

Wirkung nur im Falle der Kupfer- und Kobaltkomplexe wahrnehmbar ist. Bei der Deutung der Erscheinung wurde die Möglichkeit der Bildung einerseits von gemischten, andererseits von Sauerstoff tragenden Komplexen, ferner der Umstand in Rechnung gezogen, daß der Oxydationszustand des Kupfers und des Kobalts bei der Anwesenheit der erwähnten reduktiven Verbindungen sich für die Reaktion günstig alternieren haben.

Die Untersuchung der Desaminationsgeschwindigkeit wurde durch optische und elektrochemische Messungen ergänzt. Aus diesen Messungen konnte auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen Desaminationsgeschwindigkeit und Komplexstabilität geschlossen werden.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen-Kémiai Intézete.
Érkezett: 1960. IV. 5.

Új eljárás karbonsavkloridok savklorid tartalmának meghatározására

BURGER KÁLMÁN és SCHULEK ELEMÉR

A karbonsavkloridok a preparatív szerves kémia és a szerves-kémiai nagyipar igen fontos alapanyagai.

Nagy részük acilezőképessége folytán igen bomlékony. Már a levegő nedvességtartalmának hatására karbonsav és sósav képződése közben részleges bomlást szenvednek. A karbonsavklorid minták ezért savklorid mellett majdnem mindig tartalmaznak kevés szabad karbonsavat és sósavat is. E vegyületek analitikájával igen keveset foglalkoztak^{1, 2, 3}. A *Siggia* és *Stahl*² által a karbonsavkloridok minősítésére kidolgozott — még leginkább használatos — eljárás nehézkes és tapasztalataink szerint nem is mindig célravezető.

Egy konkrét feladat során foglalkoznunk kellett a gyógyszeriparban használt palmitinsavklorid minősítésével. Tekintettel arra, hogy az irodalomban e feladat megoldására alkalmas módszert nem találtunk, új eljárást kellett kidolgoznunk.

Módszerünk lényege a következő:

A palmitinsavkloridot vízmentes (abszolút) alkohollal reagáltatjuk. A savklorid az etilalkoholt acilezi, palmitinsavas etilészter és sósav képződik. A minta előzetes bomlása során keletkezett szabad palmitinsav az etilalkohollal nem lép reakcióba, hanem változatlanul feloldódik abban. Az alkoholos oldat összes sósav tartalmát (az észterképződés során keletkezett sósavat a bomlástermék sósavval együtt) metilvörös indikátor mellett lúg mérőoldattal megtitráljuk. (A palmitinsav alkoholos oldatának kémhatása megegyezik a metilvörös indikátor átcsapási pH -jával.) Ezután fenolftalein indikátor mellett lúggal továbbtitrálva meghatározzuk a minta szabad palmitinsav tartalmát. Az észter az adott kísérleti körülmények között a mérőoldattal nem reagál. A szeszes oldat a minta tényleges savklorid tartalmával ekvivalens mennyiségű észtert tartalmaz. Utóbbi lúgfelesleggel forrón elhidrolizálható. Az észter elszappanosítására fogyott lúg mennyiségéből számítjuk ki a minta savklorid tartalmát.

A kisebb szénatomszámú karbonsavak a palmitinsavnál erősebb savak. Alkoholos oldatuk metilvörös indikátorra nézve savanyú kémhatású.

E savak savkloridjainak bomlása során keletkezett szabad karbonsav és sósav tartalma a tényleges savklorid tartalom mellett az előzőekben vázolt két indikátoros acidimetriás módszerrel nem határozható meg. Metilvörös indikátor mellett lúggal titrálva ugyanis nemcsak a sósav, hanem a szabad szerves sav egy része is semlegesítődik. Az ilyen savkloridok teljes analizésénél az észterképződés során szabaddá váló sósavat az esetleges bomlás miatt jelenlevő sósavval és szerves savval együtt fenolftalein indikátor mellett lúggal megtitráljuk. A ktitrált oldathoz ezután lúgfelesleget adunk és meghatározzuk a savklorid tartalommal ekvivalens mennyiségű észter elszappanosítására fogyott lúg mennyiségét. A lúg feleslegét ebben az esetben 0,1n kénsav oldattal mérjük vissza. Az észterképződés során felszabaduló sósavat az esetleges bomlás miatt jelenlevő sósavval együtt mint klorid iont argentometriásan (Volhard szerint) határozzuk meg. A felsorolt mérési adatokból (összes savtartalom, tényleges savklorid tartalom és klorid tartalom) kiszámítható a minta savklorid tartalma mellett a bomlásterméként jelenlevő szabad karbonsav és sósav mennyisége is.

Egyes kivételes esetekben helytelen tárolás során a savkloridok esetleg acilezhető anyaggal (fenolok, alkoholok stb.) is szennyeződhetnek. Ezek természetesen a savkloridban észter alakban lesznek jelen. A fent vázolt eljárás során az ilyen észterszennyezés is a tényleges savklorid tartalomhoz adódna. Tekintettel arra, hogy az észterszennyeződés a savklorid és alkohol reagálásakor savat nem termel, jelenléte az észterképződés során keletkező szabad sósav és az észter elszappanosítására fogyott lúg mennyiségéből felismerhető. Észterszennyeződés jelenlétében ugyanis a szappanosításra több lúg fogy, mint amennyi sósav a savklorid és alkohol reakciója során felszabadult. Bomlatlan karbonsavklorid vizsgálatánál természetesen a két érték megegyezik. A gyakorlatban a karbonsavkloridok kismérvű bomlás folytán általában mindig tartalmaznak kevés szabad sósavat és karbonsavat. Így általában az alkohollal elreagált savklorid oldat sósav tartalmára több mérőoldat fogy, mint a keletkezett észter elszappanosítására.

Az előzőekben vázolt eljárás kidolgozása során megvizsgáltuk a palmitinsavklorid (és egyéb karbonsavkloridok) etilalkohollal való észterképző-

¹ J. Mitchell and D. M. Smith : Aquametry. Interscience Publ., New York, 1948. 361. o.

² S. Siggia : Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. New York, John Wiley, 1954. 55. o.

³ B. Saville : Analyst, 82. 269. 1957.

désének körülményeit. Megállapítottuk, hogy a palmitinsavklorid és az ecetsavklorid vízmentes alkoholban oldva (kb. 0,05—0,20 g savklorid 20 ml abszolút etanolban) szobahőmérsékleten már 10 perc alatt teljes egészében észterre alakult át. A benzoésavklorid és a klórecetsavklorid kisebb sebességgel acilezi az etanolt. Utóbbi savkloridoknál az észterképződés elősegítése céljából az alkoholos oldatot forró vízfürdőn 5 percig melegítettük. Az irodalmi adatokkal ellentétben alkoholos oldatban az észterképződés kvantitatív lefolyásának biztosításához nincs szükség külön savmegkötő anyagra (pl. piridinre). Az észterképződés során keletkező savat (protont) maga az oldószer molekula köti meg (alkoholónium ion).

Vizsgálat tárgyává tettük továbbá a palmitinsavas etilészter (valamint az ecetsavas, klórecetsavas és benzoésavas etilészter) hidrolízisének körülményeit. Megállapítottuk, hogy ha az észterképződés során keletkezett szabad savat (és a minta eredeti savtartalmát) 0 °C-ra (olvadó jégben) lehűtött oldatban titráljuk meg fenolftalein indikátor mellett, a 0,1 n lúg mérőoldat a felsorolt észterekkel nem reagál. Egy csepp 0,1 n lúggal túltitrált oldat színe percekig nem változik. Kivételet képez az aránylag könnyebben bomló klórecetsavas etilészter. Ennek meghatározásánál a fenolftalein mellett ktitrálta oldat színe kb. egy perc alatt elhalványodik. Megállapítást nyert továbbá, hogy az előzőekben tárgyalt észterek forró vízfürdőn, ha legalább 40—50%-os lúgfelesleget alkalmazunk, egy óra alatt kvantitatíve elszappanosíthatók. A palmitinsavklorid esetén ügyelnünk kell arra, hogy a reakcióelegy a hidrolízis során tartalmazzon annyi alkoholt, amennyi a még a bomlatlan állapotban levő észter oldatban tartásához szükséges.

Az eljárás leírása

Kémszerek:

Abszolút alkohol (100,0%-os), Winkler⁴ előírata szerint fémkalcium segítségével készítve,
0,1 n nátronlúg,
0,1 n sósav (illetve kénsav),
0,1 n ezüstnitrát,
0,1 n ammóniumrodanid,
metilvörös indikátor,
fenolftalein indikátor,
ferrinitrát indikátor (10%-os ferrinitrát oldat 10%-os salétromsavban).

A sósav és szabad karbonsav tartalom meghatározása

Gondosan kiszáritott vagy abszolút alkohollal többször átöblített 100 ml-es becsiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba kb. 20 ml abszolút alkoholt öntünk. A csiszolat szárazra törése után a lombikot analitikai mérlegen megmérjük, majd analitikai pontossággal kb. 6—12 ml 0,1 n nátronlúg mérőoldattal ekvivalens mennyiségű karbonsavklorid mintát mérünk bele. A lombik szájába visszafolyó hűtőként szolgáló, kis vattapamatot tartalmazó üvegtölcsért helyezünk. A reakcióelegyet forró vízfürdőn 5 percig melegítjük, majd olvadó jég közt lehűtjük. Ecetsavklorid és palmitinsavklorid esetén az észterképződés 10 perc alatt szobahőmérsékleten is teljesen végbemegy.

Palmitinsav- és sztearinsavklorid esetén 2 csepp metilvörös indikátor mellett 0,1 n nátronlúg mérőoldattal megtitráljuk az észterképződés során keletkezett sósavat és a

minta esetleges szabad sósav tartalmát. Ezután 5 csepp fenolftalein indikátort adunk az oldathoz és a lúg mérőoldattal tovább titráljuk, megmérjük a minta szabad karbonsav tartalmát. Erősebb savak savkloridjának analizálásánál az abszolút alkoholos reakció után 5 csepp fenolftalein indikátor mellett 0,1 n nátronlúg mérőoldattal együtt titráljuk meg az észterképződés során keletkező sósavat és a minta eredeti szabad sósav és szabad karbonsav tartalmát. Ezeknél a savkloridoknál — amennyiben a teljes analízis elvégzése a cél, a savklorid tartalommal ekvivalens észter elhidrolizálásánál a lúg feleslegét 0,1 n kénsav oldattal mérjük vissza, majd az összes sósav tartalmat (mint kloridot) argentometriásan Volhard szerint határozzuk meg. A klorid tartalmat analitikai pontossággal feleslegben adagolt 0,1 n ezüstnitrát mérőoldattal lecsapjuk. A reakcióelegybe kb. 1 g káliumnitrátot szórunk, majd a csapadék tömörítése céljából felforraljuk. Az ezüstnitrát feleslegét, lehűtés után 1 ml ferrinitrát indikátor mellett 0,1 n ammóniumrodanid mérőoldattal megtitráljuk.

A savklorid tartalom meghatározása

A fenolftalein indikátor mellett lúg mérőoldattal megtitrált oldathoz analitikai pontossággal még kb. 1,5—2-szer annyi 0,1 n nátronlúgot csurgatunk, mint amennyi a megelőző titrálásnál fogyott. Amennyiben a lúg hozzáadására a reakcióelegy megzavarosodna, annyi 96%-os etilalkoholt öntünk hozzá, amíg az éppen feltisztul. A lombikot ezután forró vízfürdőn kb. 1 óra hosszat melegítjük, majd a lúgfeleslegét, 0,1 n sósav, illetve kénsav mérőoldattal a fenolftalein indikátor vörös színe teljes eltűnéséig, visszatitráljuk. Az észter elszappanosítására fogyott 0,1 n nátronlúg mérőoldat a tényleges savklorid tartalmat méri.

A teljes analízis eredményének kiszámítása

$$\begin{aligned} \text{A minta tényleges savklorid tartalma \% -ban} &= \frac{100 \{C - (B + D)\} M}{A} \\ \text{A minta szabad sósav tartalma \% -ban} &= \frac{100 \{E - (C - (B + D))\} 3,646}{A} \\ \text{A minta szabad karbonsav tartalma \% -ban} &= \frac{100 \{(B - E) M\}}{A} \end{aligned}$$

ahol a lemért minta súlya: A mg; fenolftalein indikátor mellett fogyott B ml 0,1 n lúg mérőoldat; összesen alkalmaztunk C ml 0,1 n lúg mérőoldatot; a lúgfelesleg visszamérésére fogyott D ml 0,1 n sav mérőoldat; a klorid tartalomra fogyott E ml 0,1 n ezüstnitrát mérőoldat (palmitinsavkloridnál E ml 0,1 n nátronlúg mérőoldat), M = a mért savklorid milligramm-molekulasúlyának tized része (palmitinsavkloridnál 27,487, ecetsavkloridnál 7,850, klórecetsavkloridnál 11,295, benzoésavkloridnál 14,057). M_s = a karbonsav milligramm-molekulasúlyának tized része (palmitinsavnál 25,64, ecetsavnál 6,005, klórecetsavnál 9,45, benzoésavnál 12,21).

Amennyiben $E < C - (B + D)$, a minta észterszennyvezést tartalmaz.

Ellenőrző vizsgálatok

Vizsgálatainkhoz a következő mintákat használtuk: 1. desztillációval tisztított analitikai tisztaságú palmitinsavklorid, 2. analitikai tisztaságú palmitinsavklorid, 3. technikai minőségű palmitinsavklorid, 4. analitikai tisztaságú ecetsavklorid, 5. technikai minőségű ecetsavklorid, 6. analitikai tisztaságú klórecetsavklorid, 7. analitikai tisztaságú benzoésavklorid.

Az analitikai tisztaságú készítmények összes karbonsav és sósav tartalmát (savklorid + a bomlás során keletkezett sósav és karbonsav) a gyógyszerkönyvi szappanszám meghatározás segítségével mértük meg. Lúgos hidrolízis után argentometriásan meghatároztuk a minták klorid tartalmát. A palmitinsavklorid és a benzoésavklorid esetében lúgos hidrolízis után alkalmas módon izoláltuk és meghatároztuk a minták összes karbonsav tartalmát (savklorid + a bomlás során keletkezett szabad karbonsav). A mérések eredményei az új módszerünkkel kapott eredményekkel igen jó egyezést mutattak.

⁴ L. Winkler: Ber., 38. 3612. 1915.; Z. angew. Chem., 29. I. 18. 1916.

Az előzőekben leírt új eljárásunk segítségével meghatároztuk a felsorolt minták tényleges savklorid, szabad sósav és szabad karbonsav tartalmát. A kapott értékek összegét a beméréssel vetettük össze (1., 2., 3. táblázat).

1. táblázat

Acetilklorid minta (technikai) teljes analizisének eredménye

Lemért minta, mg	Tényleges savklorid tartalom		Bomlástermék				Összesen	
			sósav		ecetsav			
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
104,0	83,5	80,31	1,31	1,26	19,20	18,46	104,0	100,0
118,0	94,4	80,03	0,73	0,62	21,80	18,47	116,9	99,1

2. táblázat

Benzoilklorid minta (p. a.) teljes analizisének eredménye

Lemért minta, mg	Tényleges savklorid tartalom		Bomlástermék				Összesen	
			sósav		benzoosav			
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
95,8	94,6	98,75	0,80	0,83	0,0	0,0	95,4	99,5
211,4	210,4	99,53	1,2	0,57	0,0	0,0	211,6	100,1

Vizsgálataink szerint (beleértve az előzőekben felsorolt ellenőrző méréseket is) új módszerünk relatív hibája nem éri el a $\pm 1,0\%$ -ot. Mérési eredményeink közül néhányat a 4. táblázatban foglaltunk össze.

3. táblázat

Palmitilklorid minták teljes analizisének eredményei

A minta jelzése	Lemért minta, mg	Tényleges savklorid tartalom		Bomlástermék				Összesen	
				sósav		palmitinsav			
		mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Analitikai tisztaságú, desztillált	127,4	121,7	95,5	0,25	0,2	4,59	3,6	126,5	99,3
	207,9	200,2	96,3	0,31	0,15	7,07	3,4	207,6	99,85
Analitikai tisztaságú	139,5	132,9	95,3	0,0	0,0	5,58	4,0	138,5	99,3
	123,2	117,0	95,0	0,0	0,0	5,05	4,1	122,1	99,1
Technikai minőségű	143,5	130,6	91,0	0,86	0,6	8,18	5,7	139,6	97,3
	208,7	189,1	90,6	1,25	0,6	12,10	5,8	202,5	97,0

Összefoglalás

Új eljárást dolgoztunk ki karbonsavklorid minták tényleges savklorid tartalmának és a bomlás során keletkezett szabad sósav és szabad karbonsav tartalmának meghatározására.

A vizsgálandó mintát abszolút alkohollal reagáltatjuk. A savklorid az alkohollal észterképződés közben reagál. Az észter elszappanosítására fogyott lúg mérőoldat a minta tényleges savklorid tartalmát méri.

Előíratot közlünk a minta bomlástermékeként jelenlévő sósav és karbonsav tartalmának mérésére is.

4. táblázat
Karbonsavklorid minták tényleges savklorid tartalma

A minta jelzése	Lemért mennyiség, mg	Tényleges savklorid tartalom	
		mg	%
Acetilklorid, analitikai tisztaságú	43,5	43,1	99,1
	66,9	65,7	98,2
	106,6	105,0	98,5
Acetilklorid, technikai minőségű	104,0	83,5	80,3
	118,0	94,4	80,0
Klóracetilklorid, analitikai tisztaságú	79,6	77,7	97,6
	117,4	114,2	97,3
Benzoilklorid, analitikai tisztaságú	95,8	94,6	98,8
	211,4	210,4	99,5
Palmitilklorid, analitikai tisztaságú, desztillált	127,4	121,7	95,5
	207,9	200,2	96,3
Palmitilklorid, analitikai tisztaságú	139,5	132,9	95,3
	123,2	117,0	95,0
Palmitilklorid, technikai minőségű	143,5	130,6	91,0
	208,7	189,1	90,6

Neues Verfahren zur Bestimmung des effektiven Säurechloridgehaltes von Carbonsäurechloriden.
K. Burger und E. Schulek

Verfasser geben einen Arbeitsgang zur Untersuchung verschiedener Carbonsäurechloride zwecks Bestimmung ihrer effektiven Säurechloridgehalte sowie ihrer eventuellen infolge Hydrolyse entstandenen Salzsäure, sowie Carbonsäuregehalte an. Die Carbonsäurechloride reagieren mit absolutem Äthanol unter Bildung von Estern. Aus der Esterzahl dieser Lösung lässt sich der Carbonsäurechloridgehalt berechnen.

Wird das Reaktionsgemenge im Falle von Palmityl- bzw. Stearylsäurechloride nach der Esterifizierung und vor der Esterzahlbestimmung zuerst gegen Methylrot, dann gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, so kann auch die eventuelle freie Salzsäure, bzw. Carbonsäure berechnet werden. Bei der Untersuchung von Acetylchlorid neutralisiert man gegen Phenolphthalein und be-

dient sich bei der Esterzahlbestimmung einer volumetrischen Schwefelsäure. Nach Durchführung einer Gesamtchlorbestimmung kann der Gehalt an freier Salzsäure bzw. Carbonsäure ebenfalls berechnet werden.

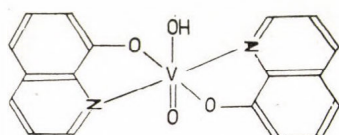
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen-
és Analitikai-Kémiai Intézete.
Érkezett: 1960. IV. 11.

Adatok a 8-oxikinolin-vanádium(V) kémiájához

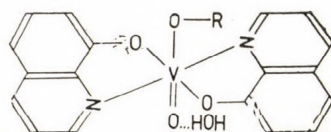
BALOG JÁNOS és CSÁSZÁR JÓZSEF*

Korábban *Bielig* és *Bayer*¹ részletesen tárgyalták a 8-oxikinolin (oxin) V(III), V(IV) és V(V) komplexeinek előállítását, azok tulajdonságait és szerkezetét. Megállapították, hogy az oxin vanádium(V)-komplexének szerkezete az I formulával írható le. Ezen vegyület alkoholban való oldásakor ibolya — vörös színátmenetet figyeltek meg, mely jelenséget egy transz-szin-szin (ibolya) → transz-anti-anti (vörös) átrendeződéssel hozták kapcsolatba. Ezen átalakulás sebességi állandójára 0 és 23 C°-on $5,29 \cdot 10^{-4}$ és $6,73 \cdot 10^{-4}$, míg aktiválási energiájára 1,6 kcal/mol érték adódott.

Újabbán *Blair* és munkatársai² is behatóan vizsgálták ezen kérdést és analízis, molekulásúly, valamint infravörös mérési adatok alapján kimutatták, hogy alkoholok jelenlétében, ellentétben az előbbi szerzők¹ megállapításával, észtereződési folyamat megy végbe, míg aminok és tiolok jelenlétében a megfelelő addíciós vegyület keletkezik. Vizsgálataik szerint az alkoholok jelenlétében bekövetkező változás a O=V—OH csoporttal kapcsolatos, mivel hasonló reakciót a csak Me=O csoporttal rendelkező komplexeknél [(C₉H₆ON)₂MoO₂, (C₉H₆ON)₃NbO stb.] még nem figyeltek meg.



I



I—VI

I: R = H	IV: R = C ₃ H ₇
II: = CH ₃	V: = C ₄ H ₉
III: = C ₂ H ₅	VI: = C ₅ H ₁₁

* Hazánk felszabadulásának 15. évfordulója alkalmából a Szegedi Tudományegyetem által rendezett tudományos ülésszakon elhangzott előadás.

¹ H. J. Bielig und F. Bayer: Liebigs Ann., 584. 96. 1953.

² A. J. Blair, D. A. Pantony and G. J. Minkoff: J. Inorg. Nuclear Chem., 5. 316. 1958.

Dolgozatunkban az (I—VI) vegyületek elnyelési színeképét, a piridines oldatban bekövetkező átalakulás sebességét és a különböző alkoholok jelenlétében beálló egyensúlyt tárgyaljuk röviden.

Kísérleti rész

Az I—VI vegyületeket irodalmi adatok alapján^{1, 2} p. a. vegyszerekből állítottuk elő, tisztaságukat és összetételüket N-analízissel ellenőriztük. A használt aminok BDH p. a. tisztaságúak voltak, az alkoholokat a szokásos módon tisztítottuk. Az elnyelési görbéket Beckman DU spektrofotométerrel mértük ki szobahőmérsékleten, 1,0 cm-es küvettákkal.

A II—V komplexek és a piridin közötti reakciót spektrofotometrikanus követtük. A méréseket 25, 35 és 45 C°-on, állandó észterkoncentráció mellett 480 mμ-nál végeztük. A sebességi állandókat az észterek megfelelő alkoholos és piridines oldatai fajlagos extinkciója, illetve az átalakulás folyamán mért extinkciók és a kezdeti koncentráció ismerete alapján számítottuk.

Az egyensúlyi viszonyok vizsgálatára irányuló előzetes méréseinket ugyancsak spektrofotometrikanus, 480 mμ-nál, állandó komplexkoncentráció mellett, 0, 20 és 40 C°-on végeztük.

A kísérleti adatok tárgyalása

a) Az elnyelési színekép vizsgálata

A vanádium(V) lezárt legkülső 3p elektronhéjjal rendelkezik, ennek megfelelően alaptermként egy ¹S term szerepel, a vegyület diamágneses¹. Kvantummechanikai számítások³ szerint az ¹S term semmilyen szimmetria esetén sem hasad fel, az elnyelési színeképben termfelhasadási sávok nem jelennek meg. Méréseink szerint az abszorpciós görbék csak nagy intenzitású (log ε > 3) sávokat tartalmaznak, valószínűen a központi fémion és az oldószer, illetve a ligandok megfelelő atomja közötti elektronátugrási folyamatok eredményeként.

A komplexek szerkezetére irányuló infravörös vizsgálatok² szerint az I, illetve a II—VI komplexeknél kimutatható a V—O, O—H, illetve a V—O—C kötésnek megfelelő sáv, tehát a megadott szerkezetek bizonyítottaknak tekinthetők. Lényegében

³ Pl. Kiss Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 10. 39. 1956.