

**POLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM IZOTIOKYANÁTOV
NEROZPUSTNÝCH VO VODE (I)**

α -NAFTYLIZOTIOKYANÁTY A β -NAFTYLIZOTIOKYANÁTY

S. STANKOVIANSKY, R. RUSINA, K. SZABADOŠOVÁ

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave

Izotiokyanáty (ITK) sú izomérmie s tiokyanátmi $R-S-C\equiv N$, ktorým sa podobajú konštitúciou, ako aj mnohými reakciami. Ramanove spektrá dokázali, že skutočná štruktúra izotiokyanátov leží blízko polárnej krajnej štruktúry s trojitou väzbou medzi uhlíkom a dusíkom (II), i keď je zaužívaná štruktúra (I):



V súčasnej dobe sa u nás i v zahraničí intenzívne študuje možnosť využitia ITK v medicíne, potravinárstve i v poľnohospodárstve. Systematickým štúdiom vzťahu medzi štruktúrou, biologickou účinnosťou a mechanizmom pôsobenia ITK zaoberá sa u nás kolektív pracovníkov SVŠT v Bratislave, ktorý uverejnil už veľa prác z uvedenej problematiky [1—12]. Na analytické stanovenie ITK je opísaných veľa metód, z ktorých ani jedna nemá všeobecné použitie. Väčšinou sú vypracované pre stanovenie alifatických a jednoduchých aromatických derivátov ITK [13—16]. Ich použitie pre zložitejšie ITK je nevhodné, lebo stanovenia bývajú obyčajne nepresné. Ako významná metóda na stanovenie ITK bola opísaná Siggiova a Hannuova metóda [17], ktorá je založená na reakcii ITK s nadbytočným *n*-butylamínom v dioxáne a na acidimetrickej titracii nadbytku amínu kyselinou sírovou. V našom prípade sa ukázala ako nepoužiteľná. Z fyzikálno-chemických metód nadobúda význam infračervená absorpcia [18—20], ultrafialová absorpcia [21] a v poslednom čase polarografia [22]. Polarografické stanovenie ITK je sťažené ich malou rozpustnosťou vo vode.

V predloženej práci sa študuje polarografické stanovenie α -naftyl-ITK a β -naftyl-ITK nerozpustných vo vode, ktoré sa vykonalo v metanolickej alebo metanolickej-vodnom roztoku za prídavku NaBr ako elektrolytu.

Experimentálna časť

Použité prístroje a chemikálie

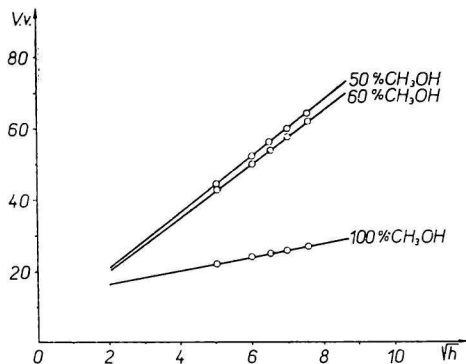
Polarografické krivky sa zaznamenávali na polarografe systém Heyrovský, typu V 301 b, výrobok fy. Zbrojovka, n. p., Brno s galvanometrom o citlivosti $2,2 \cdot 10^{-9}$ A/mm.

Používalo sa obvyklé polarografické zapojenie s Kalouskovou nádobkou a oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Použitá kapilára mala pri výške rezervoára $h = 58$ cm, dobu kvapky 4 s. Všetky polarografické merania sa robili v dusíkovej atmosfére, pričom roztoky sa počas 3 minút prebublávali dusíkom. Dusík sa čistil alkalickým roztokom pyrogalolu, chloridom ortuťnatým a destilovanou vodou. Všetky krivky sa registrovali od $-0,40$ V. Metanol a bromid sodný použité v práci boli čistoty p. a. Roztoky ITK sa pripravili rozpustením patričného množstva ITK v metylalkohole. Ako elektrolyt sa použil metanolickej roztok NaBr o koncentracii 0,01; 0,1; 0,5 a 1 N. Metanolickej roztok NaBr sa riedil destilovanou vodou na patričné percento CH_3OH .

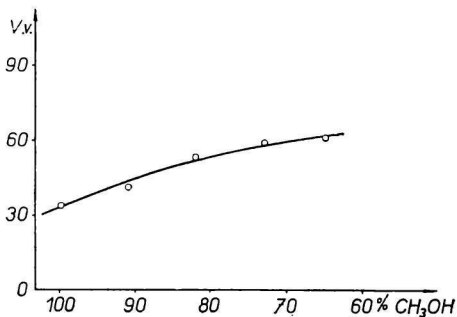
Výsledky a diskusia

α -Naftyl-ITK dáva katodickú vlnu, ktorej maximum je potlačiteľné jednou kvapkou 2 % metanolickeho roztoku brucínu. Veľký nadbytok brucínu znižuje krivku ITK. Pre zistenie charakteru deja, ktorý limituje katodický prúd, vyšetrila sa závislosť výšky vlny od \sqrt{h} pri rôznej koncentrácii CH_3OH (obr. 1).

V 100 %-nom CH_3OH elektródový dej nie je riadený čiste difúziou, avšak v roztoku zriedenom na 60—50 % CH_3OH ide už o difúzny prúd. Ďalej sa preštudoval vplyv zriedenia metylalkoholu na výšku polarografickej vlny, pričom sa zistilo, že s klesajúcou koncentráciou CH_3OH polarografické vlny vzrastajú (obr. 2).



Obr. 1. Závislosť výšky vlny od \sqrt{h} pri rôznej koncentrácii CH_3OH (100; 60; 50 %). Koncentrácia ITK $1 \cdot 10^{-3}$ M a 0,6 N-NaBr.

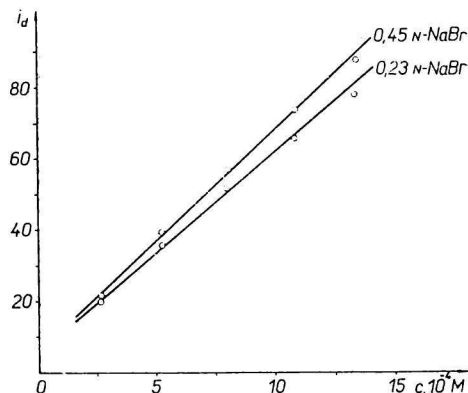


Obr. 2. Závislosť výšky vlny od percenta CH_3OH . Koncentrácia ITK $1 \cdot 10^{-3}$ M a koncentrácia NaBr 0,6 N.

Vyšetrili sme aj vplyv zmeny koncentrácie NaBr na charakter vln pri rôznom zriedení CH_3OH (100—50 % CH_3OH). Z nameraných hodnôt vyplýva, že zmena koncentrácie NaBr má len malý vplyv na výšku vlny, ale s klesajúcou koncentráciou NaBr posúva sa $\pi_{1/2}$ k negatívnejším hodnotám. Takisto so znižujúcou koncentráciou CH_3OH sa $\pi_{1/2}$ posúva k pozitívnejším hodnotám.

Posuny $\pi_{1/2}$ v závislosti od koncentrácie CH_3OH a NaBr majú podobný priebeh ako pri β -naftyl-ITK (obr. 6).

Koncentrácia NaBr len málo vplýva na výšku vlny, avšak mení jej charakter. Najlepšie je použiť koncentráciu NaBr v rozmedzí 0,2—0,25 N. Grafický priebeh koncentračnej závislosti v 0,23 N- NaBr a 0,45 N- NaBr je znázornený na obr. 3.



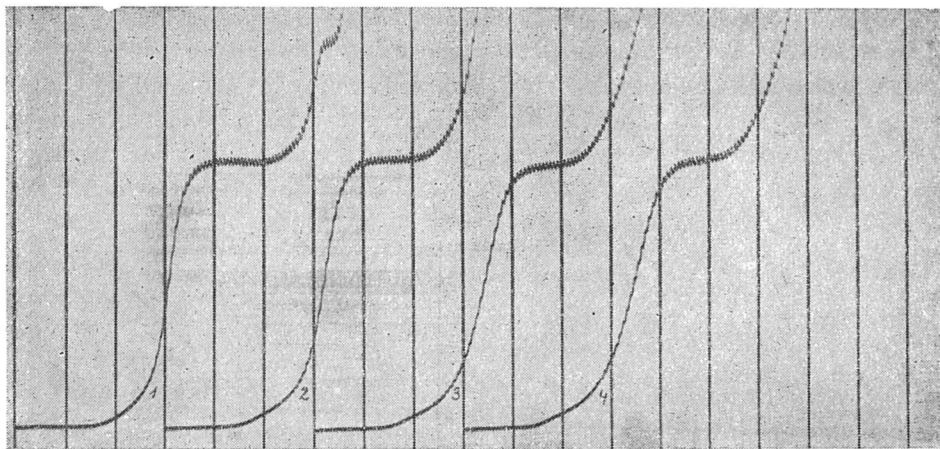
Obr. 3. Grafický priebeh koncentračnej závislosti α -naftyl-ITK. Podmienky pre koncentračnú závislosť ITK v 0,23 N- NaBr sú podobné ako na obr. 6 (β -naftyl-ITK). Druhá priamka znázorňuje priebeh koncentračnej závislosti v 0,45 N- NaBr .

Najlepšie podmienky pre stanovenie α -naftyl-ITK sú v 56 %-nom CH_3OH a 0,23 N- NaBr . Polvlnový potenciál v tomto prostredí pre α -naftyl-ITK je $\pi_{1/2} = -1,07 \text{ V}$.

β -Naftyl-ITK dáva v 56 % metylalkohole a 0,23 N- NaBr katodickú vlnu pri $\pi_{1/2} = -1,04 \text{ V}$. Maximum je potlačiteľné jednou kvapkou 2 % brucínu. Ďalšie množstvo brucínu znižuje polarografické krivky a posúva $\pi_{1/2}$ k negatívnejším hodnotám. Z meraní závislosti prúdu od \sqrt{h} pri rôznych koncentráciách metylalkoholu a NaBr sa zistilo, že v 100 %-nom CH_3OH a 0,88 N- NaBr charakter deja limitujúceho katodický prúd nie je riadený difúziou. Prúd je skôr kinetického charakteru a pravdepodobne β -naftyl-ITK reaguje s CH_3OH za vzniku uretánov, alebo ide len o tvorbu adičného produktu β -naftyl-ITK s CH_3OH . V 60 %-nom a zriedenejšom metanoličkom roztoku je limitný prúd už riadený difúziou a závislosť i_d od \sqrt{h} je lineárna.

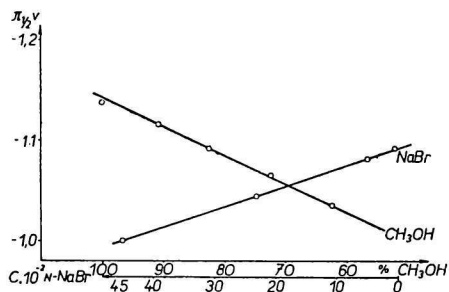
Zmena koncentrácie NaBr len málo ovplyvňuje výšku vln, avšak klesajúca koncentrácia NaBr posúva $\pi_{1/2}$ k negatívnejším hodnotám (obr. 4) a s klesajúcou koncentráciou CH_3OH posúva sa $\pi_{1/2}$ k pozitívnejším hodnotám. Grafický priebeh posunu $\pi_{1/2}$ v závislosti od koncentrácie CH_3OH a NaBr je znázornený na obr. 5.

Najlepšie podmienky pre polarografické stanovenie β -naftyl-ITK sa ukázali v 56 %-nom CH_3OH a pri koncentrácii 0,25 N- NaBr . Koncentračnú závislosť znázorňuje obr. 6.

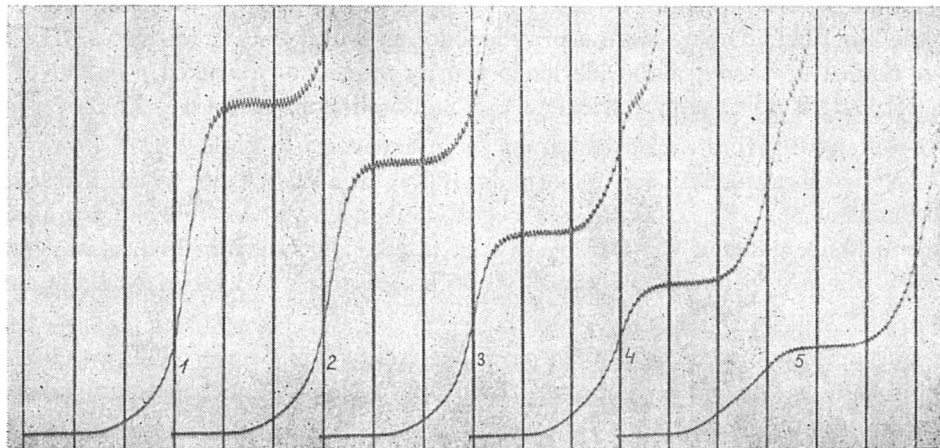


Obr. 4. Závislosť i_d od koncentrácie NaBr.

Krivky zaznamenané od druhej abscisy. Koncentrácia ITK $1 \cdot 10^{-3}$ M a 56 % -ný CH_3OH . Pridané jedna kvapka 2 % metanolického roztoku brucínu (1) 0,45 N-NaBr; (2) 0,23 N-NaBr; (3) 0,05 N-NaBr; (4) 0,005 N-NaBr. Citlivosť 1/40; 200 mV/absc.



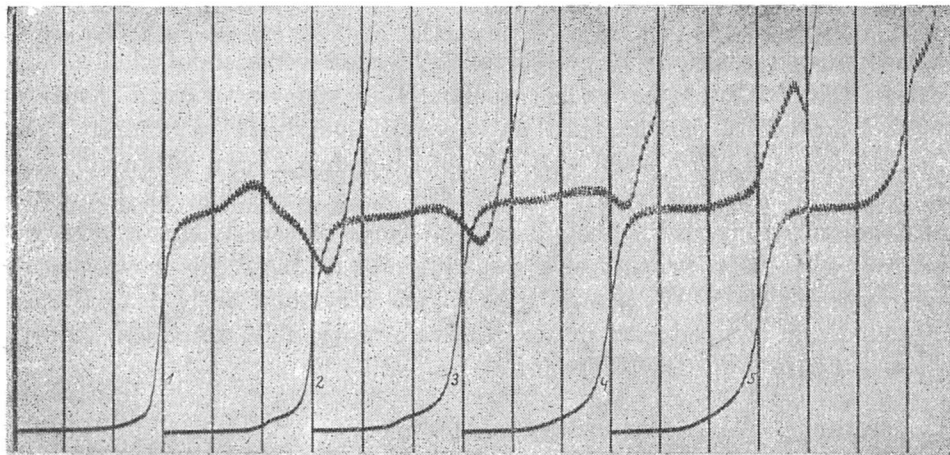
Obr. 5. Posun $\pi_{1/2}$ β -naftyl-ITK v závislosti od % CH_3OH a od normality NaBr. Koncentrácia ITK $1 \cdot 10^{-3}$ M. Posun $\pi_{1/2}$ v závislosti od percentuality CH_3OH sa urobil v 0,6 N-NaBr a v závislosti od koncentrácie NaBr v 56 %-nom CH_3OH .



V anodickej oblasti sú α -naftyl-ITK a β -naftyl-ITK v uvedených prostrediach polarograficky inaktívne. Roztoky sa pripravili vždy čerstvé, pretože časom starnú a α -naftyl-ITK znižuje výšku vlny. Polarografické chovanie obidvoch látok sa porovnávalo s polarografickým chovaním naftalénu, ktorého metanolicke roztoky o koncentrácii $8 \cdot 10^{-3}$ M nedávali polarografické vlny, takže katodická redukcia pri ITK prislúcha izotiokyanatej skupine.

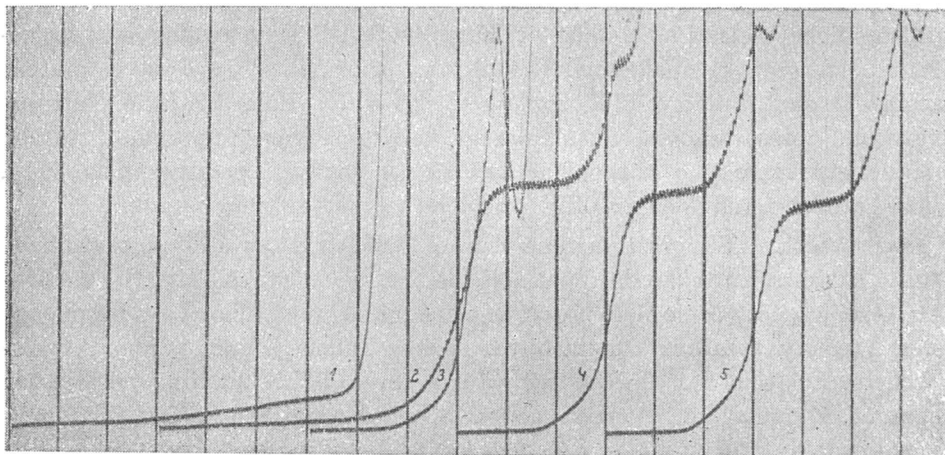
Keďže všetky ITK preštudované v práci (I, II) vykazujú maximá druhého druhu, ktoré sa len ťažko dajú potlačiť, použili sa v sústave $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ na ich potlačenie tieto látky: želatína, gáfor, metylénová modrá, metylester kyseliny stearovej, malachitová zeleň, fuksín, agar, veronal, tymol a brucín. Želatína znižuje celkovú výšku vlny ITK a maximá potláča len nepatrne. Z uvedených látok sa na potlačenie maxim pri ITK najvhodnejší ukázal brucín. Používali sme jeho 2 % metanolický roztok (obr. 7).

Brucín sám dáva v prostredí $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ ostré negatívne maximum prvého druhu, ktoré je potlačiteľné určitým množstvom ITK (obr. 8). Brucín sa redukuje pri polvlnovom potenciáli $\pi_{1/2} = -1,60$ V a nekoinciduje s vlnou ITK. Polvlnový potenciál ITK sa jeho pridávaním nemení.



Obr. 7. Potlačenie maxim ITK brucínom. Všetky krivky boli zaznamenané od druhej abscisy v prostredí 56 %-ného CH_3OH a 0,45 N-NaBr. Koncentrácia $1 \cdot 10^{-3}$ M (1) bez brucínu; (2) jedna kvapka 0,25 % brucínu; (3) jedna kvapka 0,5 % brucínu; (4) 1 % brucín; (5) jedna kvapka 2 % brucínu. Citl. 1/40; 200 mV/absc.

Obr. 6. Koncentračná závislosť β -naftyl-ITK. Prostredie 56 %-ný CH_3OH a 0,23 N-NaBr. Pridané jedna kvapka 2 % metanolickeho roztoku brucínu. β -Naftyl-ITK pridaný v koncentračnom rozmedzí (1) 13,35; (2) 10,68; (3) 8,01; (4) 5,34; (5) $2,67 \cdot 10^{-4}$ M. Citl. 1/40; 200 mV/absc.



Obr. 8. Vzájomné potláčanie maxím brucínu a ITK. Krivky od druhej abscisy. (1) 56 %-ný CH_3OH a 0,45 N-NaBr; (2) ako (1) + jedna kvapka 2 % brucínu; (3) ako (2) a ITK pridané na koncentráciu $1 \cdot 10^{-3}$ M; (4) ako (3) + jedna kvapka 2 % brucínu; (5) ako (4) + jedna kvapka 2 % brucínu. Citl. 1/40; 200 mV/absc.

Súhrn

Preštudovala sa možnosť polarografického stanovenia α -naftyl-ITK a β -naftyl-ITK. Vzhľadom na ich nerozpustnosť vo vodnom prostredí použil sa metanolicko-vodný roztok. Ako najvhodnejší elektrolyt sa ukázal NaBr. Koncentrácia CH_3OH a NaBr vplýva na priebeh deja, tvar a výšku vlny a na polvlnový potenciál. V zriedenom CH_3OH sa priebeh deja na kvapkovej ortuťovej elektróde riadi difúziou. Na potláčanie maxím ITK sa použil 2 % metanolický roztok brucínu. Najvhodnejšie podmienky pre polarografické stanovenie α -naftyl-ITK a β -naftyl-ITK sú v roztoku 56 %-ného CH_3OH a 0,23 N-NaBr. V uvedenom prostredí dáva α -naftyl-ITK katodickú vlnu pri $\pi_{1/2} = -1,07$ V a β -naftyl-ITK pri $\pi_{1/2} = -1,04$ V.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ В ВОДЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ИЗОТИОЦИАНАТОВ (I)

α -НАФТИЛ- И β -НАФТИЛИЗОТИОЦИАНАТЫ

С. СТАНКОВЯНСКИ, Р. РУСИНА, К. САБАДОШОВА

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета
имени Коменского в Братиславе

В работе была изучена возможность полярографического определения α -нафтил- и β -нафтилизотиоцианатов (ИТК). Вследствие их нерастворимости в водной среде, был применен метанолическо-водный раствор. Самым удобным электролитом оказался

NaBr. Концентрация CH_3OH и NaBr влияет на ход действия, форму и высоту волны а также на потенциал пол волны. В разбавленном CH_3OH процесс действия происходит на капельном ртутном электроде обусловленный диффузией. Для подавления максимумов был применен 2 % метанолический раствор бруцина. Наиболее подходящей средой определения α -нафтил- и β -нафтил-ИТК оказался раствор 56 % CH_3OH и 0,23 н-NaBr. В приведенном растворе α -нафтил-ИТК дает катодную волну при $\pi_{1/2} = -1,07 \text{ V}$ и β -нафтил-ИТК при $\pi_{1/2} = -1,04 \text{ V}$.

Поступило в редакцию 7. 2. 1962 г.

POLAROGRAPHISCHES STUDIUM VON IN WASSER UNLÖSLICHEN ISOTHIOCYANSÄUREESTERN (I)

α -NAPHTHYL- UND β -NAPHTHYLISOTHIOCYANSÄUREESTER

S. STANKOVIANSKY, R. RUSINA, K. SZABADOŠOVÁ

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

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der polarographischen Bestimmung des α -Naphthyl- und des β -Naphthylisothiocyansäureesters (ITK) einem Studium unterworfen. Im Hinblick auf die Unlöslichkeit dieser Verbindungen im wässrigen Medium benutzen die Autoren eine wässrige Methanollösung. Als geeignetster Elektrolyt erwies sich NaBr. Die Konzentration des CH_3OH und NaBr beeinflusst den Verlauf des Vorgangs, die Gestalt und Höhe der Stufe, und das Halbstufenpotential. In verdünntem CH_3OH wird der Verlauf des Vorgangs an der Quecksilbertropfelektrode durch die Diffusion geregelt. Zur Unterdrückung der Maxima bei den ITK wird eine 2 %-ige methanolische Lösung von Brucin benutzt. Die geeignetsten Bedingungen für die polarographische Bestimmung des α -Naphthyl- und des β -Naphthyl-ITK sind in einer Lösung von 56 %-igem CH_3OH und 0,23 n-NaBr vorhanden. In dem angeführten Milieu gibt α -Naphthyl-ITK eine kathodische Stufe bei $\pi_{1/2} = -1,07 \text{ V}$, und β -Naphthyl-ITK bei $\pi_{1/2} = -1,04 \text{ V}$.

In die Redaktion eingelangt den 7. 2. 1962

LITERATÚRA

1. Drobica E., Průmysl potravin 8, 194—198 (1957). — 2. Drobica E., Antoš K., Hulka A., Kristián P., Biológia 9, 18—30 (1958); (a) Drobica E., Hulka A., Antoš K., Kristián P., Antimikrobiálna účinnosť aromatických ITK, samostatný výťah SAV (v tlačí); (b) Drobica E., Kristián P., Antoš K., Hulka A., CH 229, Záverečná zpráva z rezortného výskumného problému, Bratislava 1956, 1957. — 3. Drobica E., Průmysl potravin 8, 194 (1957). — 4. Drobica E., Antoš K., Průmysl potravin 7, 549 (1956). — 5. Drobica E., Antoš K., Hulka A., Kristián P., Záverečná zpráva z rezortného výskumu SVŠT, Bratislava 1956. — 6. Drobica E., Hulka A., Antoš K., Kristián P., Biológia 12, 672 (1957). — 7. Nemeš P., Drobica E., Antoš K., Kristián P., Hulka A., Aromatické izotiokyanáty, Biologické práce SAV, zoš. 9 (1958). — 8. Drobica E., Zemanová M., Biológia 13, 282 (1958). —

9. Drobnica L., Zemanová M., *Biológia* (v tlači). — 10. Drobnica L., Zemanová M., *Biológia* 13, 282 (1958).

11. Nemeč P., Drobnica L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., Horáková K., *Neoplasma* 2, 207 (1958). — 12. Nemeč P., Drobnica L., Antoš K., Kristián P., Hulka A., Horáková K., *Neoplasma* 2, 207 (1958). — 13. Rooser J., *Chem. Zbl. I*, 1254 (1902). — 14. Drobnica L., *Izotokyányty*, dizertačná práca, Praha 1957. — 15. Blauma P., *Pharm. Werkstadt* 51, 1383 (1915); *Chem. Zbl.* 1981 (1915). — 16. Weller L. E., Ball Ch. D., Fell H. M., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1104 (1952). — 17. Sidney Siggim, *Anal. Chem.* 20, 1084 (1947); *C. A.* 2125e (1949). — 18. Thompson A. H. W., Sutterland G. B. M., *Trans. Faraday Soc.* 41, 197 (1945); *C. A.* 5598 (1945). — 19. Carrol J., Ramsey L. L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 36, 967 (1953); *C. A.* 9579i (1954). — 20. Linhard M., Sicert H., *Z. anorg. allgem. Chem.* 278, 287 (1955); *C. A.* 10057 (1955).

21. Pestemer J., *Chem. Zbl. II*, 31 (1935). — 22. Záhradník J., *Chem. listy* 49, 764 (1954).

Do redakcie došlo 7. 2. 1962

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviánsky, inž. Rudolf Rusina, C. Sc., prom. chemička Katarína Szabadošová, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra analytickej chémie PFUK.