

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZENIE SKŁADU JODOSIARCZKÓW RTĘCIOWYCH

Waldemar NOWICKI, Zdzisław STACHOWIAK i Wacław WÓJCIAK

*Zakład Chemii Koloidów, Instytut Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań*

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie zastosowaniem emulsji bezsrebrowych w fotografii. Jednym ze światłoczułych układów, budzących nadzieję na wykorzystanie w praktyce, są jodosiarczki rtęciowe $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$. Związki te wykazują na ogół efekt fototropowy¹⁾, przy czym właściwości fototropowe zależą między innymi od ich składu²⁾. Znanych jest wiele metod preparatyki jodosiarczków rtęciowych¹⁻⁷⁾. Niektóre z nich prowadzą do otrzymywania związków o różnym składzie od $\text{HgI}_2 \cdot 1,62 \text{HgS}$ do $\text{HgI}_2 \cdot 7,95 \text{HgS}$ ³⁾.

Ze względu na dużą trwałość chemiczną jodosiarczków rtęciowych oznaczenie ich składu napotyka na duże trudności. Związki te rozpuszczają się jedynie w mieszaninie wody królewskiej z H_2O_2 ²⁾. Natomiast $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ podczas długotrwałego gotowania w 50% roztworze wodorotlenku potasowego przechodzi w nierozpuszczalny tlenosiarek rtęciowy z wydzieleniem jonów jodkowych do roztworu⁶⁾. Reakcję między $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$, wodą królewską i H_2O_2 wykorzystano do oznaczania składu jodosiarczków rtęciowych³⁾. Jednak ze względu na konieczność wykonania wielu operacji metoda ta jest trudna i czasochłonna. Ilościowy przebieg reakcji pomiędzy jodosiarczkiem rtęciowym a wodnym roztworem wodorotlenku potasowego ustalono tylko dla składu $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ ⁶⁾.

Celem tej pracy było opracowanie prostej metody oznaczania ilościowego składu jodosiarczków rtęciowych. Zaobserwowano, że związki te reagują z bromem i jodem. Analogiczna reakcja zachodzi między chlorowcami i $\beta\text{-HgS}$. Jako podstawę do opracowania nowej metody przyjęto reakcję między jodosiarczkami rtęciowymi i roztworem jodu w rozpuszczalnikach organicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

Jodosiarczki rtęciowe otrzymywano przez ogrzewanie mieszaniny HgI_2 i $\beta\text{-HgS}$ ¹⁾, metodą tiosiarczanową^{7,8)} polegającą na reakcji HgI_2 z wodnym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ prowadzącą do wytrącenia jodosiarczku rtęciowego $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$, oraz metodą tiosiarczanową w obecności różnych ilości KI ⁹⁾ prowadzącą do otrzymywania jodosiarczków o innych składach stechiometrycznych.

Pozostałe odczynniki cz.d.a., używane w metodzie ditizonowej, oczyszczano dodatkowo przez wytrząsanie z roztworem ditizonu w czterochlorku węgla.

Spektrokolorymetr Spekol z przystawkami EK1 i TK1; zestaw Soxhleta do ekstrakcji.

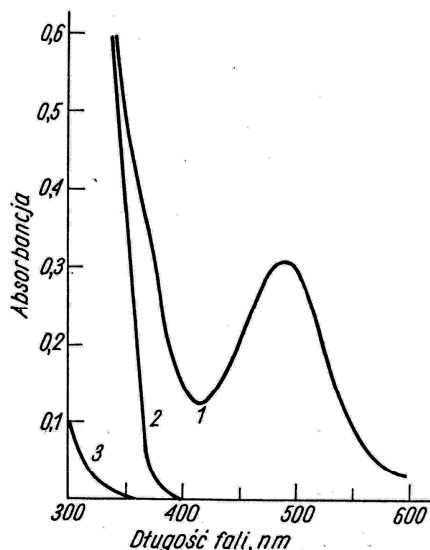
Przeprowadzone badania

Jako podstawę schematu analizy składu jodosiarczzków rtęciowych przyjęto następujący tok postępowania:

- przeprowadzenie reakcji jodosiarczku rtęciowego z roztworem jodu w rozpuszczalniku organicznym: $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS} + x \text{I}_2 \rightarrow (x+1) \text{HgI}_2 + x \text{S}$;
- spektrofotometryczne oznaczenie nadmiaru jodu (z ilości nadmiaru jodu można wnioskować o zawartości siarki w badanym preparacie);
- ekstrakcja HgI_2 z roztworu poreakcyjnego za pomocą wodnego roztworu KI (w obecności tiosiarcznanu sodowego);
- ekstrakcja rtęci z wodnego roztworu jodku potasowego (zawierającego K_2HgI_4) roztworem ditizonu w czterochlorku węgla i spektrofotometryczne oznaczenie zawartości rtęci.

Do przeprowadzenia reakcji między $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$ i jodem jako rozpuszczalnik wybrano mieszaninę metanolu i benzenu. Skład rozpuszczalnika dobrano na podstawie badań rozpuszczalności HgI_2 i siarki w mieszaninie metanolu z benzenem. Badania te prowadzono mierząc zmętnienie podczas rozcieńczania roztworu HgI_2 w metanolu za pomocą benzenu oraz roztworu siarki w benzenie za pomocą metanolu. Najkorzystniejsza okazała się mieszanina, w której stosunek objętościowy metanolu do benzenu wynosi 1 : 20.

Stwierdzono ponadto, że znaczne przyspieszenie rozpuszczania produktów reakcji można uzyskać przez ogrzewanie mieszaniny w kolbie apa-



Rys. 1. Widma absorpcyjne jodu, HgI_2 i siarki w mieszaninie metanol—benzen (1:20): 1 — 95,8 mg I_2 /l; 2 — 1,66 g HgI_2 /l; 3 — 80,9 mg S/l. Stężenia te odpowiadają stężeniom występującym w roztworze poreakcyjnym

ratu Soxhleta do ekstrakcji. Destylat zbiera się w komorze przeznaczonej do umieszczenia gilzy ekstrakcyjnej, a po jej wypełnieniu powraca porcjami do kolby. Po osiągnięciu temperatury wrzenia, z kolby reakcyjnej destyluje mieszanina o dużej zawartości metanolu, wzrasta zatem stężenie benzenu w kolbie i zwiększa się rozpuszczalność siarki. Po wypełnieniu aparatu destylat powraca do kolby reakcyjnej i zwiększa rozpuszczalność jodku rtęciowego. W ten sposób uzyskuje się naprzemian wzrost rozpuszczalności siarki i HgI_2 .

Na podstawie widma absorpcyjnego HgI_2 , jodu i siarki w mieszaninie metanol—benzen (1 : 20), do pomiarów zawartości jodu wybrano pasmo absorpcji przy 493 nm (rys. 1). Zbadano zależność absorbancji roztworu od stężenia jodu w zakresie stężeń od 0 do 0,1269 g I_2 /l (zależność liniowa), wyznaczony molowy współczynnik absorpcji wynosił $(7,94 \pm 0,08) \cdot 10^2$ l $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Zawartość rtęci oznaczano metodą ditizonową⁹⁾. Jednak ze względu na zbliżone położenie pasm absorpcji jodu i ditizonianu rtęci, dokonywano tego po wstępnej ekstrakcji HgI_2 z mieszaniny metanolowo—benzenowej do wodnego roztworu jodku potasowego. Wpływ warunków tej ekstrakcji na odzysk rtęci przedstawia tablica 1. Przeprowadzoną w postaci K_2HgI_4 do

Tablica 1. Wpływ warunków ekstrakcji HgI_2 za pomocą wodnego roztworu KI na odzysk rtęci

Objętość ekstrahentu ml	Czas wyrząsania s	Oznaczona zawartość rtęci μg	Błąd procentowy oznaczenia %
10	20	8,732	-12,7
20	20	8,944	-10,6
10	30	9,437	-5,4
10	40	9,648	-3,5
10	60	9,930	-0,70
2 × 10	2 × 20	10,000	0,00

Zawartość rtęci w roztworze wyjściowym wynosiła 10 μg

roztworu wodnego rtęć, przeprowadza się w ditizonian rtęci $\text{Hg}(\text{HDz})_2$, który ekstrahuje się czterochlorkiem węgla. Stwierdzono, że aby otrzymać dobrą powtarzalność wyników, ekstrakcję tę należy prowadzić w środowisku słabo kwaśnym, w którym trwałość jonu HgI_4^{2-} jest stosunkowo mała. Stosowano w tym celu bufor octanowy o $\text{pH} = 5,6$. W zakresie stężeń od 0 do 2 mg $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ /l stwierdzono liniową zależność absorbancji przy długości fali 485 nm; uzyskany molowy współczynnik absorpcji wynosił $(7,12 \pm 0,03) \cdot 10^4$ l $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Wyznaczanie składu

Przy założeniu, że skład każdego z badanych związków można opisać wzorem $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$, obliczano x korzystając osobno z wyników dwu metod analizy. W pierwszej metodzie wykorzystano wyniki oznaczenia zawartości siarki w próbce, w metodzie drugiej wyniki oznaczenia zawar-

tości rtęci. Wartości x_1 i x_2 , wyznaczone odpowiednio obiema metodami, opisują wzory:

$$x_1 = \frac{M_{\text{HgI}_2}}{M_{\text{S}}} \cdot \frac{m_{\text{S}}}{m - m_{\text{S}} \frac{M_{\text{HgS}}}{M_{\text{S}}}} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{m_{\text{Hg}} M_{\text{HgI}_2} - m M_{\text{Hg}}}{m M_{\text{Hg}} - m_{\text{Hg}} M_{\text{HgS}}} \quad (2)$$

gdzie: x_1 , x_2 — współczynniki x we wzorze $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$ uzyskane odpowiednio jedną z metod; m — masa próbki; m_{S} , m_{Hg} — odpowiednio masy siarki i rtęci zawarte w próbce; M_{HgI_2} , M_{HgS} , M_{S} , M_{Hg} — odpowiednio masy molowe jodku rtęciowego, siarczku rtęciowego, siarki i rtęci.

Tablica 2. Wyniki oznaczeń składu związków wzorcowych

Lp.	Związek	m g	Zawartość siarki		Zawartość rtęci		Współczynnik x	
			m_{S} mg	Δm_{S} %	m_{Hg} (10^{-2} g) mg	Δm_{Hg} %	x_1	x_2
1	$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$	0,0984	6,871	0,14	64,35	-0,05	2,006	1,993
2	$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$	0,1030	7,186	-0,04	67,79	0,49	2,002	2,075
3	$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$	0,1013	7,073	0,14	66,29	0,01	2,006	2,002
4	$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$	0,0951	6,631	0,00	62,15	-0,12	2,000	2,985
5	$\beta\text{-HgS}$	0,0934	12,895	0,18	80,54	0,02	—	—
6	HgI_2	0,0812	—	—	35,92	0,21	—	—

W tablicy 2 przedstawiono wyniki oznaczeń składu wzorcowych jodosiarczków rtęciowych uzyskanych przez ogrzewanie mieszaniny HgI_2 i $\beta\text{-HgS}$ (Lp. 1 i 2) i metodą tiosiarczanową (Lp. 3 i 4) oraz $\beta\text{-HgS}$ (Lp. 5) i jodku rtęciowego HgI_2 (Lp. 6).

W taki sam sposób przeanalizowano pięć jodosiarczków rtęciowych, $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$, uzyskanych metodą tiosiarczanową przy użyciu różnych ilości jodku potasowego⁹⁾. Wyznaczone dwiema metodami współczynniki x wyniosły odpowiednio:

związek 1 — $x_1 = 1,998$ i $x_2 = 1,997$

związek 2 — $x_1 = 2,237$ i $x_2 = 2,237$

związek 3 — $x_1 = 2,933$ i $x_2 = 2,950$

związek 4 — $x_1 = 3,677$ i $x_2 = 3,671$

związek 5 — $x_1 = 5,564$ i $x_2 = 5,522$

Ponadto dla kilku wybranych jodosiarczków rtęciowych wykonano oznaczenia zawartego w nich jodu, biorąc jako podstawę oznaczenia reakcję między jodosiarczkiem rtęciowym i 5% wodnym roztworem wodorotlenku potasowego. Poreakcyjny przesącz po zakwaszeniu zadawano azotynem potasowym, powstały jod ekstrahowano chloroformem i dokonywano pomiarów absorbancji przy długości fali 510 nm⁹⁾. Wyniki oznaczenia zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Wyniki oznaczeń jodu w jodosiarczkach rtęciowych za pomocą reakcji z 5% wodnym roztworem KOH

Związek	Odważka g	Oznaczona masa jodu mg	Błąd procentowy oznaczenia %
HgI ₂ · 2,00 HgS	0,1020	28,08	—0,25
HgI ₂ · 2,95 HgS	0,0989	20,41	—7,27
HgI ₂ · 3,29 HgS	0,0983	11,27	—44,89
HgI ₂ · 4,22 HgS	0,1072	8,49	—55,19
HgI ₂ · 5,75 HgS	0,1173	3,92	—76,95

Wykonanie analizy

Próbkę około 0,1 g jodosiarczku rtęciowego, ostrożnie roztartą w moździerzu i dokładnie zważoną m , zmieszać z 10 ml mieszaniny metanol—benzen (1:20) i dodać 50 ml roztworu I₂ ($c = 0,01$ mol/l) w mieszaninie metanol—benzen. Ciecz ogrzewać przez 1 h w aparacie do ekstrakcji Soxhleta. Po ostudzeniu opłukać dokładnie części aparatury mieszaniną metanol—benzen (1:20) i połączone roztwory rozcieńczyć do objętości 100 ml.

Pobierać 2 ml roztworu poreakcyjnego celem oznaczenia zawartości jodu. Próbkę rozcieńczyć do objętości 25 ml i zmierzyć absorbancję przy długości fali 493 nm. Skład jodosiarczku rtęciowego oblicza się ze wzoru:

$$x_1 = \frac{0,22714 - 0,71595A_1}{m - 0,11629 + 0,36657A_1} \quad (3)$$

gdzie A_1 jest absorbancją roztworu zmierzoną przy 493 nm.

Pobierać 0,5 ml roztworu poreakcyjnego do oznaczenia zawartości rtęci. Próbkę rozcieńczyć kilkoma mililitrami mieszaniny metanol—benzen (1:20) i ekstrahować zawarty w niej HgI₂ dwiema 10 ml porcjami roztworu KI o stężeniu $c = 0,1$ mol/l (z 10% dodatkiem roztworu tiosiarczanu sodowego $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05$ mol/l). Czas wytrząsania około 20 s. Ekstrakty połączyć i rozcieńczyć do objętości 25 ml. Następnie pobierać 1 ml, dodać 10 ml buforu octanowego o pH = 5,6 i umieścić w rozdzielaczu z porcją około 0,001% roztworu ditizonu w CCl₄. Ekstrahować kolejnymi porcjami ditizonu, aż nie przestanie zanikać zielona barwa ditizonu. Ekstrakty połączyć, usunąć nadmiar ditizonu przez wytrząsanie z 3% roztworem wody amoniakalnej, utrwalić barwę przez wytrząsanie z roztworem kwasu octowego o stężeniu 0,2 mol/l. Roztwór ditizonianu rtęciowego w CCl₄ rozcieńczyć do objętości 25 ml i zmierzyć absorbancję przy długości fali 485 nm. Skład jodosiarczku rtęciowego obliczyć ze wzoru:

$$x_2 = \frac{0,79764A_{\text{Hg}} - m}{m - 0,40840A_{\text{Hg}}} \quad (4)$$

gdzie A_{Hg} jest absorbancją roztworu zmierzoną przy 485 nm.

Jeśli badana próba jest mieszaniną jodosiarczku rtęciowego z substancją nieprzeszkadzającą w oznaczeniu można, korzystając z wyników uzyskanych w obu metodach analizy, wyznaczyć skład ilościowy zawartego w niej jodosiarczku rtęciowego ze wzoru:

$$x_3 = \frac{m_S M_{\text{Hg}}}{m_{\text{Hg}} M_S - m_S M_{\text{Hg}}} = \frac{1 - 3,15209A_1}{3,51089A_{\text{Hg}} + 3,15209A_1 - 1} \quad (5)$$

a także zawartość jodosiarczku rtęciowego w takiej mieszaninie ze wzoru:

$$m_1 = m_{\text{Hg}} \frac{M_{\text{HgI}_2}}{M_{\text{Hg}}} + m_{\text{S}} \frac{M_{\text{HgS}} - M_{\text{HgI}_2}}{M_{\text{S}}} = 0,79764 A_{\text{Hg}} + 0,34947 A_{\text{I}} - 0,11087 \quad (6)$$

Statystyczna ocena wyników

W celu stwierdzenia przydatności opisanej metody analizy składu jodosiarczów rtęciowych przeprowadzono analizę statystyczną wyników eksperymentalnych¹⁰⁾.

Ocenę ilościowego przebiegu reakcji między $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$ a jodem przeprowadzono za pomocą testu χ^2 (metodą Pearsona) przez zbadanie normalności rozkładu względnego odchylenia Δm między masą jodosiarczku rtęciowego użytego do oznaczenia m i masą jodosiarczku, który wszedł w reakcję z jodem m_1 . Masę przereagowanego $\text{HgI}_2 \cdot x \text{HgS}$ obliczono na podstawie wyników oznaczeń zawartości rtęci i siarki w badanej próbce:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m}{m} = \frac{m_{\text{Hg}} \frac{M_{\text{HgI}_2}}{M_{\text{Hg}}} + m_{\text{S}} \frac{M_{\text{HgS}} - M_{\text{HgI}_2}}{M_{\text{S}}} - m}{m} \quad (7)$$

Obliczeń dokonano dla wyników oznaczeń składu jodosiarczów rtęciowych $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ (jako związków wzorcowych) oraz jodosiarczów preparowanych metodą tiosiarczanową zmodyfikowaną przez wprowadzenie do roztworu KI. Uzyskano wartość $U^2 = 2,750$ przy tabelarycznej wartości $\chi^2_{4;0,5} = 2,8$, co prowadzi do wniosku, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że rozkład wartości Δm jest rozkładem normalnym o parametrach $\mu_{\Delta m} = 0$, $\sigma_{\Delta m} = 5 \cdot 10^{-3}$. To znaczy, że odchylenie wartości m_1 od wartości m miało charakter losowy i można przyjąć całkowite przereagowanie jodosiarczów rtęciowych z jodem w przyjętych warunkach.

Wyniki oznaczeń składu związków wzorcowych $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$, przy użyciu testu t Studenta, posłużyły do oceny dokładności użytych metod analitycznych. Uzyskano dla x_1 : $t = 0,858$ przy $t_{0,35;40} = 0,93$ zaś dla x_2 : $t = 0,225$ przy $t_{0,80;40} = 0,225$.

Sugeruje to, że przy poziomie istotności odpowiednio 0,35 i 0,80 nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że średnia wyników pomiarów jest zgodna z wartością rzeczywistą $x = 2$.

Precyzję otrzymanych wyników analiz związków wzorcowych $\text{HgI}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ oraz jodosiarczów rtęciowych preparowanych zmodyfikowaną metodą tiosiarczanową, wyznaczono przez porównanie średnich wariancji dla wyników uzyskanych na podstawie obu metod. I tak, dla wartości x_1 i x_2 otrzymano odpowiednio 0,00104 i 0,06402, co odpowiada przedziałom ufności $x_1 \pm 0,032$ i $x_2 \pm 0,25$. Bardziej precyzyjne okazały się więc wyniki uzyskane pierwszą metodą.

W celu ustalenia, czy wyniki uzyskane za pomocą obu metod różnią się ze względu na obraną metodę przeprowadzono analizę wariancji przy klasyfikacji podwójnej (po uprzednim sprawdzeniu jednorodności wariancji testem Bartletta i losowości prób testem liczby serii). W przypadku wyników oznaczeń składu jodosiarczów rtęciowych otrzymanych zmodyfikowaną metodą tiosiarczanową otrzymano:

$$\text{dla hipotezy } \sigma_{\eta}^2 = 0 \quad F = 3,598 \text{ przy } F_{1;10;0,05} = 4,96$$

$$\text{dla hipotezy } \sigma_{\lambda}^2 = 0 \quad F = 0,196 \text{ przy } F_{10;66;0,05} = 1,99$$

co sugeruje, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że średnie wyników uzyskanych obiema metodami nie różnią się ze względu na obraną metodę oraz że skład związku nie wpływa na błąd oznaczenia. Można zatem uważać, że wystarczające jest przeprowadzenie tylko pierwszej części analizy — oznaczenie zawartości jodu w roztworze poreakcyjnym, co upraszcza poważnie wykonanie analizy.

Statystyczną analizę wyników wykonano dla zbiorowości generalnej składającej się z 40 oznaczeń składu związków wzorcowych i 40 oznaczeń składu jodosiarczków rtęciowych preparowanych zmodyfikowaną metodą tiosiarcznanową.

Analiza błędów oznaczeń wykonanych na podstawie reakcji między $\text{HgI}_2 \cdot x \text{ HgS}$ i 5% wodnym roztworem wodorotlenku potasowego (tabl. 3) prowadzi do wniosku, że stopień przereagowania zależy od ilościowego składu jodosiarczku rtęciowego, co dyskwalifikuje tę metodę jako podstawę do oznaczania składu jodosiarczków rtęci w szerokim przedziale zmienności x .

WNIOSKI

Z przedstawionej analizy statystycznej wyników oznaczenia ilościowego składu jodosiarczków rtęciowych można wyciągnąć wniosek, że reakcja między jodosiarczkami i jodem, która stanowi podstawę opracowanych metod, przebiega ilościowo. Dokładność obu opisanych metod zawiera się w granicach dokładności oznaczeń wykonywanych zwykle w podobnych przypadkach metodami spektrofotometrycznymi, jednak ze względu na większą precyzję poleca się do wyznaczania współczynnika x metodę oznaczania siarki. Metoda ta charakteryzuje się ponadto dużą prostotą i łatwością przeprowadzenia w porównaniu z dotychczas stosowaną. Wykonanie oznaczenia zawartości siarki i rtęci posłużyć może do określenia składu ilościowego i zawartości jodosiarczków rtęciowych w niektórych mieszaninach.

LITERATURA

1. Takei K., *Memoire of the Faculty of Engineering Miyazaki University*, No 1 (1956).
2. Swiridow W. W., Leonowa T., *Dokł. Akad. Nauk BSSR*, 10, 312 (1966).
3. Leonowa T., Swiridow W. W., *Nieorg. matier.*, 5, 1194 (1969).
4. Takei K., *Memoire of the Faculty of Engineering Miyazaki University*, No 2 (1958).
5. Takei K., Hagivara H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 1425 (1976).
6. Bacanow S., Abaulina L., *Izw. Sibir. Odd. Akad. Nauk SSSR*, 10, 67 (1961).
7. Stachowiak Z., *International Congress of Photographic Science*, E 20, Moscow 1970.
8. Stachowiak Z., Nowicki W., *Nowa metoda syntezy jodosiarczku rtęciowego*. Wyd. Naukowe UAM, ser. *Chemia*, w druku, 1981.
9. Marczenko Z., *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*. 3 wyd. PWN, Warszawa 1979.
10. Czermiński J., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., *Metody statystyczne w doświadczałnictwie chemicznym*. 2 wyd. PWN, Warszawa 1974.

Otrzymano 15.01.1981 r.