

PRÍSPEVOK K CHÉMII VNÚTORNEKOMPLEXNÝCH SOLÍ BERÝLIA S ORGANICKÝMI KYSELINAMI TYPU $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$

L. KRASNEC, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, A. PIVODA

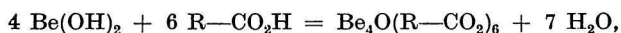
Katedra chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Úvod

V predchádzajúcej práci [1] sme sa podrobne zaoberali problematikou vnútornekomplexných solí berýlia s jednosýtnymi organickými kyselinami typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$. Referovali sme tu o neúspechu pri pokuse pripraviť komplexnú soľ berýlia s kyselinou α -naftoovou. Ďalšie experimentálne práce, ktoré opisujeme v tomto článku, ukázali, že pri voľbe vhodného reakčného prostredia možno pripraviť aj komplexné soli berýlia s kyselinou α -naftoovou a kyselinou β -naftoovou.

Experimentálna časť

Opisované soli sme pripravovali pôsobením čerstvo zrážaného hydroxydu berýlnatého na roztok príslušnej kyseliny v benzéne. Reakciu možno vystihnúť rovnicou



kde $\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$ značí kyselinu α -naftoovú alebo kyselinu β -naftoovú.

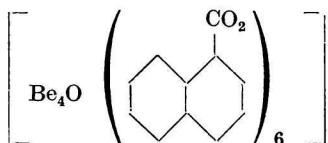
Pripravu sme uskutočnili v dvojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom a miešadlom tak, že suspenziu hydroxydu berýlnatého v benzénovom roztoku príslušnej kyseliny sme zahriali do varu a potom zahrievali až do úplného rozpustenia hydroxydu berýlnatého. Použitú množstvá hydroxydu berýlnatého a príslušnej kyseliny boli v pomere 1 mól $\text{Be}(\text{OH})_2$ na dva móly kyseliny, čo v porovnaní s uvádzanou rovnicou znamená určitý nadbytok kyseliny. Hydroxyd berýlnatý sme pripravovali z niekoľkonásobne prekryštalovaného síranu berýlnatého. Síran berýlnatý sme pripravili v laboratóriu rozpustením kysličníka berýlnatého (fa. Popelka, s obsahom 99,92 % BeO) v 60 % kyseline sírovej. Čistotu použitých kyselín sme kontrolovali stanovením bodu topenia.

Odparením rozpúšťadla z reakčnej zmesi sme získali príslušné soli znečistené nadbytkom kyseliny, ktorú sme odstránili extrakciou alkoholom. Po niekoľkonásobnom prekryštalovaní z toluénu sme opisované soli získali vo forme bieleho mikrokryštalického prášku s konštantným bodom topenia. Výťažky boli až 80 %. Soľ kyseliny α -naftoovej nekryštaluje z toluénu ako solvát. Naproti tomu soľ kyseliny β -naftoovej viaže pri kryštalizácii z toluénu 1,5 mólu toluénu na 1 mól soli. Toluén možno z tejto soli odstrániť sušením pri teplote asi 120 °C vo vákuu. Rozpustnosť opisovaných solí sme skúšali len orientačne, pričom sme zistili, že sú veľmi dobre rozpustné v roztopenom gáfri. V benzéne a toluéne sa veľmi dobre rozpúšťajú za varu, znižovaním teploty ich rozpustnosť silne klesá. V alkohole, acetóne a v chloroforme sú len slabo rozpustné. Vo vode sa prakticky nerozpúšťajú. V roztopenom gáfri sa rozpúšťajú bez rozkladu, čo sme dokázali porovnaním bodu topenia príslušnej soli vykryštalovanej z toluénu a izolovanej z taveniny s gáfrom. Soľ sme z taveniny izolovali rozpustením gáfru v alkohole, nerozpustenú soľ sme zachytili na filtri, dôkladne premyli alkoholom a vysušili. Pripravené soli sme analy-

zovali známymi metódami. Obsah berýlia sme stanovili vážkove ako bezvodý síran berýlnatý, obsah vodíka a uhlíka elementárnou analýzou.

Dobrá rozpustnosť opisovaných solí v gáfri sme využili na stanovenie molekulovej váhy podľa Rasta.

1. Vnútornekomplexný α -naftoan berýlnatý



Bod topenia 246,5 °C.

Analýza

teoreticky	Be = 3,34 %	C = 73,46 %	H = 3,92 %
nájdené	Be = 3,31 %	C = 73,1 %	H = 3,95 %
	3,36 %		

Molekulová váha

teoreticky	1079,076
nájdené	1087,5

2. Vnútornekomplexný β -naftoan berýlnatý (s kryštálovým toluénom)



Bod topenia 335,5—336,5 °C.

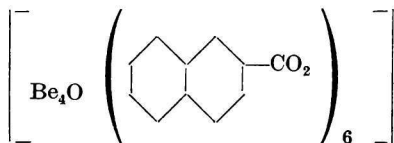
Pri tejto soli sme stanovili len obsah berýlia.

Analýza

teoreticky	Be = 2,96 %
nájdené	Be = 2,93 %

Úplnú analýzu sme urobili pri soli zbavenej kryštálového toluénu. Obsah kryštálového toluénu sme stanovili z váhového úbytku vzniknutého sušením asi pri 120 °C.

3. Vnútornekomplexný β -naftoan berýlnatý (zbavený kryštálového toluénu)



Bod topenia 335,5—336,5 °C.

Analýza

teoreticky	Be = 3,34 %	C = 73,46 %	H = 3,92 %
nájdené	Be = 3,36 %	C = 73,80 %	H = 4,00 %
	3,40 %		

Molekulová váha

teoreticky	1079,076
nájdené	1152,0

Diskusia

Doteraz opísané komplexné soli berýlia typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$ sa pripravovali za rozličných podmienok. Niektoré soli, ako komplexný mravčan, octan, propiónan atď., pripravovali sa v prostredí príslušnej koncentrovanej kyseliny [2, 3, 4, 5]. V iných prípadoch sa ako reakčné prostredie použil benzén, toluén alebo petroléter [6, 7, 8]. V jednom prípade sa ako reakčné prostredie osvedčila aj voda [9]. V našej už citovanej práci sme vypracovali jednoduchú metódu na prípravu komplexných solí spomínaného typu, pri ktorej sa ako reakčné prostredie použil etanol [1]. Touto metódou sa nám podarilo pripraviť 6 solí typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$, odvodených od rozličných kyselín. Komplexný α -naftoan berýlnatý sa nám však nepodarilo uvedeným spôsobom pripraviť, keďže sa hydroxyd berýlnatý nerozpúšťal vo vriacom liehovom roztoku tejto kyseliny. Predpokladali sme, že kyselina α -naftoová nie je schopná vytvárať soľ typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$.

Tento predpoklad však nebol správny, pretože ako o tom referujeme v tejto práci, podarilo sa nám pripraviť komplexné berýlnaté soli α -naftoovej a β -naftoovej kyseliny, ak sme ako reakčné prostredie použili benzén. Z našich doterajších prác v oblasti komplexných solí berýlia typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$ vyplýva, že na úspech prípravy týchto solí niekedy vplýva aj voľba vhodného reakčného prostredia.

Ďakujeme s. Kresákovi za vykonanie elementárnej analýzy.

Súhrn

Pripravili sme vnútornekomplexné soli berýlia typu $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$ odvodené od α -naftoovej a β -naftoovej kyseliny.

V diskusii sme poukázali na dôležitosť voľby vhodného reakčného prostredia pri príprave solí spomínaného typu.

ЗАМЕТКА К ХИМИИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ БЕРИЛЛИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ТИПА $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$

Л. КРАСНЕЦ, Ю. КРАТШМАР-ШМОГРОВИЧ, А. ПИВОДА

Кафедра химии Фармацевтического факультета Университета имени Коменского в Братиславе

Выводы

Были приготовлены внутрикомплексные соли бериллия типа $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$, произведенные из α -нафтойной и β -нафтойной кислот.

В дискуссии мы указали на важность выбора соответствующей среды реакции, при приготовлении солей упомянутого типа.

Поступило в редакцию 5. 3. 1957 г.

BEITRAG ZUR CHEMIE INNERER KOMPLEXSALZE DES BERYLLIUMS MIT ORGANISCHEN SÄUREN DES TYPS $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$

L. KRASNEC, J. KRÁTSMÁR—ŠMOGROVIČ, A. PIVODA

Lehrstuhl für Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komensky-Universität
in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren haben innere Komplexsalze des Berylliums vom Typ $\text{Be}_4\text{O}(\text{R}-\text{CO}_2)_6$, die von der α - und β -Naphthoesäure abgeleitet sind, hergestellt.

In der Diskussion wird auf die Wichtigkeit der Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums bei der Herstellung von Salzen des genannten Typs hingewiesen.

In die Redaktion eingelangt den 5. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Krasnec L., Krátsmár—Šmogrovič J., Chem. Zvesti 7, 421 (1953). — 2. Urbain G., Lacombe H., Compt. rend. 133, 874 (1901). — 3. Lacombe H., Compt. rend. 134, 772 (1902). — 4. Tanatar S., Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. 36, 82 (1904). — 5. Bragg W., Morgan G. T., Proc. royal Soc. A 104, 437 (1923). — 6. Funk H., Römer F., Z. anorg. allgem. Chem. 239, 288 (1938). — 7. Feild G. B., J. am. chem. Soc. 61, 1817 (1939). — 8. Morgan G. T., Astbury W. T., Proc. royal Soc. A 112, 441 (1926). — 9. Tanatar S., Kurowsky E., Ž. russ. fiz.-chim. Obšč. 39, 938 (1907).

Došlo do redakcie 5. 3. 1957