

1. Willits C. O., *Anal. Chem.* 23, 8, 1059—1062 (1951).
2. Košnár B., *Myjavské hnutie*, 1953.
3. Haslam J., Clasper M., *Analyst.* 77, 917, 413—5 (1952).
4. Mlejnek O., *Techn. práca*, marec 1953, 45—47.

Došlo do redakcie dňa 2. VII. 1954

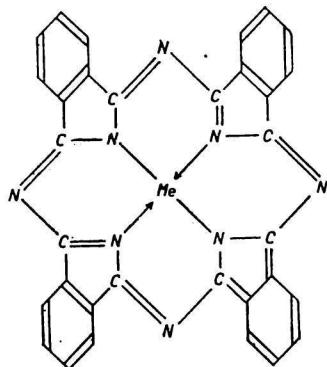
## FTALOCYANÍNY, NOVÉ ČINIDLO V KVALITATÍVNEJ ANALÝZE\*

PAVEL ČERNÝ

*Ústav analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Slovenskej univerzity v Bratislave*

Boli študované analytické vlastnosti solí ftalocyanínu s kovmi, ktorých výnimočné vlastnosti svedčia o charakteristickej skupine vnútorne komplexných zlúčenín s veľmi pevnou chelátovou väzbou na atóm kovu. Boli pripravené soli Cu-, Ni-, Co-, Zn-, Cd-ftalocyanínu. Vyznačujú sa najmä vysokou stálosťou voči teplu (Cu-ftalocyanín je stály do 580 °C), kyselinám i alkáliám, nerozpustnosťou vo vode a bežných organických rozpúšťadlách, intenzívnym modrým sfarbením, pri chloroderivátoch zeleným sfarbením. Pomerne dobre sa soli ftalocyanínu rozpúšťajú v koncentrovanej kyseline sírovej na intenzívne zelené roztoky, z ktorých sa zriedením vodou späťne vylučujú.

Charakteristické vlastnosti solí ftalocyanínu s kovmi možno vysvetliť prítomnosťou štyroch 6-členných valenčných kruhov, vznikajúcich väzbou pyrolového a benzénového jadra na kruh izoindolový a ich vzájomnou väzbou



(I)

mimocyklicky viazanými N-atómami (I). Pravdepodobná konštitúcia (I) je v súhlase s prácami R. Linstead a [1, 2] a spolupracovníkov a s prácami J. Robertsona [3].

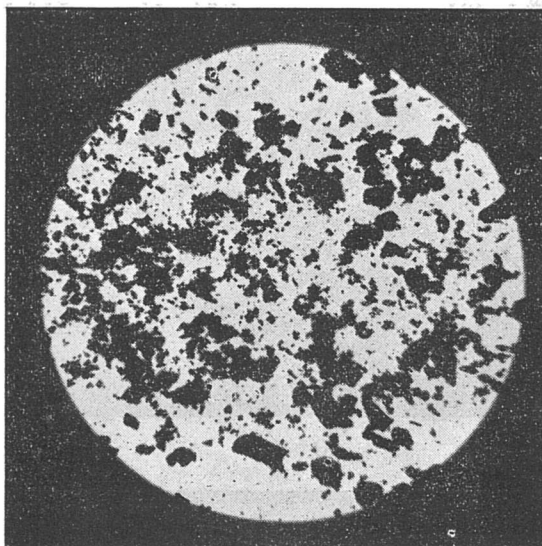
Pri štúdiu vlastností solí ftalocyanínu s kovmi sa zistilo, že ich roztoky v koncentrovanej kyseline sírovej sú ľahko rozkladané oxidačnými činidlami. Táto vlastnosť sa použila na vypracovanie nového dôkazu oxidačných látok.

Ako činidlo sa používala soľ Cu-ftalocyanínu, ktorá je zo solí ftalocyanínu naj-

\* Prednesené na sjaзде chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

stálejšia a ľahko pripraviteľná v dostatočne čistom stave. Vzhľadom na to, že reakcia je založená na vylučovaní ťažko rozpustnej soli Cu-ftalocyanínu v prostredí kyseliny sírovej, venovala sa pozornosť chovaniu činidla v tomto rozpúšťadle.

Syntézou pripravená soľ Cu-ftalocyanínu je po izolácii z reakčnej zmesi čierna zrnitá látka, po prečistení sfarbená modro s purpurovým odleskom (obr. 1). Roztok v koncentrovanej kyseline sírovej je pri viazaní vzdušnej

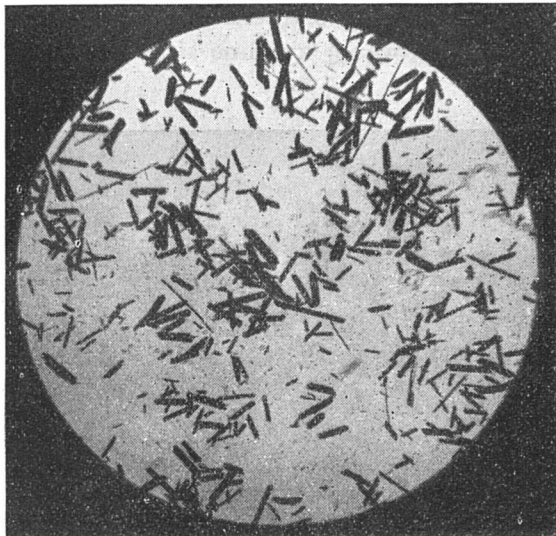
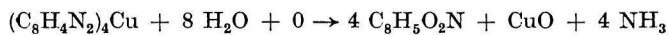


Obr. 1.

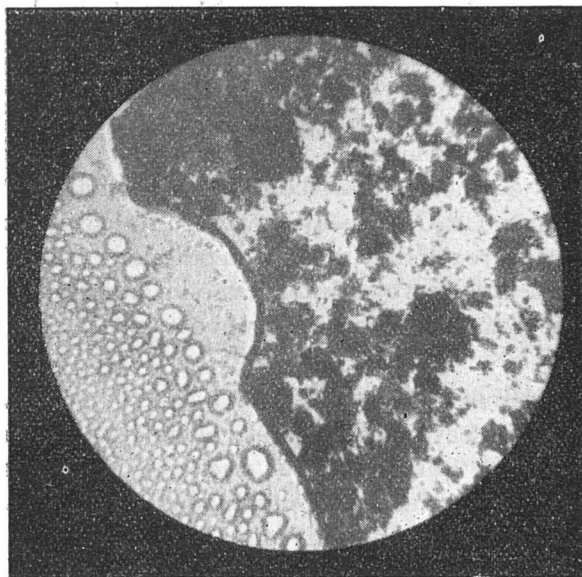
vlhkosti stály. Keď je ponechaný 5—6 dní na vzduchu alebo 24 hodín v priestore nasýtenom parami  $H_2O$ , vylučuje sa soľ Cu-ftalocyanínu vo forme zelených kryštálikov, v tvare stĺpikov, s fialovým odleskom (obr. 2). Keď je roztok činidla v konc. kyseline sírovej zriedený väčším objemom vody, vylúči sa okamžite Cu-ftalocyanín vo forme modrej, objemnej, amorfnej zrazeniny (obr. 3).

Za prítomnosti ďalej uvedených oxidačných činidiel nenastáva vylučovanie modrej zrazeniny Cu-ftalocyanínu, roztok sa okamžite odfarbuje. Rezultujúci číry, bezfarebný roztok sa ani pri ďalšom zriedovaní vodou farebne nemení. Činidlo reaguje s aniónmi: dusitanmi, dusičnanmi, chlorečnanmi, bromičnanmi, jodičnanmi, dvochrómanmi, manganistanmi. Mimo uvedených iónov je reakcia pozitívna za prítomnosti ferikyanidov, chlórnanov,  $H_2O_2$ , solí  $Ce^{IV}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Au^{III}$  pri koncentrácii 0,3 mg/l ml a vyššej.

Pri štúdiu opísanej reakcie sa síce nepodarilo zachytiť reakčné medziprodukty, dávajúce obraz o presnom reakčnom mechanizme, ale zistené splodiny, ftalimid, soľ  $\text{NH}_4^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  svedčia o rozklade činidla:



Obr. 2.



Obr. 3.

Nový opísaný dôkaz aniónov a oxydačných činidiel má v porovnaní s reakciou s difenylamínom niektoré prednosti. Opísaná reakcia prebieha aj za nízkych koncentrácií jednoznačne, buď okamžitým a úplným odfarbením roztoku činidla, alebo vylúčením intenzívne modrej zrazeniny. Reakcia s difenylamínom pri nízkych koncentráciách nastáva až po dlhšom čase za vzniku slabo viditeľného zafarbenia. Reakcia je vhodná najmä pre dokazovanie oxydačných činidiel v silno sfarbených roztokoch, v ktorých sfarbenie difenylamínu nie je viditeľné, vylúčená zrazenina Cu-ftalocyanínu je však spoľahlivým dôkazom neprítomnosti oxydačných činidiel.

## Experimentálna časť

### Príprava činidla

Zmes 4,5 g anhydridu kys. ftalovej, 1 g  $\text{CuCl}_2$ , 25 g močoviny sa zahrieva v 200 ml varnej banke za častého pretrepávania na olejovom kúpeli. Pomalým zvyšovaním teploty sa začne zmes topiť. Pri dosiahnutí  $140^\circ\text{C}$  sa pridá asi 0,05 g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , teplota sa zvýši asi v priebehu 5 min. na  $180^\circ\text{C}$  a pri tejto teplote sa reakčná zmes zahrieva 7 hodín. Čierna zrnitá tavenina sa po ochladení premýva horúcou 0,1 N-kys. chlorovodíkovou. Po opakovanej dekantácii hčúcou vodou sa indigovo modrý Cu-ftalocyanín vysuší pri  $110^\circ\text{C}$ . Analýza: Pre  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$

vypočítané:	11,0% Cu,	19,5% N
nájsené:	10,7% Cu,	19,4% N

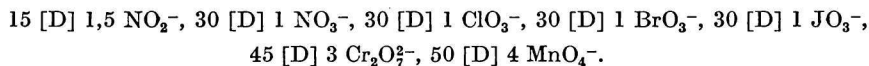
### Činidlo

Rozpustenie 0,05 g soli Cu-ftalocyanínu v 250 ml konc. kyseliny sírovej p. a. Roztok činidla je stály.

### Pracovný postup

K 2 ml roztoku činidla v makroskúmavke pridáme asi 1 ml analyzovaného roztoku a po premiešaní zriedime vodou na objem asi 10 ml. Za prítomnosti oxydačných látok sa zelený roztok činidla okamžite odfarbí na čirý bezfarebný roztok, v opačnom prípade sa okamžite vylúči intenzívne modrá amorfná zrazenina soli Cu-ftalocyanínu.

Reakcia je pozitívna za prítomnosti nasledujúcich iónov s udanou citlivosťou:



Okrem uvedených iónov je reakcia pozitívna za prítomnosti solí  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{ClO}^-$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pri koncentráciách 0,3 mg/l ml a vyšších.

Z aniónov rušia reakciu  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{1-}$ , pri vyššej koncentrácii  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ , všeobecne látky s redukčným charakterom.

Selektivita reakcie bola zvýšená jednoduchým odstránením rušiacich aniónov vyzrážaním roztokom 1 M-octanu ortuťnatého a za prítomnosti  $\text{SO}_3^{2-}$  roztokom 1 M-chloridu bárnatého.

*Vykonanie reakcie za prítomnosti rušiacich aniónov:* Za prítomnosti  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  sú 2 ml roztoku zrážané rovnakým objemom 1 M- $Hgac_2$ , roztok sa zahreje do varu a zrazenina sa odcentrifuguje. V roztoku sa robí dôkaz oxydačných činidiel opísaným spôsobom.

Za prítomnosti  $SO_3^{2-}$  sa k 2 ml analyzovaného roztoku pridá rovnaký objem 1 M- $BaCl_2$ . Po odcentrifugovaní zrazeniny sa v roztoku robí dôkaz oxydačných činidiel opísaným spôsobom.

Za prítomnosti rušiacich aniónov v tejto úprave je reakcia pozitívna ešte pri konc. pomere rušiacich aniónov 3000:1 s citlivosťou všeobecne 10-krát nižšou.

Reakciu rušia iba  $AsO_3^{3-}$ , ktoré možno vopred vyvráždzať sirovodíkom.

### Сúhrn

Pohovorili sme stručne o vlastnostiach vnútorne komplexných solí ftalocyanínu s kovmi. Bol vypracovaný nový dôkaz oxydačných činidiel pomocou soli Cu-ftalocyanínu v prostredí konc. kyseliny sírovej. Reakcia je vhodná pre dôkaz  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ . Z aniónov pri vyššej koncentrácii rušia dôkaz  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ . Selektivita reakcie je zvýšená vyvráždzením rušiacich aniónov roztokom  $Hgac_2$  a  $BaCl_2$ . Reakciu rušia  $AsO_3^{3-}$ . Reakcia je zvlášť vhodná pre dôkaz oxydačných činidiel v silne zafarbených roztokoch.

Autor dakuje PhMg. J. Tobolkovej za starostlivú technickú spoluprácu.

### ФТАЛОЦИАНИНЫ, НОВЫЙ РЕАКТИВ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

ПАВЕЛ ЧЕРНЫ

*Институт аналитической химии Естественного факультета Словацкого университета в Братиславе*

#### Выводы

Было вкратце сообщено в особенностях внутренне-комплексных солей фталоцианина с металлами. Был проработан новый способ доказательства окисляющих реактивов при помощи солей Си-фталоцианина в растворе концентрированной серной кислоты. Реакция является пригодной для доказательства  $NC_2^-$ ,  $NC_3^-$ ,  $C O_3^-$ ,  $Br O_3^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ . Из анионов при высшей концентрации нарушают доказательство  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ . Селективность реакции увеличивается осаждением препятствующих анионов растворами  $Hg ac$  и  $BaCl_2$ . Реакции препятствует  $As O_3^{3-}$ . Реакция является особенно выгодной для доказательства окисляющих веществ в сильно окрашенных растворах.

Поступило в редакцию 2 июля 1954.

# PHTHALOCYANINE, EIN NEUES REAGENS IN DER QUALITATIVEN ANALYSE

PAVEL ČERNÝ

*Institut für analytische Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Slowakischen Universität in Bratislava*

## Zusammenfassung

Es wurde eine kurze Abhandlung über die Eigenschaften von Innerkomplexsalzen des Phthalocyanins mit Metallen gegeben. Es wurde ein neuer Nachweis für Oxydationsreagenzien mittels Kupferphthalocyanin in konzentrierter Schwefelsäure ausgearbeitet. Diese Reaktion ist geeignet für den Nachweis von  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ . Von den Anionen stören in höheren Konzentrationen diesen Nachweis die folgenden:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ . Die Selektivität der Reaktion wird erhöht durch Ausfällung der störenden Anionen mittels einer Lösung von  $\text{Hgac}_2$  und  $\text{BaCl}_2$ . Die Reaktion wird durch  $\text{AsO}_3^{3-}$  gestört. Die Reaktion ist besonders geeignet für den Nachweis von Oxydationsmitteln in starkgefärbten Lösungen.

## LITERATÚRA

1. Linstead R. P., Ber. 72, 93 (1939).
2. Linstead R. P., Byrne G. T., Lowe A. R., Dent C. E., J. Chem. Soc. 1934, 1016, Chem. Zentralbl. 1, 2, 3636 (1937).
3. Robertson J. M., J. Chem. Soc. 1935, 615, J. Am. Chem. Soc. 1936, 1736.

# O KVANTITATÍVNOM STANOVENÍ LIGNOSULFÓNOVÝCH KYSELÍN V SULFITOVÝCH VÝLUHOCH

KAROL KÜRSCHNER

*Slovenská akadémia vied, Základný výskum dreva, Bratislava*

Pri výrobe vanilínu zo sulfitových výluhov podľa postupu uvedeného pôvodne K. Kürschnerom alebo podľa jednej z mnohých zmien a zlepšení tohto spôsobu, ktoré priebehom desaťročí vznikli [1], je veľmi dôležitá znalosť množstva kyseliny lignosulfónovej prítomnej vo výluhu. Aj pri iných spôsoboch využitia lignosulfónového podielu výluhov je potrebná rýchla metóda na stanovenie práve tohto podielu.

Presný a rýchle uskutočniteľný spôsob určenia lignosulfónových kyselín v sulfitových výluhoch dosiaľ však chýbal. Týmto príspevkom chceme podať stručnú zprávu o takejto metóde.

Sulfitové výluhy, ako je známe, obsahujú okrem anorganických zložiek  $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2, \text{CaSO}_3, \text{CaSO}_4, \text{voľný SO}_2, \text{SiO}_2, \text{zlúčeniny As, Se, Pb, Fe, Cu}]$