NIEKTORÉ NOVÉ KOMPLEXNÉ SOLI BERÝLIA S ORGANICKÝMI KYSELINAMI

Ľ. KRASNEC, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ
Chemický ústav Farmaceutickej fakulty Slovenskej univerzity v Bratislave

Úvod

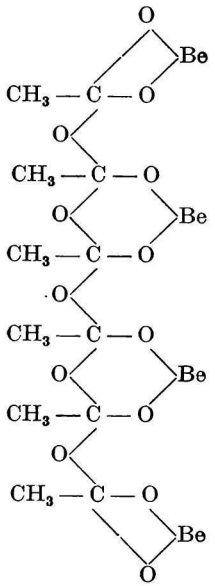
Medzi typické vlastnosti berýlia patrí jeho snaha vytvárať s jednosýtnymi organickými kyselinami komplexné soli typu $Be_4O(R - CO_2)_6$. V staršej literatúre sa tieto soli bežne označujú ako zásadité.

Zo slúčenín tohto typu je najviac prebádaný tzv. zásaditý octan berýlnatý $Be_4O(CH_3CO_2)_6$. Táto soľ má pre svoje vlastnosti úplne výnimočné postavenie medzi kovovými octanmi a bola predmetom mnohých výskumov [1, 2, 3, 4]. Obyčajne sa pripravuje rozpúšťaním hydroxydu alebo zásaditého uhličitanu berýlnatého v ľadovej kyseline octovej (takisto zriedenej). Po zahustení roztokov soľ vykryštaluje. Toto je najbežnejší spôsob prípravy. Boly však opísané aj iné metódy. Táto soľ vzniká napr. pri rozpúšťaní zásaditého uhličitanu berýlnatého v kyseline tiooctovej za vývoja sirovodíka [5] alebo pôsobením $BeCl_2 . 4\ H_2O$, resp. $BeCl_2 . Be(OH)_2 . 3\ H_2O$, alebo zásaditého uhličitanu berýlnatého, prípadne $Be(NO_3)_2 . 3\ H_2O$ na anhydrid kyseliny octovej [6]. Je opísaný aj spôsob prípravy, pri ktorej sa pôsobí bezvodým chloridom berýlnatým na ľadovú kyselinu octovú alebo na anhydrid kyseliny octovej [7]. Príprava ostatných solí tohto typu je analogická s uvedenými metódami.

Vo svojich vlastnostiach je „zásaditý" octan berýlnatý typickým neelektrolytom. Rozpúšťa sa len v organických rozpúšťadlách, ako napr. v benzéne, acetóne, chloroforme atď. Bod topenia má pri 283—284° C a pri 330—331° C sa dá bez rozkladu previesť do plynného skupenstva [2]. Vo vákuu možno túto slúčeninu bez rozkladu presublimovať.

Otázka konštitúcie tejto slúčeniny bola dlho sporná a boly o nej vyslovené mnohé dohady.

Podľa B. Glassmanna je tzv. zásaditý octan berýlnatý (takisto ako iné soli tohto typu) odvodený od akejsi kondenzovanej osemsýtnej ortokyseliny [8]. Udáva sa preň tento konštitučný vzorec:



Táto koncepcia ortokyseliny je však nepravdepodobná a viacerí autori ju popierajú [9, 10].

J. Meyer a E. Mantel [9] pripisujú tzv. zásaditému octanu berýlnatému vzorec:

$$BeO\,[Be\,(CH_3CO_2)_2]_3$$

a považujú ho za vnútornokomplexnú soľ.

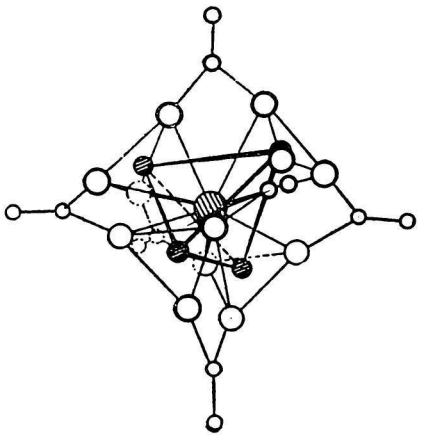
H. Biltz a W. Biltz uvádzajú vo svojej knihe [11] tento koordinačný vzorec.

$$Be\,[Be\,(CH_3CO_2)_2]_3\,O.$$

Skutočnú stavbu molekúl tzv. zásaditého octanu berýlnatého objasnily až röntgenografické výskumy W. H. Bragga a G. T. Morgana [12, 13, 14], ktoré objasňujú priestorovú stavbu tejto slúčeniny. Autori udávajú toto soskupenie atómov v molekule „zásaditého" octanu berýlnatého: Centrálny atóm v molekule je kyslíkový atóm, ktorý je v strede pravidelného tetraédra, ktorého rohy sú obsadené 4 atómami berýlia, zatiaľ čo acetátové skupiny sa umiesťujú úplne symetricky na šiestich hranách tetraédra. Toto priestorové soskupenie atómov znázorňuje obr. 1.

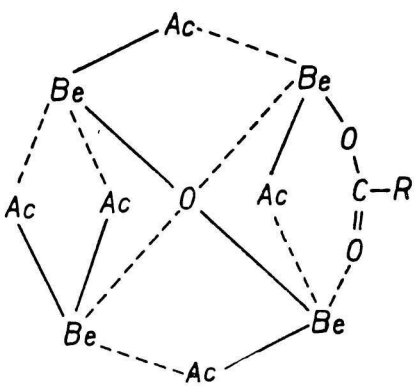
Kyslíkové atómy v karboxylovej skupine sú rovnocenné, keďže dvojitá väzba C=O osciluje medzi obidvoma kyslíkovými atómami. Týmto spôsobom je každá acetátová skupina viazaná na dva atómy berýlia a vytvára s nimi, ako aj s centrálnym kyslíkovým atómom šesťčlenný kruh [15].

Ostatné známe komplexné soli berýlia typu $Be_4O(R - CO_2)_6$ možno znázorniť obdobným priestorovým modelom.



Obr. 1. Široko prúžkovaný veľký kruh znázorňuje centrálny kyslíkový atóm, husto prúžkované menšie kruhy znázorňujú atómy berýlia. Kyslíkové atómy v karboxylových skupinách sú znázornené veľkými netienenými kruhmi a malé netienené kruhy znázorňujú atómy uhlíka. Atómy vodíka nie sú znázornené.

Konštitučný vzorec, ktorý dobre vystihuje usporiadanie atómov podľa uvedeného priestorového modelu, uvádza F. Hein [16].



V tomto vzorci Ac znamená radikál jednosýtnej organickej kyseliny, pričom jedna karboxylová skupina je rozpísaná. Vzorec dobre vystihuje symetrickú stavbu molekúl. Hein zaraďuje tieto komplexné soli medzi štvorjadrové komplexy. Podľa tohto vzorca má berýlium koordinačné číslo 4.

Okrem „zásaditého" octanu berýlnatého opisuje sa v literatúre mnoho iných solí tohto typu. Vyčerpávajúci súhrn o nich podávajú diela [17, 18].

Všeobecná časť

Autori vypracovali jednoduchú metódu na prípravu komplexných solí berýlia typu $Be_4O(R - CO_2)_6$. Metóda spočívala v tom, že sa hydroxyd berýlnatý rozpúšťal vo vriacom alkoholickom roztoku príslušnej kyseliny.

Použitím tejto metódy sa pripravila komplexná berýlnatá soľ kyseliny benzoovej, ktorá je identická s tzv. „zásaditým" benzoanom berýlnatým, ktorého príprava opísaná v literatúre [19] je komplikovaná, pretože vyžaduje prípravu bezvodého chloridu berýlnatého.

Autori pripravili aj nové soli typu $Be_4O(R - CO_2)_6$, odvodené od kyseliny 2-furánkarbónovej, 2-tiofénkarbónovej, 2-nitrobenzoovej, 3-nitrobenzoovej a 4-nitrobenzoovej.

Opisované soli sa pripravovaly vo vhodne dimenzovanej dvojhrdlovej banke, opatrenej zpätným chladičom a miešadlom. Reakčná smes, pozostávajúca z hydroxydu berýlnatého, suspendovaného v alkoholickom roztoku príslušnej kyseliny, zahrievala sa v banke za stáleho miešania do ukončenia reakcie, čo sa prejavilo rozpustením suspendovaného hydroxydu. Reakčná rýchlosť súvisela jednak s aktívnosťou použitého hydroxydu berýlnatého a jednak bola úmerná sile použitej kyseliny. Experimentálne práce ukázaly, že hydroxyd berýlnatý stráca na aktívnosti „starnutím" i drastickým sušením. Literatúra vysvetľuje tento zjav prechodom amorfného hydroxydu berýlnatého na kryštalické, menej aktívne α-modifikácie a β-modifikácie [20]. Preto sa na prípravu solí používal čerstvo vysrážaný hydroxyd berýlnatý, zbavený vody dôkladným premytím s absolútnym liehom.

Bolo možné pozorovať aj súvislosť medzi reakčnou rýchlosťou a silou použitých kyselín. Podľa elektrolytickej disociačnej konštanty možno použité kyseliny usporiadať na základe stúpajúcej kyslosti do tohto radu:

1. kyselina benzoová	pri 25° C $6{,}8 \cdot 10^{-5}$	[21]
2. kyselina 2-tiofénkarbónová	pri 25° C $3{,}16 \cdot 10^{-4}$	[22]
3. kyselina 3-nitrobenzoová	pri 25° C $3{,}45 \cdot 10^{-4}$	[23]
4. kyselina 4-nitrobenzoová	pri 25° C $3{,}96 \cdot 10^{-4}$	[24]
5. kyselina 2-furánkarbónová	pri 25° C $7{,}07 \cdot 10^{-4}$	[25]
6. kyselina 2-nitrobenzoová	pri 25° C $6{,}5 \cdot 10^{-3}$	[26]

Reakčná rýchlosť bola v súlade s umiestením v tomto rade. Reakcia prebehla najpomalšie pri kyseline benzoovej, kde bolo treba na ukončenie reakcie 10—15 min. trvajúce zahrievanie, naproti tomu pri kyseline 2-nitrobenzoovej a 2-furánkarbónovej čiastočne prebehla už za studena a na dokončenie reakcie stačilo niekoľko minút trvajúce zahrievanie. Ukončenie reakcie sa prejavilo rozpustením suspendovaného hydroxydu berýlnatého.

Urobil sa aj pokus pripraviť obdobnú komplexnú soľ kyseliny α-naftoovej za tých istých podmienok ako v predchádzajúcom prípade. Hoci podľa diso-

ciačnej konštanty $2{,}04 \cdot 10^{-4}$ [27] je táto kyselina radove taká silná ako kyseliny uvedené v rade kyslosti pod č. 2—5, reakcia s touto kyselinou neprebehla. Nenastalo totiž rozpustenie hydroxydu berýlnatého ani po dlhšom varení. Neschopnosť tejto kyseliny vytvoriť soľ tohto typu treba pravdepodobne pripísať prílišnej veľkosti jej molekuly.

Po ukončení reakcie sa látky izolovaly odparením rozpúšťadla. Získané surové produkty obsahovaly okrem vzniknutej komplexnej soli aj niečo nezreagovanej kyseliny, ktorá sa odstránila extrakciou s vhodným rozpúšťadlom. Soli sa potom alebo prekryštalovaly, alebo sa ako soli nitroderivátov kyseliny benzoovej čistily srážaním z nitrobenzénového roztoku.

Pripravené komplexné soli sa rozpúšťajú len v organických rozpúšťadlách, ale sú všeobecne len málo rozpustné. Najmenšiu rozpustnosť majú soli nitroderivátov kyseliny benzoovej, ktoré sa z bežných organických rozpúšťadiel pozoruhodnejšie rozpúšťajú len v nitrobenzéne a pyridíne. Ostatné soli sa viac-menej rozpúšťajú v bežných organických rozpúšťadlách. Je zaujímavý fakt, že tieto komplexné soli, hoci sa pripravily v alkoholickom roztoku, rozpúšťajú sa po izolovaní veľmi zle v alkohole. Vznikla preto domnienka, že opisované komplexné soli prechádzajú vo formu $Be_4O(R\text{-}CO_2)_6$ až pri izolácii z roztoku a primárne vzniká nejaká iná forma rozpustná v alkohole.

Všetky pripravené soli sa vyznačujú vysokým bodom topenia.

Pripravené soli sa analyzovaly známymi metódami. Obsah berýlia sa vážkove stanovil tak, že sa navážená vzorka príslušnej soli poliala kyselinou sírovou a odparila sa do sucha. Po vyžíhaní a opätovnom pridaní a odparení kyseliny sírovej sa získal bezvodý síran berýlnatý, ktorý sa vážil.

Pri komplexnej soli kyseliny benzoovej, 2-furánkarbónovej a 2-tioténkarbónovej sa elementárnou analýzou stanovil aj obsah uhlíka a vodíka. Stanovenie sa robilo klasickou makrometódou.

Pri soliach nitroderivátov kyseliny benzoovej sa okrem obsahu berýlia stanovil aj obsah dusíka. Stanovenie sa vykonalo Kjeldahlovou metódou, modifikovanou podľa Eleka a Sobotku s tou obmenou, že sa namiesto oxychloridu seleničitého s dobrým výsledkom používal chlorid selenný [28].

Experimentálna časť

Priebeh reakcie pri vzniku opisovaných solí možno charakterizovať touto všeobecnou rovnicou:

$$4\ Be(OH)_2 + 6\ R\text{-}CO_2H = Be_4O\ (R\text{-}CO_2)_6 + 7\ H_2O.$$

Pri príprave jednotlivých solí sa pracovalo s vypočítaným množstvom počiatočných látok podľa uvedenej rovnice, za podmienok uvedených v predchádzajúcom odseku. Výťažky boly až 80%.

1. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny benzoovej $Be_4O\ (C_6H_5CO_2)_6$

Soľ možno prekryštalovať z acetónu alebo z benzénu.

Bod topenia 316—317° C (v literatúre 317—318° C) [19].

Analýza:

	% Be	% C	% H
nájdené	4,55	64,99	4,02
počítané	4,63	64,78	3,88

Vzhľadom na dostatočnú rozpustnosť tejto soli v benzéne sa jej molekulová váha stanovila kryoskopickou metódou podľa Beckmanna:

nájdená molekulová váha	779,54
vypočítaná molekulová váha	778,74

2. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny 2-furánkarbónovej $Be_4O\ (C_4H_3OCO_2)_6$

Pripravenú soľ možno prekryštalovať z chloroformu.
Bod topenia 368—370° C (za rozkladu).

Analýza:

	% Be	% C	% H
nájdené	4,95	49,82	2,67
počítané	5,02	50,14	2,52

3. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny 2-tiofénkarbónovej $Be_4O\ (C_4H_3SCO_2)_6$

Pripravenú komplexnú soľ možno prekryštalovať z octanu etylnatého alebo z chloroformu.
Bod topenia 391—392° C.

Analýza:

	% Be	% C	% H
nájdené	4,38	44,05	2,55
počítané	4,43	44,21	2,23

4. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny 2-nitrobenzoovej $Be_4O\ (C_6H_4.NO_2.CO_2)_6$

Pripravená soľ sa čistila srážaním z nitrobenzénového roztoku pomocou liehu.
Bod topenia 279—280° C.

Analýza:

	% Be	% N
nájdené	3,38	7,89
počítané	3,44	8,01

5. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny 3-nitrobenzoovej $Be_4O\ (C_6H_4.NO_2.CO_2)_6$

Soľ sa čistila srážaním z nitrobenzénového roztoku pomocou liehu.
Bod topenia 378—380° C.

Analýza:

	% Be	% N
nájdené	3,49	7,91
počítané	3,44	8,01

6. Komplexná berýlnatá soľ kyseliny 4-nitrobenzoovej $Be_4O\ (C_6H_4.NO_2.CO_2)_6$

Soľ sa čistila extrakciou éterom v Soxhletovom prístroji.
Bod topenia 410—412° C (za rozkladu).

Analýza:

	% Be	% N
nájdené	3,53	7,90
počítané	3,44	8,01

Súhrn

1. Vypracovala sa metóda na prípravu komplexných solí berýlia.

2. Vypracovanou metódou sa pripravila komplexná berýlnatá soľ kyseliny benzoovej, ktorá je totožná so „zásaditým" benzoanom berýlnatým, opísaným

v literatúre. Pri tejto soli sa kryoskopickou metódou stanovila aj molekulová váha.

3. Pripravily sa nové komplexné soli berýlia typu $Be_4O(R - CO_2)_6$ odvodené od kyselín 2-furánkarbónovej, 2-tiofénkarbónovej, 2-nitrobenzoovej, 3-nitrobenzoovej a 4-nitrobenzoovej.

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ БЕРИЛЛИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Л. КРАСНЕЦ, И. КРЕСТМАР-ШМОГРОВИЧ

Кафедра химии Фармацевтического факультета Словацкого университета в Братиславе

Выводы

1. Разработан метод для получения комплексных солей бериллия.

2. По разработанному методу приготовлена комплексная бериллиевая соль бензийной кислоты, которая является тождественной с «основным» бензойнокислым бериллием, описанным в литературе. При этой соли определен также молекулярный вес криоскопическим методом.

3. Получены новые комплексные соли бериллия типа Be_4O $(R—CO_2)_6$ произведеные от 2-фуранкарбоновой, 2-тиофенкарбоновой, 2-нитробензойной, 3-нитробензойной и 4-нитробензойной кислот.

Получено в редакции 14-го февраля 1953 г.

EINIGE NEUE KOMPLEXSALZE VON BERYLLIUM MIT ORGANISCHEN SÄUREN

Ľ. KRASNEC, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ

Chemisches Institut der Pharmazeutischen Fakultät an der Slowakischen Universität in Bratislava

Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode zur Bereitung von Berylliumkomplexsalzen ausgearbeitet.

2. Durch diese Methode wurde ein komplexes Berylliumsalz der Benzoesäure bereitet, welches mit dem in der Literatur beschriebenem „basischem" Berylliumbenzoat identisch ist. Das Molekulargewicht wurde bei diesem Salz kryoskopisch bestimmt.

3. Es wurden neue Komplexsalze von Beryllium des Types Be_4O $(R\text{-}CO_2)_6$, die von der 2-Furancarbonsäure, der 2-Thiophencarbonsäure, der 2-Nitrobenzoesäure, 3-Nitrobenzoesäure und der 4-Nitrobenzoesäure abgeleitet wurden, bereitet.

In die Redaktion eingelangt den 14. II. 1953

LITERATÚRA

1. Ordway J. M., Amer. J. Science (2) *26*, 752 (1858).
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. Einhorn S., Bl. Soc. Romania *7*, *100* (1925).
6. Quinet M. L., Compt. rend. *218*, 657 (1944)
7. Funk H., Römer F., Z. anorg. allg. Chem. *239*, 288 (1938).
8. Glassman B., Ber. *40*, 3059 (1907).
9. Meyer J., Mantel E., Z. anorg. allg. Chem. *123*, 54 (1922).

10. Rosenheim A., Lehmann F., Lieb. Ann. *440*, 153 (1924).
11. Biltz H., Biltz W., *Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie*, Leipzig 1920, 212.
12. Bragg W. H., Nature *111*, 532 (1923).
13. Bragg W. H., Morgan G. T., Proc. Roy. Soc. *A 104*, 437 (1923).
14. Morgan G.T., Astbury W.T., Proc. Roy. Soc. *A 112*, 444 (1926).
15. Sidgwick N. V., Nature *111*, 808 (1923).
16. Hein F., *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig 1951, 197.
17. Audrieth L. F., *Inorganic syntheses* III, New York 1950, 4.
18. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Nr. 26, str. 150.
19. Feild G. B., J. Amer. Chem. Soc. *61*, 1817 (1939).
20. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Nr. 26, str. 91.
21. Schaller, Z. Phys. Chem. *25*, 517 (1898).
22. Voermann, Rec. trav. chim. *26*, 295 (1907).
23. Schaller, Z. Phys. Chem. *25*, 520 (1898).
24. Ostwald, Z. Phys. Chem. *3*, 259 (1889).
25. Ostwald, Z. Phys. Chem. *3*, 385 (1889).
26. Schaller, Z. Phys. Chem. *25*, 519 (1898).
27. Bethmann, Z. Phys. Chem. *5*, 399 (1890).
28. Elek, Sobotka, J. Amer. Chem. Soc. *48*, 501 (1926).

Došlo do redakcie 14. II. 1953