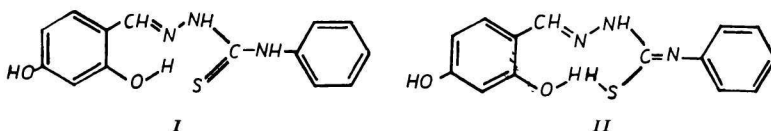


Cheláty rezorcyлідén-4-fenyltiosemikarbazónu (III)

S. STANKOVIANSKY, J. ČÁRSKY, Š. HALADA

*Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského.
Bratislava*

Rezorcyлідén-4-fenyltiosemikarbazón podobne ako predtým študované činidlá [1—8] reaguje s niektorými kovovými kationmi za vzniku chelátov. Štúdiom týchto chelátov sa zistilo, že činidlo môže vystupovať ako jednosýtna i ako dvojsýtna kyselina, čo vyplýva z možnosti vytvárať tautoméne formy.



Ako jednosýtna kyselina vystupuje v kobaltnej soli, ktorá sa izolovala ako zmes neutrálneho a aniónového chelátu.

Dvojsýtnou kyselinou je v soliach, ktoré sa izolovali v zásaditom prostredí (olovnatá a kadmennatá soľ, meďnaté a nikelnaté amokomplexy, pyridínové komplexy).

Rezorcyлідén-4-fenyltiosemikarbazón sa pri tvorbe izolovaných chelátov chová ako trojdonorový ligand (—OH, v *orto*-polohe —SH, resp. =S a *terc.* dusík).

Štruktúrne formulácie izolovaných chelátov sú uvedené v diskusnej časti práce.

Analytické využitie činidla je predmetom štúdia.

Experimentálna časť

Príprava činidla

Všeobecný postup pri syntéze tiosemikarbazónov aldehydov opísal K. Miyatake [9]. Rezorcyлідén-4-fenyltiosemikarbazón sa pripravil kondenzáciou rezorcínaldehydu a fenyltiosemikarbazidu. Zmiešali sa ekvimolárne množstvá týchto látok rozpustených v 50 % alkohole. Zmes sa asi 5 minút zahrieva do varu. Po ochladení sa vylúčila žltozelená kryštalická látka, ktorá sa odfiltrovala a premyla 50 % alkoholom. Po dvojnásobnej kryštalizácii v alkohole sa látka vysušila pri 80 °C. Výťažok bol 85 % teórie. Bod topenia (nekorig.) bol 225 °C.

Analýza

Pre $C_{14}H_{13}O_2N_3S$ ($M = 287,33$)

vypočítané:	14,62 % N,	11,16 % S,	4,56 % H,	58,52 % C;
zistené:	14,50 % N,	10,85 % S,	4,45 % H,	58,40 % C.

Reakcia činidla s roztokmi kovových solí

Na reakcie sa použili 2 % roztoky dusičnanov (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}), síranov (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), resp. chloridov (Mn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}) kovových solí, pripravené z chemikálií p. a., a 0,5 % alkoholický roztok činidla.

Reakcie sa uskutočňovali tak, že do päťnásobného objemu roztoku činidla sa pridával jeden objem roztoku kovovej soli. Roztok octanu sodného a NH_4OH sa pridával pred roztokom kovovej soli.

a) V neutrálnom prostredí Hg_2^{2+} tvorí šedozelenú zrazeninu, Fe^{2+} a Fe^{3+} tmavohnedý roztok, Co^{2+} červenohnedý roztok (státím prechádza na tmavohnedý), Cu^{2+} hnedú zrazeninu a Ni^{2+} žltozelenú zrazeninu.

b) V prostredí regulovanom octanom sodným (pridávalo sa 0,5 ml 10 % roztoku) Ag^+ tvorí hnedý roztok, Hg^{2+} žltú zrazeninu, Mn^{2+} tmavohnedý roztok (po chvíli sa vyľúči zrazenina), Fe^{2+} a Fe^{3+} zelenohnedý roztok, Pb^{2+} žltú zrazeninu, Cd^{2+} žltú zrazeninu, Co^{2+} červenohnedý roztok (státím prechádza na tmavohnedý), Cu^{2+} hnedý roztok (po chvíli zrazenina) a Ni^{2+} červenohnedý roztok (po chvíli zrazenina).

c) V amoniakálnom prostredí (pridávalo sa 0,5 ml 10 % NH_3) Ag^+ tvorí hnedý roztok, Hg^{2+} žltú zrazeninu, ktorá státím prechádza na hnedú až čiernu, Mn^{2+} červenohnedý roztok, Pb^{2+} žltú zrazeninu, Cd^{2+} žltozelený roztok, Co^{2+} červenohnedý roztok (státím prechádza na tmavohnedý), Cu^{2+} hnedý roztok (po chvíli zrazenina) a Ni^{2+} červenohnedý roztok.

Roztoky solí Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} a Mg^{2+} nedávajú s činidlom nijaké viditeľné reakcie.

Izolovanie a analýza solí

Kovové zložky izolovaných solí sa stanovili: Co, Pb a Cd ako sírany, Cu ako CuSCN a Ni vázkove s dimetylglyoximom. Dusík sa stanovil metódou „mikro-Dumas“.

Kobaltnatá soľ

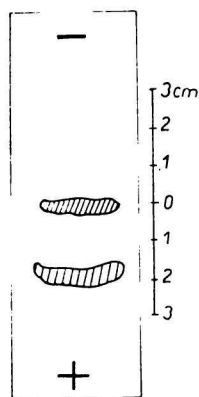
Do horúceho roztoku 0,25 g činidla v 20 ml alkoholu sa pridalo 10 ml vodného roztoku $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ktorý obsahoval 0,12 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vznikol červenohnedý roztok (po chvíli tmavohnedý), z ktorého sa po ochladení vyľúčila čiernohnedá kryštalická látka, ktorá sa odfiltrovala, premyla studeným alkoholom a vodou a vysušila sa pri 105 °C. Rozpúšťa sa v alkohole, acetóne a čiastočne vo vode (za tepla).

Analýza

Pre $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{S})_2\text{Co}$ ($M = 631,58$)

vypočítané:	13,31 % N,	9,33 % Co;
zistené:	13,25 % N,	9,02 % Co.

Izolovaná soľ sa podrobila ionofóreze na papieri. Použil sa prístroj pre dvojsmernú ionofórezu podľa Wagenhoffera (výrobca Druplast, Kuklov). Na chromatografický papier sa postupne nanieslo 0,1 ml 1 $\cdot 10^{-3}$ molárneho alkoholického roztoku izolovanej látky. Ionofóreza prebiehala v KH-ftalátovom tlmivom roztoku o pH 6,3, ktorý sa pri-



Ionoforeogram 1.

pravil podľa Clarka a Lubsa s prídavkom acetónu (celkové množstvo acetónu bolo 30 %), pri potenciálovom spáde 13 V/cm po dobu 9 1/2 hodiny. pH tlmivého roztoku sa kontrolovalo pred prídavkom acetónu.

Ionoforézou sa zistilo, že izolovaná látka je zmes dvoch chelátov: neutrálneho a aniónového (pozri ionoforeogram 1).

Pri uskutočnení reakcie Co^{2+} s činidlom pozorovať, že v hornej vrstve vzniknutého hnedého roztoku pri styku so vzduchom dochádza k tmavnutiu (pod vrstvou benzínu toto je možné pozorovať až po niekoľkých hodinách len na styčných plochách kvapalných fáz a v dusíkovej atmosfére k tomuto javu vôbec nedochádza). To nasvedčuje, že tu dochádza k oxidácii Co^{2+} (predpokladá sa oxidácia kobaltnatého chelátu na chelát kobaltitý). Pri ionoforéze sme však vždy dostali aj škvrnu aniónového chelátu.

Olovnatá soľ

Do zmesi roztokov 0,25 g činidla v 100 ml alkoholu a 0,28 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v 10 ml vody sa za varu a miešania pridalo po kvapkách 5 ml 10 % octanu sodného. Najprv vznikol žltý zákal, ktorý sa po 5 minútovom zahrievaní do varu zmenil na oranžovú kryštalickú zrazeninu. Táto sa ešte za horúca odfiltrovala, premyla horúcim alkoholom a vodou a vysušila sa pri 105 °C. Pri sušení látky sa nepozorovali nijaké zmeny. Čiastočne sa rozpúšťa v horúcom alkohole. Nerozpúšťa sa vo vode.

Analýza

Pre $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{SPb}$ ($M = 492,52$)

vypočítané:	8,53 % N,	42,08 % Pb;
zistené:	8,43 % N,	41,64 % Pb.

Kademnatá soľ

Zmiečali sa roztoky 0,15 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml vody a 0,25 g činidla v 60 ml alkoholu. Do tejto zmesi sa za varu a miešania po kvapkách pridalo 5 ml 10 % octanu sodného. Najprv vznikol žltý zákal, ktorý sa varením premenil na žltú kryštalickú zrazeninu. Za horúca odfiltrovaná zrazenina sa premyla horúcim alkoholom a vysušila sa pri 105 °C do konštantnej váhy. Pri sušení mení produkt zafarbenie na zeleno a postupne až do šeda. K tejto zmene dochádza pozvoľna i pri sušení soli vo vákuovom exsíkátore. Látka sa nerozpúšťa v alkohole ani vo vode.

Analýza

Pre $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{SCd}$ ($M = 397,72$)

vypočítané:	10,57 % N,	28,26 % Cd;
zistené:	10,61 % N,	28,14 % Cd.

Mednaté soli

1. Z amoniakálneho prostredia

Do roztoku 0,25 g činidla v 25 ml alkoholu sa pridalo 2,5 ml koncentrovaného NH_3 . Táto zmes sa zahriala do varu a zmiešala sa s roztokom 0,22 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml vody. Vznikol tmavohnedý roztok, z ktorého sa po chvíli vylúčila hnedá kryštalická látka. Po dvoch hodinách sa odfiltrovala, premyla alkoholom a vodou a vysušila sa vo vákuovom exsikátore. Rozpúšťa sa v alkohole a v acetóne. Nerozpúšťa sa vo vode.

Analýza

Pre $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{SCu} \cdot \text{NH}_3$ ($M = 365,88$)

vypočítané:	15,32 % N,	17,37 % Cu;
zistené:	15,22 % N,	17,30 % Cu.

2. Z pyridínového prostredia

Roztok 0,25 g činidla sa zahrial do varu a zmiešal sa s 2 ml pyridínu a s roztokom 0,22 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml vody. Vznikol tmavohnedý roztok, z ktorého sa po ochladiení vylúčila hnedá kryštalická látka. Po dvoch hodinách sa látka odfiltrovala, premyla alkoholom a vodou a vysušila sa vo vákuovom exsikátore. Čiastočne sa rozpúšťa v alkohole, nerozpúšťa sa vo vode.

Analýza

Pre $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{SCu py}$ ($M = 427,99$)

vypočítané:	13,09 % N,	14,84 % Cu;
zistené:	13,26 % N,	14,64 % Cu.

Nikelnaté soli

1. Z amoniakálneho prostredia

Roztok 0,25 g činidla v 15 ml alkoholu sa zahrial do varu a potom sa zmiešal s 0,5 ml koncentrovaného NH_3 a s roztokom 0,25 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml vody. Vznikol purpuročervený roztok, z ktorého sa vylúčili červenohnedé kryštáliky. Po 2 hodinách sa produkt odfiltroval, premyl alkoholom a vodou a vysušil sa vo vákuovom exsikátore. Rozpúšťa sa v alkohole a v acetóne, nerozpúšťa sa vo vode.

Analýza

Pre $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{SNi} \cdot \text{NH}_3$ ($M = 361,03$)

vypočítané:	15,52 % N,	16,27 % Ni;
zistené:	15,42 % N,	16,38 % Ni.

2. Z pyridínového prostredia

Táto soľ sa pripravila rovnako ako pyridínová soľ mednatá. Použil sa roztok 0,25 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v 10 ml vody. Je to hnedá kryštalická látka, čiastočne rozpustná v alkohole, nerozpustná vo vode.

Analýza

Pre $C_{14}H_{11}O_2N_3S_2Ni$ py ($M = 423,10$)

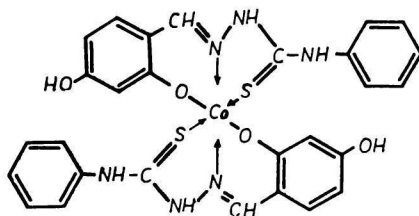
vypočítané: 13,24 % N. 13,87 % Ni;

zistené: 13,12 % N. 13,85 % Ni.

Diskusia

Na základe výsledkov analýz izolovaných chelátov, ďalej na základe ich vlastností, ako aj vlastností samotného liganda, berúc do úvahy charakter centrálného atómu, možno tieto cheláty štruktúrne formulovať takto:

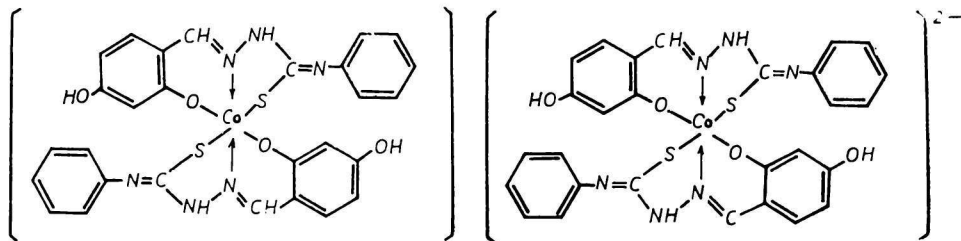
Pri reakcii činidla s Co^{2+} , ako sme už uviedli, vznikajú dva cheláty: neutrálny a aniónový. Pri štruktúrnej formulácii pri oboch vychádzame z koordinačného čísla 6 centrálného atómu. Pri neutrálnom cheláte môžeme predpokladať oktaedrickú štruktúru (vzorec III). Aniónový chelátový komplex



III

za predpokladu, že dochádza k oxydácii Co^{2+} na Co^{3+} , chová sa ako kyselina bis(rezorcylidén-4-fenyltiosemikarbazón)kobaltitá, ktorú môžeme štruktúrne vyjadriť vzorcom IV

Keďže existencia kobaltitého chelátu sa jednoznačne nedokázala, treba uvažovať aj možnosť vzniku kyseliny bis(rezorcylidén-4-fenyltiosemikarbazón)kobaltnatej (vzorec IVa). Tvorba takéhoto chelátu sa už pozorovala pri rezorcylidéntiosemikarbazóne [10] a 2-hydroxy-1-naftaldehýdtiosemikarbazóne [11].



IV

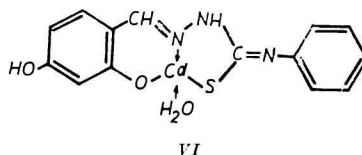
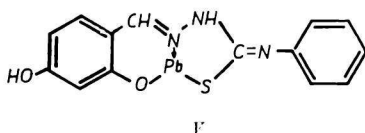
IVa

Pri hodnotení výsledkov ionofórey treba brať do úvahy aj možnosť disociácie druhej skupiny —OH liganda. Autori prác [10, 11] však zistili, že k disociácii tejto skupiny —OH dochádza len v zásaditom prostredí, a preto sme pri štúdiu diskutovaného aniónového chelátového komplexu túto možnosť nepredpokladali. Skutočnosť, že pri reakcii činidla s Co^{2+} dochádza k vzniku uvedených dvoch chelátov, nasvedčuje, že v slabo kyslom prostredí (pH 6,3) existujú vedľa seba obidve tautomérne formy činidla.

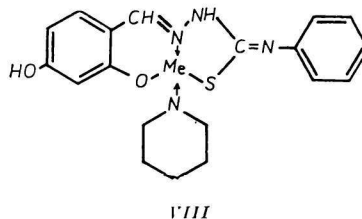
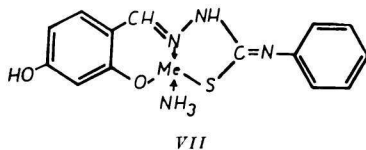
Pri olovnatom cheláte vychádzame z neobvyklého koordinačného čísla 3 centrálného atómu. Štruktúrne túto soľ môžeme vyjadriť ako rovinný chelát vzorcom V

Prítomnosť viazanej molekuly vody, ku ktorej by smerovala štvrtá väzba centrálného atómu, nepodarilo sa nám zistiť ani pri sušení soli v exsikatore. Podobné olovnaté cheláty boli opísané pri všetkých doteraz študovaných činidlách tohto typu [1—8].

Pri kadmernom cheláte vychádzame z koordinačného čísla 4 centrálného atómu. Štvrtá väzba smeruje k molekule vody, ktorá sa však ľahko odštiepuje už pri sušení soli vo vákuovom exsikatore. Soľ pritom mení zafarbenie (pozri experimentálnu časť). Štruktúrne túto soľ formulujeme ako rovinný chelát (vzorec VI).



V prípade meďnatých a nikelnatých amokomplexov a pyridínových komplexov vychádzame z koordinačného čísla 4 centrálného atómu. Štvrtú väzbu vytvára koordinačne viazaná molekula amoniaku, resp. pyridínu. Štruktúrne tieto soli formulujeme ako rovinné cheláty (vzorec VII a VIII).



Exaktnejšie potvrdenie priestorového usporiadania navrhnutých štruktúr si vyžiada ešte ďalšie štúdium.

Súhrn

Študovali sa reakcie rezorcyлідén-4-fenyltiosemikarbazónu ako chelátotvorného činidla s niektorými kovovými kationmi. Zistilo sa, že pri tvorbe kovových chelátov môže činidlo vystupovať ako jednosýtna i ako dvojsýtna kyselina. Izolovali a analyzovali sa tieto cheláty: $(C_{14}H_{12}O_2N_3S)_2Co$, ktorý je zmesou neutrálneho a aniónového komplexu, ďalej $C_{14}H_{11}O_2N_3SPb$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCd \cdot H_2O$ (rozkladá sa), $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu$ py a $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot py$.

Diskutuje sa o štruktúrnych formuláciách týchto solí.

ХЕЛАТЫ РЕЗОРЦИЛИДЕН-4-ФЕНИЛТНОСЕМИКАРБАЗОНА (III)

S. Stankovjanský, J. Čársky, Š. Halada

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета имени Коменского, Братислава

Изучались реакции резорцилиден-4-фенилтиосемикарбазона в качестве хелатообразующего реагента некоторыми катионами металлов. Нашли, что при образовании металлических хелатов реактив может вести себя как одноосновная и как двухосновная кислота. Выделили и провели анализ следующих хелатов: $(C_{14}H_{12}O_2N_3S)_2Co$, который является смесью нейтрального и анионного комплекса, $C_{14}H_{11}O_2N_3SPb$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCd \cdot H_2O$ (разлагается), $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu$ пи и $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi$ пи.

H_2O (разлагается), $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu$ пи и $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi$ пи.

В работе обсуждаются структурные формулы этих солей.

CHELATE DES RESORCYLIDEN-4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONS (III)

S. Stankoviansky, J. Čársky, Š. Halada

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

Es wurden die Reaktionen des Resorcyliiden-4-phenylthiosemicarbazons als chelatbildendes Reagens mit einigen Metallkationen einem Studium unterworfen. Dabei wurde festgestellt, dass dieses Reagens bei der Bildung von Metallchelaten sowohl als einbasische als auch als zweibasische Säure auftreten kann. Es wurden folgende Chelate isoliert und analysiert: $(C_{14}H_{12}O_2N_3S)_2Co$, das eine Mischung des neutralen und des Anionen-Komplexes ist, $C_{14}H_{11}O_2N_3SPb$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCd \cdot H_2O$ (zersetzt sich), $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot NH_3$, $C_{14}H_{11}O_2N_3SCu \cdot Py$ und $C_{14}H_{11}O_2N_3SNi \cdot Py$.

In dieser Arbeit wird über die Strukturformulierungen dieser Salze diskutiert.

LITERATÚRA

1. Hovorka V., Holzbecher Z., Zátka V., Vláčil F., *Chem. listy* **46**, 656 (1952).
2. Hovorka V., Holzbecher Z., *Rozpravy II. třídy České akademie věd LX*, 18 (1950).
3. Vláčil F., *Disertační práce ČVUT*. Praha 1952.
4. Hovorka V., Holzbecher Z., *Rozpravy II. třídy České akademie věd LX*, 16 (1950).
5. Hovorka V., Zátka V., *Chem. listy* **51**, 899 (1957).
6. Holzbecher Z., *Chem. listy* **47**, 373 (1953).
7. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 36 (1961).
8. Stankoviansky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 131 (1961).
9. Miyatake K., *J. Pharm. Soc. Japan* **72**, 1162 (1952).
10. Rusina R., *Chem. zvesti* **15**, 873 (1961).
11. Sirota A., *Diplomová práca*. Přírodovedecká fakulta UK, Bratislava 1962.

Do redakcie došlo 7. 2. 1962

V revidovanej podobe 22. 1. 1963

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviansky, prom. chemik Jozef Čársky, prom. chemik Štefan Halada, Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.