

## P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

REAKCIE VOLFRĀMANOV S NIEKTORÝMI ORGANICKÝMI HYDROXY-  
ZLŪČENINAMI, NAJMĀ S CUKRAMI

EDUARD PLŠKO

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Reakcie molybdénanov a volfrámanov s organickými zlúčeninami obsahujúcimi dve OH skupiny v  $\alpha$ -polohe sa dosiaľ sledovali v roztokoch len pri pomerne malom počte týchto zlúčenín. Reakciu molybdénanov a volfrámanov s kyselinou vínnou sledoval na základe zmeny optickej otáčavosti tejto kyseliny prídavkom uvedených solí už D. Gernez [1, 2]. Spektrofotometricky sledoval A. K. Babko a T. N. Ryčkovová [3] sústavu obsahujúcu molybdénan a pyrokatechín a autor [4] sústavu obsahujúcu molybdénan, resp. volfráman a pyrogalol.

Vo väčšine ďalších prípadov sú však uvedené metódy skúmania pomerne málo citlivé, pretože vznikajúce komplexné zlúčeniny sú málo stabilné, v dôsledku čoho sa v roztoku nachádzajú len vo veľmi nízkej koncentrácii. Oveľa lepšie výsledky možno získať sledovaním zmien pH sústav obsahujúcich molybdénan, resp. volfráman po pridaní zlúčenín s dvoma OH skupinami v  $\alpha$ -polohe. Na tomto základe sa podarilo dokázať reakciu molybdénanov, resp. volfrámanov s niektorými ďalšími uvedenými látkami, najmä s glycidmi. Stúpnutie pH možno v sledovaných roztokoch pohodlne identifikovať pomocou fenolftaleínu. Tento sa v roztokoch zložiek nefarbí, kým po ich zmiešaní je červeno sfarbený. Uvedená reakcia je za použitia niektorých skúmaných zlúčenín pomerne citlivá a môže sa použiť na ich dôkaz, napr. pri chromatografii. (V prípade dulcitu a sorbitu je za použitých experimentálnych podmienok v makroskúmvke citlivosť tejto reakcie určená záporným logaritmom medzného zriedenia  $pD = 4,2$ .)

V práci sa sleduje citlivosť tejto reakcie na niektoré zlúčeniny za použitia roztoku volfrámanu sodného, ktorý dáva pomerne intenzívnejšie sfarbenie ako molybdénan.

## Experimentálna časť

Roztok volfrámanu sodného sa pripravil z  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dvakrát vyzrážaného alkoholom, aby sa odstránili voľné alkálie, pretože roztok bežného volfrámanu sodného p. a. sám farbí fenolftaleín na červeno. Uvedenou operáciou získaný bezvodý  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sa vysušil pri  $105^\circ\text{C}$  do konštantnej váhy. Ku množstvu volfrámanu sodného potrebného na prípravu 0,5 M roztoku sa pred doplnením odmernej banky pridal alkoholický roztok fenolftaleínu v takom množstve, kým sa práve začal tvoriť zákal. Takto pripravený

Tabuľka 1

Molárna koncentrácia	0,5	0,2	0,15	0,10	0,05	0,03	0,015	0,010	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0003	0,0001
Etylénglykol	0													
Sacharóza	0													
Maltóza	0													
Laktóza	+1	0 <sup>2</sup>												
Glukóza	+++	++	+	0										
Glycerín	+++	++	+											
Vínan sodný	++++	++++	++++	++++	+++	++	+	0						
Fruktóza	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	+++	++	+	0		
Dulcit	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	+++	++	+		0
Sorbit	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	+++	++	+	0

1. Nasýtený roztok pri 20 °C, 2. nasýtený roztok, zriedený na 0,4 pôvodnej koncentrácii.

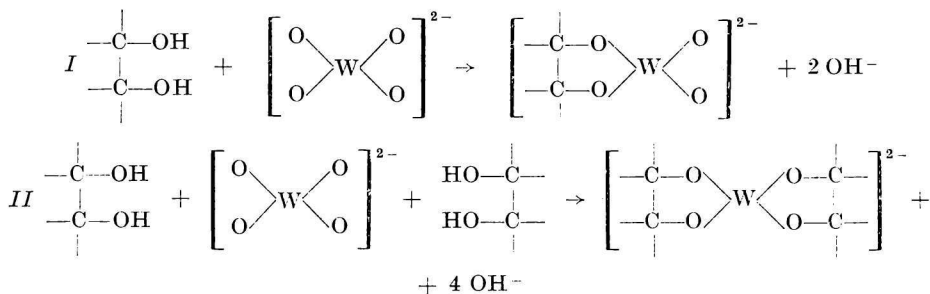
roztok je slaboružovo sfarbený v dôsledku hydrolyzy volfrámanu sodného, avšak pri pätnásobnom zriedení vodou, aké sa pri sledovaní vzoriek dosahuje, je úplne bezfarebný.

1 ml takto pripraveného roztoku volfrámanu sodného s fenolftaleínom sa pridá ku 4 ml skúmanej vzorky a ca po 5 minútach sa v skúmavke pozoruje sfarbenie výsledného roztoku. Získané výsledky zachycuje tab. 1, kde + znamená slaboružový nádych, ++ dobre pozorovateľné ružové sfarbenie, +++ ružový roztok, +++ intenzívne červený roztok.

V tab. 1 uvedený prah citlivosti opisovanej reakcie možno posunúť k ešte nižším koncentráciám zvýšením prídavku činidla, ktoré však má za následok, že i slepý pokus nadobúda slaboružové sfarbenie, čo sťažuje dôkaz.

### Diskusia

Zvýšenie koncentrácie hydroxylových iónov v roztoku volfrámanu sodného prídavkom roztoku niektorých  $\alpha$ -dihydroxyzlúčenín môže byť zapríčinené tvorbou pomerne málo stabilného komplexného iónu vznikajúceho pravdepodobne podľa niektorej z týchto reakčných schém:



Podobnému priebehu nasvedčuje aj väčšia stabilita volfrámanových komplexov než molybdénanových, čo je v súhlase so zásaditejším charakterom volfrámanu.

Zaujímavým poznatkom pri tom je, že zmiešaním roztoku etylénglykolu, ako aj sledovaných disacharidov nevznikajú s volfrámanom ióny  $\text{OH}^-$  o koncentrácii postačujúcej na sfarbenie fenolftaleínu ani pri pomerne vysokých koncentráciách zložiek. Dá sa očakávať, že táto vlastnosť súvisí s priestorovým usporiadaním ich molekúl. Podobne nie je bez zaujímavosti, že opísaná reakcia je citlivá ešte na ca 150 krát nižšiu koncentráciu fruktózy než glukózy.

Zistené rozdielne chovanie volfrámanov voči jednotlivým  $\alpha$ -dihydroxyzlúčeninám umožňuje využiť túto reakciu pri analytickom hodnotení uvedených zlúčenín; po zistení stability jednotlivých vznikajúcich komplexov môže uvedená reakcia slúžiť aj ako základ ich kvantitatívneho potenciometrického alebo kolorimetrického stanovenia.

### Súhrn

Zistilo sa, že prídavkom roztoku molybdénanu, resp. volfrámanu sodného k niektorým  $\alpha$ -dihydroxyzlúčeninám zvýši sa pH v dôsledku ich reakcie za

tvorby komplexných zlúčenín. Toto stúpnutie možno sledovať pomocou sfarbenia fenolftaleínu.

V práci sa sleduje citlivosť reakcie volfrámanu sodného na etylénglykol, sacharózu, maltózu, laktózu, glukózu, glycerín, vínan sodný, fruktózu, dulcít a sorbit.

## РЕАКЦИИ ВОЛЬФРАМАТОВ С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ, ИМЕННО САХАРАМИ

ЭДУАРД ПЛШКО

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой  
Академии Наук в Братиславе

### Выводы

Было определено, что прибавлением раствора молибденовокислого или вольфрам-  
вокислого натрия к некоторым  $\alpha$ -диоксисоединениям возрастет pH в результате обра-  
зования комплексных соединений, что можно наблюдать при помощи перехода окраски  
фенолфталеина в красную.

В работе исследована чувствительность определения этиленгликоля, сахарозы,  
мальтозы, лактозы, глюкозы, глицерина, виннокислого натрия, фруктозы, дульцита  
и сорбита при помощи вольфрам-окислого натрия.

Поступило в редакцию 18. 12. 1957 г.

## REAKTIONEN DER WOLFRAMATEN MIT EINIGEN ORGANISCHEN HYDROXYVERBINDUNGEN, HAUPTSÄCHLICH MIT SACCHARIDEN

EDUARD PLŠKO

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes an der Slowakischen  
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass durch Zugabe von Natriummolybdat, resp. Natrium-  
wolframat zu einigen  $\alpha$ -dihydroxy-Verbindungen der pH-Wert der Lösungen ansteigt.  
Diese Zunahme des pH-Wertes, welche durch die Bildung von Komplexverbindungen  
verursacht ist, kann an den Farbänderungen des Phenolphthaleins verfolgt werden.

Es wurde die Empfindlichkeit des Nachweises von Äthylenglykol, Saccharose, Maltose,  
Lactose, Glucose, Glycerin, Natriumtartrat, Fructose, Dulcít und Sorbit mittels Natrium-  
wolframat untersucht.

In die Redaktion eingelangt den 18. 12. 1957

### LITERATÚRA

1. Gernez D., Compt. rend. Acad. Sci. 104, 783 (1887). — 2. Gernez D., Compt.  
rend. Acad. Sci. 106, 1527 (1888). — 3. Babko A. K., Ryčkova T. N., Ukrajín. chim.  
ž. 17, 198 (1951). — 4. Plško E., Chem. zvesti 12, 95 (1958).

Došlo do redakcie 18. 12. 1957