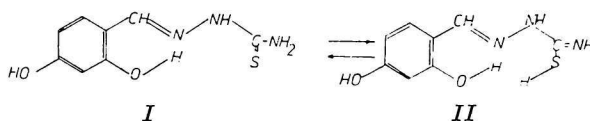


POUŽITIE REZORCYLIDÉNTIOSEMIKARBAZÓNU V ANALYTICKEJ CHÉMII (I)

RUDOLF RUSINA

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave

Rezorcylidéntiosemikarbazón sa zaraďuje do skupiny organických činidiel, ktoré s niektorými kovmi dávajú nový typ komplexných zlúčenín [1]. Môže vystupovať ako kyselina jednosýtna alebo dvojsýtna, čo vyplýva z tautomérnych foriem (*I*, *II*):



Zlúčeniny tohto typu dávajú vnútorne komplexné soli, ktoré boli pomenované „asymetrické bicyklické vnútorne komplexné zlúčeniny“. Dosiaľ sa študovali komplexy: diacetyloximtiosemikarbazón [2], salicylaldehydtiosemikarbazón [3], oximtiosemikarbazón tionafténchinónu [4], guanylhydrazón salicylaldehydu [5], guanylhydrazón izonitrozoacetylacetónu [6], tiosemikarbazón kyseliny benzoylmravčej [7] a salicylidén-4-fenyltiosemikarbazón [8].

Rezorcylidéntiosemikarbazón reaguje s kovmi za vzniku farebných komplexných zlúčenín. Pri reakcii s kobaltom sa roztok sfarbuje hnedočerveno. Rezorcylidéntiosemikarbazón reaguje aj s inými kovmi za vzniku farebných zrazenín. V predloženej práci sa preskúmali citlivosti reakcií činidla s kovmi a ich použitie pre analytické dôkazy.

Experimentálna časť

Príprava činidla

Činidlo sa podľa všeobecného postupu pre syntézy tiokarbazónov, aldehydov a ketónov, ktoré opísal K. Miyataka [9], pripravuje z tiosemikarbazidu a rezorcinaldehydu. Môže sa však pripraviť jednoduchšie zahriatím vodných roztokov ekvimolárnych množstiev tiosemikarbazidu a rezorcinaldehydu. Činidlo sa pripravilo podľa druhého postupu: Reakčná zmes sa 10 minút zahrievala do varu a potom sa nechala vychladnúť. Vylúčili sa biele vláknité ihličky s nádychom do žltá, ktoré sa trikrát prekryštalovali z 50 % alkoholu. Výťažok bol 83 % teórie, b. t. 223 °C.

Analýza

Pre $C_8H_9O_2N_3S$ ($M = 211,238$)

vypočítané	N = 19,89 %	S = 15,17 %
zistené	N = 19,87 %	S = 15,18 %

Tiosemikarbazid

Pripravil sa podľa M. Freunda a H. Imgarta [10] z hydrazínhydrátu a rodnidu draselného. Vytvára biele vyvinuté kryštáliky. Trikrát prekryštalovaný z 50%-ného alkoholu mal b. t. 183 °C.

Rezorcínaldehyd

Pripravil sa podľa R. Adamsa a I. Levina [11] zavádzaním chlorovodíka do zmesi rezorcínolu a kyanidu zinočnatého v éteri. Vznikne imidhydrochlorid, ktorý povarením s vodou prejde na rezorcínaldehyd. Trikrát prekryštalovaný z 50%-ného liehu mal b. t. 135 °C.

Reakcie činidla s kovmi

Pri stanovení citlivosti reakcií sa použil 0,5% roztok činidla v 55% acetóne. Preskúmala sa reaktivnosť činidla s kovmi v kyslom, slabom kyslom a alkalickom prostredí. Reakcie sa urobili jednak v skúmavke ($V = 5$ ml), jednak na filtračnom papieri. Pri reakcii v skúmavke sa do roztoku soli kovu upraveného dodaním reagensí na žiadúce prostredie pridalo činidlo a zaznamenalo sa vzniknuté zafarbenie. Potom sa obvyklým spôsobom zisťovala citlivosť reakcie a vypočítalo sa pD. Obdobne sa urobili reakcie na filtračnom papieri. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Kov	Prostredie	Reakčný produkt	pD v skúmavke	Prostredie	Reakčný produkt	pD na papieri
Fe ³⁺	slabo kyslé 2 ml Fe ³⁺ 3 ml R	zelenohnedé sfarbenie roztoku	5,3	slabo kyslé 1 kvapka Fe ³⁺ 1 kvapka R	intenzívne zelenohnedé sfarbenie. Státím vznikne hnedý stred a zelené okraje	4,9
Co ²⁺	neutrálne 1 ml Co ²⁺ 1 ml B—R tlmivý roztok o pH 7 3 ml R	hnedo-červený roztok	5,2	slabo kyslé kvapka Co ²⁺ kvapka R	červeno-hnedé sfarbenie	4,7
Ni ²⁺	amoniakálne 0,5 ml konc. NH ₄ OH 2 ml H ₂ O 1 ml Ni ²⁺ 1,5 ml R	červeno-hnedý roztok	4,4	amoniakálne kvapka Ni ²⁺ kvapka 0,1 N-NH ₄ OH kvapka R	červeno-hnedé sfarbenie	3,8
Cu ²⁺	kyslé 1 ml Cu ²⁺ 1 ml 0,2 N-H ₂ SO ₄ 3 ml R	šedohnedá zrazenina. Pri nižších koncentráciách Cu ²⁺ vznikne šedý prstenec	5,0	slabo kyslé kvapka Cu ²⁺ kvapka R	zelené sfarbenie	4,6

Kov	Prostredie	Reakčný produkt	pD v skúmavke	Prostredie	Reakčný produkt	pD na papieri
Hg ²⁺	amoniakálne 1 ml 5 % NH ₄ OH 0,5 ml R 3,5 ml Hg ²⁺	oranžovo- červená zrazenina	3,4	slabo kyslé kvapka R kvapka Hg ²⁺	žlté sfarbenie	3,2
Ag ⁺	alkalické 3 ml 0,1 N-NaOH 1 ml R 1 ml Ag ⁺	žltá zrazenina rýchle hnedne, až tmavne, premiešaním sa rozpustí	4,3	alkalické kvapka 0,1 N-NaOH kvapka R kvapka Ag ⁺	žlté sfarbenie, ktoré rýchle hnedne	3,6
Mn ²⁺	alkalické 3 ml 0,2 N-NaOH 1 ml R 1 ml Mn ²⁺	v koncentro- vaných roz- tokoch Mn ²⁺ — žltohnedá zrazenina. Vzriedených roztokoch Mn ²⁺ — červenó- hnedé zafarbenie	5,2	amoniakálne kvapka 10 % NH ₄ OH kvapka Mn ²⁺ kvapka R	tmavohnedé sfarbenie, na okrajoch slabne	4,8
Mo ⁶⁺	kyslé 1 ml Mo ⁶⁺ 1 ml 0,2 N-H ₂ SO ₄ 3 ml R	žlté sfarbenie roztoku	5,4	kyslé kvapka Mo ⁶⁺ kvapka 0,2 N-H ₂ SO ₄ kvapka R	žlté sfarbenie	4,5

Poznámka: R = rezorecyldéntiosemikarbazón.

Zo stanovenia citlivosti niektorých reakcií vyplýva, že činidlo sa dobre môže používať pre analytické dôkazy niektorých kovov. Jeho nevýhodou je, že nie je selektívne a reaguje s mnohými kovmi jednak v kyslej, jednak v alkalickkej oblasti. Ukázalo sa, že reakcia činidla s kobaltom (pozri časť II) sa môže výhodne využiť na spektrofotometrické stanovenie kobaltu. Pri reakcii rušia Fe³⁺, Fe²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺ a Mo⁶⁺. Nikel reaguje s činidlom len v amoniakálnom prostredí, a preto na stanovenie kobaltu rušivo nevlýva. Okrem kovov uvedených v tab. 1 reaguje činidlo v slabo kyslom prostredí s dvojmocným železom (tmavohnedé sfarbenie) a s paládiom (červenohnedá zrazenina). Zrazenina je rozpustná v nadbytku činidla. V amoniakálnom prostredí činidlo reaguje ešte s Tl⁺ za vzniku žltej zrazeniny.

Súhrn

Preštudovala sa z analytického hľadiska možnosť použitia rezorecyldéntiosemikarbazónu pre dôkazy niektorých kovov. Stanovila sa citlivosť reakcií pre skúmavkové reakcie a pre kvapkové reakcie na filtračnom papieri. Činidlo vytvára s niektorými kovmi výrazne sfarbené vnútorne komplexné soli. Stanovené citlivosti reakcií s kovmi ležia v medziach analytického použitia.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОРЦИЛИДЕНТИОСЕМИКАРБАЗОНА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (I)

РУДОЛФ РУСИНА

Кафедра аналитической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского в Братиславе

Выводы

В работе с аналитической точки зрения изучена возможность применения резорцилидентiosoмикарбазона для определения некоторых металлов. Определены чувствительности реакций качественного определения как в пробирках, так и капельных реакций на фильтровальной бумаге. Реактив образует с некоторыми металлами ярко окрашенные внутрикомплексные соли. Определенные чувствительности реакций с металлами находятся в диапазоне аналитического применения.

Поступило в редакцию 12. 1 1961 г.

ANWENDUNG DES RESORCYLIDENTHIOSEMICARBAZONS IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE (I)

RUDOLF RUSINA

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

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird vom analytischen Gesichtspunkt aus die Möglichkeit der Anwendung von Resorcyldenthiosemicarbazon für den Nachweis einiger Metalle einem Studium unterworfen. Es wurden die Empfindlichkeiten der Reaktionen für Eprovettenreaktionen und für Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier bestimmt. Das Reagens bildet mit einigen Metallen ausgeprägt gefärbte innere Komplexsalze. Die ermittelten Empfindlichkeiten der Reaktionen mit Metallen liegen in den Grenzen der analytischen Anwendung.

In die Redaktion eingelangt den 12. 1. 1961

LITERATÚRA

1. Hovorka V., Holzbecher Z., Chem. listy 46, 565 (1952). — 2. Hovorka V., Holzbecher Z., Rozpravy II. tr. Č. Akad. LX (1950). — 3. Hovorka V., Holzbecher Z., Rozpravy II. tr. Č. Akad. LX, 16 (1950). — 4. Hovorka V., Morávek J., Collection 15, 267 (1950). — 5. Hovorka V., Zátka V., Chem. listy 51, 899 (1957). — 6. Vláčil F., *Disertační práce ČVUT*, Praha 1952. — 7. Holzbecher Z., Chem. listy 47, 373 (1953). — 8. Čársky J., *Diplomová práce PFUK*, Bratislava 1958. — 9. Miyataka K., J. Pharm. Soc. Japan 72, 1162 (1952). — 10. Freund M., Imgart H., Ber 29, 2501 (1896); Ber. 28, 948 (1895). — 11. Adams R., Levine I., J. Am. Chem. Soc. 45, 2376 (1923).

Do redakcie došlo 12. 1. 1961

Adresa autora:

Inž. Rudolf Rusina, C. Sc., Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie PFUK.