

Polarografické štúdium vo vode nerozpustných izotiokyanatanov (II) *p*-Chlórphenylizotiokyanatan, 2,4-dichlórphenylizotiokyanatan a *p*-jódfenylizotiokyanatan

R. RUSINA†, S. STANKOVIANSKY, K. SZABADOŠOVÁ

Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Štruktúru izotiokyanatanov, ich biologické účinky a význam sme opísali v práci [1]. V predloženej práci nám išlo o polarografické stanovenie *p*-chlórphenylizotiokyanatanu (*I*), 2,4-dichlórphenylizotiokyanatanu (*II*) a *p*-jódfenylizotiokyanatanu (*III*). Halogénderiváty izotiokyanatanov v *p*-polohe sa študovali z biologického hľadiska. (Literatúra je uvedená v práci [1].)

Rozpustnosť izotiokyanatanov je veľmi rozmanitá. Kvapalné sa dobre rozpúšťajú v bežných organických rozpúšťadlách (chloroform, acetón, benzén, toluén). Tuhé sú menej rozpustné a potrebujú špecifické rozpúšťadlá, čo závisí od uhlíkatého zvyšku pripojeného na skupinu $—N=C=S$. Vo všeobecnosti možno povedať, že ich rozpustnosť vo vode je nepatrná a treba ich považovať za látky vo vode nerozpustné. Ako vhodné rozpúšťadlo uvedených izotiokyanatanov — sú to kryštalické látky — pre polarografické stanovenie sa ukázal metylalkohol za prítomnosti bromidu sodného ako elektrolytu.

Experimentálna časť

Prístroje a chemikálie

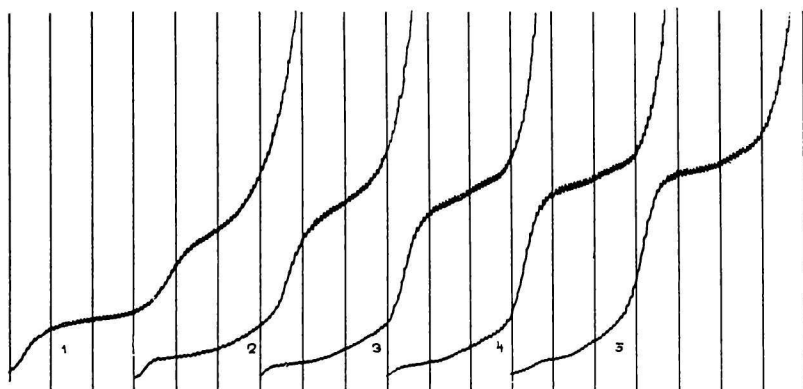
Prístroje použité pre polarografiu sme opísali v práci [1]. Izotiokyanatany nám dodala Katedra biochémie SVŠT v Bratislave. Ostatné chemikálie boli čistoty p. a.

Výsledky a diskusia

p-Chlórphenylizotiokyanatan (*I*)

Látka *I* podlieha polarografickej redukcii vo vodno-metanolických roztokoch. Výška v_{rn} rastie s klesajúcou koncentráciou metanolu (obr. 1) a polvlnový potenciál sa posunuje k pozitívnejším hodnotám (obr. 2). V bezvodom metanole obsahujúcom 0,8 *n*-NaBr nie je polarografický prúd riadený difúziou a limitný prúd je zle vyvinutý (obr. 1).

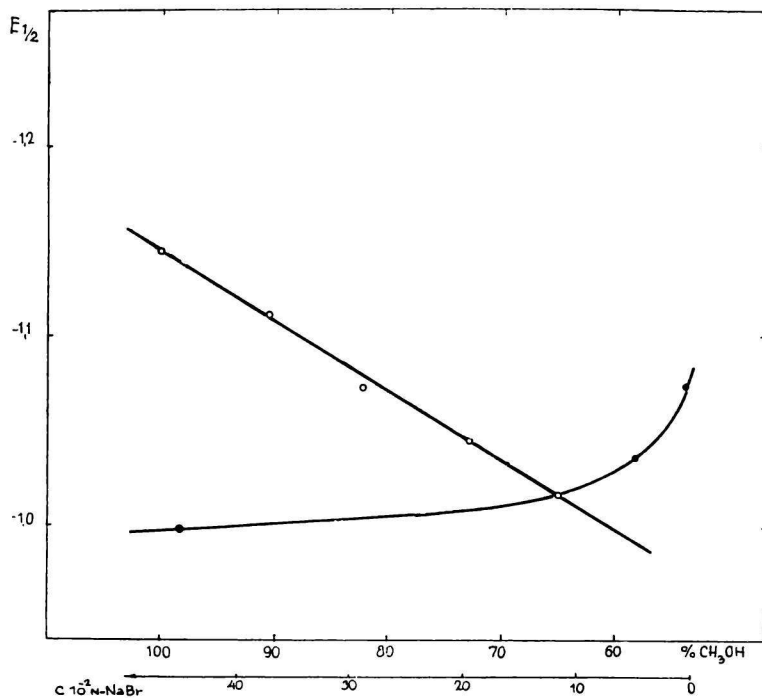
V 56 % metanolicom roztoku je limitný prúd úmerný \sqrt{h} ; ide teda o difúzny prúd. S rastúcou koncentráciou bromidu sodného sa polvlnový potenciál posunuje k pozitívnejším hodnotám (obr. 2). Limitný prúd sa prakticky nemení. Na analytické účely je najlepšie použiť roztok obsahujúci 56 % metanolu, 44 % vody a 0,2—0,25 *n*-NaBr. Pri týchto podmienkach je limitný prúd lineárnou funkciou koncentrácie. V roztoku obsahujúcom 56,25 % metanolu, 0,23 *n*-NaBr a 0,006 % bruceínu na potlačenie maxím je polvlnový potenciál $—1,055$ V.



Obr. 1. Závislosť i_d od koncentrácie CH_3OH .

Citlivosť 1/20, 200 mV/absc., začiatok od $-0,4$ V, $h = 58$ cm, 1 kvapka brucínu, koncentrácia izotiokyanatanov = $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Krivka 1: 100 % CH_3OH , 0,88 N-NaBr; krivka 2: 91 % CH_3OH , 0,79 N-NaBr; krivka 3: 82 % CH_3OH , 0,7 N-NaBr; krivka 4: 73,7 % CH_3OH , 0,61 N-NaBr; krivka 5: 65 % CH_3OH , 0,53 N-NaBr.

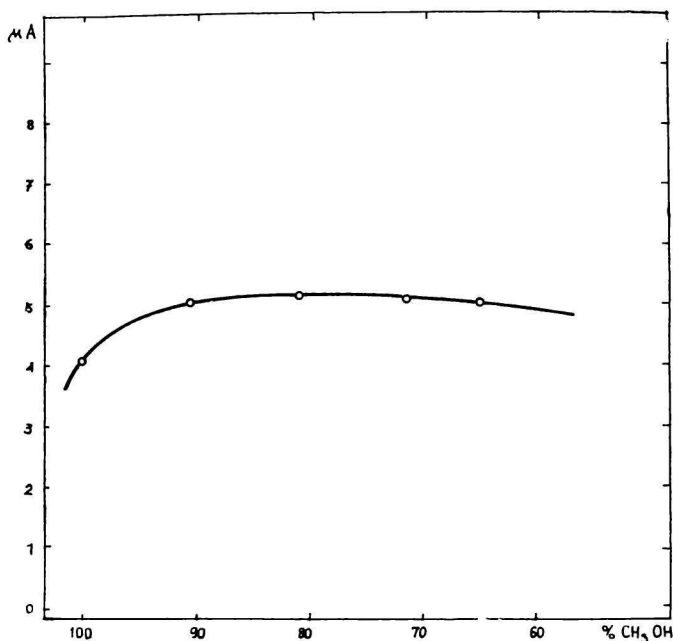


Obr. 2. Grafické znázornenie posunu polvlnového potenciálu so zmenou koncentrácie metylalkoholu a bromidu sodného.

○ CH_3OH ; ● NaBr.

2,4-Dichlórphenylizotiokyanatan (II)

Polarografické chovanie látky II je analogické chovaniu látky I s tým rozdielom, že s klesajúcou koncentráciou metanolu výška polarografickej vlny najprv vzrastá a potom mierne klesá (obr. 3).



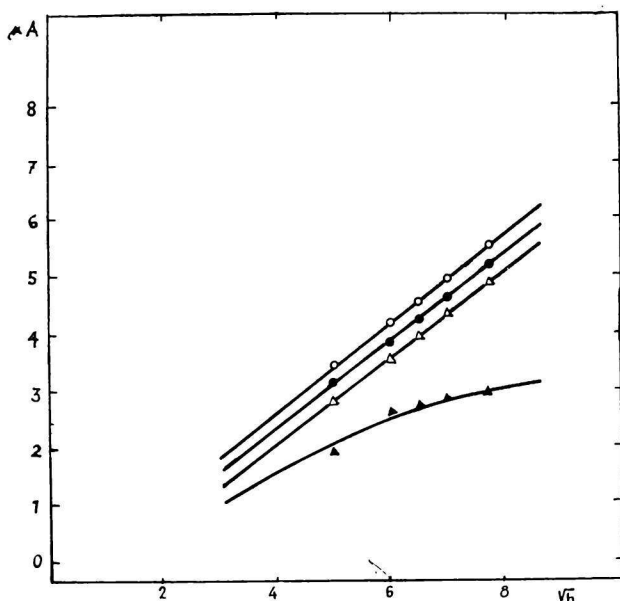
Obr. 3. Grafické znázornenie závislosti i_d v μA od zmeny koncentrácie metylalkoholu.

Ako je zrejmé z obr. 4, aj tu nie je pri vyššej koncentrácii metanolu limitný prúd limitovaný difúziou. Na stanovenie je vhodný roztok obsahujúci 47 % metanolu, 53 % vody a 0,17 N-NaBr. V 56,25 % metanole obsahujúcom 0,23 N-NaBr a 0,006 % brucínu je polvlnový potenciál $-0,970$ V. Na krivke je však zreteľná ďalšia vlna pri $-0,745$ V, ktorej charakter sa bližšie neštudoval. Táto vlna neruší stanovenie látky II pomocou vlny pri $-0,97$ V. Pretože roztoky látky II podliehajú rozkladu, treba ich pred polarografickou elektrolýzou pripravovať čerstvé.

p-Jódphenylizotiokyanatan (III)

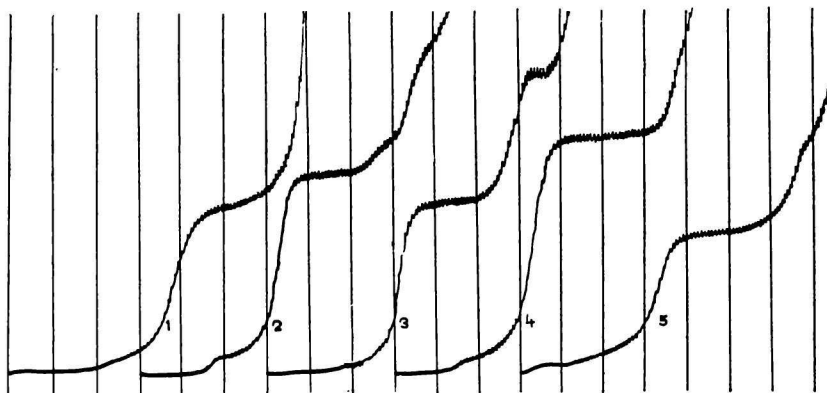
Aj pomerne stála zlúčenina III sa chová analogicky ako I a II, len výška vln je menšia a menej ovplyvňovaná koncentráciou metanolu. V 56,25 % roztoku metanolu s obsahom 0,23 N-NaBr a 0,006 % brucínu je polvlnový potenciál $-1,02$ V. Pre analytické účely je najvhodnejší roztok obsahujúci 47 % metanolu, 53 % vody a 0,15 N-NaBr, v ktorom sa pre difúzy prúd získala lineárna koncentračná závislosť.

Študované izotiokyanatany v anodickej potenciálovej oblasti sú polarograficky inaktívne.



Obr. 4. Grafické znázornenie závislosti i_d v μA od \sqrt{h} z výšky rezervoára v rôzne koncentrovanom metylalkohole.

○ 65 % CH_3OH ; ● 56 % CH_3OH ; △ 47 % CH_3OH ; ▲ 100 % CH_3OH .



Obr. 5. Vplyv substituenta pri p -substituovaných fenylizotiokyanatanoch na charakter polarografickej vlny.

Citlivosť 1/40, 200 mV/absc., začiatok od $-0,4$ V, $h = 58$ cm, 56 % CH_3OH , 0,23 N-NaBr, koncentrácia izotiokyanatanov = $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Krivka 1: p -dimetylamínofenylizotiokyanatan; krivka 2: p -karboxyfenylizotiokyanatan; krivka 3: p -jódofenylizotiokyanatan; krivka 4: p -brómfenylizotiokyanatan; krivka 5: p -chlórfenylizotiokyanatan.

*Závislosť polvlnových potenciálov p -substituovaných izotiokyanatanov
od hodnôt konštanty σ*

Za účelom porovnania vplyvu substituentov p -substituovaných fenyli-
zotiokyanatanov na charakter vlny registrovali sa krivky rozličných izotiokya-
natanov za rovnakých podmienok (obr. 5).

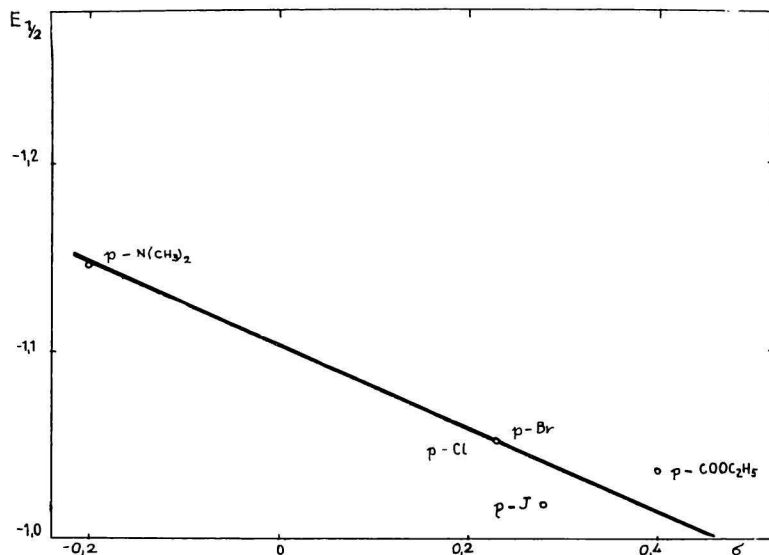
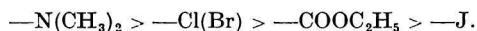
Zistilo sa [2—7], že v zmysle vzťahu

$$(E_{1/2})_{A,i} - (E_{1/2})_{A,0} = \rho_{A,E}$$

závislosť polvlnových potenciálov radu benzenoidných látok substituovaných
v m -polohe a p -polohe k polarograficky aktívnej skupine od tabelovaných hod-
nôt konštant σ_i je lineárna. Pre jednotlivé rady majú priamkové závislosti
rôzny sklon udaný konštantou ρ_E za predpokladu, že pri všetkých derivátoch
uvažovaného radu prebieha elektródová reakcia podľa rovnakého mechaniz-
mu (tab. 1).

Grafickým znázornením závislosti polvlnových potenciálov od hodnôt σ
(obr. 6) sa získala smernica so sklonom $\rho_E = 0,5$.

Poradie substituentov s klesajúcim účinkom posúvania $E_{1/2}$ k pozitívnejším
hodnotám je:



Obr. 6. Grafické znázornenie polvlnových potenciálov a hodnôt σ p -substituovaných fenyli-
zotiokyanatanov.

Табулка 1

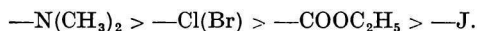
Polvlnové potenciály *p*-substituovaných fenyliizotiokyanatanov
a hodnôt σ

Derivát		$E_{1,2}$ (V)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	-0,2	-1,146
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	0,4	-1,037
$\text{J}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	0,28	-1,020
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	0,23	-1,055
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	0,23	-1,055

Сúhrn

Polarograficky sa študovali *p*-chlórphenylizotiokyanatan, 2,4-dichlórphenylizotiokyanatan a *p*-jódfenylizotiokyanatan. Zistilo sa, že na ich polarografické stanovenie je najvhodnejšie prostredie metanolickeo-vodný roztok za použitia bromidu sodného ako elektrolytu (pre *p*-chlórphenylizotiokyanatan 0,20—0,25 *N*-NaBr v 56 % metanolickeo-vodnom roztoku, pre 2,4-dichlórphenylizotiokyanatan 0,17 *N*-NaBr v 47 % metanole a pre *p*-jódfenylizotiokyanatan 0,01—1 *N*-NaBr v 47 % etanole).

Vyšetrila sa závislosť polvlnových potenciálov *p*-substituovaných izotiokyanatanov od hodnôt σ . Zistilo sa toto poradie substituentov:



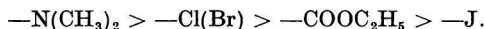
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
В ВОДЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ИЗОТИОЦИАНАТОВ (II)
n-ХЛОРФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТ, 2,4-ДИХЛОРФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТ
И *n*-ИОДФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТ

Р Русина†, С. Станковиански, К. Сабадошова

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета им. Коменского,
Братислава

В работе были полярографическим методом изучены *n*-хлорфенилизотиоцианат, 2,4-дихлорфенилизотиоцианат и *n*-иодфенилизотиоцианат. Было обнаружено, что для их полярографического определения наиболее удобной средой является раствор метанола с водой при применении бромистого натрия в качестве электролита. (Для *n*-хлорфенилизотиоцианата 0,20 — 0,25 *N*-NaBr в 56 % растворе метанола в воде, для 2,4-дихлорфенилизотиоцианата 0,17 *N*-NaBr в 47 % растворе метанола и для *n*-иодфенилизотиоцианата 0,01 — 1 *N*-NaBr в 47 % растворе этанола).

Определилась зависимость потенциалов полуволны n -замещенных изотиоцианатов от величин σ . Найдена следующая последовательность заместителей:



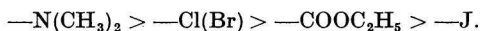
POLAROGRAPHISCHES STUDIUM VON IN WASSER UNLÖSLICHEN
ISOTHIOCYANSÄUREESTERN (II)
p-CHLORPHENYLISOTHIOCYANSÄUREESTER, 2,4-DICHLORPHENYLISOTHIOCYANSÄUREESTER UND *p*-JODPHENYLISOTHIOCYANSÄUREESTER

R. Rusina †, S. Stankoviansky, K. Szabadošová

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

In der vorliegenden Arbeit wurden der *p*-Chlorphenylisothiocyansäureester, der 2,4-Dichlorphenylisothiocyansäureester und der *p*-Jodphenylisothiocyansäureester einem polarographischen Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, dass für deren polarographische Bestimmung am geeignetsten das Medium einer wässrigen Methanollösung unter Verwendung von Natriumbromid als Elektrolyt ist, u. zw. für *p*-Chlorphenylisothiocyansäureester 0,20 — 0,25 *N*-NaBr in 56 %iger wässriger Methanollösung, für 2,4-Dichlorphenylisothiocyansäureester 0,17 *N*-NaBr in 47 %igem Methanol, und für *p*-Jodphenylisothiocyansäureester 0,01 *N*-NaBr in 47 %igem Äthanol.

Es wurde die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der *p*-substituierten Isothiocyansäureester von den σ -Werten untersucht. Nachstehende Reihenfolge war das Ergebnis dieser Untersuchung:



LITERATÚRA

1. Stankoviansky S., Rusina R., Szabadošová K., *Chem. zvesti* **16**, 625 (1962).
2. Schultz F. S., *Iowa State Coll. J. Sci.* **26**, 280 (1952).
3. Koide S., Motoyama R., *J. Electrochem. Soc. Japan* **20**, 314 (1952).
4. Brockman R. W., Pearson D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4128 (1952).
5. Zuman P., *Chem. listy* **47**, 1234 (1953).
6. Zuman P., *Chem. listy* **48**, 94 (1954).
7. Colichman E., Liu S. K., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 913 (1954).

Do redakcie došlo 8. 8. 1962
V revidovanej podobe 6. 2. 1963

Adresa autorov:

Prof. inž. Samo Stankoviansky, prom. chem. Katarína Szabadošová, Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.