



rach osadu nie dają. Dopiero nasycone roztwory zawierające jony  $Hg^{++}$  pod wpływem kwasu tropowego wykazują zmętnienie, które znika pod dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu wodą. Do oznaczeń ilościowych nadaje się dobrze metoda konduktometrycznego miareczkowania, gdyż punkt równoważnikowy pojawia się w postaci dosyć wyraźnego załamania na konduktogramie. Miareczkowanie to daje niezłe wyniki również wobec jonów Pb i niewielkich ilości (do 15% w stosunku do stężenia jonów  $Hg^{++}$ ) jonów rtęciowych.

Możliwości oznaczania jonów rtęciowych obok jonów rtęciowych budzi pewne zainteresowanie, gdyż nie posiadamy jeszcze do tej pory dostatecznej ilości wysoko specyficznych odczynników organicznych na jony rtęciowe. Większość organicznych odczynników, dotychczas poznanych reaguje zarówno z jonami rtęciowymi jak i rtęciowymi. Międzynarodowe Tablice (5) odczynników organicznych z r. 1938 wymieniają tylko kwas dwujodo-fenilo-sulfonowy (6), jako odczynnik na jony rtęciowe do oznaczeń mikroskopowych. Ostatnio Komitet Międzynarodowej Komisji w Paryżu (1948 r.) podaje dalsze odczynniki na jony rtęciowe, a mianowicie: kwas pikrolonowy (7), kwas tioglikolowy (8), p. p" dwunitro-dwufenilo-tiokarbazon (9) oraz pyrol z kwasem fosforowym wobec słabych środków utleniających (10). Do tej listy odczynników dochodzi opisany w późniejszym czasie amidoksym kwasu izomasłowego (11). Większość z nich jest równocześnie odczynnikami na jony rtęciowe.

Skoro kwas tropowy daje trudnorozpuszczalną sól rtęciową, zaś stosunkowo dobrze rozpuszczalną rtęciową można przypuszczać, że także inne izomery tego kwasu zachowywać się będą podobnie a także mogą te różnice rozpuszczalności pogłębić. Z drugiej zaś strony uwydatnić się winien przy tym wpływ konstytucji drobiny (głównie położenie grupy OH w stosunku do COOH na selektywność, specyficzność oraz czułość reagowania hydroksykwasu z jonami nieorganicznymi.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania z dl kwasem hydroksycynamonowym, czyli  $\beta$ -hydroksy- $\beta$ -fenylopropionowym jako odczynnikiem w analizie nieorganicznej. Używany przez nas kwas hydroksycynamonowy otrzymano syntetycznie według metody podanej w Organic Syntheses Vol. 21, str. 51. Po kilkakrotnym przekształceniu go z wody temperatura topn. otrzymanego kwasu wynosiła  $117^{\circ}C$ .



W skrócie podajemy opis syntezy, którą posługiwano się dla otrzymania kwasu hydroksy-cynamonowego.

Do kolby z 3 szyjami, z wmontowaną chłodnicą zwrotną zabezpieczoną u wylotu rurką z  $\text{CaCl}_2$ , z mieszałem i wkraplaczem dano 40 g pyłu cynkowego. We wkraplaczu umieszczono mieszaninę: 84 g estru etylowego kwasu bromooctowego — 65 g benzaldehydu — 80 ml benzenu i 20 ml osuszonego eteru. Po wkropleniu około 10 ml powyższej mieszaniny do kolby reakcja zapoczątkowuje się. Następnie dodaje się małymi porcjami resztę mieszaniny. Dodawanie mieszaniny do kolby trwa około  $\frac{1}{2}$  godz. W czasie reakcji kolbę chłodzi się zimną wodą. Następnie kolbę chłodzi się lodem i przy ciągłym mieszaniu dodaje się 200 ml 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Oddziela się w rozdzielaczu warstwę benzenową i ekstrahuje się ją z kolei dwukrotnie 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Roztwór benzenowy przemywa się 25 ml 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , następnie 25 ml 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i wreszcie dwukrotnie wodą. Połączone roztwory kwasowe ekstrahuje się dwukrotnie 50 ml eteru. Połączone wyciągi eterowe i benzenowy suszy się dodając doń 5 g  $\text{MgSO}_4$ . Po odparowaniu rozpuszczalnika destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (11—12 mm) w temp. 153—154°C. Otrzymany destylat zmydla się za pomocą 10%  $\text{HCl}$ . Wytracający się kwas oczyszcza się kilkakrotnie przez krystalizację z wody.

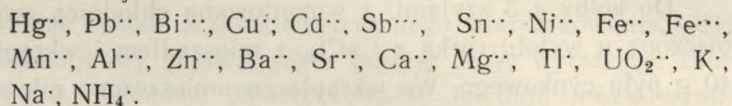
### C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Kwas hydroksy-cynamonowy jest związkim racemicznym, o słabych własnościach kwasowych ( $K_{25} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ ), mało rozpuszczalnym w wodzie, o temp. topnienia 118°C. Literatura chemiczna (13) wymienia następujące poznane sole tego kwasu:  $\text{KC}_9\text{H}_9\text{O}_3$ ,  $\text{AgC}_9\text{H}_9\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Z otrzymanego drogą opisaną syntezy kwasu sporządzono roztwory wodne tego kwasu oraz jego soli amonowej, uzyskanej przez dodatek równoważnej ilości wodorotlenku amonu do roztworu kwasu.

Najpierw przeprowadzono wstępne próby reakcji roztworów wodnych kwasu hydroksycynamonowego i jego soli amonowej z różnymi solami nieorganicznymi, na podstawie których ustalono, że kwas hydroksycynamonowy:

strąca obfity osad z jonami  $Hg^+$   
 powoduje zmętnienie roztworów  $Ag^+$   
 nie daje osadu z jonami:



Podobnie zachowuje się jego sól amonowa, z tą różnicą, że prócz jonów  $Hg^+$  strąca również obfity osad z jonami  $Ag^+$  i  $Pb^{2+}$ .

Dla porównania wpływu konstytucji i wielkości drobin zbadanych uprzednio fenilo-hydroksykwasów podaję poniżej w zestawieniu rodzaj jonów strącanych przez te kwasy i ich sole amonowe.

| Rodzaj kwasu (soli)    | Obfity osad           | Słaby osad         | Zmętnienie |
|------------------------|-----------------------|--------------------|------------|
| kw. migdałowy          | $Cu^+, Pb^{2+}$       |                    |            |
| jego sól amonowa       | $Cu^+, Pb^{2+}$       |                    |            |
| kw. tropowy            | $Hg^+$                | $Ag^+$             | $Hg^{2+}$  |
| jego sól amonowa       | $Hg^+, Ag^+, Th^{4+}$ | $Pb^{2+}, Sn^{2+}$ | $Hg^{2+}$  |
| kw. hydroksycynamonowy | $Hg^+$                | $Ag^+$             |            |
| jego sól amonowa       | $Hg^+, Ag^+, Pb^{2+}$ |                    |            |

Z zestawienia tego wynika, że kwas tropowy i hydroksycynamonowy, które są związkami izomerycznymi zachowują się podobnie, obydwa dają silne osady z  $Hg_2^{2+}$ , małe z  $Ag^+$ . Natomiast odmiennie zachowują się ich sole amonowe, wykazując różnice w tworzeniu nierozpuszczalnych soli z jonami  $Pb^{2+}$  (sól kw. hydroksycynamonowego) zaś z  $Th^{4+}$  (sól kw. tropowego). Różnice te należy przypisywać położeniu grupy OH w oksykwasie. Natomiast kwas migdałowy wykazuje w stosunku do poprzednich zupełnie inne własności odnośnie rodzaju strącanych jonów. Fakt ten niewątpliwie należy przypisać zarówno położeniu grupy OH, jak i długości łańcucha alifatycznego.

Z kolei zbadano pod względem ilościowego przebiegu reakcję strącaniową kwasu hydroksycynamonowego z jonami rtęciawymi.



Wytworzony osad jest barwy białej, krystaliczny, rozkładający się wybuchowo za podgrzaniem w temp. około  $300^{\circ}$ . Roztwory wodne kwasu, jak również jego soli amonowej nie strącają całkowicie jonów rtęciowych. Po odsączeniu bowiem osadu przesącz daje jeszcze dość wyraźną reakcję z amoniakiem, zabarwiając się na czarno od zredukowanej rtęci metalicznej. Wskazuje to na to, iż sól rtęciowa kwasu hydroksy-cynamonowego jest częściowo rozpuszczalna w wodzie. Aby rozpuszczalność wytworzonej soli rtęciowej zmniejszyć, zastosowano roztwór kwasu hydroksy-cynamonowego w 50% alkoholu etylowym. W następstwie tego okazało się, że alkoholowe roztwory kwasu strącają bardziej ilościowo jony  $Hg^+$  z roztworów wodnych, gdyż przesącz w znacznie mniejszym stopniu wykazuje reakcję z amoniakiem, a z jonami  $Cl^-$  wcale nie daje reakcji. Alkoholowy roztwór kwasu hydroksy-cynamonowego nie strąca osadu z jonami rtęci dwuwartościowej, nawet z nasyconego roztworu  $Hg(NO_3)_2$ . Zatem kwas hydroksy-cynamonowy w alkoholowym roztworze działa wybitnie jako specyficzny odczynnik na jony rtęci jednowartościowej, bardziej specyficznie aniżeli kwas tropowy. Czulość reakcji powyższej wynosi  $14 \gamma/ml$  a rozcieńczenie graniczne, dla którego jeszcze reakcja zachodzi wyraża się stosunkiem 1:70000.

### Analiza ilościowa

Celem ustalenia przebiegu reakcji pomiędzy alkoholowym roztworem kwasu hydroksy-cynamonowego a jonami rtęciowymi przeprowadzono oznaczenia ilościowe stosując metodę analizy wagowej i konduktometrycznej.

Jako odczynniki stosowano następujące substancje:

- kwas hydroksy-cynamonowy, otrzymany syntetycznie o temp. topn.  $117^{\circ}C$ ,
- azotan rtęciawy ( $Hg_2(NO_3)_2$ ) chem. czysty, produkcji Fabryki Odczynników w Gliwicach,
- azotan rtęciowy ( $Hg(NO_3)_2$ ) p. a. Kahlbaum'a.

Sporządzono następujące roztwory:

- 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$ , którego miano ustalono przez oznaczenie wagowe jako  $Hg_2Cl_2$ ,
- 0,05 n roztwór kwasu hydroksy-cynamonowego w 50% alkoholu, nastawiony przez dokładne odważenie,

nasycony roztwór  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , którego odpowiednie ilości ml dodawano do roztworu 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , oraz 0,01 n roztwór  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  firmy Schering puriss.

### A n a l i z a   w a g o w a

Odmierzoną ilość (20 ml) mianowanego roztworu 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  zadawano w temperaturze pokojowej alkoholowym roztworem kwasu hydroksy-cynamonowego, przy ciągłym mieszaniu. Ponieważ strącanie się osadu zachodzi stosunkowo powoli, przeto odstawiano naczynie reakcyjne na przeciąg 12 godzin, po czym osad odsączano przez uprzednio wysuszony do stałej wagi porcelanowy tygiel Schotta nr A 2. Następnie osad wraz z tygłem suszono w suszarce w temperaturze  $105^\circ\text{C}$  do stałej wagi. Kilka przeprowadzonych oznaczeń podaje w cyfrach tabl. I.

**Tabl. I.**  
Wyniki analizy wagowej

| Nr | Ilość ml. 0,5n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , użyte do anal. | $\text{Hg}_2$ w g | Otrzymano osadu w g | Wyliczony stosunek stechiometr. Hg : kwas |
|----|--|-------------------|---------------------|---|
| 1  | 20   | 0,2006            | 0,3100              | 1 : 0,663                                 |
| 2  | 20   | 0,2006            | 0,3092              | 1 : 0,662                                 |
| 3  | 20   | 0,2006            | 0,3090              | 1 : 0,663                                 |
| 4  | 20   | 0,2006            | 0,3086              | 1 : 0,661                                 |
| 5  | 20   | 0,2006            | 0,2095              | 1 : 0,662                                 |
| 6  | 20   | 0,2002            | 0,307               | 1 : 0,662                                 |
| 7  | 20   | 0,2006            | 0,3102              | 1 : 0,663                                 |
| 8  | 20   | 0,2006            | 0,3093              | 1 : 0,663                                 |

Z danych analizy wagowej wyliczony stosunek stechiometryczny Hg do kwasu hydroksy-cynamonowego wynosi: na 1 gramoatom Hg przypada 0,662 gramdrobin kwasu.



## Miareczkowanie konduktometryczne

Miareczkowanie konduktometryczne przeprowadzono przy użyciu konduktoskopu marki Fraza, używając jako przyrządu wskaźnikowego wmontowanego weń elektronowego wskaźnika strojenia („oka magicznego“).

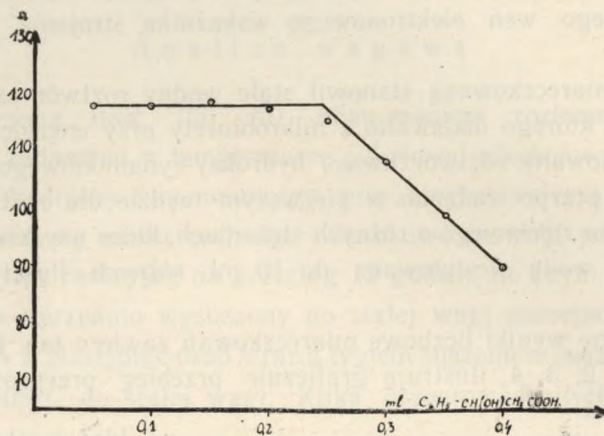
Ciecz miareczkowaną stanowił stale wodny roztwór azotanu rtęciowego, do którego dodawano z mikrobiurety przy energicznym mieszaniu mianowany roztwór kwasu hydroksy-cynamonowego. Miareczkowanie to przeprowadzono w pierwszym rzędzie dla roztworów samego azotanu rtęciowego o różnych stężeniach, które uzyskiwano przez dopełnienie wodą destylowaną do 10 ml różnych ilości ml 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Uzyskane wyniki liczbowe miareczkowań zawiera tab. II, zaś wykresy nr 1, 2, 3, 4, ilustrują graficznie przebieg przeprowadzonych miareczkowań.

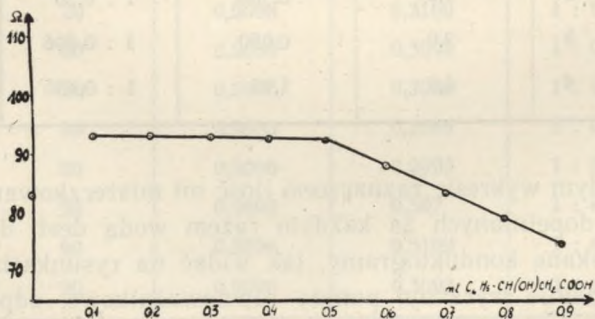
**Tabl. II.**  
Wyniki miareczkowania konduktom.

| Nr kondgr. | ml 0,05n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ użyte do miarecz. | Ilość ml zużytego 0,05n kwasu | Wyliczony stosunek stechiometr. Hg : kwasu |
|------------|---|-------------------------------|--|
| 1          | 0,5   | 0,240                         | 1 : 0,496                                  |
| 2          | 1,0   | 0,500                         | 1 : 0,50                                   |
| 3          | 2,0   | 0,990                         | 1 : 0,496                                  |
| 4          | 4,0   | 1,98                          | 1 : 0,495                                  |

Na każdym wykresie zaznaczono ilość ml miareczkowanego 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  dopełnianych za każdym razem wodą dest. do objętości 10 ml. Uzyskane konduktogramy, jak widać na rysunkach posiadają przebieg zupełnie wyraźny; punkty równoważnikowe, odpowiadające załamaniu konduktogramów wypadają dość ostro. Wartości liczbowe, odpowiadające punktom załamania podane są w kolumnie 3 tab. II. Wyliczony stąd stosunek równoważnikowy Hg do kwasu wynosi: na 1 gramoatom rtęci przypada 0,496 kwasu hydroksy-cynamonowego, a więc odmienny aniżeli z danych analizy wagowej.



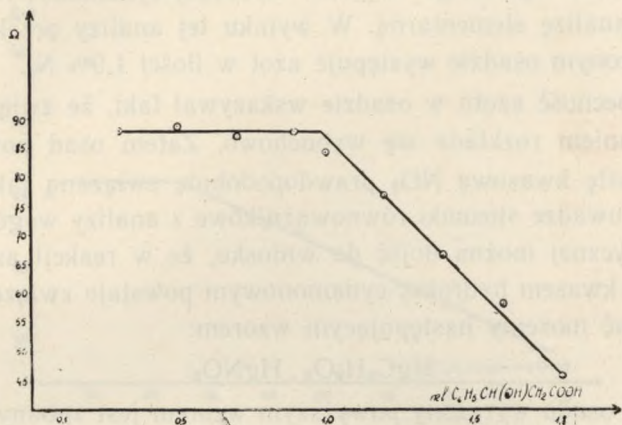
Wykres 1.

0,5 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 10 ml  $H_2O$ 

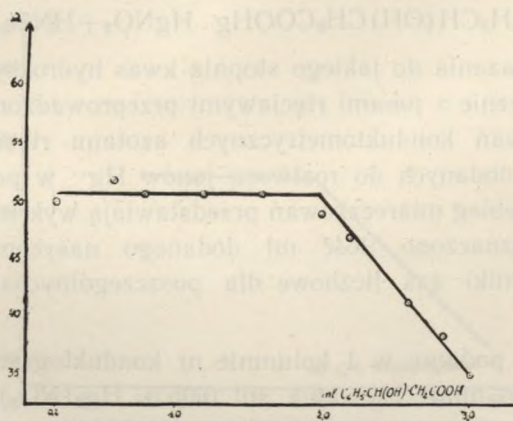
Wykres 2.

1 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 10 ml  $H_2O$





Wykres 3.

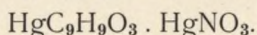
2 ml 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  + 8 ml  $\text{H}_2\text{O}$ 

Wykres 4.

4 ml 0,05 n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  + 6 ml  $\text{H}_2\text{O}$

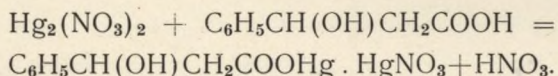
Na podstawie analizy wagowej wynika, że na 1 gramoatom Hg przypada 0,662 gramodrobin, związanego z nim kwasu. Aby rozstrzygnąć jaki skład posiada wytrącający się osad przez zadanie roztworu azotanu rtęciowego kwasem hydroksy-cynamonowym przeprowadzono analizę elementarną. W wyniku tej analizy przekonano się, że w strąconym osadzie występuje azot w ilości 1,9% N<sub>2</sub>.

Na obecność azotu w osadzie wskazywał fakt, że związek ten za podgrzewaniem rozkłada się wybuchowo. Zatem osad powinien zawierać resztę kwasową NO<sub>3</sub> prawdopodobnie związaną jako HgNO<sub>3</sub>. Mając na uwadze stosunki równoważnikowe z analizy wagowej i konduktometrycznej można dojść do wniosku, że w reakcji azotanu rtęciowego z kwasem hydroksy-cynamonowym powstaje związek, którego skład oddać możemy następującym wzorem:



Skład osadu wyrażony powyższym wzorem jest zgodny z uzyskanymi wynikami doświadczalnymi i tłumaczy różnice stosunków równoważnikowych wynikających z analizy wagowej i konduktometrycznej.

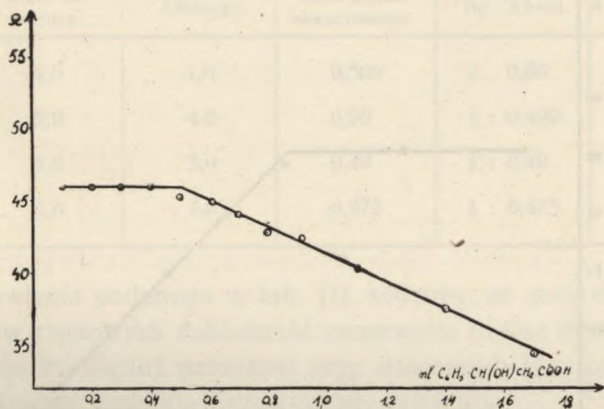
Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że reakcja jonów Hg<sup>2+</sup> z kwasem hydroksy-cynamonowym zachodzi według równania:



Celem wykazania do jakiego stopnia kwas hydroksy-cynamonowy reaguje specyficznie z jonami rtęciowymi przeprowadzono z kolei szereg miareczkowań konduktometrycznych azotanu rtęciowego wobec różnych ilości dodanych do roztworu jonów Hg<sup>2+</sup> w postaci azotanu rtęciowego. Przebieg miareczkowań przedstawiają wykresy nr 5, 6, 7, 8, na których zaznaczono ilość ml dodanego nasyconego roztworu Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Wyniki zaś liczbowe dla poszczególnych miareczkowań podaje tab. III.

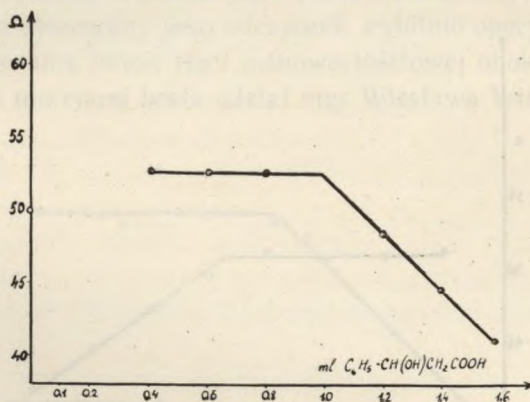
W tab. III podano: w 1 kolumnie nr konduktogramu, w drugiej ilość użytych do miareczkowania ml 0,05 n Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, w trzeciej ilość dodanych ml nasyconego roztworu Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, w czwartej ilość ml zużytych na zmiareczkowanie 0,05 n roztworu alkoholowego kwasu, w piątej wynikający stosunek stechiometryczny Hg do kwasu, a w ostatniej procent błędu oznaczenia.





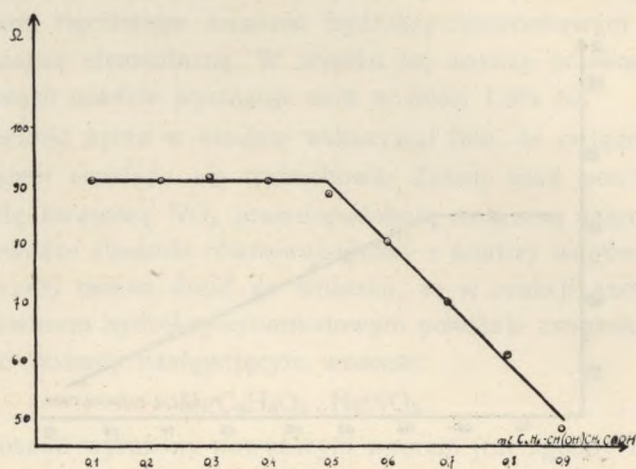
Wykres 5.

1 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 1 ml nasyconego roztworu  $Hg(NO_3)_2$  + 10 ml  $H_2O$



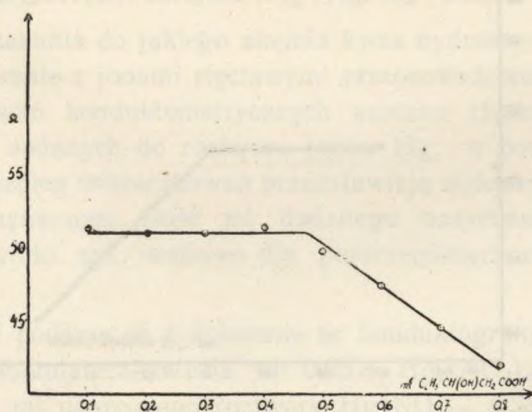
Wykres 6.

2 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 4 ml nasyconego roztworu  $Hg(NO_3)_2$  + 6 ml  $H_2O$



Wykres 7.

1 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 3 ml nasyconego roztworu  $Hg(NO_3)_2$  + 7 ml  $H_2O$



Wykres 8.

1 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 4 ml nasyconego roztworu  $Hg(NO_3)_2$  + 6 ml  $H_2O$



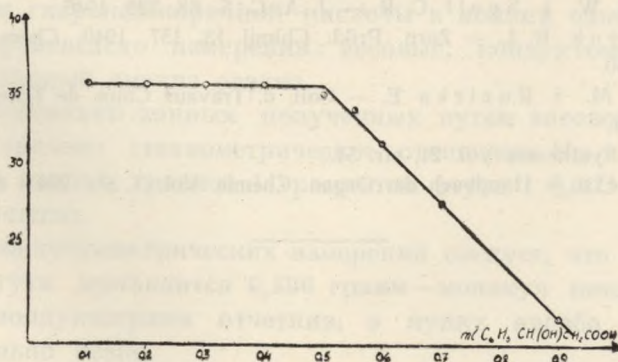
**Tabl. III.**  
Wyniki miareczkowania Hg<sup>+</sup> wobec Hg<sup>++</sup>

| Nr kondktgr. | ml 0,05n Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> użyte do analizy | Ilość ml nasyc Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> dodanego | Ilość ml zużytego 0,05n kwasu oksycynamon. | Stosunek stechiometr. Hg : kwasu | % błędu |
|--------------|---|---|--|----------------------------------|---------|
| 5            | 1,0   | 1,0   | 0,500                                      | 1 : 0,50                         | 0,0     |
| 6            | 2,0   | 4,0   | 0,99                                       | 1 : 0,492                        | 1,5     |
| 7            | 1,0   | 3,0   | 0,49                                       | 1 : 0,49                         | 2,0     |
| 8            | 1,0   | 4,0   | 0,475                                      | 1 : 0,475                        | 5,0     |

Z zestawienia podanego w tab. III widzimy, że przy dużym nadmiarze jonów rtęciowych dokładność oznaczenia jonów rtęciowych jest niewielka (do 2% błędu) natomiast przy stosunkach Hg<sup>+</sup> do Hg<sup>++</sup> niższych uzyskujemy zupełnie zadowalające rezultaty.

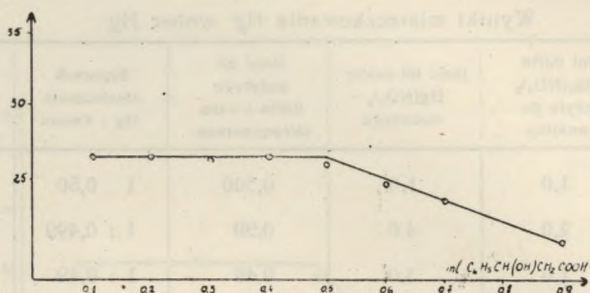
W podobny sposób przeprowadzono oznaczenia jonów rtęciowych wobec jonów Pb. Dokładne wyniki otrzymano jeszcze przy dwukrotnym nadmiarze ołowiu. Wyniki konduktometrycznego miareczkowania jonów Hg<sup>+</sup> kwasem hydroksy-cynamonowym przedstawiają konduktogramy Nr 9 i 10.

Na podstawie otrzymanych wyników można twierdzić, że kwas hydroksy-cynamonowy w postaci 50% roztworu alkoholowego może być z powodzeniem stosowany jako odczynnik wybitnie specyficzny do ilościowego oznaczania jonów rtęci jednowartościowej obok jonów rtęciowych. W pracy niniejszej brała udział mgr Wiesława Wilkanowicz.



Wykres 9.

1 ml 0,05 n Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 1 ml 0,05 n Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 9 ml H<sub>2</sub>O



Wykres 10.

1 ml 0,05 n  $Hg_2(NO_3)_2$  + 2 ml 0,05 n  $Pb(NO_3)_2$  + 8 ml  $H_2O$

## L I T E R A T U R A

1. Waksmundzki A. i Szucki B. — Ann. UMCS. Sec. AA, Vol. VI.
2. Waksmundzki A. i Pęksa St. — Ann. UMCS. Sec. AA, Vol. VII.
3. Deniges G. — Bull. trav. Soc. Pharm. Bordeaux 77,148, 1939.  
Welcher F. J. — Organic Analytical Reagents Vol. II, 112, 1947. N. York.
4. Kunings T. A — Analit. Chem. 19, 376, 1947; R. B. Hahm: *ibid.* 21, 1579, 1949.
5. Tabellen der Reagentien für anorg. Analyse, Leipzig, 1938.
6. Labo R. — Chem. Zentrbl. I, 941, 1937; Chem. Abstr. 36, 367, 1942.
7. Martini A. — Chem. Abstr. 32, 1611, 1938.
8. Dubsky J. V. i współpr. — Chem. Abstr. 34, 6185, 1940.
9. Scot A. W. i Spell C. R. — J. A. C. S. 68, 328, 1946.
10. Dremljuk R. L. — Zurn. Prikl. Chimii 13, 157, 1940; Chem. Abstr. 34, 7780, 1940.
11. Kuras M. i Ruzicka E. — Coll. d. Travaux Chim. de Tchécoslovaquie, 147, 1950.
12. Organic Syntheses Vol. 21, str. 51.
13. Beilstein — Handbuch der Organ. Chemie. Vol. X, str. 254 i 674.



## Р Е З Ю М Е

В связи с исследованиями свойств троповой кислоты, которая является реактивом на ионы ртути, были произведены аналогичные эксперименты с гидрокси-коричной кислотой.

Выше указанная кислота была получена синтетически по методу опубликованному в *Organic Synthesis Vol. 21*.

Исследования показали, что водный раствор гидрокси-коричной кислоты дает обильный осадок с ионами одновалентной ртути, с ионами же  $\text{Ag}^+$  дает только муть, а с ионами  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  не дает никакого осадка. Из этого следует, что гидрокси-коричная кислота является великолепным специфическим реактивом на ионы одновалентной ртути, однако эта реакция в водной среде является не вполне количественной.

Применяя раствор гидрокси-коричной кислоты в 50% этиловом спирте, получается количественный осадок ионов  $\text{Hg}^+$  (фильтрат не дает осадка с ионами  $\text{Cl}^-$ ).

Чувствительность этой последней реакции составляет 14  $\gamma$ /мл, а предельная концентрация равняется 1:70000. Спиртовые растворы гидрокси-коричной кислоты не дают осадка ионов  $\text{Hg}^{2+}$  даже в насыщенных растворах  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Для установления механизма реакции между спиртовым раствором гидрокси-коричной кислоты а ионами одновалентной ртути. произведено измерения: весовые, кондуктометрические и элементарный анализ осадка.

На основании данных полученных путем весового анализа было вычислено стехиометрическое отношение  $\text{Hg}$  к гидрокси-коричной кислоте равное 1 граммом ртути : 0,662 грамм молекул кислоты.

Из кондуктометрических измерений следует, что на 1 граммом ртути приходится 0,496 грамм—молекул кислоты. Характер кондуктограмм отчетлив, а пункт изгиба выступает сравнительно резко.

Элементарный анализ осадка обнаружил наличие 1,9% азота. Из всех выше указанных обозначений следует, что гидрокси-

коричная кислота, реагируя с  $\text{HgNO}_3$  осаждает соединение, выраженное формулой :  $\text{HgC}_9\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{HgNO}_3$ .

Чтобы убедиться, в какой степени гидрокси-коричная кислота реагирует специфически с ионами  $\text{Hg}^+$ ; были проведены дальнейшие кондуктометрические титрования ионов одновалентной ртути в присутствии ионов  $\text{Hg}^{++}$ . Эти титрования иллюстрируют кондуктограммы № 5, 6, 7, 8.

Числовые результаты очередных титрований выражает таб. III.

По опытным данным в присутствии избытка ионов  $\text{Hg}^{++}$  получаем определение ионов одновалентной ртути с точностью около 2%; в присутствии же небольшого избытка ионов  $\text{Hg}^{++}$  получают вполне хорошие результаты.

Из произведенных опытов следует, что раствор гидрокси-коричной кислоты в 50% спирте может быть применим в качестве специфического реактива для обнаруживания и определения ионов одновалентной ртути.



## SUMMARY

In connection with the investigations on the properties of the tropic acid as a reagent in inorganic analysis, similar experiments were made with the hydroxy-cinnamic acid.

This acid was been obtained in a synthetic way, according to the method given in Organic Synthesis, Vol. 21.

The qualitative experiments showed, that the aqueous solution of the hydroxy-cinnamic acid with different inorganic salts gives the precipitation reaction with mercurous ions, and with ions of Ag produces turbidity only. It does not precipitate sediments with ions of:  $\text{Hg}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Pb}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Cd}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Ni}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Co}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Mn}^{\cdot\cdot}$ ,  $\text{Zn}^{\cdot\cdot}$ , and many others.

Thus it is evident, that the hydroxy-cinnamic acid is highly specific reagent on the mercurous ions. However this reaction in aqueous solutions occurs not quite quantitatively. When using a solution of hydroxy-cinnamic acid in 50% ethyl alcohol it is obtained a quantitative precipitation of  $\text{Hg}^{\cdot}$  ions. (The filtrate does not show any reaction with ions of Cl).

The sensitivity of the reaction is 14  $\gamma$ /ml, and its limit concentration express itself in proportion 1:70000. Alcoholic solutions of the hydroxy-cinnamic acid do not precipitate the bivalent mercury ions even from the saturated solutions of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

The gravimetric and conductometric measurements and the elementary analysis of the sediment were made, in order to establish the quantitative run of the reaction between the alcoholic solution of the hydroxy-cinnamic acid and mercurous ions. From obtained data on the way of gravimetric analysis it ensues the proportion: on 1 gram atom Hg is 0,662 of the gram molecules of the acid. As a result of conductometric titrations we obtain the proportion of Hg to acid as 1:0,496. The course of the conductograms is distinct and the point of deflection appears fairly acute.

By means of the elementary analysis there has been found 1,9% of nitrogen in precipitated compound. It appears from the obtained

results of measurements that in reaction of hydroxy-cinnamic acid with  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  there may be precipitated a sediment the formula of which is:  $\text{HgC}_9\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{HgNO}_3$ .

There were made father titrations of mercurous nitrate with the hydroxy-cinnamic acid in the presence of ions  $\text{Hg}^{2+}$ , to ascertain to what extent the hydroxy-cinnamic acid reacts specifically with ions of  $\text{Hg}^{2+}$ .

The process of the titrations is shown on diagrams nr 5, 6, 7, 8, but the numeral results for the particular titrations contains tab. III. From obtaining data it results that at the great excess of the mercuric ions we obtain exactness of determinations of mercurous ions in limits of 2% error, but in the presence of smaller quantities of ions of  $\text{Hg}^{2+}$  valuable results have been obtained. The last experiments have pointed out that the hydroxy-cinnamic acid in 50% solution of ethyl alcohol may be used as a specific reagent for determination and detection of mercurous ions.