

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Lublinie
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI i Bohdan SZUCKI

**Fenyl-hydroksy kwasy jako odczynniki w analizie
nieorganicznej**

Część I. Kwas migdałowy jako odczynnik na jony ołowiu

Фенил-оксикислоты

как реагенты в неорганическом анализе

Часть I. Миндальная кислота как реактив на ионы Pb

**Phenyl-hydroxy acids as the reagents in inorganic
analysis**

Part. I. Mandelic acid as a reagent for ions of Pb

Naturalny kwas migdałowy jest związkiem optycznie czynnym lewoskrętnym. Syntetycznie zaś otrzymany jest mieszaniną racemiczną, odmiany prawo i lewoskrętniej.

Kwas migdałowy tworzy z niektórymi metalami sole. Znane są następujące sole odmiany lewoskrętniej: (1) $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, zaś mieszanina racemiczna tworzy następujące sole: (1) $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})$, $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2$, oraz $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OSbCl}_4)\text{-COOH}$.

Wszystkie te związki są dobrze rozpuszczalne w wodzie, zwłaszcza gorącej, prócz soli miedziowej i cyrkonowej kwasu optycznie nieczynnego. Stąd kwas migdałowy znalazł zastosowanie w chemii analitycznej jako odczynnik do jakościowego wykrywania miedzi, oraz ilościowego oznaczania cyrkonu (2). Roztwór wodny soli miedzi zadany kwa-

sem migdałowym, po zagotowaniu daje osad zielonkawy soli miedziowej kwasu migdałowego. Reakcja ta jest dosyć czuła, jak to stwierdził G. Deniges (3); pozwala wykryć jony w ilości 2 mg w 1 cm³ roztworu.

Przeprowadzone przez nas próby jakościowe wykazały, że wodny roztwór kwasu migdałowego wytrąca prócz jonów miedzi i cyrkonu także i jony ołowiane z roztworu wodnego. Natomiast nie daje osadów z jonami: Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, z którymi tworzy sole. Roztwór soli ołowianych, zadany kwasem migdałowym w temperaturze pokojowej strąca biały, krystaliczny osad, posiadający po odsączeniu srebrny połysk. Związek ten ogrzany do temperatury 224°C rozkłada się wybuchowo. Strącanie się osadu w powyższych warunkach nie zachodzi ilościowo, gdyż przesącz zadany roztworem K₂Cr₂O₇ daje jeszcze wyraźne zmętnienie, pochodzące od PbCrO₄. Natomiast ilościowe wytrącenie ołowiu zachodzi, skoro użyjemy roztworu kwasu migdałowego w 96% alkoholu, tak by stężenie alkoholu w roztworze nie było niższe po wytrąceniu osadu niż 50%. Kwas migdałowy stosowany w alkoholowym roztworze okazał się odczynnikiem selektywnym na ołów wobec takich kationów jak: Cd, Ni, Co, Fe, Cr, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, co daje podstawę stosowania go jako odczynnika w analizie ilościowej ołowiu.

Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie mechanizmu reakcji kwasu migdałowego z jonami ołowiu, poznanie składu wytrącającego się osadu i ustalenie warunków w jakich reakcja ta zachodzi ilościowo, tak aby ją można było ewentualnie wykorzystać do celów analitycznych.

W celu wyjaśnienia mechanizmu zachodzącego strącania i ustalenia składu strącającego się związku, przeprowadzono pomiary konduktometryczne i równoległe oznaczenia wagowe reakcji jonów ołowianych z kwasem migdałowym.

Pomiary konduktometryczne przeprowadzono przy pomocy mostka oporowego Wheatstona o zakresie oporów od 10⁵ do 0,1 ohma. Źródłem prądu zmiennego był brzęczyk. Punkt kompensacji oznaczono przy użyciu oscylografu firmy Philips, który był włączony na miejsce słuchawek. Drgania brzęczyka, ujawniające się w postaci fal na ekranie oscylografu, zredukowano przez odpowiedni dobór oporów na mostku do linii prostej. W tym momencie odczytywano wartość oporu.

Oznaczenia wagowe wykonywano w tyglach porcelanowych z porowatym dnem, o gęstości sączka A2.

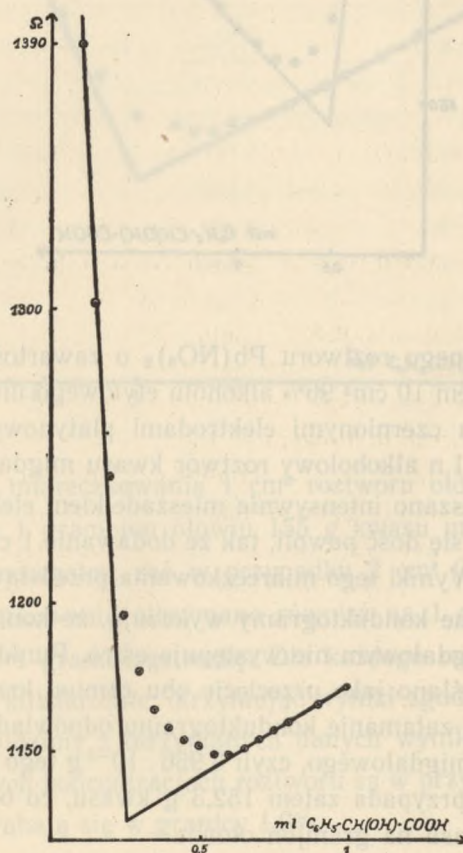
Do oznaczeń używano następujących roztworów: 0,1 n roztwór Pb(NO₃)₂, sporządzony z preparatu Schering, pur. crist. Zawartość

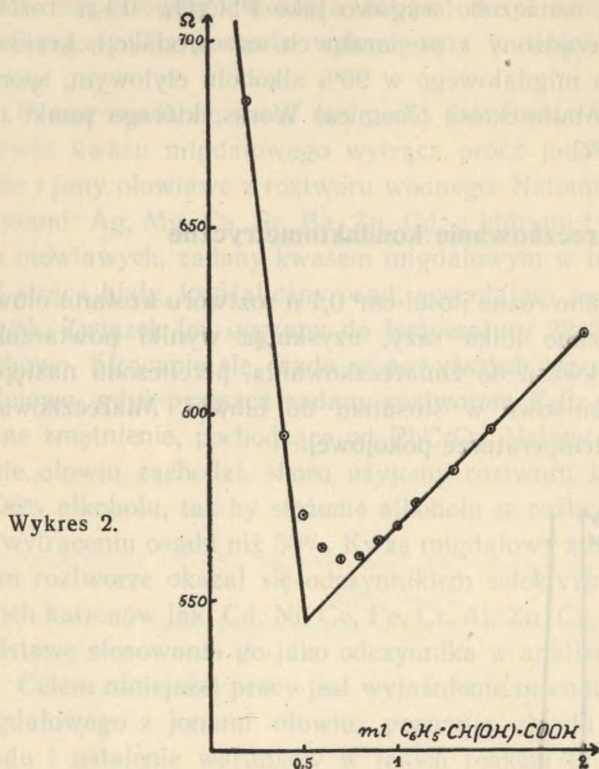
ołowiu w roztworze oznaczono wagowo jako PbCrO_4 , 0,1 n roztwór $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sporządzony z preparatu ch. cz. produkcji krajowej, 0,1 n roztwór kwasu migdałowego w 96% alkoholu etylowym, sporządzony z preparatu Mallinckrodt Chemical Works, którego punkt topnienia wynosił: 118°C .

Miareczkowanie konduktometryczne

Do oznaczeń brano różne ilości cm^3 0,1 n roztworu azotanu ołowiu. Oznaczenia powtarzano kilka razy, uzyskując wyniki powtarzalne. Ilość zużytych cm^3 kwasu do zmiareczkowania, przeliczono następnie na ilości równoważnikowe w stosunku do ołowiu. Miareczkowanie przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Wykres 1.





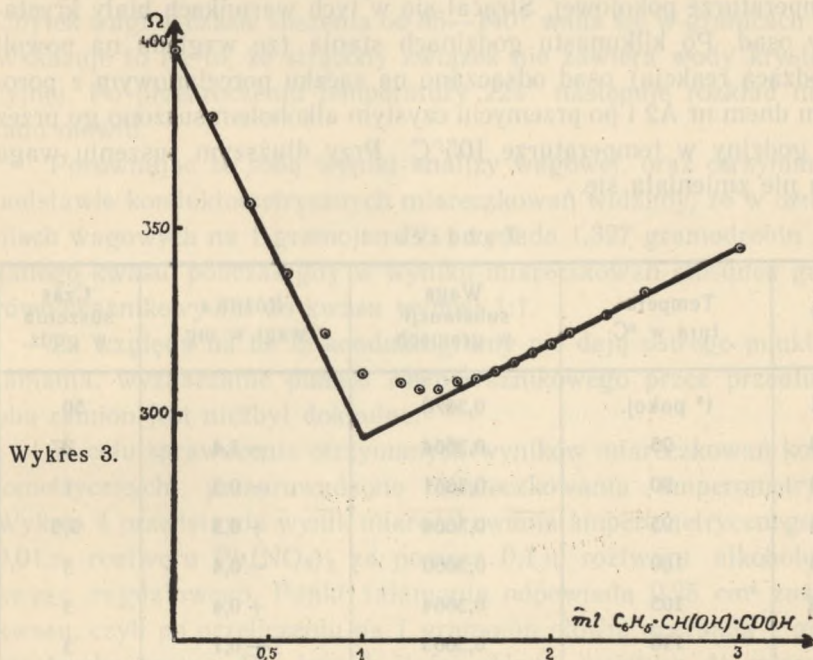
0,5 cm³ wodnego roztworu $Pb(NO_3)_2$ o zawartości: $5,175 \cdot 10^{-3}$ g ołowiu z dodatkiem 10 cm³ 96% alkoholu etylowego umieszczono w naczyniu z dwoma czernionymi elektrodami platynowymi i dodawano z mikrobiurety 0,1 n alkoholowy roztwór kwasu migdałowego.

Roztwór mieszano intensywnie mieszadłkiem elektrycznym. Równowaga ustalała się dość powoli, tak że dodawanie 1 cm³ kwasu trwało około 30 minut. Wyniki tego miareczkowania przedstawia wykres 1.

Przedstawione konduktogramy wykazują, że koniec reakcji jonów Pb z kwasem migdałowym nie występuje ostro. Punkt załamania konduktogramu określano jako przecięcie obu ramion krzywej.

Jak widzimy załamanie konduktogramu odpowiada 0,25 cm³ 0,1 n roztworu kwasu migdałowego, czyli $3,956 \cdot 10^{-2}$ g tego kwasu. Na jeden gramjon ołowiu przypada zatem 152,3 g kwasu, co odpowiada 1 gramocząsteczce kwasu na gramjon ołowiu.

Następnie przeprowadzono podobne miareczkowanie dla innych stężeń roztworu azotanu ołowiu, a mianowicie dla 1 cm³ wodnego roztworu 0,1 n Pb(NO₃)₂ z dodatkiem 10 cm³ alkoholu, oraz dla 2 cm³ 0,1 n roztworu Pb(NO₃)₂ z dodatkiem 10 cm³ alkoholu. Wyniki miareczkowania podają wykresy nr 2 i 3.



W przypadku miareczkowania 1 cm³ roztworu ołowiu otrzymano po przeliczeniu na 1 gramjon ołowiu 155 g kwasu migdałowego, co odpowiada 1 gramocząstce, zaś w przypadku 2 cm³ 0,1 n Pb(NO₃)₂, użytych do miareczkowania otrzymano również na 1 gramjon ołowiu 155 g kwasu czyli 1 gramocząsteczkę. Dla każdego rozcieńczenia powtarzano pomiary kilkakrotnie, otrzymując wyniki zgodne w granicach 2 · 10⁻² cm³. Jak widzimy z otrzymanych danych wyniki miareczkowania ołowiu w różnych koncentracjach roztworu są w przybliżeniu z sobą zgodne. Różnice wahają się w granicy 1,9%.

Oznaczenia wagowe

Do oznaczeń wagowych używano tych samych roztworów, co do oznaczeń konduktometrycznych.

Do oznaczenia brano 20 cm³ wodnego roztworu 0,1 n Pb (NO₃)₂ i przeprowadzano strącanie dodając powoli 40 cm³ alkoholowego roztworu kwasu migdałowego o stężeniu 0,1 n, przy ciągłym mieszaniu w temperaturze pokojowej. Strącał się w tych warunkach biały krystaliczny osad. Po kilkunastu godzinach stania (ze względu na powoli zachodzącą reakcją) osad odsączano na sączku porcelanowym z porowatym dnem nr A2 i po przemyciu czystym alkoholem suszono go przez dwie godziny w temperaturze 105°C. Przy dłuższym suszeniu waga osadu nie zmieniała się.

Tablica 1

Nr	Temperatura w °C	Waga substancji w gramach	Różnica wagi w mg	Czas suszenia w godz.
1	t° pokoj.	0,3678	—	50
2	25	0,3664	— 1,4	3
3	90	0,3661	— 0,3	1
4	95	0,3664	+ 0,3	2,5
5	100	0,3660	— 0,4	3
6	105	0,3664	+ 0,4	3
7	110	0,3663	— 0,1	3
8	115	0,3664	+ 0,1	3
9	120	0,3658	— 0,6	3
10	125	0,3659	0,0	8
11	130	0,3654	— 0,4	6
12	135	0,3654	0,0	5
13	104	0,3654	0,0	3

Na podstawie znanej ilości ołowiu, zawartego w danej próbce i ciężaru powstałego osadu z kwasem migdałowym, wyliczono ilości gramów kwasu przypadające na jeden gramjon ołowiu. Średnio na 1 gramjon Pb przypada 202 g kwasu.

Przebadano również wpływ temperatury na stałość wagi migdałanu ołowiu, wytrąconego w opisanych wyżej warunkach. Strącony osad suszono w suszarce elektrycznej w zakresie temperatur od 35 do 140°C. Przed ważeniem tygiel normalnie był ochłodzony w eksykatorze z bezwodnym chlorkiem wapnia. Załączona tabelka przedstawia ciężary osadu suszonego w różnych temperaturach (Tab. 1). Z danych tych wynika, że począwszy od temperatury 90° dalsze podwyższenie temperatury nie powoduje zmian ciężaru na 4 miejscu po kropce dziesiątej. Ubytek wagi w czasie suszenia od 85—140° waha się w granicach 0,3%. Wskazuje to na to, że strącony związek nie zawiera wody krystalizacyjnej. Po przekroczeniu temperatury 224° następuje rozkład migdałanu ołowiu.

Porównując ze sobą wyniki analizy wagowej, oraz otrzymane na podstawie konduktometrycznych miareczkowań widzimy, że w oznaczeniach wagowych na 1 gramojon Pb przypada 1,327 gramodrobin związanego kwasu, podczas gdy w wyniku miareczkowań stosunek gramorównoważnikowy Pb do kwasu wynosi 1:1.

Ze względu na to, iż konduktogramy nie dają ostrego punktu załamania, wyznaczanie punktu równoważnikowego przez przedłużenie obu ramion jest niezbyt dokładne.

W celu sprawdzenia otrzymanych wyników miareczkowań konduktometrycznych, przeprowadzono miareczkowania amperometryczne. Wykres 4 przedstawia wynik miareczkowania amperometrycznego 5 ml 0,01 n roztworu $Pb(NO_3)_2$ za pomocą 0,1 n roztworu alkoholowego kwasu migdałowego. Punkt załamania odpowiada 0,25 cm³ zużytego kwasu, czyli po przeliczeniu na 1 gramojon ołowiu przypada 1 gramocząsteczka kwasu. Dla innych ilości ołowiu, wziętych do miareczkowania otrzymano zupełnie taki sam stosunek Pb do kwasu.

Aby rozstrzygnąć jaki skład posiada osad, wytrącający się przez zadanie roztworu soli azotanu ołowiu kwasem migdałowym, przeprowadzono analizę elementarną tego związku. Wynik analizy spalania był następujący:

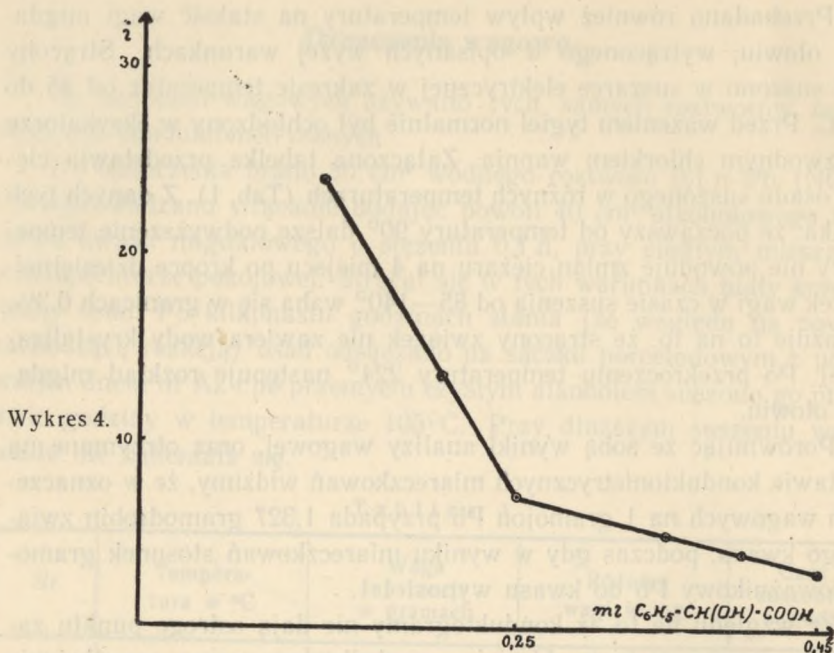
C — 22,46%

H — 1,65%

N — 3,94%

Pb — 49,18%

Wyliczony stąd najprostszy stosunek ilości atomów C:H:N:Pb = 8:7:1:1.



Dwukrotnie zwiększonemu stosunkowi atomów C:H:N:Pb odpowiada związek o wzorze $Pb(C_6H_5CH(OH)COO)_2Pb(NO_3)_2$.

Zatem w czasie zadawania roztworu $Pb(PO_3)_2$, kwasem migdałowym, strąca się sól o powyższym wzorze. W wypadku zaś roztworu $Pb(CH_3COO)_2$, powstaje przez zadanie go powyższym kwasem osad o wzorze $Pb(C_6H_5CH(OH)COO)_2Pb(CH_3COO)_2$.

Ponieważ ciężary NO_3 i CH_3COO , są sobie bardzo bliskie, (59 i 62), przeto nie zauważono różnic w analizie wagowej pomiędzy osadem otrzymanym z octanu ołowiu i azotanem ołowiu.

Strącanie się związku ołowiu w postaci soli podwójnej o podanym wzorze, wyjaśnia skąd powstają różnice wyników otrzymanych za pomocą analizy wagowej i konduktometrycznej.

L I T E R A T U R A

1. Beilstein — Handbuch der Organischen Chemie. H. X, 194, 197, 1920. E. I, X, 83, 84, 86, E. II, X, 113, 1949.
2. Kumins C. A. — Anal. Chem. 19, 376, 1947.
Mills E. C. a Hermon S. C. — Analyst. 78, 256, 1953.
3. Deniges G. — Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux 77, 148, 1939.
Welcher F. J. — Organic Analytical Reagents Vol. VI, 112, 1947.

P R E Z J U M E

Авторы исследовали возможность применения миндальной кислоты в химическом анализе. Сконстатировано, что миндальная кислота является селективным реактивом на свинцовый ион.

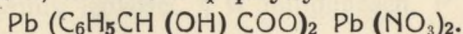
Из растворов свинцовых солей в 50% этиловом спирте свинец осаждается количественно. (В фильтрате бихроматкалия не дает осадка). Затем определено механизм реакции свинцовых ионов с миндальной кислотой. Гравиметрический анализ показал, что на 1 грамион Рb приходится 202 д. кислоты. На основании кондуктометрического титрования определено, что на один грамион свинца приходится около 154 д. кислоты, что отвечает одной граммолекуле.

Чтобы определить состав осажденного соединения, произведено элементарный анализ осадка, который дал следующие результаты:

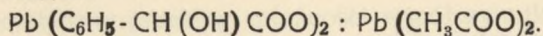
C—22,46% H—1,65% N—3,94% Рb—49,18%.

Это указывает на самое простое соотношение числа атомов C:H:N:Рb = 8:7:1:1.

Проанализирование полученных результатов ведет к выводу, что при реакции азотнокислого свинца с миндальной кислотой получается осадок, имеющий формулу:



В случае употребления раствора уксусносвинцовой соли получается осадок:



SUMMARY

The authors studied the possibility of applying mandelic acid for chemical analysis.

It was stated, that mandelic acid is a selective reagent for ions of Pb^{2+} . From solutions of salts of Pb^{2+} in 50% ethylic alcohol lead precipitates quantitatively (in the filtrate potassium bichromate does not precipitate the sediment). Next the mechanism of the reaction of ions of Pb^{2+} with mandelic acid was determined. Gravimetric analysis proved, that to 1 gramion of Pb^{2+} correspond 202g of the acid. On the basis of results of conductometric titration it was found, that to one gramion of Pb^{2+} correspond to about 154 g of the acid, what correspond to the grammole.

In order to determine the composition of the precipitated compound an elementary analysis of the precipitate was carried out, the result of which was as follows:

C — 22,46%, H — 1,65%, N — 3,94%, Pb — 49,18%.

From this the simple ratio of the number of atoms of C:H:N:Pb = 8:7:1:1 was calculated. The analysis of the obtained results allows to be stated that as a product of the reaction of lead nitrate with mandelic acid precipitates a sediment of the formula: $Pb(C_6H_5CH(OH)COO)_2 \cdot Pb(NO_3)_2$.

In the use of lead acetate solution is obtained a precipitate of the formula $Pb(C_6H_5CH(OH)COO)_2 : Pb(CH_3COO)_2$.