

Reakce chloristanů s antipyrinem

S. ŠIMKO, E. POLÁŠEK, J. ČELECHOVSKÝ

*Katedra fyzikální chemie Farmaceutické fakulty Univerzity
Komenského, Bratislava*

Ve vodě málo rozpustná sůl vzniklá reakcí antipyrinu a kyseliny chloristé má složení $H(\text{antipyrin})_2\text{ClO}_4$ a je dobře rozpustná v kyselém i zásaditém prostředí, jak odpovídá rovnovážné koncentraci kationtu $H(\text{antipyrin})_2^+$ v daném prostředí.

Reakce kyseliny chloristé s 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-izopyrazolonem (antipyrinem)*, při níž vzniká čirá jehličkovitá, ve vodě málo rozpustná sůl, už bylo využito jednak k důkazu chloristanu [1], jednak při výrobě explozivních látek [2].

Sledovali jsme podmínky tvorby této soli, její složení a některé vlastnosti, které dokreslují obecnější rysy chování antipyrinu ve vodných roztocích. Rozpustnost uvedené soli v kyselém a v zásaditém prostředí souvisí zřejmě s existencí kationtu $H(\text{an})_2^+$, k jehož tvorbě dochází v jistém rozmezí kyselosti vodných roztoků obsahujících antipyrin [3], obdobně jako tomu je i u řady jiných slabých zásad [4] vytvářejících kationty obecného typu:



Proton, koordinující dvě molekuly antipyrinu vytváří kation, který dává málo rozpustné soli s chloristanem i s některými dalšími anionty. Při stanovení součinu rozpustnosti je pak třeba kromě koncentrace nasyceného vodného roztoku sloučeniny předpokládaného složení $H(\text{an})_2\text{ClO}_4$ brát v úvahu i acidobazickou rovnováhu v tomto roztoku [3]. Je-li analytická koncentrace výměnitelných protonů C_H a analytická koncentrace antipyrinu C_{an} , platí:

$$C_H = [H^+] + [H \text{ an}^+] + [H(\text{an})_2^+], \quad (1)$$

$$C_{an} = [\text{an}] + [H \text{ an}^+] + 2[H(\text{an})_2^+]. \quad (2)$$

Rovnováha jednotlivých iontů je dána vztahy (5, 3):

$$K_1 = \frac{[H^+] [\text{an}]}{[H \text{ an}^+]} = 4,18 \cdot 10^{-2}. \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H^+] [\text{an}]^2}{[H(\text{an})_2^+]} = 0,634. \quad (4)$$

Pro roztok $H(\text{an})_2\text{ClO}_4$ ve vodě platí: $C_{an} = 2C_H$.

* V dalším textu zkráceně an.

Řešením uvedených čtyř vztahů dostáváme:

$$[\text{H}(\text{an})_2^+] = \frac{[\text{H}^+] \left(\frac{2[\text{H}^+] K_1}{K_1 - [\text{H}^+]} \right)^2}{K_2} \quad (5)$$

Koncentrace aniontu ClO_4^- je rovna C_{H} a součin rozpustnosti je:

$$K_s = C_{\text{H}} f_{\text{ClO}_4^-} [\text{H}(\text{an})_2^+] f_{\text{H}(\text{an})_2^+}, \quad (6)$$

kde $f_{\text{ClO}_4^-}$ a $f_{\text{H}(\text{an})_2^+}$ jsou aktivitní koeficienty příslušných iontů.

Experimentální část a výsledky

Měření kyselosti roztoků bylo prováděno pH-metrem Radiometer pH4-Kopenhagen, skelnou elektrodou Radiometer G 202 C. Fotometrická měření koncentrace antipyrinu byla provedena Pulfrichovým fotometrem (Zeiss Jena) s doplňkem „Elpho“. Antipyrin vyhovující podmínkám Čs. lékopisu, 2. vyd., byl ještě dvakrát rekrystalizován z vody. Ostatní chemikálie byly čistoty p. a., roztok hydroxidu sodného byl zbaven uhličitánů přidávkem roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a uchováván pod vrstvou benzenu.

Příprava a čištění sraženiny

K 250 ml 1 M roztoku antipyrinu bylo za stálého intenzivního míchání a chlazení (asi na 5 °C) postupně přidáno 125 ml 1 N- HClO_4 . Vzniklá sraženina byla odfiltrována a po promytí malým množstvím vody třikrát zvolna rekrystalizována z vodného roztoku nasyceného při 65 °C. Konečný produkt byl sušen při 30 °C ve vakuu.

Popis látky

Obdržená látka tvoří bezbarvé jehličkovité krystalky málo rozpustné ve vodě za vzniku kyselého prostředí. Rozpustnost roste rapidně s teplotou (viz dále). V oblasti teploty roztoku 70–72 °C přechází nerozpuštěná látka v nažloutlou olejovitou taveninu, jejíž rozpustnost v horké vodě se neliší podstatně od rozpustnosti krystalické látky. Látka je dobře rozpustná v chloroformu, ethanolu, špatně v benzenu a chloridu uhličitém. Bod tání soli je 126–128 °C, látka taje bez rozkladu.

Výsledky analýzy vyčištěné sraženiny potvrzují složení $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$, které vyplývá a) z rozpustnosti v kyselém i alkalickém prostředí, b) z prokázané existence iontů $\text{H}(\text{an})_2^+$ [3].

a) Elementární analýza

Pro $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$ ($M = 476,905$)

vypočteno:	55,41 % C,	5,28 % H,	11,75 % N;
nalezeno:	54,80 % C,	5,17 % H,	12,89 % N,
	54,58 % C,	5,24 % H,	12,54 % N.

b) *Fotometrické stanovení* obsahu antipyrinu ve zkoumané látce bylo provedeno po převedení ve vodném roztoku na oranžově červený komplex s Fe^{3+} [5].

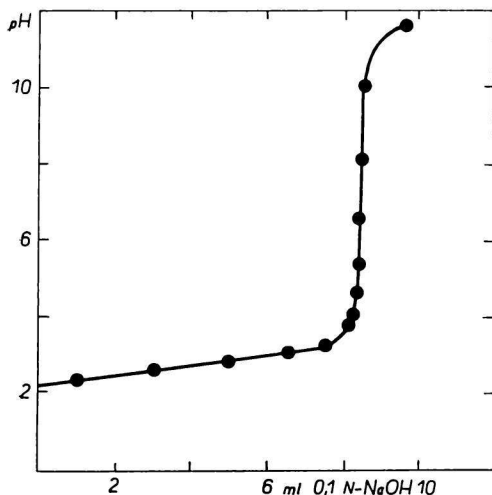
Antipyrin

vypočteno: 78,93 %;

nalezeno: 80,6 %;

80,1 %.

c) *Odměrné alkalimetrické stanovení* bylo indikováno potenciometricky (obr. 1). Podle spotřeby odměrného roztoku 0,1 N-NaOH odpovídá 1 gramekvivalentu NaOH 477 g látky. Molová hmotnost analyzované sloučeniny je po zpřesnění 476,905.



Obr. 1. Alkalimetrická titrační křivka soli obdržené reakcí antipyrinu a kyseliny chloristé.
Navážka 0,4030 g.

Naměřená hodnota pH nasyceného roztoku $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$ ve vodě při 20 °C je 1,899 (průměr 5 stanovení). Fotometricky stanovená hodnota C_{an} je $6,248 \cdot 10^{-2}$ molů/l, odkud $C_{\text{H}} = 3,124 \cdot 10^{-2}$.

Tabelárně zjištěný střední aktivitní koeficient pro danou koncentraci HClO_4 je 0,867 a $[\text{H}^+] = 1,457 \cdot 10^{-2}$; potom $[\text{H}(\text{an})_2] = 4,6 \cdot 10^{-5}$ a $K_{\text{S}} = 1,08 \cdot 10^{-6}$.

Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného na rozpustnost soli ukazuje tab. 1, kde koncentrace rozpuštěné látky byla zjištěna fotometrickým stanovením antipyrinu v roztoku po úpravě jeho kyselosti. Stejně byla stanovená i koncentrace

Tabulka 1

Závislost rozpustnosti tuhého $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$ v roztocích HCl a NaOH

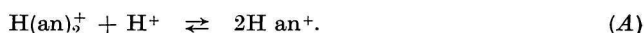
N-HCl	Koncentrace $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$ M	N-NaOH	Koncentrace $\text{H}(\text{an})_2\text{ClO}_4$ M
$2,048 \cdot 10^{-1}$	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-2}$
$1,536 \cdot 10^{-1}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
$1,024 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$3,74 \cdot 10^{-2}$
$5,120 \cdot 10^{-2}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{-2}$
		$2,43 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$

rozpuštěné soli ve vodném roztoku nasyceném při teplotě 40 °C, kde je obsaženo 4,88 · 10⁻² molů látky v l.

Diskuse a závěr

Málo obvyklé složení zkoumané soli H(an)₂ClO₄ obsahující kation H(an)₂⁺ a anion ClO₄⁻ potvrzuje existenci iontů H(an)₂⁺ v okyseleném vodném roztoku antipyrinu [3]. Tvorba známého barevného komplexu antipyrinu s Fe^{III} v roztoku uvedené soli a výsledky fotometrického stanovení obsahu antipyrinu dokazují shodně s výsledky elementární analýzy, že sůl obsahuje poutaný, ale co do složení nezměněný antipyrin.

Složení soli dále vysvětluje zákonitosti jejího vzniku i její chování vůči kyselinám a zásadám. V alkalickém nebo neutrálním roztoku antipyrinu a chloristanu se sraženina netvoří. Postupným okyselováním vznikají ionty H(an)₂⁺ a jejich koncentrace roste až do překročení součinu rozpustnosti soli, kdy dochází k postupné tvorbě sraženiny. Dalším okyselováním roste množství vyloučené sraženiny jen po určitou mez, danou maximální koncentrací iontů H(an)₂⁺ (hodnota tohoto pH, empiricky zjištěná, je 1,95). Dalším okyselováním se sraženina rozpouští, protože z roztoku mizí ionty H(an)₂⁺, které tu přecházejí na ionty H an⁺. Obdobně je tomu s rozpustností samotné soli. V kyselém roztoku je její rozpustnost podmíněna reakcí:



Rozpustnost v zásaditém prostředí je dána chemickou reakcí:



Neobvyklé je chování taveniny soli ve styku s horkou vodou. Neobyčejná rozpustnost antipyrinu ve vodě, síla kyseliny chloristé a málo stabilní kation H(an)₂⁺ jsou dostatečnými předpoklady pro úplné rozpuštění látky, byla-li roz-tavením likvidována krystalová mřížka sloučeniny, poslední faktor udržující sloučeninu nerozpuštěnu. Tvorba olejovité nažloutlé taveniny už v okolí teploty 70 °C, zatímco látka sama taje při 126–128 °C, a její relativní stálost ve styku s vodou nasvědčují tomu, že tavení soli za přítomnosti vody je provázáno jejími hlubšími změnami, jejichž sledování leží mimo rámec této práce.

Uvedené vlastnosti soli, hlavně však její definované složení, prudký růst rozpustnosti ve vodě s teplotou a stálost až do 70 °C dovolují její dokonalé a snadné vyčištění opakovanou rekrystalizací z vody. Takto vyčištěná látka může sloužit jako vícestranný analytický standard jak pro elementární analýzu, kde se při spalování uplatňuje oxidační působení chloristanu, tak pro fotometrické stanovení antipyrinu a hlavně pro alkalimetrii, kde veliký ekvivalent (476,9) a slabá zásaditost antipyrinu zaručují hlavní požadované vlastnosti. Tomuto využití popsané soli bude věnováno další sdělení.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРХЛОРАТОВ С АНТИПИРИНОМ

С. Шимко, Э. Полашек, Я. Челеховски

Кафедра физической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

При постепенном окислении раствора антипирина в присутствии перхлората образуется белая игольчатая в воде мало растворимая соль состава $\text{H(an)}_2\text{ClO}_4$, которая в избытке кислоты растворяется. Произведение растворимости этой соли:

$$K_S = a_{\text{ClO}_4^-} \cdot a_{\text{H(an)}_2^+} = 1,08 \cdot 10^{-6},$$

если

$$K_2 = [\text{H}] \cdot [\text{an}]^2 / [\text{H(an)}_2^+] = 0,634.$$

При растворении соли в кислой среде происходит образование иона H an^+ , концентрация которого определена приведенными величинами и константой равновесия:

$$K_1 = [\text{H}] \cdot [\text{an}] / [\text{H an}^+] = 4,18 \cdot 10^{-2}.$$

Устойчивость данной соли и значительное повышение ее растворимости с повышением температуры позволяют ее полное очищение и применение ее в качестве много-стороннего стандарта.

Preložila T. Dillingeroová

REACTIONS OF PERCHLORATES WITH ANTIPYRINE

S. Šimko, E. Polášek, J. Čelechovský

Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy,
Komenský University, Bratislava

By gradual acidification of antipyrine solution in the presence of perchlorates a white, needlelike, in water little soluble salt of molecular formula $\text{H(an)}_2\text{ClO}_4$ is formed which is soluble in excess of acid. The solubility product of this salt:

$$K_S = a_{\text{ClO}_4^-} \cdot a_{\text{H(an)}_2^+} \text{ is } 1.08 \cdot 10^{-6},$$

providing that

$$K_2 = [\text{H}] \cdot [\text{an}]^2 / [\text{H(an)}_2^+] = 0.634.$$

When dissolved in acidic medium the salt forms an ion H an^+ , the concentration of which is given by the values and equilibrium constant as follows:

$$K_1 = [\text{H}] \cdot [\text{an}] / [\text{H an}^+] = 4.18 \cdot 10^{-2}.$$

The stability of this salt and the considerable increase of its solubility with temperature makes it possible to purify it thoroughly and to use it as a versatile standard.

Preložil Z. Votický

LITERATURA

1. Welcher F. J., *Organic Analytical Reagents*, 105. D. Van Nostrand Co, New York 1948.
2. Lundsgaard C. J. S., Brit. pat. 163 946 (Sept. 3, 1920); *Chem. Abstr.* **16**, 165 (1922).
3. Polášek E., Čelechovský J., *Chem. zvesti* (v tlači).
4. Feakins D., Last W. A., Shaw R. A., *J. Chem. Soc.* **1964**, 2387.
5. Čelechovský J., Krejčí V., *Českoslov. farm.* **6**, 98 (1957).

Do redakcie došlo 30. 7. 1966

V revidovanej podobe 26. 4. 1967

Adresa autorů:

Prom. farm. Svetozár Šimko, RNDr. Ermi Polášek, doc. RNDr. Jaroslav Čelechovský, CSc., Katedra fyzikálnej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.