

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Mat. - Fiz. - Chem. U. M. C. S.  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI i Stanisław PEKSA

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

**Część II. Kwas tropowy jako odczynnik w analizie nieorganicznej**

**Фенил-оксикислоты как реагенты  
в неорганическом анализе**

Часть II. Троповая кислота как реактив при неорганическом анализе

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

**Part II. Tropic acid as reagent in inorganic analysis**

Pewne związki organiczne znalazły szerokie zastosowanie jako odczynniki w analizie nieorganicznej głównie dlatego, że wykazują one bardzo dużą czułość, a ponadto w wielu przypadkach dużą specyficzność i selektywność reakcji (1).

Zasadniczą cechą odczynnika organicznego, to jego zdolność tworzenia, albo zwyczajnych soli, albo soli kompleksowych lub też kompleksów wewnętrznych. Powstanie takich lub innych typów związków jest uzależnione od struktury drobin, rodzaju i położenia w drobinie związku organicznego pewnych charakterystycznych grup (2). Istnieje wiele reguł przypisujących pewne efekty określonym grupom odczynnika organicznego (3), nie mniej jednak nie można przewidzieć czy dany związek organiczny będzie odpowiednim odczynnikiem analitycznym, z jakimi jonami będzie on reagował, jaka będzie czułość reakcji.

Powstawanie zwykłych soli organicznych jest związane z obecnością w związku organicznym zasadniczo jednej grupy kwasowej. Jednakowoż inne grupy lub atomy obecne w drobinie wywołać mogą zasadniczy efekt zarówno co do specyficzności, jak i selektywności tworzenia się danych soli. I w tym przypadku istnieją pewne reguły (2)

dotyczące wpływów wielkości drobiny, wprowadzonych grup i ich położenia, jednakowoż są one mało ściśle i nie pozwalają wyprowadzać wniosków np. z jakimi jonami odczynnik będzie reagował, jaka będzie czułość reakcji itp.

Przez wprowadzenie do drobiny związku organicznego pewnych grup można polepszyć efekt działania nowych lub już stosowanych odczynników, jeśli znanym będzie kierunek działania wprowadzonej grupy (np. wpływ na rozpuszczalność, zabarwienie itp.).

Przeprowadzając badania nad własnościami kwasu migdałowego, ( $\alpha$ -fenylo  $\alpha$ -oksy-octowego) jako odczynnika organicznego wykazano, że kwas ten reaguje z jonami Cu i Pb. (4). Zachodzi więc pytanie, czy inne fenylo-oksy-kwasy będą zachowywać się podobnie jak kwas migdałowy, jaki efekt wywoła zmiana położenia grupy hydroksylowej w stosunku do grupy karboksylowej, jak również zmiana wielkości drobiny oksywasy. Aby otrzymać przynajmniej częściową odpowiedź na postawione wyżej pytanie, przeprowadzono badania z kwasem tropowym.

Kwas tropowy czyli  $\alpha$ -fenylo  $\beta$ -oksy-propionowy, jest słabym kwasem, ( $K_{25}^{\circ} = 7,50 \cdot 10^{-5}$ ), mało rozpuszczalnym w wodzie (w temp.  $14,5^{\circ}\text{C}$  1 część na 49 części wody) (5), o temp. topnienia  $117$  do  $118^{\circ}\text{C}$  (6). Stosowany przez nas kwas tropowy został otrzymany drogą hydrolizy atropiny według metody podanej przez Vanino „Handbuch der praeparativen Chemie, Organischer Teil“, str. 860 (7). Po czterokrotnym przekrystalizowaniu go z wody temp. topnienia wynosiła  $114^{\circ}\text{C}$ . Ze względu na małą rozpuszczalność tego kwasu, przeprowadzono go w sól amonową, przez dodanie równoważnej ilości amoniaku.

W dostępnej nam literaturze (6) nie znaleziono danych dotyczących rodzaju soli jakie tworzy kwas tropowy z metalami, ani ich własności, oprócz faktu, że z jonami Ag daje osad  $\text{AgC}_9\text{H}_9\text{O}_3$ . W pierwszym więc rzędzie przeprowadzono próby jakościowe reakcji kwasu tropowego i jego soli amonowej z różnymi jonami metali. W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że kwas tropowy strąca obfity biały osad z jonami Hg $^{+}$  i mniej obfity z jonami Ag $^{+}$ . Ten ostatni z czasem zabarwia się na brunatno-fioletowo. Tropan amonu zaś daje obfity osad z jonami Hg $^{+}$ ; dość obfity z jonami Ag $^{+}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  i  $\text{Th}^{+++}$  mały z jonami Pb $^{++}$  i Sn $^{++}$ . Nie daje osadu z jonami Na $^{+}$ , K $^{+}$ , Mg $^{++}$ , Zn $^{++}$ , Cd $^{++}$ , Ca $^{++}$ , Sr $^{++}$ , Ba $^{++}$ , Al $^{+++}$ , Bi $^{+++}$ , Cr $^{+++}$ , Cu $^{++}$ , Mn $^{++}$ , Ni $^{++}$ , Tl $^{+}$ , Ce $^{+++}$  oraz rozcieńczonymi roztworami Hg $^{++}$ .

Na podstawie zachodzących reakcji strąceniowych kwasu tropowego z jonami różnych metali wynika, że zachowanie się kwasu  $\alpha$ -fenylo  $\beta$ -oksy-propionowego (tropowego), jest zupełnie odmienne od kwasu  $\alpha$ -fenylo  $\alpha$ -oksy-octowego (migdałowego). Ten ostatni bowiem daje osady z jonami Cu i Pb, podczas gdy kwas tropowy z jonami tymi osadu nie tworzy, natomiast daje nierozpuszczalne związki z jonami Ag<sup>+</sup> i Hg<sup>+</sup>. Widzimy stąd, że przemieszczanie grupy hydroksylowej w położenie beta, gdy rdzeń fenylowy pozostaje w położeniu alfa, oraz wzrost łańcucha bocznego o grupę metylenową, zmienia wybitnie specyficzną siłę działania oksykwasu i jego selektywność.

Spośród podanych wyżej reakcji strąceniowych, reakcja tropanu amonu z jonami rtęci jednowartościowej przebiega prawie ilościowo. Po odsączeniu osadu, przesącz nie wykazuje obecności jonów rtęci przy dodaniu roztworu kwasu solnego. Z amoniakiem powstaje ciemne zabarwienie pochodzące od niewielkich ilości suspensji Hg, która nie sedymentuje.

Wytworzony z jonami Hg<sup>+</sup> osad posiada barwę białą i przez dłuższy czas jest trwały. Po odsączeniu i w czasie suszenia nieznacznie ciemnieje. Nasycony roztwór Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zadany roztworem wodnym kwasu tropowego wykazuje słabe zmętnienie. Jeżeli roztwór ten rozcieńczyć dwukrotnie, to tropan amonu wywołuje zaledwie opaleccencję. W rozcieńczonych natomiast roztworach rtęci dwuwartościowej osad nie powstaje od kwasu tropowego ani jego soli amonowej. Zachowanie się jonów Hg<sup>+</sup> i Hg<sup>2+</sup> wobec tropanu amonu wskazuje, że sól kwasu tropowego z rtęcią dwuwartościową posiada znacznie większą rozpuszczalność aniżeli tropan rtęciawy.

W dalszym ciągu pracy zajęto się bliższym zbadaniem reakcji kwasu tropowego z jonami Hg<sup>+</sup> pod kątem wykorzystania ewentualnego tej reakcji do analizy ilościowej.

W celu przeprowadzenia ilościowych oznaczeń sporządzono roztwory: 0,05 m roztwór HgNO<sub>3</sub> oraz 0,1 n roztwór tropanu amonu ( $f = 0,9$ ). Użyty azotan rtęciawy był preparatem Fabryki Odczynników Chemicznych w Gliwicach o stopniu czystości purissimum. Stężenie roztworu nastawionego azotanu Hg<sup>+</sup> ustalono przez oznaczenie grawimetryczne jako Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Roztwór tropanu amonu sporządzono przez dokładne odważenie i rozpuszczenie wyliczonej ilości gramów.

W pierwszym rzędzie przeprowadzono oznaczenia za pomocą analizy wagowej. Odmierzoną ilość mianowanego roztworu azotanu rtęciowego zadawano nadmiarem roztworu tropanu amonu w temperaturze pokojowej. Ponieważ wytrącanie się osadu zachodzi stosunkowo wolno, należało zadany roztwór pozostawić przez pewien czas w spokoju, a następnie osad odsączać. Do sączenia użyto tygla Schotta G3 i po przemyciu osadu wodą destylowaną i wysuszeniu go w temperaturze do  $100^{\circ}\text{C}$ , do stałej wagi, osad ważono. Uzyskano następujące wyniki:

1. Na 0,05016 g Hg otrzymano 0,0886 g osadu, czyli na 1 mol Hg przypada 0,97 mola kwasu tropowego.

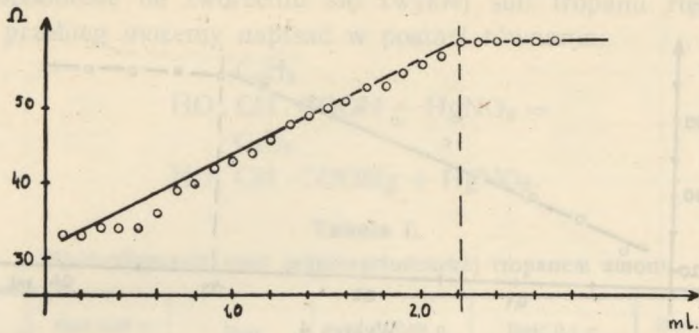
2. Na 0,05016 g Hg otrzymano 0,0898 g osadu, czyli na 1 mol Hg przypada 0,984 mola kwasu tropowego.

Z otrzymanych wyników widać, że na 1 gramjon Hg przypada w przybliżeniu 1 gramdrobina kwasu tropowego. Ilość otrzymanego osadu jest za niska, pomimo iż przesącz nie wykazywał reakcji na jony Hg.

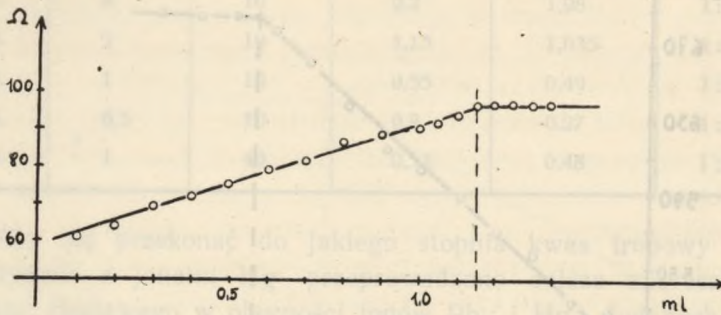
Niedokładność wyników wagowych należy przypisać nieznacznemu rozkładowi soli, oraz rozpuszczalności, które zachodzą prawdopodobnie w czasie przemywania a następnie suszenia.

Celem uzyskania dokładniejszych wyników oznaczania rtęci jednowartościowej kwasem tropowym, zastosowano metodę konduktometrycznego miareczkowania. Miareczkowanie to przeprowadzono przy użyciu mostka Wheatstone'a czterodekadowego z brzęczykiem z zastosowaniem oscylografu jako przyrządu wskaźnikowego w miejsce słuchawek.

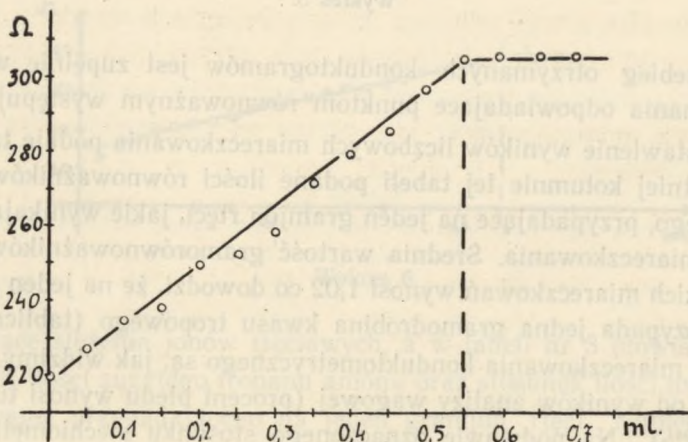
Ciecz miareczkowaną stanowił roztwór azotanu rtęciowego, do którego dodawano z mikrobiurety tropan amonu o znanym mianie, przy energicznym mieszaniu. Miareczkowanie to przeprowadzono dla różnych rozcieńczeń, które otrzymywano przez dodawanie do 10 ml wody destylowanej zmiennej ilości roztworu  $\text{HgNO}_3$ . Wyniki miareczkowania przedstawiono na wykresach od 1 do 5. Rys. 1 przedstawia miareczkowanie 4 ml 0,05 n  $\text{HgNO}_3$  dodanych do 10 ml wody, za pomocą 0,1 m ( $f = 0,9$ ) tropanu amonu, rys. 2 dla 2 ml w 10 ml wody, rys. 3 dla 1 ml, rys. 4 dla 0,5 ml w 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , a rys. 5 dla 1 ml  $\text{HgNO}_3$  w 40 ml wody.



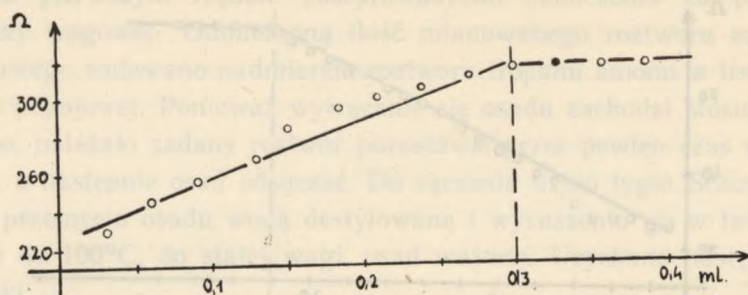
Wykres 1.



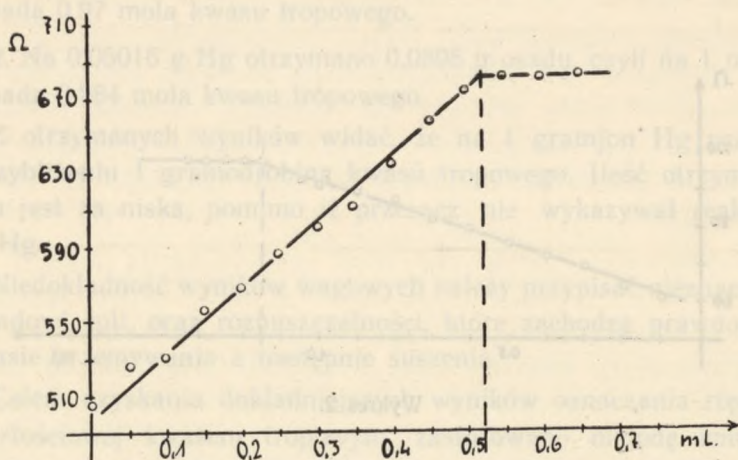
Wykres 2.



Wykres 3.



Wykres 4.

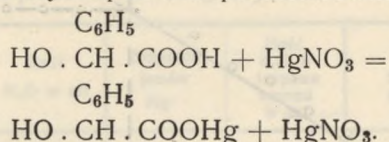


Wykres 5.

Przebieg otrzymanych konduktogramów jest zupełnie wyraźny, a załamania odpowiadające punktom równoważnym występują ostro.

Zestawienie wyników liczbowych miareczkowania podaje tab. nr 1. W ostatniej kolumnie tej tabeli podane ilości równoważników kwasu tropowego, przypadające na jeden gramjon rtęci, jakie wynikają z przebiegu miareczkowania. Średnia wartość gramorównoważników kwasu wszystkich miareczkowań wynosi 1,02 co dowodzi, że na jeden gramjon rtęci przypada jedna gramodrobina kwasu tropowego (tablica Nr 1). Wyniki miareczkowania konduktometrycznego są, jak widzimy, dokładniejsze od wyników analizy wagowej (procent błędu wynosi tu średnio około 2%). Na podstawie oznaczonego stosunku stechiometrycznego rtęci do kwasu wynika, że reakcja kwasu tropowego z jonami Hg polega

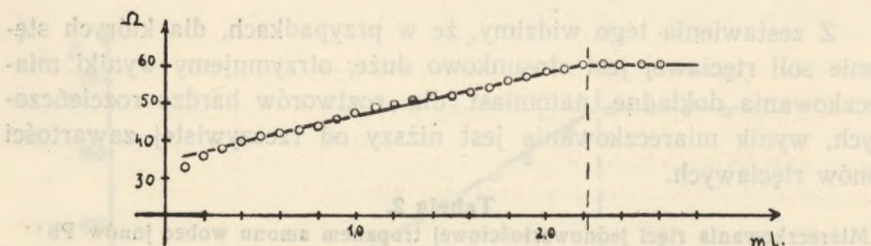
prawdopodobnie na tworzeniu się zwykłej soli tropanu rtęciowego, której przebieg możemy napisać w postaci równania:



**Tabela 1.**  
Miareczkowania rtęci jednowartościowej tropanem amonu.

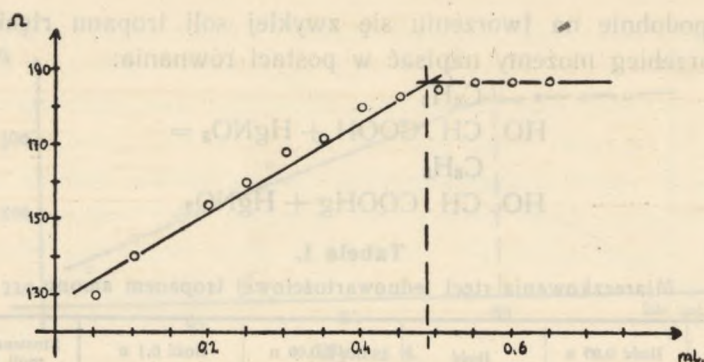
Nr konduktogramu	Ilość 0,05 n HgNO <sub>3</sub> w ml	Ilość H <sub>2</sub> O w ml	Ilość 0,09 n tropanu amonu w ml	Ilość 0,1 n tropanu amonu W ml	Stosunek ilości moli Hg do ilości moli kw. tropowego
1.	4	10	2,2	1,98	1 : 0,99
2.	2	10	1,15	1,035	1 : 1,035
3.	1	10	0,55	0,49	1 : 0,92
4.	0,5	10	0,3	0,27	1 : 1,08
5.	1	40	0,53	0,48	1 : 0,96

Aby się przekonać do jakiego stopnia kwas tropowy reaguje selektywnie z jonami Hg<sup>+</sup> przeprowadzono dalsze miareczkowania azotanu rtęciowego w obecności jonów Pb<sup>++</sup> i Hg<sup>++</sup> dodanych do roztworu. Rysunki 6, 7 i 8 przedstawiają konduktogramy miareczkowań wobec soli ołowiu. Zestawienie podane w tabeli nr 2 zawiera dane

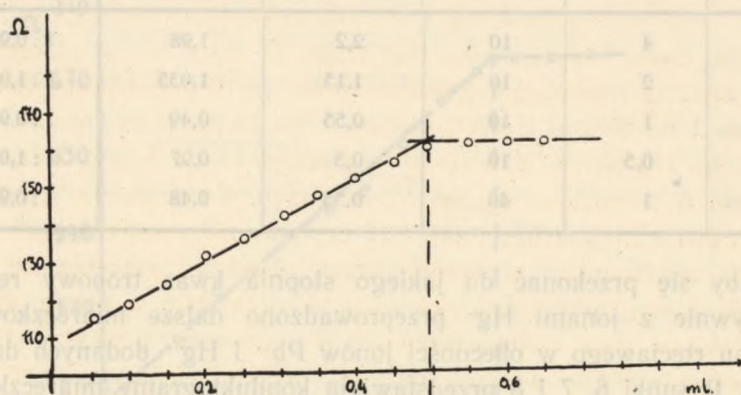


Wykres 6.

dotyczące stężenia jonów rtęciowych, a w tabeli nr 3 ołowianych, jak również ilości zużytego tropanu amonu oraz stosunek ilości moli kwasu tropowego, przypadającego na jeden gramjon rtęci. Numer kolejny miareczkowania odpowiada numerowi konduktogramu tablic 2, 3.



Wykres 7.



Wykres 8.

Z zestawienia tego widzimy, że w przypadkach, dla których stężenie soli rtęciawej jest stosunkowo duże, otrzymujemy wyniki miareczkowania dokładne, natomiast dla roztworów bardzo rozcieńczonych, wynik miareczkowania jest niższy od rzeczywistej zawartości jonów rtęciawych.

Tabela 2.

Miareczkowania rtęci jednowartościowej tropanem amonu wobec jonów Pb<sup>..</sup>

Nr konduktogramu	Ilość 0,05 n HgNO <sub>3</sub> w ml	Ilość H <sub>2</sub> O w ml	Stężenie jonów Pb <sup>..</sup>	Ilość 0,09 n tropanu amonu w ml	Ilość 0,1 n tropanu amonu w ml	Stosunek ilości moli Hg do ilości moli kw. tropowego
6.	4	10	4%	2,2	1,98	1 : 0,99
7.	1	10	5%	0,49	0,44	1 : 0,88
8.	1	10	20%	0,5	0,45	1 : 0,90

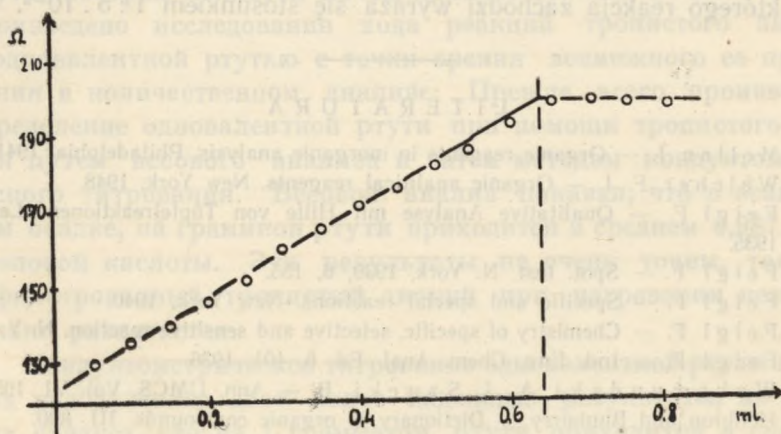


Tabela 3.

Miareczkowania rtęci jednowartościowej tropanem amonu wobec jonów  $Hg^+$ 

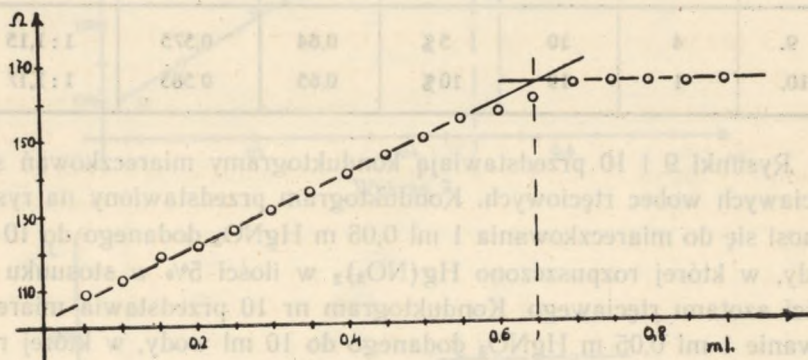
Nr konduktogramu	Ilość 0,05 n $HgNO_3$ w ml	Ilość $H_2O$ w ml	Stężenie jonów $Hg^+$	Ilość 0,09 n tropanu amonu w ml	Ilość 0,1 n tropanu amonu w ml	Stosunek ilości moli $Hg$ do ilości moli kw. tropowego
9.	4	10	5%	0,64	0,575	1:1,15
10.	1	19	10%	0,65	0,585	1:1,17

Rysunki 9 i 10 przedstawiają konduktogramy miareczkowań soli rtęciowych wobec rtęciowych. Konduktogram przedstawiony na rys. 9 odnosi się do miareczkowania 1 ml 0,05 m  $HgNO_3$  dodanego do 10 ml wody, w której rozpuszczono  $Hg(NO_3)_2$  w ilości 5% w stosunku do ilości azotanu rtęciowego. Konduktogram nr 10 przedstawia miareczkowanie 1 ml 0,05 m  $HgNO_3$  dodanego do 10 ml wody, w której rozpuszczono  $Hg(NO_3)_2$  w ilości 10% w stosunku do ilości azotanu rtęciowego. W pierwszym wypadku ilość zużytego tropanu na 1 gramjon  $Hg$  wynosi 1,15 w drugim zaś 1,17 czyli wyniki miareczkowań są za wysokie w stosunku do rzeczywistych. Fakt zwiększania się ilości tropanu amonu przypadającego na 1 gramjon  $Hg$  w miarę wzrostu współobecnej rtęci dwuwartościowej w roztworze, pochodzi stąd, iż równocześnie z  $Hg^+$  wytrąca się  $Hg^{2+}$ , w tym większym stopniu, im większe jest jej stężenie w roztworze. Istotnie dalsze zwiększanie



Wykres 9.

stężenia soli rtęciowej daje coraz to wyższe wyniki miareczkowań. Zwiększenie stężenia  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  do 20% daje konduktogramy, które już nie wykazują ostrego załamania w punkcie równoważnikowym, na skutek czego w tych warunkach oznaczanie stężenia soli rtęciowych staje się nie możliwe.



Wykres 10.

Przeprowadzone badania nad kwasem tropowym wskazują, że jego sól anomowa wytrąca ilościowo jony  $\text{Hg}^+$  nie reagując z jonami  $\text{Hg}^{2+}$ , o ile te ostatnie występują w niewielkich stężeniach (do 15% w stosunku do stężenia  $\text{Hg}^+$ ). Z tych względów tropan amonu może znaleźć zastosowanie w chemii analitycznej do ilościowego oznaczania jonów  $\text{Hg}^+$  wobec niewielkich ilości jonów  $\text{Hg}^{2+}$ . Czulość reakcji tropanu amonu z jonami  $\text{Hg}^+$  wynosi około  $5 \cdot 10^{-5}$  a graniczne rozcieńczenie, dla którego reakcja zachodzi wyraża się stosunkiem  $1 : 5 \cdot 10^{-5}$ .

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

1. Mellan I. — Organic reagents in inorganic analysis. Philadelphia, 1941.
2. Welcher F. J. — Organic analytical reagents. New York, 1948.
3. Feigl F. — Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, 1935.
4. Feigl F. — Spot. test. N. York, 1939, 6, 155.
5. Feigl F. — Specific and special reactions. New York, 1940.
6. Feigl F. — Chemistry of specific, selective and sensitive reaction. N. Y. 1949
7. Feigl F. — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 401, 1936.
8. Waksmundzki A. i Szucki B. — Ann. UMCS. Vol. VI, 1951.
9. Heilbron and Bunburry — Dictionary of organic compounds. III. 890.
10. Beilstein — Handbuch der organischen Chemie. X. 261.
11. Vanino — Handbuch der präparativen Chemie. Org. Teil. 860.

## РЕЗЮМЕ

В связи с исследованиями свойств миндальной кислоты ( $\alpha$ -фенило- $\alpha$ -окси уксусная), которая является уже известным реактивом ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , произведено аналогичные эксперименты с троповой кислотой ( $\alpha$ -фенило  $\beta$ -окси пропионовой). Как результат этих опытов оказалось, что чистая троповая кислота дает осадок с ионами серебра и одновалентной ртути. Троповоокислый же амоний дает осадки в растворах ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{CO}_2^{2-}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  но не дает осадков в растворах содержащих ионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ .

С разбавленными растворами  $\text{Hg}^{2+}$  тропистый амоний не дает осадка, концентрированные лишь растворы  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  под влиянием тропистого амония обнаруживают помутнение. Из этих фактов следует, что перемещение гидроксидной группы в положение  $\beta$  в то время как фениловый радикал остается в положении  $\alpha$ , а также увеличение боковой цепи на группу метиленовую, сильно изменяет специфичность действия оксикислоты и ее селективность. Из реакций осаждения, самая сильная реакция тропистого амония выступает с ионами одновалентной ртути, которая является почти количественной. В связи с этим произведено исследования хода реакций тропистого амония с одновалентной ртутью с точки зрения возможного ее применения в количественном анализе. Прежде всего произведено определение одновалентной ртути при помощи тропистого амония путем весового анализа и затем методом кондуктометрического титрования. Весовой анализ показал, что в осажденном осадке, на грамм ион ртути приходится в среднем 0,987 моля троповой кислоты. Эти результаты не очень точны, так как отфильтрованный тропистый амоний при нагревании незначительно разлагается.

Кондуктометрическое титрование одновалентной ртути в разных разбавлениях дает более надежные результаты, из которых следует, что на 1 граммом ртути приходится в среднем 1,02 моля троповой кислоты. Это доказывает, что образовав-

шейся в данном случае солью является обыкновенная тропистая ртуть. Чтобы убедиться в какой степени троповая кислота реагирует специфически с ионами одновалентной ртути, были произведены дальнейшие титрования ионов  $Hg^+$  при помощи тропистого амония в присутствии ионов  $Pb^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  добавленных к раствору.

В случае, когда раствор содержит большое количество одновалентной ртути и малые количества ионов  $Pb^{2+}$ , получаются точные результаты. Однако в случае, когда раствор содержит малое количество ионов  $Hg^+$  а большое  $Pb^{2+}$ , результаты титрования ниже, чем действительное содержание ионов одновалентной ртути. Результаты титрования ионов одновалентной ртути в присутствии двухвалентной ртути являются слишком высокими, так как одновременно осаждаются частично ионы  $Hg^{2+}$ . Можно однако с большим успехом определять ионы  $Hg^+$  в присутствии ионов  $Hg^{2+}$  при помощи тропистого амония, поскольку концентрация последних не превышает 20%.

Большая концентрация ионов  $Hg^{2+}$  (ок. 20%) дает кондуктограммы, не обнаруживающие резкого изгиба в эквивалентной точке. Произведенные исследования показывают, что тропистый амоний может применяться, как специфический реактив для определения ионов  $Hg^+$  (даже в присутствии ионов  $Hg^{2+}$ ). Предельная концентрация в которой еще происходит реакция, выражается отношением 1:5,10<sup>5</sup>).

## S U M M A R Y

In connection with investigations on the properties of mandelic acid (phenylic oxyacetic), which is a described reagent for ions  $\text{Cu}^{++}$  and  $\text{Pb}^{++}$  similar experiments were conducted with tropic acid ( $\alpha$  phenylic  $\beta$  oxy propionic). As a result of these experiments it appeared, that pure tropic acid gives a precipitate with ions of silver and univalent mercury. The ammonium salt of tropic acid, however, gives precipitation reactions with solutions of ions of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{Th}^{+++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$  and  $\text{Sn}^{++}$ , but does not precipitate sediments from solutions containing ions of:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ce}^{+++}$ .

With the dilute solution of  $\text{Hg}^{++}$ , the ammonium salt of tropic acid gives no precipitation; just the concentrated solutions of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  become turbid from their addition.

From the above facts it follows, that a displacement of the hydroxyl group in position  $\beta$ , when the phenylic radical remains in positions  $\alpha$  and increase in the aliphatic chain in one methylene group, changes distinctly the specificity of action of the oxyacid and its selectivity.

Among the precipitation reactions the strongest reaction takes place between the ammonium salt of tropic acid and ions of univalent mercury, because almost quantitatively. In connection with this, investigations were conducted on the course of the reaction of the ammonium salt of tropic acid with univalent mercury, with a view of eventual use for the quantitative analysis of univalent mercury.

In the first line mercury univalent was by the use of the ammonium salt of tropic acid determined by way of gravimetric analysis and next by way of conductometric titration. Gravimetric analysis showed, that in the precipitated sediment to 1 mol of mercury corresponds on an average 0,987 mol of tropic acid. These results are not completely correct, because the filtered ammonium salt of tropic acid decomposes following heating. Conductometric titrations of univalent mercury in various solutions give more correct results, from which it appears, that to 1 mol of mercury correspond on an average 1,02 mols of tropic acid, what proves, that the salt formed in such a case is the common mercurous salt of tropic acid.

In order to ascertain, to that a degree the tropic acid reacts specifically with ions of univalent mercury, further titrations of mercurous nitrate with the ammonium salt of tropic acid in the presence of ions of  $Pb^{2+}$  and  $Hg^{2+}$  added to the solution were carried out. In cases the solution contains large amounts of univalent mercury and a small amounts of ions of  $Pb^{2+}$ , precise results are obtained, in cases however, the solution contains small amounts of  $Hg^{2+}$  ions and large amounts of  $Pb^{2+}$  ions the results of titration are lower from the actual content of  $Hg^{2+}$  ions.

Results of titration of mercurous ions in the presence of mercuric ions are somewhat too high, because at the same time precipitate partly the  $Hg^{2+}$  ions. It is possible, however, with great success to determine mercurous ions in the presence of mercuric ions by using the ammonium salt of tropic acid, provided, the concentration of the latter does not surpass 20%. At high concentrations of mercuric ions (from about 20%) conductograms are obtained, which do not show the sharp deflection in the equivalent point.

The investigations carried out indicate, that the ammonium salt of tropic acid may find application as a specific reagent for the determination of mercurous ions (even in the presence of mercuric ions). The limit concentration, at which the reaction takes place expresses itself in the ratio 1:5. 10<sup>-5</sup>.

