

## Polarografické štúdium vo vode rozpustných izotiokyanátov (I) Sodné soli kyselín 1-izotiokyanátonaftalénsulfónových

E. GONO, M. UHER, A. BEŇO

*Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

*Venované prof. Ing. Samuelovi Stankovianskemu k 60. narodeninám*

Syntetizovali sme štyri vo vode rozpustné izotiokyanáty — analógy  $\alpha$ -naftyilizotiokyanátu — tiofosgénovou metódou. Pripravené izotiokyanáty sa polarograficky študovali v tlmivých roztokoch Brittonových—Robinsonových, Mc Ilvainových, boritanových, glycínových a veronalových. Všetky skúmané látky sa v kyslom prostredí polarograficky prejavujú dvoma vlnami a v alkalickom prostredí jednou katodickou vlnou. Preskúmala sa závislosť  $E_{1/2}$  od polohy sulfónovej skupiny a zmeral sa počet vymieňaných elektrónov.

V doterajších prácach zameraných na polarografické stanovenie izotiokyanátov autori [1—7] uvádzajú len izotiokyanáty nerozpustné vo vode. Ako vhodné rozpúšťadlo použili metanol alebo zmes metanol—voda s prídavkom brucínu na potlačenie maxim. Malá rozpustnosť týchto izotiokyanátov sťažovala ich polarografické štúdium v tlmivých roztokoch.

V predloženej práci sme syntetizovali a sledovali polarografické vlastnosti 1-izotiokyanáto-4-naftalénsulfónanu sodného (I), 1-izotiokyanáto-5-naftalénsulfónanu sodného (II), 1-izotiokyanáto-6-naftalénsulfónanu sodného (III) a 1-izotiokyanáto-7-naftalénsulfónanu sodného (IV); sú to všetko izotiokyanáty rozpustné vo vode.

Na prípravu uvedených izotiokyanátov sme použili metódu, ktorá je opísaná ako všeobecná pre syntézu izotiokyanátov so sulfónovou skupinou na aromatickom jadre [8, 9].

### Experimentálna časť

#### *Prístroje a chemikálie*

Pri syntéze izotiokyanátov sme vychádzali z príslušných amínov, ktoré sme kyslým alebo normálnym uhličitanom sodným previedli na sodnú soľ a túto sme získali v čistom kryštalickej stave. Izotiokyanáty sme pripravili podľa [8, 9]. Podľa tejto metódy sa nechal vodný roztok sodných solí príslušných naftalénsulfónových kyselín reagovať s malým nadbytkom tiofosgénu za intenzívneho miešania. Po skončenej reakcii sa z reakčnej zmesi vysolila sodná soľ kyseliny izotiokyanátonaftalénsulfónovej vodným roztokom chloridu sodného. Čistota syntetizovaných látok sa overila na základe neprítomnosti pásu väzieb  $\nu_{\text{sym. N-H}}$  a  $\nu_{\text{asym. N-H}}$  na ich infračervených spektrách.

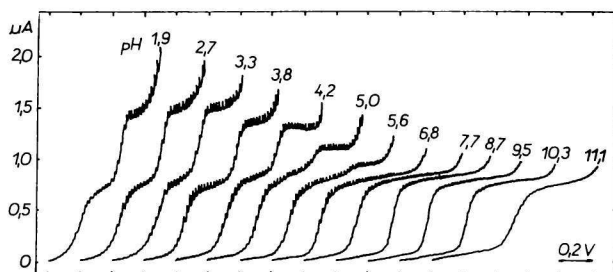
Polarografické krivky sa zaznamenávali na polarografe LP-60 s citlivosťou galvanometra  $1,3 \cdot 10^{-9}$  A/cm. Kapilára pri výške rezervoára 81 cm mala prietokovú rýchlosť 2,3 mg/s a dobu kvapky  $t = 3,1$  s. Používali sme obvyklé polarografické zapojenie s Kalouskovou nádobkou a s oddelenou SKE. Presné hodnoty  $E_{1/2}$  sme merali trojelektro-

dovým systémom vzhľadom na nepolarizovanú skve pomocou kompenzátora QTK. Kyslík sme z polarografovaného roztoku odstraňovali čisteným dusíkom. Hodnoty pH používaných tlmivých roztokov sme merali na pH-metri Radiometer 4 za použitia sklenej elektródy G 202 B proti skve typu K 100 s presnosťou  $\pm 0,02$  pH.

Na odstránenie maxim sme do 10 ml polarografovaného roztoku s koncentráciou depolarizátora  $1 \cdot 10^{-4}$  M/l pridávali bruceín o výslednej koncentrácii 1,5 ‰. Ostatné chemikálie použité na prípravu tlmivých roztokov boli čistoty p. a.

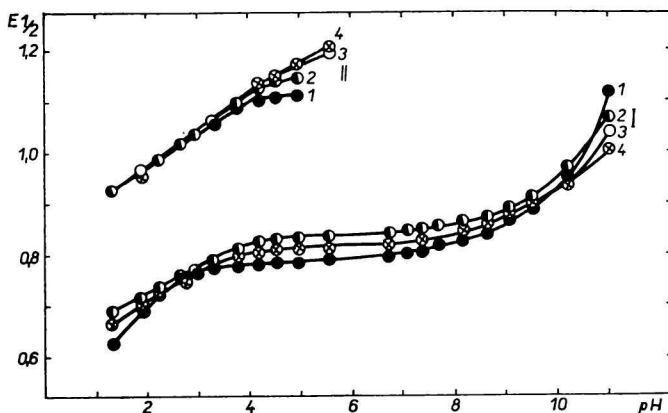
### Výsledky a diskusia

Všetky štyri študované látky (I, II, III, IV) dávajú v tlmivých Brittonových—Robinsonových roztokoch dve katodické vlny, ktorých maximum je potlačiteľné jednou kvapkou 0,2 ‰ bruceínu a priebeh reducie v závislosti od pH je totožný. V kyslej



Obr. 1. Polarografický záznam 1-izotiokyanáto-6-naftalénsulfónanu sodného v tlmivých Brittonových—Robinsonových roztokoch.

Citlivosť 1/30, začiatok od  $-0,4$  V, koncentrácia  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $h = 81$  cm,  $t = 3,1$  s.



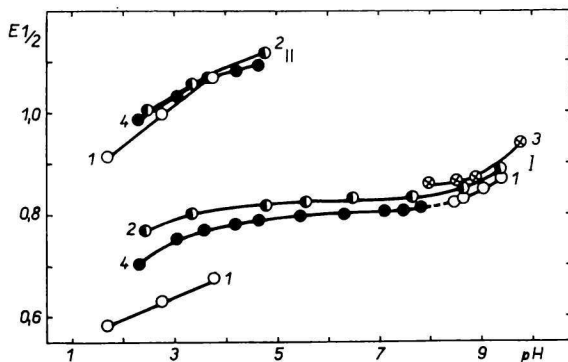
Obr. Závislosť  $E_{1/2}$  od pH v tlmivých Brittonových—Robinsonových roztokoch. I — prvá vlna; II — druhá vlna.

1. 1-izotiokyanáto-4-naftalénsulfónan sodný; 2. 1-izotiokyanáto-5-naftalénsulfónan sodný; 3. 1-izotiokyanáto-6-naftalénsulfónan sodný; 4. 1-izotiokyanáto-7-naftalénsulfónan sodný.

oblasti od pH 1,30 do pH 5,6 sa redukujú v dvoch katodických vlnách, ktorých výška je zo začiatku približne rovnaká, pri pH 3,5 začína výška druhej vlny klesať a pri pH 6 úplne zanikne. Hodnota limitného prúdu prvej vlny sa v celom použitom rozsahu pH nemení (obr. 1).

Aby sme zistili vplyv prostredia na polarografickú redukciu študovaných látok, použili sme rôzne typy tlmivých roztokov. Ukázalo sa, že celkový priebeh redukcie v závislosti od pH v Brittonových—Robinsonových, Mc Ilvainových, boritanových, veronalových a glycinových tlmivých roztokoch je pri všetkých študovaných látkach zhodný. Závislosť  $E_{1/2}$  od pH (obr. 2 a 3) je takisto totožná a prakticky sa všetky štyri látky v tých istých roztokoch redukujú rovnako.

Obr. 3. Závislosť  $E_{1/2}$  od pH pri 1-izotiokyanáto-4-naftalénsulfóna-  
ne sodnom v tlmivých roztokoch:  
1. glycinových, pH 1,68 3,75;  
8,45 — 9,40; 2. veronalových,  
pH 2,35 — 9,55; 3. boritanových,  
pH 7,98 — 9,75; 4. Mc Ilvainových,  
pH 2,30—7,80.

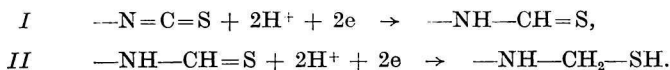


$E_{1/2}$  sa v závislosti od pH posúva v kyslej oblasti k negatívnejším hodnotám, a to rovnako pri prvej aj druhej vlně; od pH 3,5 do pH 8,0 je zmena  $E_{1/2}$  veľmi malá a prudší posun k negatívnejším hodnotám sa začína zasa od pH 8,0.

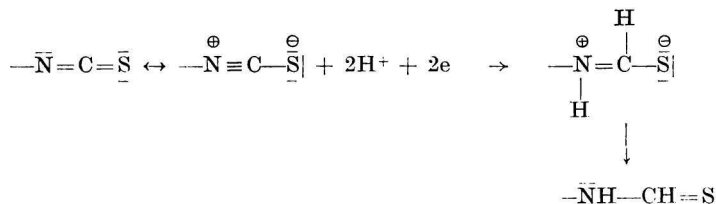
Závislosť limitného prúdu od koncentrácie študovaných látok, ako aj závislosť limitného prúdu od druhej odmocniny výšky rezervóara v rozličných tlmivých roztokoch v kyslej i zásaditej oblasti pH je lineárna a priamky prechádzajú cez začiatok súradnicového systému. Podľa týchto výsledkov možno usúdiť, že redukcia izotiokyanátov sa riadi difúziou, čo potvrdzuje aj meranie závislosti limitného prúdu od teploty polarografovaného roztoku, kde teplotný koeficient, meraný v rozmedzí 15—50 °C, je 1,61 % na 1 °C.

Pri skúmaní otázky vplyvu polohy sulfónovej skupiny na redukciu izotiokyanátovej skupiny sme zistili, že deriváty (III a IV) sa v strednej oblasti pH redukujú pri tých istých  $E_{1/2}$ . Pri derivátoch (I a II) sme namerali malý rozdiel  $E_{1/2}$  (50 mV) (obr. 2). Z toho vyplýva, že poloha sulfónovej skupiny ovplyvňuje redukciu skupiny —NCS len veľmi málo alebo ju vôbec neovplyvňuje.

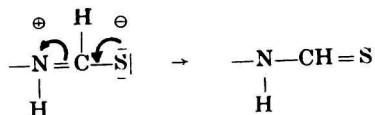
Katodické vlny, ktorých výšky pri pH 2,0—3,5 sú približne rovnaké, nasvedčujú, že ide o vlny zodpovedajúce rovnakému počtu spotrebovaných elektrónov. Počet vymieňaných elektrónov sme zistili modifikovanou milikulometrickou metódou podľa [10, 11], pričom zistené hodnoty zodpovedajú dvom elektrónom na jednu vlnu. V kyslej oblasti ide teda o dva dvojelektrónové stupne redukcie. Zodpovedá to aj zisteniu H. Lunda [5], ktorý uskutočnil elektroredukciu izotiokyanátu za konštantného potenciálu s následnou izoláciou redukčných produktov a ich identifikáciou a aj navrhol schému redukčného mechanizmu pre prvý a druhý stupeň:



Z krivky závislosti  $E_{1/2}$  od pH vidieť, že redukcia je značne uľahčená v silne kyslej oblasti, kde pravdepodobne vzniká protonizovaná forma izotiokyanátu [12], ktorá sa potom redukuje. S ubúdaním protónov sa  $E_{1/2}$  posunuje k negatívnejším hodnotám a až pri pH 3,5, keď sa ustáli rovnováha medzi protonizovanou a neprotonizovanou formou,  $E_{1/2}$  sa len veľmi pomaly posunuje k negatívnejším hodnotám, kým od pH 8,0, keď sa už prejavuje nedostatok protónov, je posun  $E_{1/2}$  opäť väčší, lebo na redukciu je potrebná väčšia energia. Celý priebeh redukcie možno znázorniť schémou



Posledný stupeň možno odôvodniť elektrónovým posunom:



Skutočnosť, že sa protóny zúčastňujú na redukcii izotiokyanátovej skupiny, potvrdzuje aj priebeh závislosti  $E_{1/2}$  od pH.

Pri milikulometrických meraniach sme pozorovali vznik ďalšej vlny pri pozitívnejšom potenciáli, než sú hodnoty  $E_{1/2}$  prvej a druhej vlny, a hodnota limitného prúdu tejto vlny vzrastala s dobou elektrolýzy. Vznik a charakterizácia novej vlny je predmetom ďalšieho štúdia.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ В ВОДЕ  
РАСТВОРИМЫХ ИЗОТИОЦИАНАТОВ (I)  
НАТРИЕВЫЕ СОЛИ 1-ИЗОТИОЦИАНАТОНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВЫХ  
КИСЛОТ

Е. Гоно, М. Угер, А. Бено

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета им.  
Коменского, Братислава

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Были получены и полярографически изучались следующие вещества: 1-изотиоцианато-4-нафталинсульфонат натрия, 1-изотиоцианато-5-нафталинсульфонат натрия, 1-изотиоцианато-6-нафталинсульфонат натрия и 1-изотиоцианато-7-нафталинсульфонат натрия. Были измерены  $E_{1/2}$  и предельные токи в зависимости от pH. Выше описанные исследуемые вещества восстанавливаются в кислой области в двух волнах,

а в основной области в одной волне. Милликулометрически измерялись количества электронов, которые участвовали при восстановлении одной молекулы деполаризатора. Результаты подтвердили, что восстановление происходит по схеме, которую предложил Г. Лунд [5]. Также нашли, что положение сульфогруппы очень мало влияет на восстановление изотиоцианатной группы.

*Перевела Т. Диллингерова*

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF WATER-SOLUBLE ISOTHIOCYANATES (I)  
SODIUM SALTS OF  
1-ISOTHIOCYANATE-NAPHTHALENE-SULPHONIC ACIDS

E. Gono, M. Uher, A. Beňo

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University, Bratislava

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava

The following compounds were synthesized and submitted to polarographic investigation: sodium 1-isothiocyanate-4-naphthalene sulphonate, sodium 1-isothiocyanate-5-naphthalene sulphonate, sodium 1-isothiocyanate-6-naphthalene sulphonate and sodium 1-isothiocyanate-7-naphthalene sulphonate.  $E_{1/2}$  and the limiting currents were measured in dependence on pH. In the acid area, all four compounds under investigation are reduced and produce two waves, in the basic area they produce one wave. The number of the electrons which take part in the reduction of one molecule of the depolarisator are measured by millicoulometry. The results proved that the reduction process as it was suggested by H. Lund [5] was correct. Further it was found that the influence of the sulpho group on the reduction of the isothiocyanate group was very small.

*Translated by V. Šašková*

LITERATÚRA

1. Zahradník R., *Chem. listy* **49**, 764 (1955).
2. Stankoviánsky S., Rusina R., Szabadošová K., *Chem. zvesti* **16**, 625 (1962).
3. Rusina R., Stankoviánsky S., Szabadošová K., *Chem. zvesti* **17**, 300 (1963).
4. Vlachová D., Zahradník R., Antoš K., Kristián P., Hulka A., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 2862 (1962).
5. Lund H., *Studier over elektrokreaktioner i organisk polarografi og voltammetri*, 112. Arhus 1961.
6. Kardoš A. M., Volke J., Kristián P., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 931 (1965).
7. Stradin J., Jurášek A., Rejchmanis G., *Ž. obšč. chím.* **35**, 768 (1965).
8. Houben T., Weyl T., *Methoden der organischen Chemie* **9**, 877. G. Thieme, Stuttgart 1955.
9. Americký patent 2 042 600 (June 2, 1936).
10. Bogan S., Meites L., Peters E., Sturtevant I. M., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1584 (1951).
11. Pozdejeva A. A., Ždanov S. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chím. nauk* **1964**, 2156.
12. Kováč Š., Kristián P., Antoš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **30**, 3664 (1965).

Do redakcie došlo 31. 5. 1967

V revidovanej podobe 30. 7. 1967