

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Petr Olyšar; Oldřiška Staňková

Spektrophotometrische Bestimmung von Thiolen an Hand des Silberchloranilats

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 383--392

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119999>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty University Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Ružička, CSc.*

SPEKTROFOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON THIOLEN AN HAND DES SILBERCHLORANILATS

OLYŠAR PETR, STANKOVÁ OLDRISKA

(Eingelangt am 31. Mai 1971)

Eine wichtige Operation bei der Raffinierung leichter Erdölfractionen stellt die Eliminierung von Schwefelverbindungen dar, denn ihr Vorhandensein könnte im beträchtlichen Masse die Qualität von Petrolprodukten verschlechtern. Besonders Thiole sind schädlich, da sie unangenehme Odeureigenschaften sowie starke Korosionswirkungen besitzen und dardurch die Stabilität der Produkte vermindern. Aus diesem Grund nehmen sie auch stabile und zuverlässliche Schwefelkontrolle, vor allem aber Merkaptanschwefel-Kontrolle in Anspruch.

Obwohl man schon eine ganze Reihe von Arbeitsvorgängen vorgeschlagen hat, treten in der Fachliteratur stets neue Arbeitsmethoden in Erscheinung. Das Problem einer empfindlichen und selektiven Thiolenbestimmung bleibt nach wie vor aktuell. Die Forderung auf höhere Empfindlichkeit dieser Methoden könnte mit Hilfe der Applikation kolorimetrischer Vorgänge gelöst werden, denen wir laufend bei der Analyse biologischer Materiale begegnen, die nur eine sehr kleine Menge von Merkaptoverbindungen¹⁻⁴ enthalten.

Die Chloranilsäure wurde als analytisches Reagens von Barreto⁵ eingeführt, der sie zur Bestimmungen von schwerlösliche Chloranilate bildenden Kationen ausgenutzt hat. Eine weit breitere Verwendbarkeit im Vergleich mit der Chloranilsäure allein, bieten ihre Salze bei Anionenbestimmungen⁶⁻¹¹ dar. Allem Anschein nach haben zum erstmal Counti und Almeida¹³ Chloranilate für Anionenbestimmungen ausgenutzt, die gefunden haben, dass wenig lösliches der Chloridionenlösung hinzugefügtes Chloranilsäure-Silbersalz ein noch weniger lösliches Silberchlorid ausbildet, wobei rotviolettes Chloranilatanion freigemacht wird, dessen Konzentration spektrophotometrisch gemessen werden kann. Von manchen Autoren⁹⁻¹² werden Faktoren angeführt, die Empfindlichkeit und Präzision der Bestimmungen beeinflussen (z. B. Chloranilatqualität, Lösungsmittel, pH-Wert, Ausfärbungsbeständigkeit u. a.).

Unsere Studie hat zum Ziel die Applikationsmöglichkeiten des Chloranilsäure-Silbersalzes für die im wässrig alkoholischen Medium durchführende Thiolenbestimmungen zu überprüfen.

Apparatur:

Spektrophotometer Zeiss VSU 1
(Küvette 2 cm, bezw. 1 cm lang, Wellenlänge 530 nm)
Spektrophotometer Beckmann, DU-Modell

pH-Meter Beckmann, G-Modell (Glas- und Kalomelektrode)
Rührer Typ VT (Stufe 2)

Chemikalien: Silberchloranilat — (3,23 g Silbernitratlösung werden in 64 ml Wasser gelöst, mit 1,6 ml konz. Salpetersäure angesäuert), allmählich aus einem Scheidetrichter der 0,1 %igen Chloranilsäurelösung unter mässigem Umrühren bei der Temperatur cca 50°C hinzugefügt.

Bei längerem Stehenlassen (mindestens 24 Std.) lässt man den Niederschlag unter Fällverfahren dreimal mit Wasser dekantieren, zweimal mit Äthanol und zweimal mit Äther. Auf solche Weise gewinnt man dunkelviolette metallglänzende Kriställchen.

Chloranilsäure — Standardlösungen (Lösung I)

Durch schrittweises Verdünnen einer 0,001 M Vorratslösung der Chloranilsäure im gewählten Lösungsmittel (Wasser; Äthanol-Wasser-Gemisch (2:1) wurden Standardlösungen von gewünschter Konzentration zubereitet. Diese Lösungen sind mindestens 14 Tage lang stabil.

Standardlösungen terz. Dodecylmerkaptan (Lösung II)

In einem 25 ml Messgefäss werden ungefähr 0,1 g terz. Dodecylmerkaptan gewogen und bis zur Marke mit Äthanol ergänzt. Aus einer mit gewählten Lösungsmittel verdünnten äthanolischen Vorratslösung (Äthanol-Wassergemisch) wird in einem Messgefäss nötige Konzentration aufweisende Lösung (200 μ g—SH/ml) hergestellt. Vorratslösungen werden im Dunkel und Kalt aufbewahrt.

Arbeitsvorgang:

Äthanolische, bzw. wässrige Thiolösung (maximal 0,5 ml ungefähr 20—250 μ g—SH/ml enthaltende Lösung II) werden in ein 10 ml Messgefäss eingetragen, dazu 0,015 g Silberchloranilats hinzugefügt und bis zur Marke mit Äthanol-Wasser-Lösungsmittel (2:1) ergänzt. Dann 45 Minuten lang intensiv schütteln. Der aus Merkaptid und überschüssigem Chloranilat bestehende Niederschlag sedimentiert sehr rasch. Darum genügt es für die Messungen die Lösung vorsichtig in eine Küvette zu übergiesen. Die Extinktion wird bei der Wellenlänge von 530 nm gemessen. Als ein Blindversuch dient eine auf dieselbe Weise zubereitete Lösung ohne Thiolzusatz. (Die Werte dieser Blindversuche sind sehr niedrig und bewegen sich im Bereich von 0,007—0,010). Die Konzentration der —SH gruppe wird durch die entsprechende Kalibrationskurve bestimmt, die mit Hilfe der Standardlösungen auf dieselbe Weise konstruiert wird.

Alle benutzten Chemikalien waren analysenrein.

Resultate und Diskussion

Vor Beginn dieser Arbeit war es nötig die Qualität der benutzten Chemikalien zu überprüfen, vor allem die Qualität der Chloranilsäure. Es wurden Kalibrierungskurven für einzelne Präparate im Wasser konstruiert (Tabelle 1)

Tabelle 1: Kalibrierungskurven der Chloranilsäure (Wasser)

| Chloranilsäure-konzentration | Extinktion | | |
|------------------------------|------------------------|------------------|-------|
| | p. a. I analyserein | p. a. II rein | rein |
| 10,5 µg/ml | | 0,027 | 0,021 |
| 20,9 | 0,066 | 0,064 | 0,049 |
| 41,8 | 0,162 | 0,160 | 0,124 |
| 62,7 | 0,271 | 0,274 | 0,212 |
| 83,6 | 0,397 | 0,393 | 0,307 |
| 104,5 | 0,517 | 0,530 | 0,421 |
| 146,3 | 0,792 | 0,790 | 0,649 |

(Küvette 2 cm, n 3)

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass beide als „p. a.“ bezeichnete Chloranilsäure-Präparate praktisch identische Resultate darbieten, während die als „rein“ angeführte Chloranilsäure wesentlich niedrigere Ergebnisse aufweist. Ebenso wurde auch durch die Elementaranalyse bestätigt, dass die beiden ersten Präparate identisch und rein sind, dagegen die für drittes Präparat („rein“) gewonnene Resultate von den berechneten theoretischen Werten bedeutend verschieden sind. In der weiteren Arbeit wurden ausschliesslich „analysereine“ Chloranilsäure benutzt.

Wie aus dem Studium der Literatur hervorgeht, wird es zweckmässig sein bei der Thiolenbestimmung mit Äthanol zu arbeiten, welches Sorptionseffekte minimalisiert und die Löslichkeit eventuell analysierten organischen Proben erhöht. Man kann auch einen günstigen Einfluss der Äthanolzugabe auf Extinktion der Chloranilsäurelösungen⁹ erwarten. Um das Verhalten der Chloranilsäure im wässrigen Alkoholmedium — Positionen der Absorptionsmaximen (welche für die Konstruktion der Kalibrierungskurven wichtig sind) festzustellen

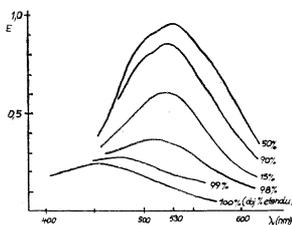


Abb. 1 Absorptionsspektren von 0,001 m Chloranilsäurelösungen im Äthanol-Wasser Medium verschiedener Zusammensetzung

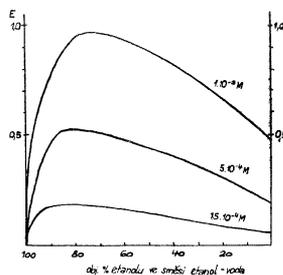


Abb. 2 Einfluss der Zusammensetzung eines Äthanol-Wasser Mediums auf Extinktion der Chloranilsäurelösungen

len, wurden Absorptionsspektren von 0,001 M Chloranilsäurelösungen im Äthanol-Wasser-Medium mit verschiedener quantitativer Substitution beider Komponente (Abb. 1) gemessen.

Im absoluten Äthanol ist es nötig eine undissoziierte Form der Chloranilsäure H_2A vorauszusetzen, der laut¹² ein bei der Lichtwellenlänge von 445 nm liegendes Absorptionsmaximum zugehört. Mit dem zunehmenden Wasseranteil wird dieses Absorptionsmaximum vertieft und in der Richtung der längeren Wellenlängen verschoben. Für ein weniger als 90%iges Äthanol ist die Position des Maximums stabil, und zwar bei 530 nm. Nach den Literaturangaben¹² gehört sie dem HA^- Anion zu. Das Absorptionsmaximum eines A^{2-} Anionen liegt bei 525 nm.

Im weiteren Studium haben wir ein Medium gewählt, das die maximale Empfindlichkeit gewährleistet, das heisst eine niedrigere als 90%ige Äthanolkonzentration. Wie man aus Abbildung 1 erwarten kann, sollte die Änderung des Äthanol-Wasser Verhältnisses in einem grösseren Masse die Richtigkeit der Bestimmungen nicht beeinflussen. Ausführlich hat man auch den Einfluss der Äthanol-Wasser Verhältnisse auf Extinktion der Chloranilsäurelösungen bei drei verschiedenen Konzentrationen (Abb. 2) untersucht. Wie es aus Abb. 2 hervorgeht, eine vorkommende kleine Strukturänderung des Gemisches sollte in allen drei Konzentrationsbereichen stattfindende Extinktionswerte in höherem Masse nicht beeinflussen. Kalibrierungskurven sind in Abb. 3 angeführt.

Wie später gefunden wurde, hat die Kalibrierungskurve die grösste Bedeutung für Äthanol-Wasser-Medium (2 : 1) und man hat für diese Kurve mit Hilfe der Methode kleinster Quadrate der Abweichungen¹⁴ zwecks Minimalisierung der experimentaler Fehler -folgende Regressionsgleichung berechnet:

$$E = 0,010 + 0,0137x \quad (1)$$

in der x eine in den Äquivalenten der -SH($\mu\text{g}/\text{ml}$) Gruppe stattfindende Konzentration der Chloranilsäure bezeichnet. Es wurde auch eine massgebende Abweichung für die in der Umgebung der Regressionslinie $s_0 = 0,0150$ stattfindende Zerstreuung sowie die massgebende Abweichung beider Regressionskoeffiziente

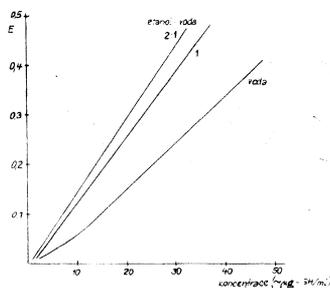


Abb. 3 Kalibrierungskurven der Chloranilsäure

($s_b = 0,00048$; $s_a = 0,0077$) berechnet. Der Linearitätsbeweis wird durch den Korrelationskoeffizienten: $r_{xy} = 0,910 > r_{xy}(8; 0,05) = 0,632^{15}$ gegeben.

In der Konstruktion der Kalibrierungskurven ist wichtig dass die Kurve den Anfangspunkt durchgeht; deswegen hat man auch die Signifikanz der an einer Extinktionsaxe a liegenden Zone mittels des YOUNDENschen Testes¹⁵

$$t = \frac{a - \alpha}{s_a} \quad (2)$$

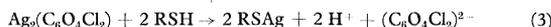
begläubigt, in dem α einen theoretisch vorausgesetzten Wert der an einer Extinktionsaxe liegenden Zone ($\alpha = 0$) darstellt. Aus Beziehung (2) geht der berechnete Wert $t = 1,29 < t(8; 0,05) = 2,31$ hervor und aus diesem Grund kann man auch die Zone a in der Gleichung (1) als unbedeutend ansehen.

Auf Grund der Chloranilsäurekonstitution kann vorausgesetzt werden, dass diese Säure in den Kohlenwasserstoffen unlöslich ist; daraus würde dann eine reale Möglichkeit der Thiolbestimmungen in den Medien eines solchen Charakters auf folgende Weise hervorgehen: Einer Kohlenwasserstoffprobe sollte das Chloranilat zugegeben werden und die im Wege der Reaktion freigemachte Chloranilsäure würde dann in ein für ihre spektrophotometrische Bestimmung geeignetes Medium extrahiert. Um die Orientierungskennnisse über die Ausnutzungsmöglichkeiten dieses Prozesses zu erzielen, haben wir einen Modellversuch durchgeführt, bei dem die Chloranilsäureextinktion im Äthanol-Wasser-Medium (2 : 1) nach 20 Minuten dauernde Extraktion mit Hexan gemessen wurde. Die in Tabelle 2 angeführten Resultate sind in acht von zehn Fällen unbedeutend höher. Wir können aber nicht bei den angeführten zwei Messungsreihen (Extinktion vor und nach der Extraktion) mit einem weniger als 25%igem Risiko einen beträchtlichen Unterschied voraussetzen, wie es aus dem unparametrischen q-Test¹⁵ ersichtlich ist.

Tabelle 2: Extinktion der Chloranilsäurelösungen nach Hexan-Extraktion

| Konzentration | Extinktion | |
|---------------|--------------------|---------------------------------|
| | Vor der Extraktion | Nach der Extraktion (Differenz) |
| 10,4 µg/ml | 0,040 | 0,045 (+) |
| 20,9 | 0,093 | 0,103 (+) |
| 41,8 | 0,197 | 0,201 (+) |
| 62,8 | 0,297 | 0,307 (+) |
| 83,6 | 0,405 | 0,424 (+) |
| 104,5 | 0,501 | 0,497 (+) |
| 146,3 | 0,705 | 0,708 (+) |
| 125,4 | 0,610 | 0,620 (+) |
| 177,7 | 0,859 | 0,850 (-) |
| 209,0 | 0,995 | 1,010 (+) |

Auf Grund der bisher gewonnenen Angaben konnte man an das Studium der eigenen Reaktion herantreten:



Da Reaktion (3) in einem Heterogensystem vor sich geht (feste Phase: Silberchloranilat; flüssige Phase: Merkaptanlösung) können wir erwarten, dass die Oberflächeneigenschaften der festen Phase (Sorptionseffekte) bedeutend zur Geltung kommen. Bei der grossen spezifischen Oberfläche könnten wir einen schnellen Reaktionsverlauf erwarten, die störenden Sorptionseffekte könnten sich aber in höherer Masse durchsetzen.

Damit man wenigstens qualitativ die eventuelle Geltendmachung von Sorptionseffekten beurteilen könnte, hat man die hergestellten Chloranilate je nach der Grösse ihrer spezifischen Oberfläche testiert. Die gemessenen spezifischen Oberflächen sind zu gering (0,58–0,94 m²/g) im Vergleich zu der Grösse der spezifischen Oberfläche von Aktivkohle (ordnungsgemäss bis 10⁴ m²/g), oder auch zu den üblichen Adsorbenten, deren Oberflächen ordnungsgemäss 10³ m²/g betragen. Man kann also erwarten, dass die störenden Oberflächeneffekte unserer Präparate sich keineswegs markant durchsetzen werden. Bei Thiolbestimmungen muss aber mit eventuellem Einfluss des Mediums auf den Reaktionsverlauf (3) gerechnet werden und aus diesem Grund hat man Orientationsanalyse von Standardlösungen mit der Konzentration 5, 10, 15 µg-SH/ml in zwei verschiedenen Medien durchgeführt. Die in Tabelle 3 angeführten Resultate weisen auf einen günstigen Erniedrigungseinfluss des Äthanolinhalts im Reaktionsmedium hin. Diese Tatsache könnte zur Bestimmung von terziären Merkaptanen, deren Silbermercaptide nach den Literaturangaben¹⁶ im mehr konzentrierten Äthanol löslich sind, von gewisser Bedeutung sein. In der weiteren Arbeit hat man ausschliesslich das Äthanol-Wasser-Medium 2 : 1 benutzt.

Tabelle 3: Einfluss des Mediums auf die Reaktion (3)

| Konzentration µg -SH/ml | Äthanol-Wasser Medium | |
|----------------------------|-----------------------|-------|
| | Verhältnis 3 : 1 | 2 : 1 |
| 5 | 0,084 | 0,095 |
| 10 | 0,179 | 0,190 |
| 15 | 0,241 | 0,288 |

Kontaktdauer 25 Minuten; 2 cm Küvette

Ein weiteres wichtiges Problem stellt die Bestimmung optimaler Kontaktdauer der festen und flüssigen Phase dar. Aus den graphisch in Abb. 4 angegebenen Resultaten ergibt sich für Erzielung des maximalen Extinktionswertes für die höchste testierte (Konzentrationsebene) Thioebene (25 µg-SH/ml) die minimale Zeitdauer von 45 Minuten. Interessant ist auch eine verhältnissamässig gute Reproduzierbarkeit der Resultate sogar für kürzere Zeitintervalle.

Vor der Durchführung definitiver Kalibration und vor der quantitativen Diskussion der Resultate wurden die Möglichkeiten der Nebenreaktionen einer die Funktionsgruppe -SH enthaltenden Chloranilsäure sowie der pH-Einfluss des Mediums untersucht. Die Reduktion des Extinktionswertes einer 20 µg-SH/ml enthaltenden Chloranilsäurelösung (mit der Konzentration 63 µg/ml) hat man nach 60 minutenlangem intensiven Schütteln und selbst nach mehrtägigem Stehenlassen nicht bemerkt. In den sämtlichen Fällen lagen die Resultate

in experimentellen Fehlergrenzen. In Tab. 4 sind pH-Werte der Chloranilsäurelösung angeführt. Zur Thiolbestimmungen sind die Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ M aktuell, in denen man auf approximativ gleiche Anionen-substitution A^- und A^{2-} schliessen kann.

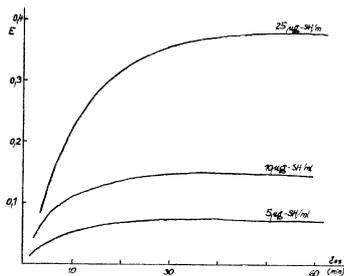


Abb. 4 Einfluss der Kontaktdauer einer festen und flüssigen Phase

Tabelle 4. Ph-Werte der Chloranilsäurelösungen

| | | | |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Konzentration: $1 \cdot 10^{-3}$ M | $3 \cdot 10^{-4}$ M | $2 \cdot 10^{-4}$ M | $1 \cdot 10^{-4}$ M |
| Ph-Wert: 3,19 | 3,72 | 3,92 | 4,23 |

Unter den obangeführten Optimalbedingungen hat man die Analyse weiterer Standardlösungen des terz. Dodecylmercaptans durchgeführt. Aus den erzielten Resultaten wurde eine Regressionslinie¹⁴ berechnet wie folgt:

$$E = -0,010 + 0,0147x \quad (4)$$

Aus der massgebenden Abweichung für die in der Umgebung der Regressionslinie gegebene Zerstreung ($s_0 = 0,0095$) wurden massgebende Abweichungen beider Regressionskoeffiziente $s_{b_1} = 0,00019$; $s_{b_2} = 0,0038$ berechnet. Analog wie im vorangehenden Fall hat man die an der Extinktionsaxe a' liegende Zone testiert:

$$t_{0,01}(39) = 2,70 > t = \frac{a' - z}{s_{a'}} = 2,63 > t_{0,05}(39) = 2,02$$

Die problematische Signifikanz einer negativen an der Extinktionsaxe sich befindlichen Zone kann man im wesentlichen auf zweierlei erklären: einerseits kann es sich um Konsumierung von Chloranilsäure-Spurenmengen durch störende Kationenmenge (z. B. Ca^{2+}) handeln, andererseits — was mehr wahrscheinlich vorkommt — können Sorptionseffekte zum Ausdruck kommen, denn — wie aus weiterem folgen wird — bei den höheren Konzentrationen der freigemachten Chloranilsäure der angeführte Einfluss verhüllt wird (Abb. 5).

Zum Beweis des exakten Reaktionsverlaufes hat man Identitätsbewertung zweier obangeführten Regressionslinien (1,4) durchgeführt. Nach der Feststellung, dass in der Umgebung von Regressionen vorkommende Zerstreungen für ebenbürtig gehalten werden können, hat man gemeinsame Zerstreung für

beide betrachtete Regressionen berechnet wie folgt:

$$\bar{s}_0^2 = 0,000131$$

Danach wurde die Streuung der Differenzen zwischen den entsprechenden Winkelkoeffizienten bestimmt.

$$s_{b_1, b_2}^2 = s_0^2 \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right); \quad \text{wo } D_1 = x_1^2 - m_1 \bar{x}_1; \quad D_2 = x_2^2 - m_2 \bar{x}_2;$$

$m_1, m_2 \dots$ Anzahl von Parallelbestimmungen

Um sich über die signifikante Differenz der gegebenen Richtlinien auszudrücken, wurde der Wert¹⁵ berechnet:

$$t = \frac{b - b'_{15}}{s_{b-b'}}$$

$$t_{0,01}(47) = 2,69 > t = 2,50 > t_{0,05}(47) = 2,01.$$

Aus der durchgeführten Bewertung geht hervor, dass wir einen begründeten Verdacht haben können, dass es besonders im Gebiet der niedrigen Thiolkonzentrationen zu Nebeneffekten kommt, denn gerade auf diesem Gebiet ist die Verschiedenheit zwischen den beiden Regressionslinien (Abb. 5) kennbar. Im Gebiet der höheren untersuchten Konzentrationen fallen die Regressionslinien praktisch zusammen.

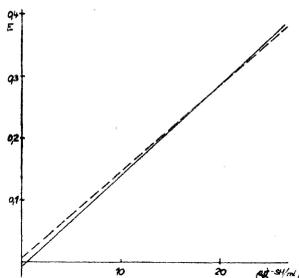


Abb. 5 Kalibrierungsdiagramme der Silberchloranilatreaktion mit terz. Dodecylmerkaptan (3)

Es wurden störende Einflüsse einiger Anionen verfolgt: die Bestimmungen werden von Halogeniden, Karbonaten, Oxalaten gestört. Fättige Säuren dagegen, wie auch Diäthylsulfid und Diäthylsulfon üben keine störende Einflüsse aus.

Den vorgeschlagenen Arbeitsvorgang kann man noch nicht für universal halten. Hierzu wäre eine größere Menge von konstituierlich verschiedenen Thiolstandardverbindungen zu überprüfen nötig und Aufmerksamkeit der Methodenverallgemeinerung zu widmen.

LITERATURA

- [1] *Ellman G. L.*: *Biochem. Biophys.* 74, (1963), 443.
- [2] *Leslie J., Williams L. D., Gorin G.*: *Anal. Biochem.* 3, (1962), 257.
- [3] *Brychta M., Rudolf J.*: *Paliva* 36, (1956), 307.
- [4] *Bakes J. M., Jeffery P. C.*: *Talanta* 8, (1961), 641.
- [5] *Barretto A.*: *Rev. Quim. Ind. (Rio de Janeiro)* 15, (1946), 16.
- [6] *Bertolacini R. J., Barney J. E.*: *Anal. Chem.* 29, (1957), 281.
- [7] *Bertolacini R. J., Barney J. E.*: *Anal. Chem.* 30, (1958), 202.
- [8] *Hensley A. L., Barney J. E.*: *Anal. Chem.* 32, (1960), 828.
- [9] *Nardozi M. J., Lewis L. L.*: *Anal. Chem.* 33, (1961), 1261.
- [10] *Hoffmann E., Saracz A.*: *Z. anal. Chem.* 190, (1962), 326.
- [11] *Hoffmann E.*: *Z. anal. Chem.* 185, (1962), 372.
- [12] *Bode H., Eggeling W., Steinbrecht V.*: *Z. anal. Chem.* 216, (1966), 30.
- [13] *Countinho A. B., Almeida M. D.*: *Anais. Assoc. Quim. Brasil* 10, (1951), 83.
- [14] *Eckschlager*: *Chyby chemických rozborů*, Praha 61.
- [15] *Nalimov V. V.*: *Primenenie mat. statistiki pri analize*, Moskva 1960.
- [16] *Laiinen H. A., O'Brien A. S., Nelson S. S.*: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, (1946), 471.

SHRNUŤÍ

SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ THIOŮ CHLORANILÁTEM STŘÍBRNÝM

OLYŠAR PETR, STAŇKOVÁ OLDŘIŠKA

Byly nalezeny optimální pracovní podmínky pro stanovení thiolů chloranilátem stříbrným, které zaručují prakticky kvantitativní průběh reakce.

Byly prověřeny orientačně podmínky, které by mohly umožnit další výzkum reakce z hlediska jejího analytického zveřejnění.

ZUSAMMENFASSUNG

SPEKTROPHOTOMETRISCHE THIOLBESTIMMUNG AN HAND DES SILBERCHLORANILATS

OLYŠAR PETR, STAŇKOVÁ OLDŘIŠKA

Optimale Arbeitsbedingungen für die an Hand des Silberchloranilats durchgeführten Thiolbestimmungen wurden gefunden, die einen praktisch quantitativen Reaktionsverlauf gewährleisten.

Man hat orientationsweise Bedingungen begläubigt, die eine weitere Reaktionsuntersuchung vom Standpunkt ihrer analytischen Verallgemeinerung ermöglichen könnten.

SUMMARY

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION USING
SILVER—CHLORANILATE**

OLYŠAR PETR, STAŇKOVÁ OLDŘIŠKA

Optimum working conditions were found for determination of thiols by means of silver chloranilate which practically secure for the quantitative course of the reaction.

Orientation-conditions were verified enabling further reaction investigations from the standpoint of their analytical generalization.