

# KYSELINA ŠKORICOHYDROXÁMOVÁ, NOVÝ KOMPLEXOMETRICKÝ INDIKÁTOR PRE ŽELEZITÉ IÓNY

J. MAJER, V. ŠPRINGER

Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského  
v Bratislave

## Úvod

Po príprave viacerých kyselín hydroxámových pristúpilo sa okrem iných smerov bádania aj k systematickejšiemu štúdiu ich analytického využitia. Väčšinou ide o využitie spoločnej vlastnosti — vzniku farebných komplexných zlúčenín so železitými iónmi. Vypracované sú kvalitatívne aj kvantitatívne metódy na stanovenie viacerých skupín organických látok, ktoré možno priamym pôsobením hydroxylamínu alebo nejakým nepriamym spôsobom previesť na kyseliny hydroxámové, ktoré dávajú už spomínanú reakciu [1—6]. Ďalší autori využívajú zrážacie reakcie kyselín hydroxámových s meďnatými, bárnatými, olovnatými a niektorými ďalšími kationmi na ich stanovenie [7, 8].

K analytickému využitiu reakcie medzi kyselinami hydroxámovými a železitými, prípadne ďalšími iónmi došlo skôr, ako bola známa štruktúra vznikajúcich komplexov, ktorá je v popredí záujmu až v poslednom čase [9, 10]. Pri systematickom štúdiu komplexov kyselín hydroxámových [10] sme narazili aj na kyselinu škoricohydroxámovú, pri ktorej sme sledovali možnosti tvorby komplexov s viacerými iónmi. Zistili sme, že uvedená kyselina tvorí stále farebné komplexy len so železitými iónmi, ktoré sme podrobili štúdiu, pričom sme poukázali na vhodnú upotrebitelnosť uvedenej kyseliny ako komplexometrickeho indikátora. Kyselina škoricohydroxámová má oproti dosiaľ používaným komplexometrickým indikátorom na  $\text{Fe}^{3+}$  (kyselina salicylová [11], kyselina sulfosalicylová [12], tirón [13], kyselina kojová [14], trifenylnmetánové farbivá [15], chrómazurool S [16]) niektoré prednosti, ktoré ju robia výhodne použiteľnou.

## Experimentálna časť

### *Príprava kyseliny škoricohydroxámovej*

Na prípravu kyseliny možno zvoliť viaceré spôsoby [17—19]. Použili sme čiastočne modifikovanú metódu podľa J. Thieleho a H. Pickarda [18].

15 g chloridu hydroxylamónneho sa rozpustí v 150 ml etanolu a za chladenia ľadom sa pridá 25 g NaOH v 20 ml vody. Vylúčený chlorid sodný sa odfiltruje a do roztoku sa pomaly pridáva 17,7 g etylesteru kyseliny škoricovej. Vylúčená sodná soľ kyseliny škoricohydroxámovej sa odfiltruje, premyje etanolom a rozpustí v potrebnom množstve vody. Po prefiltrovaní roztoku sa filtrát upraví zriedenou HCl na pH asi 5. Vyzrážané

kryštálíky kyseliny škoricohydroxámovej (KŠH) sa na druhý deň odsajú, dvojnásobne prekryštalujú z teplej vody (ca 75 °C) a opatrne vysušia.

Vysušené kryštálíky KŠH v súhlase s literatúrou vykazovali b. t. 119,5 °C. V pripravenej kyseline sme stanovili obsah dusíka podľa Kjeldahla:

$$\% \text{ N teoretické} = 8,95 \qquad \% \text{ N zistený} = 8,98$$

(Výsledok je priemerom troch stanovení.)

#### *Predbežné sledovanie tvorby komplexov*

Pri sledovaní možnosti tvorby farebných komplexov kyseliny škoricohydroxámovej s viacerými iónmi ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) v celom rozsahu pH sme sa stretli s ich tvorbou len pri železitých iónoch. Ostatné uvedené ióny, ba ani viaceré ďalšie ióny, ktoré uvádzame v analytickej experimentálnej časti práce, v nijakom prípade farebné komplexy neposkytujú. Železité ióny dávajú s KŠH v silne kyslom prostredí (pH < 2) intenzívne fialovo zafarbené roztoky. Nad pH 2 sa začína farba roztoku meniť na fialovo-červenú, pričom sa vylučuje hnedá zrazenina hydroxydu železitého. V rozmedzí pH 3 až 10,5 vyzráža sa z roztoku hydroxyd železitý, ale roztok sa už javí ako bezfarebný. Od pH 10,5 sa roztok farbí oranžovočerveno, avšak aj za rôznych pomerov KŠH a  $\text{Fe}^{3+}$  vyzráža sa z roztoku jemná zrazenina. Ďalším zvyšovaním pH prechádza roztok oranžovej farby do žltej, pritom sa však stále jemne zakaľuje.

#### *Spektrofotometrické štúdium komplexu kyseliny škoricohydroxámovej so železitými iónmi*

Komplex vznikajúci medzi KŠH a  $\text{Fe}^{3+}$  v silne kyslom prostredí sme podrobili štúdiu s ohľadom na využitie kyseliny ako komplexometrického indikátora. Spomedzi viacerých spektrofotometrických metód [22—25] sledujúcich zloženie komplexov zvolili sme si metódu kontinuálnych variácií [22].

#### Použitie roztoky a prístroje

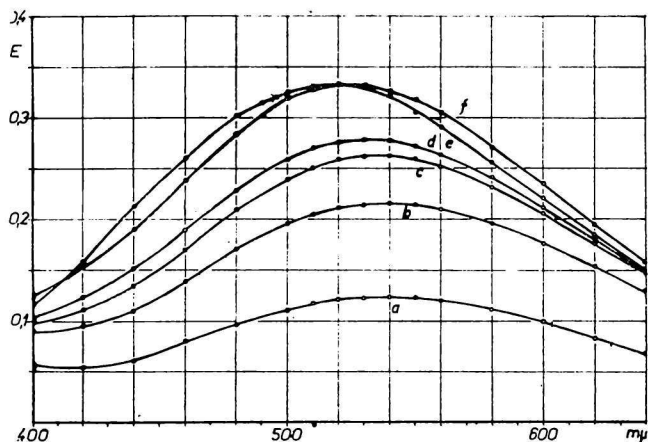
1. 0,008 M roztok kyseliny škoricohydroxámovej v destilovanej vode.
2. Roztok  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  v 0,01 M- $\text{HNO}_3$ , ktorý sa po gravimetrickom stanovení [20] upravil na 0,04 M vzhľadom na  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .
3. 1 M roztok HCl na úpravu pH.
4. 1 M roztok  $\text{KNO}_3$  na úpravu iónovej sily.
5. pH sa kontrolovalo pH metrom „Metra“ s presnosťou odčítania  $\pm 0,1$  pH. Ako elektródy sa použili sklená (Jena) a nasýtená kalomelová elektróda.
6. Spektrofotometrické merania sme urobili na univerzálnom spektrofotometri Zeiss-Jena v 1 cm sklenených kyvetách.

Absorpčné krivky KŠH s  $\text{Fe}^{3+}$  v závislosti od pH sa získali meraním roztokov, ktoré obsahovali 0,002 M-KŠH, 0,0002 M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , potrebné množstvo HCl a toľko  $\text{KNO}_3$ , aby roztok mal iónovú silu 0,25 [21]. Absorpčné krivky uvedeného systému v závislosti od pH na grafe 1 sa vzťahujú na hodnoty pH uvedené v tab. 1.

Ako možno zistiť z priebehu absorpčných kriviek, v sledovanej oblasti vzniká jeden komplex s maximom absorpcie pri 540 m $\mu$ , ktorého intenzita zafarbenia stúpa so zvyšujúcim sa pH, pričom maximum dosahuje v oblasti okolo pH 1,4—1,7. Absorpčná krivka pri pH 1,7 vykazuje už menší posun absorpčného maxima smerom ku kratším vlnovým dĺžkam. Premeraním stálosti komplexu v maxime absorpcie sme zistili, že v celej sledo-

Tabuľka 1

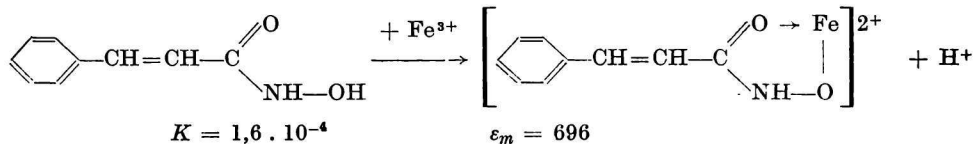
Krivka	pH	Krivka	pH
a	0,5	d	1,1
b	0,7	e	1,4
c	0,9	f	1,7

Graf 1. Absorpčné krivky komplexu kyseliny škoricohydroxámovej s  $\text{Fe}^{3+}$  v závislosti od pH.

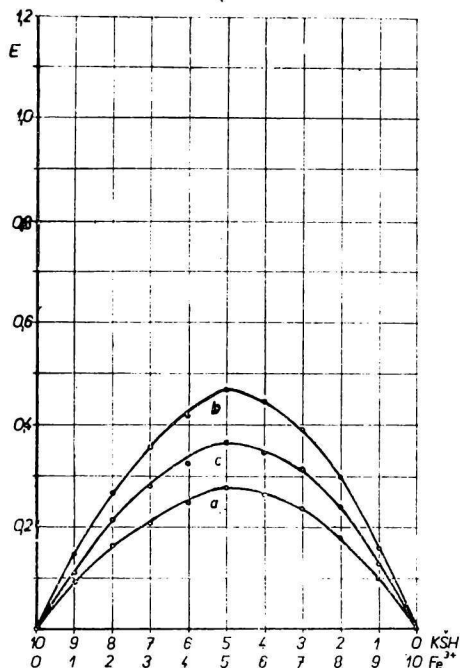
vanej oblasti pH je komplex stály aj počas 24 hodín, pričom rovnováha sa ustáľuje okamžite.

Spektrofotometrické merania pre Jobove krivky sme uskutočnili pri pH 0,6 (graf 2) a pH 1,4 (graf 3), pričom ich priebeh sme sledovali pri vlnovej dĺžke zodpovedajúcej maximu absorpcie (krivka  $b = 540 \text{ m}\mu$ ) a pri ďalších dvoch vlnových dĺžkach (krivka  $a = 460 \text{ m}\mu$ ; krivka  $c = 600 \text{ m}\mu$ ). Postupovali sme tak, že sme zmiešali roztoky  $0,002 \text{ M-K}\text{ŠH}$  a  $0,002 \text{ M-Fe}(\text{NO}_3)_3$  vopred upravené na požadované pH a iónovú silu. Kontrolou pH sme zistili, že po zliatí roztokov sa pH nemenilo. Z priebehu Jobových kriviek sme určili pomer reagujúcich zložiek a extinkčný molárny koeficient. Rovnovážne konštanty sledovaných systémov sme v prípade najstrmších kriviek vypočítali z rozdielu medzi skutočným maximom Jobovej krivky a priesečníkom ich lineárnych vetiev [22].

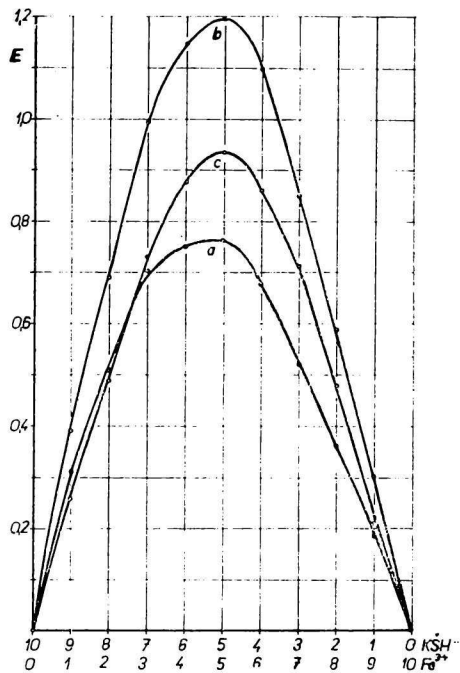
Na grafe 2 Jobove krivky prináležia sústave  $\text{K}\text{ŠH-Fe}^{3+}$  pri pH 0,6. Všetky tri krivky sú jednoznačným dôkazom existencie komplexnej zlúčeniny  $\text{K}\text{ŠH-Fe}^{3+}$  s pomerom 1 : 1. Vznik komplexu možno vyjadriť rovnicou



Krivky na grafe 3 prislúchajú tej istej sústave pri pH 1,4. Z grafu môžeme odčítať, že zloženie komplexu znova zodpovedá pomeru reagujúcich zložiek 1 : 1, aj keď krivka *a* už naznačuje prítomnosť malého množstva komplexu iného pomeru v prospech KŠH voči  $\text{Fe}^{3+}$ . Z Jobovej krivky *b* sme opäť vypočítali rovnovážnu konštantu daného systému a  $\epsilon_m$ . ( $K = 4,9 \cdot 10^{-5}$ ;  $\epsilon_m = 1490$ .)



Graf 2. Jobove krivky komplexu kyseliny škoricohydroxámovej s  $\text{Fe}^{3+}$  merané pri rôznych vlnových dĺžkach (pH 0,6).



Graf 3. Jobove krivky komplexu kyseliny škoricohydroxámovej s  $\text{Fe}^{3+}$  merané pri rôznych vlnových dĺžkach (pH 1,4).

#### *Analytické využitie kyseliny škoricohydroxámovej*

Doteraz opísané výsledky slúžili ako podklad pre využitie KŠH ako komplexometrickeho indikátora na stanovenie železitých iónov. Farebný komplex, ktorý medzi uvedenými zložkami vzniká, pri titrácii s chelatónom III v blízkosti ekvivalentového bodu sa odfarbuje z fialovomodrej farby do ružovej. V ekvivalentovom bode sa ružová farba roztoku mení na žltú, ktorá prináleží železitému komplexonátu. Prechod do ekvivalentového bodu možno bezpečne zistiť jednou kvapkou.

#### Použitú roztoky a prístroje

1. 0,05 M roztok chelátónu III, ktorého faktor sa kontroloval na rodanid dipyridinózinočnatý [26] za použitia eriochrómčerne T ako indikátora.

2. Základný roztok železitej soli sa pripravil z  $\text{FeCl}_3$  p. a. a stanovil sa gravimetricky [20]. Roztok obsahoval 1,890  $\text{Fe}^{3+}$ /1 ml.

3. pH titrovaného roztoku sme upravovali 0,2 N roztokom HCl a kontrolovali na pH metri L. Seibold (Rakúsko) s presnosťou odčítania  $\pm 0,05$  pH.

4. Ako indikátor sme pridávali 1 ml 1 % etanolového roztoku KŠH na 100 ml titrovaného roztoku.

V ďalšej práci sme sledovali rôzne vplyvy, ktoré majú vzťah k vymedzeniu rozsahu využitia indikátora. V tab. 2 sú výsledky súvisiace s vplyvom teploty na stanovenie  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ako najvýhodnejšia sa ukázala teplota v rozmedzí 45—50 °C, pri ktorej je ustáľovanie rovnováhy pri titráciách dostatočne rýchle. Vyššiu teplotu nie je možné použiť, pretože dochádza k odfarbovaniu roztoku ešte pred ekvivalentovým bodom a dosiahnuté výsledky sú nižšie.

V tab. 3 sú uvedené výsledky dosiahnuté v súvislosti so sledovaním vplyvu pH na stanovenie  $\text{Fe}^{3+}$  za „konštantnej teploty“ 45—50 °C ( $n$  = počet vykonaných pokusov;  $s$  = smerodajná odchýlka).

Výsledky poukazujú na pomerne širokú oblasť pH, z ktorej je výhodné pre stanovenie

Tabuľka 2

Vplyv teploty na stanovenie  $\text{Fe}^{3+}$  (pH 1,2)

Teoreticky $\text{Fe}^{3+}$ mg	$n$	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ priemer	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ %	$s$	$T$ °C
9,450	5	9,438	99,9	0,3	20
9,450	5	9,442	99,9	0,2	40
9,450	5	9,448	100,0	0,3	45
9,450	5	9,435	99,8	0,3	50
9,450	5	9,371	99,2	0,5	55
9,450	5	9,613	91,1	1,8	70

Tabuľka 3

Vplyv pH na stanovenie  $\text{Fe}^{3+}$  (45—50 °C)

Teoreticky $\text{Fe}^{3+}$ mg	$n$	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ priemer	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ %	$s$	pH
9,450	5	9,438	99,8	0,4	0,9
9,450	5	9,446	100,0	0,2	1,2
9,450	5	9,450	100,0	0	1,5
9,450	5	9,457	100,1	0,2	1,7

$\text{Fe}^{3+}$  najmä silne kyslé prostredie okolo pH 1, v ktorom je možné v prípade nutnosti potlačiť vplyv niektorých látok, ktoré za vyššieho pH stanovenie ovplyvňujú.

Výsledky v tab. 4 poukazujú na široké koncentračné rozpätie  $\text{Fe}^{3+}$  pri stanovení.

Ďalej sme sledovali (tab. 5) vplyv niektorých aniónov na stanovenie železitých iónov.

Ako vidieť z výsledkov, uvedené anióny ani vo veľkom nadbytku stanovenie neovplyvňujú, čo je vzácné najmä pri fosforečnanoch, ktoré pri dosiaľ používaných indikátoroch železo maskovali. Okrem aniónov uvedených v tabuľke sme sledovali vplyv vlnanov, ktoré tiež stanovenie ani v pomerne vysokých koncentráciách (30 násobok) neovplyvňujú. Zatiaľ však šťavelany a fluoridy pri priamej titracii sa už uplatňujú ako látky maskujúce železo.

Z katiónov sme sledovali vplyv celého radu elementov v rôznych množstvách, pričom niektoré výsledky sú uvedené v tab. 6.

Z dosiahnutých výsledkov vidieť, že ani 5—20 násobné množstvá  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{NH}_4^+$  stanovenie neovplyvňujú. Tým, že dosahujeme nižšie výsledky vzhľadom na železo, stanovenie rušia tieto ióny:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Bi}^{3+}$ .

Tabuľka 4

Vplyv koncentrácie  $\text{Fe}^{3+}$  na stanovenie (45—50 °C; pH = 1,2)

Teoreticky $\text{Fe}^{3+}$ mg	<i>n</i>	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ priemer	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ %	<i>s</i>
3,780	5	3,772	99,8	0,4
9,450	10	9,435	99,8	0,3
18,90	10	18,89	100,0	0,2
37,80	5	37,85	100,1	0,4

Tabuľka 5

Vplyv niektorých aniónov na stanovenie  $\text{Fe}^{3+}$  (45—50 °C; pH 1,1—1,4)

Teoreticky		<i>n</i>	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ mg	Zistené $\text{Fe}^{3+}$ %	<i>s</i>
mg $\text{Fe}^{3+}$	mg aniónu				
9,450	200 $\text{NO}_3^-$	5	9,435	99,8	0,3
9,450	400 $\text{NO}_3^-$	5	9,452	100,0	0,2
9,450	200 $\text{SO}_4^{2-}$	5	9,446	100,0	0,1
9,450	400 $\text{SO}_4^{2-}$	5	9,458	100,1	0,3
9,450	100 $\text{PO}_4^{3-}$	5	9,433	99,8	0,3
9,450	200 $\text{PO}_4^{3-}$	5	9,426	99,8	0,4

Tabuľka 6  
Stanovenie Fe<sup>3+</sup> za prítomnosti niektorých katiónov (45—50 °C; pH 1,1—1,3)

Teoreticky		<i>n</i>	Zistené Fe <sup>3+</sup> priemer	Zistené Fe <sup>3+</sup> %	<i>s</i>	
mg Fe <sup>3+</sup>	mg katiónu					
9,450	Pb <sup>2+</sup>	50	5	9,456	100,1	0,3
9,450		100	5	9,465	100,2	0,4
9,450	Mn <sup>2+</sup>	50	5	9,446	99,9	0,4
9,450		200	5	9,460	100,1	0,3
9,450	Zn <sup>2+</sup>	50	5	9,450	100,0	0,2
9,450		100	5	9,468	100,2	0,3
9,450	Mg <sup>2+</sup>	20	5	9,432	99,8	0,2
9,450		100	5	9,448	100,0	0,1
9,450	Co <sup>2+</sup>	10	5	9,457	100,1	0,3
9,450		40	5	9,477	100,3	0,3
9,450	Hg <sup>2+</sup>	50	5	9,450	100,0	0,0
9,450		100	5	9,436	99,8	0,3
9,450	Cd <sup>2+</sup>	50	5	9,457	100,1	0,2
9,450		100	5	9,457	100,1	0,2
9,450	Ca <sup>2+</sup>	100	5	9,433	99,8	0,2
9,450		200	5	9,448	100,0	0,1
9,450	Al <sup>3+</sup>	30	5	9,435	99,8	0,2
9,450		50	5	9,448	100,0	0,3
9,450	Cr <sup>3+</sup>	10	5	9,432	99,8	0,2
9,450		50	5	9,414	99,6	0,3
9,450	Ce <sup>3+</sup>	20	5	9,446	99,9	0,4
9,450		100	5	9,430	99,8	0,3
9,450	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	200	5	9,442	99,9	0,3
9,450		500	5	9,455	100,1	0,2

## Diskusia

Pri sledovaní pomeru reagujúcich zložiek komplexu kyseliny škoricohydroxámovej a železitých iónov v silne kyslom prostredí sme zistili ich pomer 1 : 1, čo je v súlade s výsledkami našej predhádzajúcej práce [10] pri iných kyselinách hydroxámových. Konečnú štruktúru vznikajúceho komplexu odvodeného od uvedenej kyseliny, ako aj od niektorých ďalších kyselín, ktoré sme už opísali, sme v tejto práci neriešili. Na uvedenom probléme však pracujeme.

V analytickej časti práce využitia komplexu kyseliny škoricohydroxámovej so železitými iónmi sme vymedzili podmienky, za ktorých možno túto kyselinu použiť ako komplexometrický indikátor. Výhodou je, že je možné titrovať aj v silne kyslom prostredí (pH okolo 1), čo doteraz používané indikátory plne neumožňujú. Stanovenie neovplyvňujú fosforečnany ani vínany, ktoré normálne železo maskujú, ako aj niektoré katióny, ktoré za použitia iných indikátorov stanovenie rušia ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ ). Výsledky znižujú nikelnaté, mednaté a bizmutité ióny, čomu nemožno zabrániť, pretože ak sa použije aj prostredie pod pH 1, nie je možné titrovať pri vysokej teplote (80—90 °C), ktorá je pre ustálenie rovnováhy komplexu v prospech komplexonátu železitého obzvlášť výhodná. Pri teplote vyššej než 50 °C nastáva odfarbenie komplexu kyseliny škoricohydroxámovej s  $\text{Fe}^{3+}$  ešte pred ekvivalentovým bodom. Prechod indikátora v ekvivalentovom bode z fialovej farby cez ružovú do žltej možno veľmi dobre postrehnúť a dosiahnuté výsledky reprodukovať, ako možno zistiť z vypočítaných smerodajných odchýlok väčšinou s presnosťou  $\pm 0,2\text{--}0,3\%$ .

## Súhrn

Opisuje sa príprava kyseliny škoricohydroxámovej a tvorba fialového rozpustného komplexu so železitými iónmi v silne kyslom prostredí (pH 0,6—1,7). Spektrofotometricky sa metódou kontinuálnych variácií sledoval pomer reagujúcich zložiek na komplex, pričom sa zistilo, že v celej sledovanej oblasti pH vzniká jediný komplex s pomerom 1 : 1. V ďalšej časti práce sú opísané podmienky, za ktorých možno uvedenú kyselinu využiť ako komplexometrický indikátor pre železité ióny. Najvýhodnejšou sa ukázala oblasť v rozmedzí pH 1,0—1,4, aj keď možno titrovať v kyslejšom prostredí. Zo sledovaných aniónov stanoveniu neprekáža napríklad prítomnosť fosforečnanov ani vínanov v dost vysokých koncentráciách, ktoré železo normálne maskujú, avšak prítomnosť štavellanov a priame titrovanie  $\text{Fe}^{3+}$  za prítomnosti fluoridov výsledky ovplyvňuje. Z celého radu sledovaných katiónov ovplyvňuje výsledky len prítomnosť  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Bi}^{3+}$ . Najvýhodnejšou teplotou titrovaného roztoku je 45—50 °C, ktorú však nie je možné prekročiť. Reprodukovateľnosť dosiahnutých výsledkov vyhodnotená smerodajnou odchýlkou sa väčšinou pohybuje medzi 0,2—0,3 %.



# КОРИЧНОГИДРОКСАМОВАЯ КИСЛОТА, НОВЫЙ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ДЛЯ ЖЕЛЕЗИСТОКИСЛЫХ ИОНОВ

Я. МАЙЕР, В. ШПРИНГЕР

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
Университета имени Комenskого в Братиславе

В работе описывается приготовление коричнегидрохсамовой кислоты и возникновение фиолетового растворимого комплекса с железистокислыми ионами в сильно кислой среде (рН 0,6—1,7). Авторы исследовали спектрофотометрически методом поточных вариаций отношение реагирующих частей в комплексе, причем нашли, что в целой исследуемой области рН возникает один комплекс с отношением 1 : 1. В дальнейшей части работы описываются условия, при которых можно приведенную кислоту использовать как комплексометрический индикатор для железистокислых ионов. Наивыгоднейшей оказалась область в границах рН 1,0—1,4, хотя титровать можно и в более кислой среде. Из испытанных анионов определению не мешает напр. присутствие фосфорнокислых и виннокислых солей в сравнительно высоких концентрациях, которые железо нормально маскирует, однако присутствие щавелевокислых солей и прямая титрация  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии фторидов оказывает влияние на результаты. Из целого ряда исследуемых катионов на результаты оказывает влияние только присутствие  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ . Более подходящей температурой титруемого раствора является температура 45—50°, которую однако нельзя перейти. Репродукция полученных результатов, оцененная расчетом вероятной погрешности, находится в большинстве случаев в пределах 0,2—0,3 %.

Поступило в редакцию 29. 4. 1961 г.

# ZIMTHYDROXAMSÄURE, EIN NEUER KOMPLEXOMETRISCHER INDIKATOR FÜR EISEN(III)-IONEN

J. MAJER, V. ŠPRINGER

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
an der Komenský-Universität in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung der Zimthydroxamsäure und die Bildung eines violetten löslichen Komplexes mit Eisen(III)-ionen in stark saurem Medium (pH 0,6—1,7) beschrieben. Die Autoren untersuchten spektrophotometrisch mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen das Verhältnis der reagierenden Komponenten im Komplex, wobei sie festgestellt haben, dass im gesamten untersuchten pH-Gebiet ein einziger Komplex mit einem Verhältnis von 1 : 1 entsteht. In einem weiteren Teil dieser Arbeit werden die Bedingungen beschrieben, unter denen es möglich ist, die angeführte Säure als einen komplexometrischen Indikator für Eisen(III)-ionen zu benutzen. Am vorteilhaftesten erwies sich der pH-Wert 1,0—1,4, auch wenn es möglich ist, in saurerem Medium zu titrieren. Von den untersuchten Anionen verhindert z. B. weder die Anwesenheit von Phosphaten noch von Tartraten in ziemlich hohen Konzentrationen diese Bestimmung, obwohl diese das Eisen maskieren, wogegen die Gegenwart von Oxalaten und ebenso ein direktes Titrieren des  $\text{Fe}^{3+}$  in Gegenwart von Fluoriden die Ergebnisse

beeinflussen. Aus einer ganzen Reihe von untersuchten Kationen werden die Ergebnisse nur durch die Gegenwart von  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  beeinflusst. Die vorteilhafteste Temperatur der zu titrierenden Lösung, welche jedoch nicht überschritten werden kann, beträgt 45–50 °C. Die Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse, ausgewertet mit dem mittleren Fehler, bewegt sich in der Mehrheit der Fälle zwischen 0,2–0,3 %.

In die Redaktion eingelangt den 29. 4. 1961

#### LITERATÚRA

1. Hill U., *Anal. Chem.* 19, 932 (1947). — 2. Pilz W., *Z. anal. Chem.* 162, 81 (1958). — 3. Molnár L., Domková E., *Českoslov. farm.* 2, 63 (1960). — 4. Tomášch E., Majer J., *Acta Pol. Pharm.* 17, 139 (1960). — 5. Vonesch E., Guargnini, *Anales asoc. quím. arg.* 43, 185 (1955). — 6. Buděšinský B., Körbl J., *Mikrochim. Acta* 6, 922 (1955). — 7. Musente C., *Gazz. chim. ital.* 78, 536 (1948). — 8. Ford J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 19, 1004 (1947). — 9. Cielezsky V., Dénes A., Sándi E., *Acta chim.* 9, 381 (1959). — 10. Majer J., *Hydroxámové kyseliny — komplexometrické indikátory na  $\text{Fe}^{3+}$* . Kandidátska dizertačná práca, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava 1958.
11. Cheng K., Kurtz T., Bray R., *Anal. Chem.* 24, 1640 (1952). — 12. Porter J., *Chemist Analyst* 41, 33 (1952). — 13. Schwarzenbach G., Willi A., *Helv. Chim. Acta* 34, 528 (1951). — 14. Sommer L., Kolařík Z., *Chem. listy* 50, 1323 (1956). — 15. Sommer L., Kolařík Z., *Chem. listy* 50, 1445 (1956). — 16. Musil A., Theis M., *Z. anal. Chem.* 144, 361 (1955). — 17. Rostocki E., *Liebig's Ann. Chem.* 178, 214 (1875). — 18. Thiele J., Pickard H., *Ann.* 309, 189 (1899). — 19. Lauder W., Jonnes J., Masson P., *J. Am. Chem. Soc.* 49, 2534 (1927). — 20. Jílek A., Koča J., *Vážková analýsa a elektroanalýsa II*, Praha 1951, 400.
21. Berčík J., Tölgyessy J., *Potenciometria*, Bratislava 1957, 53. — 22. Job B., *Ann. chim.* 10, 113 (1928). — 23. Harvey A., Manning D., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 568 (1941). — 24. Bent H., French C., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 568 (1941). — 25. Asmus E., *Z. anal. Chem.* 178, 104 (1960). — 26. Buděšinský B., *Chem. listy* 49, 1726 (1955).

Do redakcie došlo 29. 4. 1961

*Adresa autorov:*

*Doc. PhMr. Jaroslav Majer, C. Sc., prom. farm. Vladimír Špringer, Bratislava, ul. Odbojárov, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK.*