

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Fyzikálnochemické štúdium 2-hydroxy-1-naftaldehydtiosemikarbazónu

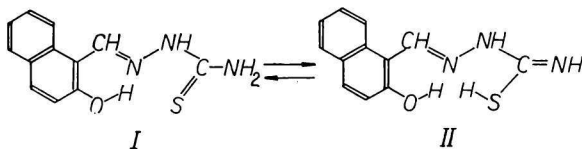
(†) R. RUSINA, A. SIROTA

*Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

2-Hydroxy-1-naftaldehydtiosemikarbazón reaguje so soľami kovov za vzniku asymetrických bicyklických vnútorne komplexných zlúčenín. Skúmali sa niektoré fyzikálnochemické vlastnosti činidla a ďalej možnosť využitia činidla v analytickej chémii.

Táto štúdia patrí do radu prác [1—10], venovaných tvorbe vnútorne komplexných solí, tzv. asymetrických bicyklických, ktoré tvoria organické zlúčeniny obsahujúce v *o*-polohe jednak acidoskupinu, jednak viacatómový funkčný reťazec, ktorý tautomérnou zmenou poskytuje ďalšiu acidoskupinu. V uvedených prácach sa študovala reaktivnosť činidiel, pri ktorých boli vhodne kombinované acidoskupiny a ortokondenzované reťazce. Acidoskupinami boli fenolická alebo oximová skupina, kondenzované reťazce tvorili skupiny: tiosemikarbazónová, guanylhydrazónová alebo oxamazónová.

Pri 2-hydroxy-1-naftaldehydtiosemikarbazóne sú obidve skupiny, t. j. OH-skupina aj tiosemikarbazónová skupina viazané na naftalénovom jadre, čo je prípad, ktorý sa z uvedeného hľadiska ešte neskúmal. 2-Hydroxy-1-naftaldehydtiosemikarbazón (v ďalšom len HNT) môže vystupovať ako jednosýtna alebo dvojsýtna slabá kyselina. Vyplyva to z tautómie:



V kyslej oblasti je rovnováha posunutá smerom k tautomérskej forme *I*; činidlo vystupuje ako jednosýtna slabá kyselina. S posunom pH k vyšším hodnotám posúva sa aj rovnováha, vyjadrená vyššie uvedenou schémou, zľava doprava, t. j. k tvorbe tautomérskej formy *II*. Činidlo vystupuje ako dvojsýtna slabá kyselina.

V predloženej práci sa skúmala otázka, prečo činidlá uvedeného typu so zvyšovaním pH roztoku žltnú. Predpokladalo sa, že žlté sfarbenie prislúcha tautomérskej forme *II*. Zvlášť markantne sa žltnutie prejavilo pri nami študovanom činidle.

Ďalej sa potenciometricky zmerala disociačná konštanta acidoskupiny

v *o*-polohe a preskúšala sa reaktivnosť činidla s rozličnými kationmi. Stanovili sa citlivosti reakcií, ktoré poukazujú na možnosť využitia činidla pre analytické dôkazy.

Experimentálna časť

Príprava činidla

Činidlo sa pripravilo podľa návodu Z. Holzbechera [11], ktorý činidlo použil na fluorescenčný dôkaz hliníka. Ekvimolárne množstvá 2-hydroxy-1-naftaldehydu v etylalkohole a tiosemikarbazidu vo vode sa za horúca zmiešali, reakčná zmes sa zahrievala ešte asi 15 min. a nechala sa potom vychladnúť. Vylúčený produkt sa trikrát prekryštalizoval z ladovej kyseliny octovej. Činidlo tvorí citrónovožlté ihličky, ktoré nad 240 °C tmavnú a pri 280 °C sa za rozkladu topia.

Analýza

Pre $C_{12}H_{11}ON_3S$ ($M = 245,31$)

vypočítané:	17,13 % N,	13,07 % S;
zistené:	17,25 % N,	13,04 % S.

Tiosemikarbazid

Bol pripravený podľa M. Freunda a A. Schandera [12] zo síranu hydrazína a rodanidu draselného. Trikrát prekryštalizovaný z 50 %-ného alkoholu tvorí biele kryštálky, ktoré sa topia pri 183 °C.

2-Hydroxy-1-naftaldehyd

Pripravil sa podľa Fosseho [13]. Vychádzalo sa z β -naftolu, na ktorý sa v alkalickom prostredí pôsobilo chloroformom. Dvakrát prekryštalizovaný z kyseliny octovej dáva svetložlté ihličky, ktoré sa topia pri 81 °C.

Prístroje

Všetky spektrálnofotometrické merania sa robili pomocou univerzálneho spektrofotometra fy Carl Zeiss Jena. Merania presných hodnôt pH tlmivých roztokov a potenciometrické titrácie sa robili na dánskom pH-metri zn. Radiometer Copenhagen-NV pomocou tienenej sklenej elektródy typu G 302 B. Referentnou elektródou bola nasýtená kalomelová elektróda. Sklená elektróda sa pred meraním kalibrovala na štandardné roztoky pH, ktorých pH hodnoty sa prekontrolovali vodíkovou elektródou.

Roztoky pre spektrálnofotometrické merania

Štandardný roztok HNT o koncentrácii $5 \cdot 10^{-3}$ M sa pripravil rozpustením 1,2265 g HNT v acetóne p. a. a doplnením po značku na jeden liter pri teplote 20 °C.

Činidlo je nerozpustné vo vode, chloroforme, éteri, málo sa rozpúšťa v etylalkohole a pomerne malú rozpustnosť má aj v acetóne a dioxáne. Dobre sa rozpúšťa v amoniakovom roztoku a veľmi dobre v roztokoch alkalických hydroxidov. Z uvedených dôvodov sa muselo prikočiť k meraniu vo vodno-acetónovom roztoku, pričom pri koncentráciách činidla $2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ M na jeden liter roztoku, s ktorými sa pri meraniach pracovalo,

bolo potrebné pridať tolko acetónu, aby jeho celková koncentrácia v meranom roztoku bola minimálne 30 % (objemove).

Meraný roztok sa pripravil potom tak, že sa zo štandardného roztoku HNT odpipetovalo vhodné množstvo, pridalo sa vypočítané množstvo acetónu a roztok sa doplnil po značku tlmivým roztokom o zmeranom pH na 50 ml pri 20 °C. Zloženie porovnávacieho roztoku bolo vždy rovnaké ako meraného, avšak bez činidla.

Z tlmivých roztokov sa ukázali najvhodnejšie pre meranie v kyslej oblasti (pH = 2,2–6,0) KH-ftalanové tlmivé roztoky, v zásaditej oblasti (pH = 7,35–9,75) amoniakové tlmivé roztoky. pH = 1,0–2,0 sa upravilo pomocou 0,2 M-HCl a pH = 11,0 až 13,0 pomocou 0,2 M-NaOH.

Potenciometrické merania

Merania sa robili v termostate pri 20 °C. Titrovaným roztokom bol $6 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-4}$ M roztok činidla v 40 %-nom acetóne, ktorý sa pripravil tak, že sa odpipetovalo vhodné množstvo štandardného roztoku HNT, pridalo sa vypočítané množstvo acetónu a roztok sa doplnil po značku destilovanou vodou na 250 ml pri 20 °C. Z tohto roztoku sa odpipetovalo vhodné množstvo pre meranie. 0,1 N-NaOH sa pridával z mikroburety. Po každom pridaní sa roztok miešal, po 2 min. sa miešanie zastavilo a odčítala sa hodnota pH roztoku.

Rôzne koncentrácie činidla v titrovaných roztokoch sa volili kvôli porovnaniu výsledkov. Pri menších koncentráciách, kedy aj potrebný obsah acetónu bol menší, bol skok na titračných krivkách nevýrazný.

Roztoky pre stanovenie citlivosti reakcií HNT s kationmi kovov

Pri stanovení citlivosti reakcií HNT s kovovými kationmi sa použil 0,25 %-ný roztok HNT v acetóne p. a. Na prípravu štandardných roztokov kationov sa použili dusičnany p. a. príslušných kovov. Citlivosti sa stanovili obvyklým spôsobom, a to skúmavkove ($V = 5$ ml) a tiež kvapkove na papieri Whatman 1.

Kyslé prostredie (v tab. 1 označené číslom 1) sa vytvorilo tak, že sa ku 2,5 ml HNT pridalo 0,5 ml HNO_3 zriedenej 1 : 3 a k tomu 2 ml roztoku dusičnanu príslušného kovu. Pri kvapkovej reakcii sa ku kvapke roztoku kovovej soli pridala kvapka HNO_3 zriedenej 1 : 3 a potom kvapka HNT. V prípade mednatej soli sa použil na oxyslenie 0,01 %-ný roztok H_2SO_4 .

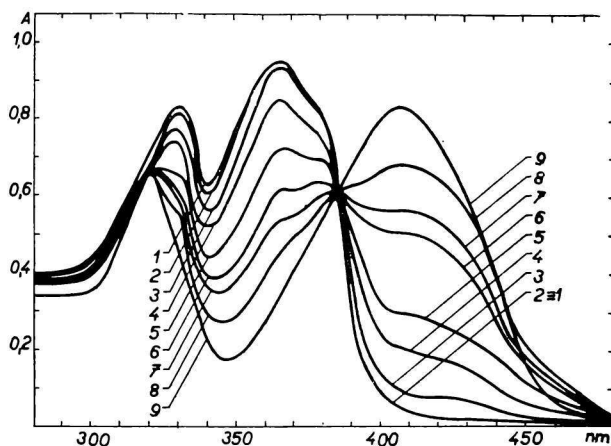
Slabo kyslé prostredie o pH = 6,2 (v tabuľke označené číslom 2) sa vytvorilo tak, že sa ku 2,5 ml HNT pridalo 2,5 ml roztoku dusičnanu príslušného kovu. Pri kvapkovej reakcii sa ku kvapke roztoku kovovej soli pridala kvapka HNT.

Výsledky a diskusia

Absorpčné krivky činidla

Meraním absorpcie roztokov HNT o koncentrácii $1 \cdot 10^{-4}$ M v intervale vlnových dĺžok 210 až 700 nm pri určitom pH roztoku sa získali absorpčné krivky činidla, zobrazené na obr. 1. (Treba zdôrazniť, že pri posudzovaní všetkých nameraných hodnôt treba mať na zreteli, že merania sa robili vo vodno-acetónovom roztoku.)

Absorpčné krivky sú v kyslej oblasti charakterizované maximami pri 330 nm a 365 nm. S rastúcim pH sa maximum pri 365 nm posúva do viditeľnej



Obr. 1. Absorpčné krivky HNT.

Meraný roztok: 1 10^{-4} M-HNT v 30 % -nom acetóne. pH použitých tlmivých roztokov: krivka 1. pH = 1,0; 2. pH = 5,0; 3. 7,74; 4. 8,35; 5. 8,8; 6. 9,1; 7. 9,36; 8. 9,75; 9. 13,0.

Merané 30 min. po príprave v 0,5 cm kvyete.

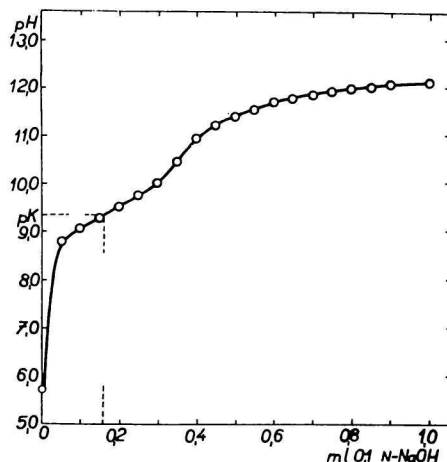
oblasti (406 nm). Tento posun má za následok už spomínané žltnutie činidla.

Žltnutie nemôže spôsobovať tautoméria, pretože dvojitú väzbu na uhlíku tiosemikarbazónovej skupiny obsahuje aj tautomérna forma I a navyše táto dvojitá väzba je izolovaná. Preskúšali sa aj aldehydy a ketóny, z ktorých tiosemikarbazóny uvedeného typu vznikli. Ukázalo sa, že aj tieto v zásaditom prostredí žltnú, avšak menej intenzívne ako príslušné tiosemikarbazóny. Žltnutie činidla je spôsobené tým, že s posunom k väčším pH nastáva disociácia OH-skupiny v *o*-polohe a disociáciou vzniknutý anión podporuje vznik konjugovaného systému v bočnom reťazci. Izosbestický bod na absorpčných krivkách (obr. 1) poukazuje na rovnováhu medzi dvoma formami činidla, a to s disociovanou a nedisociovanou OH-skupinou v *o*-polohe, a nie na rovnováhu medzi dvoma tautomérnymi formami.

Stanovenie disociačnej konštanty OH-skupiny v *o*-polohe

Na obr. 2 je zobrazená titračná krivka HNT. Zo spotreby 0,1 N-NaOH vyplýva, že sa neutralizovala len jedna acid skupina, zrejme OH-skupina v *o*-polohe, čo sa dokázalo porovnaním titračných kriviek aldehydov a tiosemikarbazónov podobného typu. Zo série meraní sa stanovila pre HNT priemerná hodnota $pK^* = 9,35$ a vypočítala sa hodnota disociačnej konštanty $K^* = 4,5 \cdot 10^{-10}$ (K^* — hodnota, nameraná vo vodno-acetónovom roztoku).

Merania ukázali, že na stanovenie disociačných konštant HNT a podobných činidiel za daných podmienok a v opísanom usporiadaní nemá iónová sila roztoku vplyv. Hodnoty disociačných konštant, stanovené v roztokoch,



Obr. 2. Potenciometrická titrácia HNT. 40 ml $8 \cdot 10^{-4}$ M-HNT v 40 %-nom acetóne sa titrovalo s 0,1 N-NaOH ($f = 1,0$). Spotreba 0,32 ml; $t = 20$ °C; $pK^* = 9,35$.

ktorých iónová sila bola upravená na konštantnú hodnotu (0,1), a hodnoty namerané v roztokoch s neupravenou iónovou silou sa nelíšili.

Disociačné konštanty acidoskopín tiosemikarbazónov podobného typu sú rádovo veľmi malé. Pre OH-skupiny vychádzajú hodnoty rádovo 10^{-11} — 10^{-10} , pre SH-skupiny sa konštanty pre ich malú hodnotu nedali v uvedenom usporiadaní vôbec zmerať.

Reakcie činidla s kationmi kovov

Skúmala sa možnosť využitia činidla v analytickej chémii kvalitatívnej.

V tab. 1 sú uvedené kationy, s ktorými činidlo reaguje, ako aj citlivosti reakcií. Prostredie je označené číslom v zmysle popisu v experimentálnej časti. Preskúvala sa reaktivnosť v kyslom, slabo kyslom a amoniakovom prostredí. V amoniakovom prostredí nemajú reakcie praktický význam, pretože vznikajúce produkty sú rovnako sfarbené (oranžovo) a citlivosti reakcií sú rádovo rovnaké. Výrazne sa odlišuje len reakcia s mangánatými soľami pri kvapkovej reakcii (kvapka amoniakového tlmivého roztoku, kvapka HNT a kvapka mangánatej soli), keď vzniká hnedá škvrna, na okraji tmavšia, pričom $pD = 5,0$.

Zo stanovenia citlivostí vyplýva, že hodnoty pD sa pohybujú v rozmedzí 3 až 6, čo vyhovuje analytickým požiadavkám. Nevýhodou činidla je jeho malá rozpustnosť a tiež malá selektivita. Podmienky, za ktorých by činidlo reagovalo špecificky s niektorým z uvedených kationov, bližšie sa neskúmali a budú predmetom ďalšieho štúdia.

Tabuľka 1
Reakcie HNT s kationmi kovov

Kov	Skúmavkove			Kvapkove		
	Prostre- die	Reakčný produkt	pD	Prostre- die	Reakčný produkt	pD
Co ²⁺		hnedožltý roztok	5,8		oranžová škvrna	5,8
Cu ²⁺		žltozelený roztok	5,5	1	žltá škvrna, státím vznikne žltý stred a hnede okraje	4,6
Ni ²⁺	2	svetložltá zrazenina	4,2	2	žltá škvrna	4,9
Ag ⁺	1	žltobiela kryštalická zrazenina	5,3	1	žltá škvrna	4,1
Hg ²⁺	1	bledožltá zrazenina	4,7			

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
2-ОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДТИОСЕМИКАРБАЗОНА

(†) Р Русина, А. Сирота

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Спектрофотометрическим методом было определено, что появление желтой окраски 2-окси-1-нафтальдегидтиосемикарбазона в щелочной среде, или смещение максимума поглощения в сторону видимой области спектра обусловлено диссоциацией ОН-группы в *o*-положении.

Потенциометрическим методом определилось значение константы диссоциации ОН-группы в *o*-положении. Измерением при 20° в 40%-ном растворе ацетона (по объему) получилось для $K^* = 4,5 \cdot 10^{-10}$.

В дальнейшем изучалась возможность использования реактива для аналитических целей. Реактив реагирует с многими катионами металлов образуя окрашенные соли или растворы. Определилась чувствительность реакций проводимых в пробирках и капельных реакций на фильтровальной бумаге и определено, что величины pD находятся в интервале аналитической применимости.

Preložil M. Fedoroňko

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG
DES 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDTHIOSEMIKARBAZOLS

(†) R. Rusina, A. Sirota

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

Es wurde spektralphotometrisch festgestellt, daß die gelbe Färbung des 2-Hydroxy-1-naphthaldehydthiosemikarbazols im alkalischen Gebiet, bzw. die Verschiebung des Absorptionsmaximums in das sichtbare Spektralbereich, durch die Dissoziation des Wasserstoffs der OH-Gruppe in *o*-Stellung verursacht wird.

Der Wert der Dissoziationskonstante der OH-Gruppe in *o*-Stellung wurde potentiometrisch bestimmt. Durch die Messung bei 20 °C in 40 %-igem (Volum.) Azeton konnte der Wert $K^* = 4,5 \cdot 10^{-10}$ ermittelt werden.

Weiterhin wurde die Möglichkeit der Verwendung dieser Verbindung für analytische Zwecke untersucht. Das Reagens reagiert mit mehreren Metallkationen unter Bildung von farbigen Salzen oder Lösungen. Es wurde die Empfindlichkeit der Eproutettenreaktionen und der Tüpfelreaktionen am Filtrierpapier bestimmt, und es wurde festgestellt, daß die *pD*-Werte im Rahmen der analytischen Anwendung liegen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Hovorka V., Holzbecher Z., Morávek J., Vlácil F., Zátka V., *Chem. listy* **46**, 656 (1952); *Collection* **18**, 370 (1953).
2. Hovorka V., Holzbecher Z., *Chem. listy* **45**, 2 (1951); *Collection* **15**, 267 (1950).
3. Hovorka V., Holzbecher Z., *Collection* **15**, 437 (1950).
4. Holzbecher Z., *Chem. listy* **47**, 373 (1953).
5. Hovorka V., Zátka V., *Chem. listy* **51**, 899 (1957).
6. Hovorka V., Král M., *Chem. listy* **48**, 1515 (1954); *Collection* **20**, 679 (1955).
7. Vlácil F., *Disertační práce*, ČVUT, Praha 1952.
8. Stankoviánsky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 36 (1961).
9. Stankoviánsky S., Čársky J., *Chem. zvesti* **15**, 131 (1961).
10. Rusina R., *Chem. zvesti* **15**, 869 (1961).
11. Holzbecher Z., *Chem. listy* **47**, 680 (1953).
12. Freund M., Schandr A., *Chem. Ber.* **29**, 2500 (1896).
13. Fosse A., *Bull. Soc. chim. France* **25**, 373 (1919); *Beilstein, Handbuch der organischen Chemie VIII*, 4. vyd., 143, Berlin 1925.

Do redakcie došlo 19. 6. 1963
V revidovanej podobe 20. 11. 1965

Adresa autora:

Prom. chem. Anton Sirota, Chemický pavilón SVŠT, Bratislava, Jánska 1.