

Reakcie činidla s roztokmi kovových solí

Na reakcie sa použil 0,5 % alkoholický roztok činidla a 2 % roztoky dusičnanov alebo síranov príslušných kovov.

Skúmala sa reaktivnosť v neutrálnom, acetátovom a amoniakálnom prostredí.

a) V neutrálnom prostredí, t. j. v zmesiach obsahujúcich roztoky činidla a kovovej soli dochádza k reakciám s kationmi: Hg^{I} (žltá zrazenina), Pd^{II} (červenohnedá zrazenina, rozpustná v nadbytku činidla), Fe^{II} (tmavozelené sfarbenie), Fe^{III} (tmavohnedé sfarbenie), Co^{II} (červenohnedé sfarbenie), Ag^{I} (žlté sfarbenie, ktoré po chvíli stmavne), Cu^{II} (modrozelená zrazenina). V zriedených roztokoch Cu^{II} vzniká nadbytkom činidla hnedé sfarbenie, ak je nadbytok Cu^{II} , tvorí sa zelené sfarbenie.

b) V prostredí regulovanom octanom sodným Hg^{II} tvorí žltú zrazeninu, ktorá sa zahriatím zmení na červenohnedú, Pb^{II} dáva žlté sfarbenie, Co^{II} červenohnedé sfarbenie, Cd^{II} žltú zrazeninu, Cu^{II} hnedú zrazeninu a Ni^{II} červenohnedú zrazeninu.

c) V amoniakálnom prostredí Hg^{II} vytvára červenohnedú zrazeninu, Pb^{II} žltú zrazeninu, Tl^{I} žltú zrazeninu, Co^{II} tmavohnedé sfarbenie, Cu^{II} tmavofialovú zrazeninu a Ni^{II} purpurovočervené sfarbenie. Použitím pyridínu namiesto amoniaku pri Ni^{II} a Cu^{II} vznikli červené, resp. hnedé sfarbenia, spôsobené tvorbou pyridínových solí.

Roztoky solí Zn^{II} , Sn^{II} , Sn^{IV} , Al^{III} , Cr^{III} , Ca^{II} , Sr^{II} a Ba^{II} nedávajú s činidlom nijaké viditeľné reakcie.

*Izolácia a analýza solí**Nikelnatá soľ*

Za horúca sa zmiešali roztoky 0,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml 5 % amoniaku a 0,44 g činidla v 20 ml alkoholu. Vznikol červený roztok, z ktorého sa čoskoro začali vylučovať purpurovočervené kryštálky. Tieto sa odfiltrovali, premyli 2 % amoniakom a vysušili v exsikatore do konštantnej váhy. Látka sa rozpúšťa v horúcom alkohole a v acetóne. Čiastočne sa rozpúšťa v amylalkohole a v octane sodnom. Nerozpúšťa sa v éteri a v chloroforme. Pri 215 °C sa začína rozkladať.

Analýza

Pre $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{SNi} \cdot \text{NH}_3$ ($\bar{M} = 284,95$)

vypočítané	N = 19,67 %	Ni = 20,06 %
zistené	N = 19,34 %	Ni = 19,92 %

*Mednatá soľ**1. Z amoniakálneho prostredia:*

Zmes horúcich roztokov 0,5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ v 20 ml 15 % amoniaku a 0,4 g činidla v 50 ml alkoholu sa nechala pomaly chladnúť. Po chvíli sa začali vylučovať tmavofialové kryštálky, ktoré sa odfiltrovali a premyli 2 % amoniakom. Vysušili sa v exsikatore do konštantnej váhy.

Látka sa čiastočne rozpúšťa v amylalkohole, octane etylnatom a v alkohole. Nerozpúšťa sa v éteri. Topí sa pri 226—229 °C.

Analýza

Pre $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{SCu} \cdot \text{NH}_3$ ($M = 289,80$)

vypočítané	N = 19,34 %	Cu = 21,93 %
zistené	N = 19,11 %	Cu = 21,76 %

2. Z kyslého prostredia:

Zmiešali sa roztoky 0,25 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody a 0,3 g činidla v 20 ml alkoholu. Vznikol tmavozelený roztok, z ktorého sa začali vylučovať tmavé kryštálky.

Po 4 hodinách sa produkt odfiltroval, premyl 50 % alkoholom a vysušil pri 100 °C. Čiastočne sa rozpúšťa v alkohole na zelený roztok, v acetóne a v amylalkohole. Nerozpúšťa sa v éteri, chloroforme a v octane etylnatom.

*Analýza*Pre $(C_8H_5O_2N_3S)_2Cu$ ($M = 484,02$)

vypočítané	N = 17,36 %	Cu = 13,13 %
zistené	N = 17,06 %	Cu = 13,18 %

Kademnatá soľ

Do roztoku 0,25 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ v 20 ml vody sa pridalo 0,4 g činidla v 20 ml alkoholu. Do tejto zmesi sa potom dali 4 kvapky koncentrovaného amoniaku. Vznikol slabožltý zákal, ktorý sa zahriatím zmenil na kryštalickú zrazeninu. Produkt sa odfiltroval, premyl 2 % amoniakom a vysušil pri 105 °C. Čiastočne sa rozpúšťa v alkohole, amylalkohole a v octane etylnatom. Nerozpúšťa sa v éteri a v chloroforme. Topí sa pri 242 °C.

*Analýza*Pre $(C_8H_5O_2N_3S)_1Cd$ ($M = 532,89$)

vypočítané	N = 15,72 %	Cd = 21,09 %
zistené	N = 15,67 %	Cd = 21,32 %

Pyridínové soli Cu^{II} a Ni^{II} rezorecyldéntiosemikarbazónu sa pripravili obdobne ako amosoli. Sušili sa do konštantnej váhy v exsikátore.

*Analýza*Pre $C_8H_7O_2N_3SCu \cdot py$ ($M = 351,88$)

vypočítané	N = 15,92 %	Cu = 18,06 %
zistené	N = 15,63 %	Cu = 18,24 %

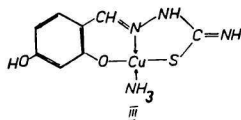
Pre $C_8H_7O_2N_3SNi \cdot py$ ($M = 347,03$)

vypočítané	N = 16,15 %	Ni = 16,91 %
zistené	N = 15,99 %	Ni = 16,92 %

Sušením pri vyššej teplote tieto soli strácajú molekulu pyridínu.

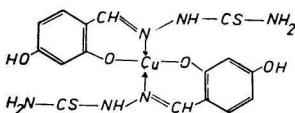
Diskusia

V prípade izolovaných mednatých solí sa pri štruktúrnej formulácii vychádza z koordinačnej štvorsýtnosti medi.



Vo fialovej soli $C_8H_7O_2N_3SCu \cdot NH_3$ je činidlo trojdonorovým reagentom s dvoma aciskupinami a s jednou cykloskupinou, t. j. chová sa ako dvojsýtna kyselina (vzorec III).

V tmavohnedej soli $(C_8H_5O_2N_3S)_2Cu$ sa činidlo chová ako jednosýtna kyselina, a to ako dvojdonorový reagent s jednou aciskupinou a s jednou cykloskupinou (vzorec *IV*).



Nikelnatá soľ

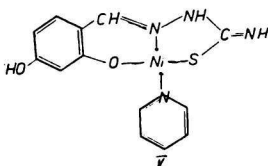
Má empirický vzorec $C_8H_7O_2N_3S Ni \cdot NH_3$. Štruktúrne môžeme túto soľ vyjadriť podobným vzorcom ako meďnatú soľ z amoniakálneho prostredia (vzorec *III*). Činidlo je tu trojdonorovým reagentom s dvoma aciskupinami a s jednou cykloskupinou, t. j. chová sa ako dvojsýtna kyselina.

Kademnatá soľ

Má vzorec $(C_8H_5O_2N_3S)_2Cd$. Pri štruktúrnej formulácii sa vychádza z koordináčnej štvorsýtnosti kadmia. Činidlo je tu dvojdonorovým reagentom s jednou aciskupinou a s jednou cykloskupinou, t. j. má vlastnosti jednosýtnej kyseliny. Kademnatá soľ má podobný štruktúrny vzorec ako meďnatá soľ z kyslého prostredia (vzorec *V*).

Pyridínové soli

Červená nikelnatá pyridínová soľ má zloženie $C_8H_7O_2N_3S Ni \cdot py$. Môžeme ju vyjadriť štruktúrnym vzorcom (*V*):



Hnedá meďnatá pyridínová soľ má zloženie $C_8H_7O_2N_3SCu \cdot py$ a môžeme ju formulovať podobným štruktúrnym vzorcom ako nikelnatú soľ (vzorec *V*).

Súhrn

Študovala sa solitvornosť β -rezorecyldéntiosemikarbazónu ako kyseliny jednosýtnej a dvojsýtnej s niektorými dvojmocnými kationmi. Izolovali a analyzovali sa tieto kryštalické soli: nikelnatá (purpurovočervená), meďnatá soľ z amoniakálneho prostredia (tmavofialová), meďnatá soľ z kyslého prostredia (tmavozelená), kademnatá soľ (žltá) a pyridínové soli Cu^{II} a Ni^{II} . Na podklade experimentálnych výsledkov sa prediskutovali štruktúrne formulácie týchto solí.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЛИ β -РЕЗОРЦИЛИДЕНТИОСЕМИКАР- БАЗОНА (II)

С. СТАНКОВЯНСКИЙ, И. ЧАРСКИЙ

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета имени
Коменского в Братиславе

Выводы

В работе изучалось появление солей β -резорцилидентioсемикарбазона, как одно- и двухсътной кислот с некоторыми двухвалентными катионами. Были изолированы и анализированы следующие кристаллические соли: соль никеля (пурпуровокрасная краска), соль меди в аммиакальной среде (темнофиалетовая краска), соль меди в кислой среде (темнозеленная краска), соль кадмия (желтая краска) и соли пиридина с Cu^{II} и Ni^{II} . На основе экспериментальных результатов продискутовались структурные формуляции этих солей.

Поступило в редакцию 14. 4. 1960 г.

METALLSALZE DES β -RESORCYLIDENTHIOSEMICARBAZONS (II)

S. STANKOVIANSKY, J. ČÁRSKY

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

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Salzbildungseigenschaft des β -Resorcylidenthiosemicarbazons als einer einbasischen und zweibasischen Säure mit einigen zweiwertigen Kationen untersucht. Die Autoren isolierten und analysierten folgende kristallisierten Salze: Nickel(II)-salz (purpurrot), Kupfer(II)-salz aus ammoniakalischem Medium (dunkelviolet), Kupfer(II)-salz aus saurem Medium (dunkelgrün), Cadmiumsalz (gelb) und die Pyridinsalze des Cu^{II} und Ni^{II} . Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse wird über die Strukturformulationen dieser Salze diskutiert.

In die Redaktion eingelangt den 14. 4. 1960

LITERATÚRA

1. Sircar G., Satyabadi S., J. Indian Chem. Soc. 31, 450 (1954). — 2. Miyatake K., J. Pharm. Soc. Japan 72, 1162 (1952).

Do redakcie došlo 14. 4. 1960

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviansky, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie
Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského.

Prom. chemik Jozef Čársky, Bratislava, Sasinkova 2, Ústav lekárskej chémie Lekárskej
fakulty Univerzity Komenského.