocenstvo.

Dôkaz  $\text{Fe}^{3+}$  nie je možné uskutočniť, ak vzorka obsahuje nadbytok iónov  $\text{CN}^-$ , prípadne  $\text{F}^-$ , ktoré tvoria so železom veľmi pevné komplexy.

### КОРИЧНОГИДРОКСАМОВАЯ КИСЛОТА — РЕАКТИВ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

В. Шпрингер, И. Бенедикович

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

В работе описываются результаты, полученные при применении коричнегидроксамовой кислоты в качестве реактива для доказательства ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . С этим реактивом в сильно кислой среде образуют ионы  $\text{Fe}^{3+}$  фиолетовый комплекс при соотношении реагирующих компонентов 1 : 1. Доказательство можно произвести в пробирке ( $pD = 5,7$ ), на точечной доске ( $pD = 4,7$ ) или же на фильтровальной бумаге ( $pD = 4,7$ ). Чувствительность обнаружения можно увеличить, если комплекс перемешать с амилловым спиртом, который в случае присутствия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  окрасится в красный цвет ( $pD = 6,7$ ).

Доказательство ионов  $\text{Fe}^{3+}$  можно произвести и при большом избытке (1 : 500) целого ряда катионов и анионов без уменьшения чувствительности определения. Ионы  $\text{MnO}_4^-$ ;  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;  $\text{NO}_2^-$ ; ванадий(V) и соли щавелевой кислоты влияют на доказательство, однако в работе описывается метод, которым можно это влияние odstranit. Если образец содержит избыток ионов  $\text{CN}^-$  и  $\text{F}^-$ , то обнаружение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  невозможно произвести.

*Preložila T. Dillingeroová*

### ZIMTHYDROXAMSÄURE — EIN REAGENS FÜR DEN NACHWEIS VON EISEN(III)-IONEN

V. Špringer, I. Benedikovič

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse beschrieben, die bei Anwendung von Zimthydroxamsäure als Reagens für den Nachweis von  $\text{Fe}^{3+}$  erzielt wurden.  $\text{Fe}^{3+}$  bildet mit diesem Reagens im stark sauren Medium einen violetten Komplex mit einem Verhältnis der reagierenden Komponenten von 1 : 1. Der Nachweis kann in einem Reagenzglas ( $pD = 5,7$ ), auf einer Tüpfelplatte ( $pD = 4,7$ ), oder auf Filtrierpapier ( $pD = 4,7$ )

durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit des Nachweises kann durch Ausschütteln des Komplexes in Amylalkohol, der sich im positiven Fall nach rot färbt ( $pD = 6,7$ ), erhöht werden.

Der Nachweis von  $Fe^{3+}$  kann auch bei einem hohen Überschuß (1 : 500) einer ganzen Reihe von Kationen und Anionen ohne Herabsetzung der Empfindlichkeit des Nachweises durchgeführt werden. Die Ionen  $MnO_4^-$ ;  $MoO_4^{2-}$ ;  $NO_2^-$ ; Vanadium(V) und Oxalate beeinflussen diesen Nachweis, es wird jedoch in dieser Arbeit ein Verfahren angeführt, durch das diese Beeinflussung unterdrückt werden kann. Der Nachweis von  $Fe^{3+}$  gemäß dieser Methode kann allerdings nicht erbracht werden, wenn die Probe einen Überschuß von  $CN^-$  und  $F^-$  enthält.

*Preložil K. Ulrich*

#### LITERATÚRA

1. Majer J., Špringer V., *Chem. zvesti* **16**, 633 (1962).
2. Špringer V., Majer J., Karlíček R., *Českoslov. farm.* **12**, 4 (1963).
3. Okáč A., *Analytická chemie kvalitativní*, 312. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.
4. Stankoviansky S., *Krátky prehľad analytickej chémie látok minerálnych I*, 276. Spolok Chemikov Slovákov, Banská Štiavnica 1942.
5. Remy H., *Anorganická chemie II*, 125. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.

Do redakcie došlo 31. 8. 1964

*Adresa autorov:*

*Prom. farm. Vladimír Špringer, prom. farm. Ivan Benedikovič, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*