

Využitie kyseliny škoricohydroxámovej na vážkové stanovenie železitých iónov

V. ŠPRINGER, I. BENEDIKOVČ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Kyselina škoricohydroxámová* $C_9H_8NO_2$ tvorí v nadbytku s Fe(III) hnedočervený komplex zloženia $Fe(C_9H_8NO_2)_2OH \cdot H_2O$. Tvorbu komplexu možno využiť na vážkové stanovenie železitých iónov.

Dosiaľ publikované práce o komplexotvorných vlastnostiach hydroxámových kyselín poukazujú na postupnú tvorbu komplexov najmä so skupinou ťažkých kovov [1—3]. Z hydroxámových kyselín sa najviac pozornosti venovalo kyseline acetyldroxámovej a kyseline benzhydroxámovej. Z iónov kovov sú najpodrobnejšie preštudované komplexy železitých iónov v silno kyslom prostredí. Popri vzniku rozpustných komplexov hydroxámových kyselín s Fe(III) pri vhodných experimentálnych podmienkach izolovali J. V. Dubský a J. Trtílek [4] málo rozpustný hnedočervený komplex kyseliny hypurohydroxámovej zloženia 2 : 1 v prospech činidla.

Pri štúdiu tvorby komplexov KŠH sme zistili, že toto činidlo tvorí s Fe(III) niekoľko komplexov [5], z ktorých jeden pri nadbytku KŠH sa vyzráža z vodného roztoku ako málo rozpustná červenohnedá zrazenina, stála v širokej oblasti pH. Pretože s ostatnými bežnými kationmi málo rozpustné komplexy nevznikajú, pokúsili sme sa reakciu využiť na vážkové stanovenie Fe(III).

Experimentálna časť

Sledovanie tvorby a zloženia komplexov kyseliny škoricohydroxámovej so železitými iónmi

Reakciu KŠH s Fe(III) v silno kyslom prostredí za tvorby fialového komplexu 1 : 1 sme sledovali v predchádzajúcej práci [6]. Ďalej sme zistili, že od pH ca 2 až po pH ca 10,0 pri nadbytku činidla sa z roztoku vylučuje červenohnedá zrazenina, pričom roztok po jej usadení je úplne bezfarebný. Na základe citovanej práce [4], ako aj našich predbežných skúšok sme usudzovali na tvorbu komplexu.

Príprava a analýza komplexu

Navázilo sa 3,6 g KŠH pripravenej podľa [6] (0,022 mólu) a rozpustilo sa v 22 ml 1 M-NaOH. Do roztoku sa pridalo 20 ml 0,5 M- $Fe(ClO_4)_3$ a pH roztoku sa upravilo s 0,2 M-NaOH na ca 7,5—8,5. Vylúčená červenohnedá zrazenina sa izolovala po prefiltrovaní cez filtračný lievik G3 (Sial) a premývala sa vodou, dokiaľ ešte filtrát farbí kyslý roztok Fe(III) do slabo ružova. Amorfná zrazenina sa vysušila do konštantnej váhy v exsikatore nád silikagélom. Potom sa v látke stanovil dusík podľa Kjeldahla a železo

* KŠH kyselina škoricohydroxámová.

po oxidácii koncentrovanou kyselinou dusičnou a dymivou kyselinou chlorovodíkovou komplexometricky na kyselinu salicylovú ako indikátor [7]. Kryštalová voda sa stanovila sušením látky do konštantnej váhy vo vákuovej sušiacej pištoli naplnenej etanolom. Po vysušení zmenila látka sfarbenie na hnedé. Výsledky sú priemerom troch analýz.

Analýza

Pre $C_{18}H_{10}O_6N_2Fe$ ($M = 415,24$)

vypočítané:	6,75 % N,	13,45 % Fe,	4,34 % H_2O ;
zistené:	6,82 % N,	13,51 % Fe,	4,52 % H_2O .

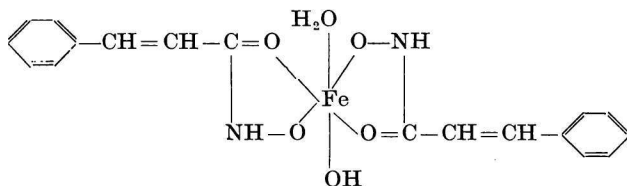
Bod topenia nebolo možné stanoviť, keďže sa pripravený komplex pri 100–120 °C rozkladá. Látka je prakticky nerozpustná vo vode a v éteri. V metanole, etanole, propanole a v amylalkohole sa rozpúšťa na višňovočervený roztok.

Alytické využitie tvorby komplexu na vážkové stanovenie železitých iónov

Vznik vo vode nerozpustného komplexu KŠH–Fe(III) dáva predpoklad pre jeho využitie na vážkové stanovenie Fe(III). Na tento účel sa pripravil štandardný roztok 0,2 M- $Fe(NO_3)_3$, ktorého koncentrácia sa po odpipetovaní 10 ml stanovila vážkovo za použitia NH_4OH ako činidla. Po overovacích analýzach sa najlepšie osvedčil tento pracovný postup: Zo štandardného roztoku Fe(III) sa do 250 ml kadičky pipetovalo 10 ml, pridalo sa 50 ml vody a 30 ml 0,5 M vodného roztoku sodnej soli KŠH. Potom sa pH roztoku pomocou 0,5 M- HNO_3 upravilo na 2,5–4,0. Vylúčená zrazenina sa izolovala po prefiltrovaní roztoku cez filtračný papier s bielou páskou (589² Schleicher Schuell) a premyvala sa vodou, až dokiaľ odtiekajúci roztok ešte farbil oksylený roztok Fe(III) do fialova, resp. do ružova. Zrazenina sa nakoniec vyžihala do konštantnej váhy a vážila sa. V prípade sledovania vplyvu jednotlivých iónov na stanovenie Fe(III) sa postupovalo tak, že sa do vzorky štandardného roztoku Fe(III) pridal sledovaný ión vo forme dusičnanu a ďalej sa postupovalo ako v predchádzajúcom prípade.

Výsledky a diskusia

Podľa výsledkov elementárnej analýzy izolovaného červenohnedého komplexu možno usúdiť, že ide o hydroxokomplex 2 : 1 v prospech kyseliny s jednou molekulou kryštalovej vody. Komplex kryštalovú vodu stráca pri teplote 75–85 °C, pričom sa jeho sfarbenie mení na hnedé. Tejto skutočnosti možno prisúdiť, že molekula vody sa pravdepodobne nachádza v koordinačnej sfére železitého iónu. Pri teplote nad 90 °C sa hnedý komplex rozkladá. Podľa dosiaľ publikovaných správ o štruktúre hydroxámových kyselín a ich komplexov [2–3, 5, 8–10] možno predpokladať, že KŠH je viazaná do komplexu v keto-forme:



Výsledky získané pri sledovaní využitia tvorby vo vode málo rozpustného komplexu na vážkové stanovenie Fe(III) sú uvedené v tab. 1. Množstvo Fe(III) sa vypočítalo vynásobením množstva vážiteľnej formy (Fe_2O_3) s gravimetrickým faktorom ($f = 0,6994$). Pri obidvoch metódach sa urobilo po osem paralelných stanovení n , z ktorých sa vypočítal priemer a smerodajná odchýlka s . Dosiagnuté výsledky svedčia o tom, že obidve použité metódy poskytujú rovnaké výsledky, pričom aj smerodajné odchýlky sú prakticky zhodné.

Tabuľka 1

Výsledky stanovenia železitých iónov

Metóda	Stanovené Fe(III) g	n	
kontrolná vážková s KŠH	0,1589	8	0,0008
	0,1592	8	0,0006

Ďalej sme zistili, že na stanovenie Fe(III) možno ako vážiteľnú formu využiť aj komplex $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2\text{OH}$. V tomto prípade sme získali prakticky zhodné výsledky ako v predchádzajúcom prípade pri vyžíhaní komplexu na Fe_2O_3 , avšak mierne sa zvýšila smerodajná odchýlka (0,1594 g Fe; $s = 0,0011$; $n = 8$). Nevýhodou uvedeného spôsobu však je pomerne dlhý čas potrebný na vysušenie komplexu do konštantnej váhy pri teplote 90 °C, pričom túto teplotu nemožno prekročiť.

Pri sledovaní vplyvu jednotlivých iónov na stanovenie Fe(III) sme zistili, že ak sa nachádzajú ťažké kovy [Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Al(III)] v porovnaní s Fe(III) v nadbytku, sú výsledky analýzy o 5–20 % vyššie. Tento nepriaznivý vplyv uvedených iónov spôsobuje pravdepodobne absorpčná schopnosť vznikajúceho hydroxokomplexu Fe(III). Dobré výsledky sme získali v prípadoch, keď uvedené katióny neboli oproti Fe(III) vo vyššom mólovom pomere než 1 : 10, avšak prítomnosť Cu(II) a Pb(II) aj za takýchto podmienok spôsobovala zvýšenie výsledkov obsahu Fe(III) o 1–2 %. Stanovenie Fe(III) neovplyvňuje prítomnosť prvkov alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОРИЧНОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВЕСОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

В. Шпрингер, И. Бенедикович

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

В работе описывается получение в воде мало растворимого краснокоричневого комплекса коричногидроксамовой кислоты с ионами трехвалентного железа в области рН 2–10. Образующийся комплекс состава $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно использовать для определения Fe(III), если образцы не содержат тяжелые металлы в большом количестве.

Перевела Т. Диллингерова

APPLICATION OF THE CINNAMOHYDROXAMIC ACID FOR GRAVIMETRIC DETERMINATION OF IRON(III) IONS

V. Špringer, I. Benedikovič

Department of Analytical Chemistry, Pharmaceutical Faculty of the Komenský University, Bratislava

Preparation of the red-brown, in water scarcely soluble complex of the cinnamohydroxamic acid with iron ions at pH ranging from 2–10 is discussed. The complex $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ may be used for determination of Fe(III), supposing no greater amounts of heavy metals are present in the analysed sample.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Aksnes G., *Acta Chem. Scand.* **11**, 710 (1957).
2. Schwarzenbach G., Schwarzenbach K., *Helv. Chim. Acta* **46**, 1390 (1963).
3. Anderegg G., L'Epplattenier F., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **46**, 1400 (1963).
4. Dubský J. V., Trtílek J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **5**, 103 (1933).
5. Špringer V., *Kandidátska dizertačná práca*. Farmaceutická fakulta UK, Bratislava 1966.
6. Majer J., Špringer V., *Chem. zvesti* **16**, 633 (1962).
7. Cheng K. L., Bray R. H., Kurtz T., *Anal. Chem.* **25**, 347 (1953).
8. Mathis F. M., *Compt. rend.* **232**, 505 (1951).
9. Monnier D., Jegge C., *Helv. Chim. Acta* **40**, 513 (1957).
10. Plapinger E. R., *J. Org. Chem.* **24**, 802 (1959).

Do redakcie došlo 18. 3. 1968

*Adresa autorov:**RNDr. Vladimír Špringer, CSc., prom. farm. Ivan Benedikovič, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*