

Zbigniew GREGOROWICZ

Roman POKORSKI

Instytut Chemii Analitycznej  
i Ogólnej Politechniki Śląskiej

Instytut Chemii Wyższej Szkoły  
Pedagogicznej - Opole

PEHAMETRYCZNO-CHROMATOGRAFICZNE BADANIA WŁASNOŚCI CHEMICZNYCH  
SOLI WEWNĘTRZNEJ KWASU DWURĘCİOMALONOWEGO

Streszczenie. W badaniach rozpuszczalności związku  $Hg_2C_3O_4$  stwierdzono w sposób pośredni mechanizm tego procesu. Polega on na odtwarzaniu się struktury kwasu malonowego z jednoczesnym tworzeniem kompleksów rtęci (II).

W przeprowadzonych badaniach własności fizykochemicznych soli wewnętrznej kwasu dwuręciomalonowego [1] stwierdzono dużą odporność tego związku na procesy rozpuszczania i roztwarzania. Wyznaczony metodą ekstrakcyjno-kolorymetryczną iloczyn rozpuszczalności w wodzie wynosi dla temp.  $20^{\circ}C$   $7,2 \cdot 10^{-17}$ . W wypadku równowag mających miejsce w roztworach o większej sile jonowej, obserwuje się wzrost rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych. Zjawisko to również dotyczy równowag z udziałem badanego połączenia.

Procesy roztwarzania soli wewnętrznej kwasu dwuręciomalonowego przebiegają znacznie lepiej w wypadku stosowania roztworów zawierających jony silnie kompleksujące jony rtęci (II). I tak roztwarzalność wzrasta, zgodnie z trwałością tworzonych kompleksów rtęci, w roztworach chlorków, ro-danków, jodków i cyjanków.

Zjawiskiem równoległym z procesem roztwarzania osadu soli kwasu dwuręciomalonowego w roztworach jodku potasu, jest powstawanie zasadowego odczynu roztworu. Przeprowadzone badania miały na celu ujęcie ilościowe zachodzących zjawisk oraz wyciągnięcie wniosków odnośnie struktury i własności chemicznych badanego połączenia.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 1. Odczynniki i roztwory

Sól wewnętrzną kwasu dwuręciomalonowego otrzymano przez reakcję stechiometrycznych ilości 0,5 molowych roztworów kwasu malonowego i azotanu

rtęci (II). Przemyty wodą destylowaną osad suszono w temperaturze 90°C przez okres 3 godzin, a następnie przechowywano w eksykatorze nad  $P_2O_5$ .

1 molowy roztwór jodku potasu otrzymano przez rozpuszczenie odważki kryсталicznego KJ - (cz.d.a. - POCh) w wodzie destylowanej. Roztworami stosowanymi do roztwarzania  $Hg_2C_3O_4$  były: 0,1 m roztwory rodanku amonu, octanu sodu, chlorku amonu, kwasu azotowego, 0,2 molowe roztwory: EDTA, wodorotlenku sodu i jodku potasu.

## 2. Aparatura

Pehametr N-512 z elektrodą szklaną SAgP-201z - Elwro Wrocław. Komora chromatograficzna.

### I. Badania pehametryczne

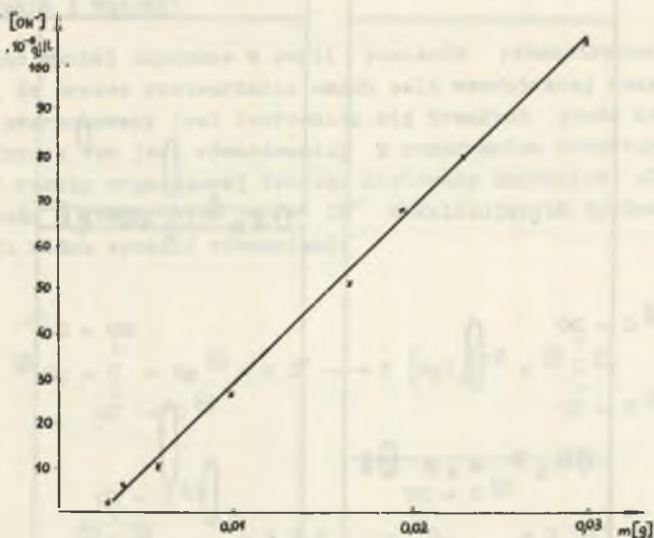
Odważki soli wewnętrznej kwasu dwurzędziomalonowego zadawano 20,00 ml 1 molowego roztworu jodku potasu. Po całkowitym rozтворzeniu się osadu, dokonywano pomiarów wartości pH otrzymanego roztworu. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 1.

Zależność między ilością wydzielonych gramojonów  $OH^-$ , a masą rozтворzonego osadu przedstawia rys. 1.

Tablica 1

Pomiary pehametryczne roztworu KJ z rozтворzonym związkim  $Hg_2C_3O_4$

Masa osadu g	pH	pOH	$OH^-$ gj/l	Ilość gj. $OH^-$ z reakcji roz- twarzania
0,0000	7,00	7,00	$1 \cdot 10^{-7}$	-
0,0029	10,10	3,90	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-6}$
0,0038	10,43	3,57	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-6}$
0,0057	10,69	3,31	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$9,80 \cdot 10^{-6}$
0,0097	11,12	2,88	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$26,40 \cdot 10^{-6}$
0,0165	11,41	2,59	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$51,40 \cdot 10^{-6}$
0,0195	11,53	2,47	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$67,80 \cdot 10^{-6}$
0,0230	11,60	2,40	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$79,6 \cdot 10^{-6}$
0,0297	11,72	2,28	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$105,0 \cdot 10^{-6}$



Rys. 1. Zależność ilości gjonów  $\text{OH}^-$  wydzielonych przy roztworzeniu od masy stosowanego osadu

Z nachylenia prostej na rys. 1 obliczono ilość gramojonów  $\text{OH}^-$  jaka uległaby wydzieleniu przy roztworzeniu 1 gramocząsteczki związku  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$  o masie 501,2 g. Wielkość ta wynosi 1,95 gjonu.

## II. Badania chromatograficzne

Około 0,2 gramowe odważki  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$ , zadawano w probówkach około 10 ml następujących roztworów: 0,1 molowego:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,2 molowego: EDTA, NaOH, KJ. Z kolei pozostawiano na okres 48 godzin w celu osiągnięcia równowagi osad - roztwór. Po tym czasie próbki roztworów nanoszono na bibułę chromatograficzną Whatman 44. Naniesiono również próbki roztworów: kwasu malonowego, malonianu sodu, kwasu malonowego w roztworze 0,2 m KJ oraz wody będącej w równowadze z osadem  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$ .

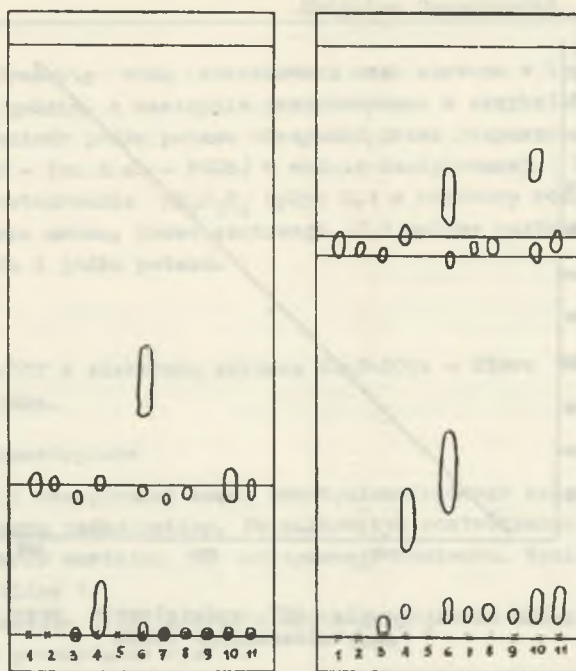
Bibuły kondycjonowano przez okres 2 godzin w parach rozpuszczalników dwóch układów rozwijających:

I Eter dwuinopropylowy :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (90:7:3) [2]

II butanol :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (10:2:5) [3]

a następnie rozwijano techniką wstępującą. Po wysuszeniu plamy wywoływano roztworem alkoholowym zieleni bromokrezolowej. Rozmieszczenie plam na chromatogramach przedstawiono na rys. 2.





I

II

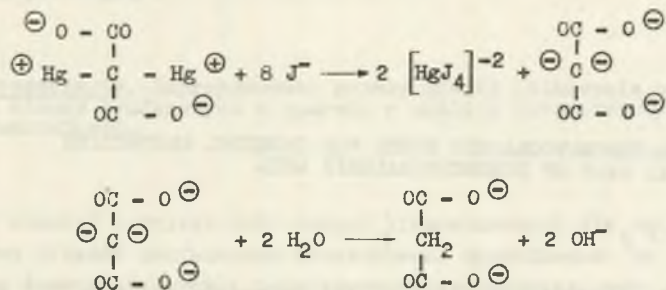
Rys. 2. Chromatogramy roztworów z rozpuszczonym  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$   
 I układ : eter dwuizopropylowy :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (90:7:3)  
 II układ : butanol :  $\text{HCOOH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  (10:2:5)

Kolejność naniesienia analiz:

- 1) kwas malonowy,
- 2) malonian sodowy,
- 3) roztwór osadu w 0,1 n  $\text{HNO}_3$ ,
- 4) roztwór osadu w 0,2 m EDTA,
- 5) roztwór osadu w wodzie,
- 6) roztwór osadu w 0,1 m  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,
- 7) roztwór osadu w 0,1 m  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,
- 8) roztwór osadu w 0,1 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 9) roztwór osadu w 0,2 m  $\text{NaOH}$ ,
- 10) roztwór osadu w 0,2 m  $\text{KJ}$ ,
- 11) roztwór kwasu malonowego w 0,2 m  $\text{KJ}$ .

## 3. Podsumowanie i wnioski

Analizując wyniki uzyskane w serii pomiarów pehametrycznych należy stwierdzić, że proces roztwarzania osadu soli wewnętrznej kwasu dwutęcio-malonowego uwarunkowany jest tworzeniem się trwałych jonów kompleksowych  $[\text{HgJ}_4]^{-2}$ . Proces ten jest równoznaczny z rozerwaniem struktury  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$ , zaś produkt reszty organicznej tworząc nietrwały karbanion ulega wtórnej reakcji z wodą z utworzeniem jonów  $\text{OH}^-$  alkalizujących środowisko. Przebieg reakcji można wyrazić równaniami:



Odtwarzanie się w procesie roztwarzania jonu malonianowego, zostało potwierdzone badaniami chromatograficznymi. Rozmieszczenie o wartościach  $R_f$ : dla układu I 0,23-0,26, i dla układu II 0,67-0,71, korespondujące z rozmieszczeniem plam odpowiadającymi kwasowi malonowemu, wskazuje jednoznacznie na obecność tego związku w roztworze.

Chromatogramy te wskazują jednocześnie na zwiększenie rozpuszczalności  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$  poprzez wzrost siły jonowej roztworu, co zaobserwować można pojawieniem się plam w roztworach  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  i  $\text{NaOH}$ . Słaba rozpuszczalność  $\text{Hg}_2\text{C}_3\text{O}_4$  w wodzie potwierdzana jest brakiem plam w odniesieniu do roztworu wodnego.

Pozostałe plamy na chromatogramach odpowiadają tworzącym się w procesie roztwarzania kompleksom rtęci bądź to z jonami pochodzącymi z roztworów stosowanych, bądź też z układów rozwijających.

## LITERATURA

- [1] Gregorowicz Z., Pokorski R.: Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Chemia 63 3 (1973).
- [2] Knappe E., Peteri D.: Z. anal. Chem., 188, 184 (1962).
- [3] Kalyankar G.D., Krishnaswamy P.R., Srenivasaya M.: Current Sic., 21, 220 (1952).

ПЕХАМЕТРИЧЕСКО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ВНУТРЕННЕЙ СОЛИ ДИМЕРКУРЬМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

В исследованиях растворимости соединения  $Hg_2C_3O_4$  последственным методом подтверждён механизм этого процесса. Он заключается в воспроизведении структуры малоновой кислоты с одновременным образованием комплексов ртути (II).

PEHAMETRIC-CHROMATOGRAPHIC TESTS FOR CHEMICAL PROPERTIES  
OF INTERNAL SALT OF DIMERCURYMALONIC ACID

Summary

While testing dilutability of the compound  $Hg_2C_3O_4$  one has revealed the mechanism of that process indirectly. It depends upon the production of the structure of malonic acid with simultaneous formation of mercuric complexes.