

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Milan Kotouček

Oszillographisches Verhalten einiger Gallocyaninderivate

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol. 10 (1969), No. 1, 379--385

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119919>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

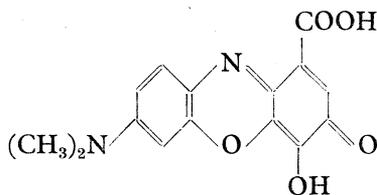
*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty UP v Olomouci  
Vedoucí katedry: prof. RNDr. et CSc. Eduard Ružička*

## OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES VERHALTEN EINIGER GALLOCYANINDERIVATE

MILAN KOTOUČEK

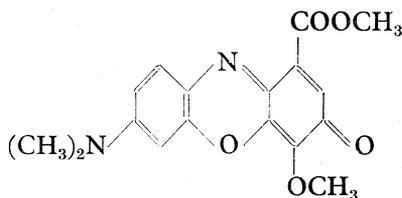
(Eingegangen am 3. 7. 1968)

Phenoxazinfarbstoffe, von denen manche die Aufbaueinheiten einiger natürlichen Substanzen vorstellen, wurden meistens zwecks Ausnutzung als Acido-basische- und Redox-indikatoren, vereinzelt auch als Reagenzien zum Nachweis einiger Ionen geforscht. Eine verhältnismässig grosse Komplexität dieser Farbstoffe war gewiss auch ein Grund dafür, dass die unverhältnismässige kleinere Aufmerksamkeit ihrer Reduktion an der Quecksilbertropfenelektrode gewidmet wurde. Das Studium des Farbstoffverhaltens an einer polarisierten Elektrode wurde überwiegend physikalisch verfolgt, und zwar bei leichtzugänglichen Farbstoffen: Phenoxazon-(3) [1], 2-Hydroxyphenoxazon-(3) [1, 2], Gallocyanin [3–6], Coelestinblau [3], Kresylblau [4, 7, 8] und Capriblau [4–9]. Mit oszillopolarographischem Verhalten einiger Phenoxazinfarbstoffe (Aminophenoxazone) hat sich bis jetzt nur eine einzige Arbeit beschäftigt [10]. Diese Lücke ist darum mit dem Studium von Gallocyaninfarbstoffen, besonders mit dem Studium der in Stellung 2 substituierten Gallocyaninmethylestersderivate teilweise ergänzt.



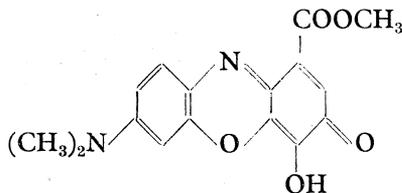
I

1-Carboxy-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoxazon-(3)  
„Gallocyanin“



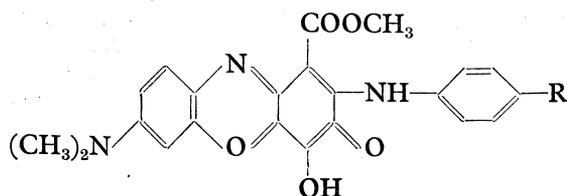
II

1-Carbomethoxy-4-methoxy-7-dimethylamino-phenoxazon-(3)  
„Methylprune“



III

1-Carbomethoxy-4-hydroxy-7-dimethylamino-phenoxazon-(3) „Prune“



IV	R = H	2-Phenylamino-prune
V	R = CH <sub>3</sub>	2-(p-Tolyl)amino-prune
VI	R = OCH <sub>3</sub>	2-(p-Methoxyphenyl)amino-prune
VII	R = OH	2-(p-Hydroxyphenyl)amino-prune
VIII	R = NH <sub>2</sub>	2-(p-Aminophenyl)amino-prune
IX	R = N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2-(p-N, N-Diethylaminophenyl)amino-prune
X	R = NO <sub>2</sub>	2-(p-Nitrophenyl)amino-prune

Die angewandte Methode erwies sich für analytische Ausnutzung bei der Identifizierung und Phenoxazinfarbstoffbestimmungen als sehr gut geeignet.

### Experimenteller Teil

Zwecks Vorbereitung von Galloxyaninlösungen wurde ein p. a. Präparat (Lachema, VEB) benutzt. Der Farbstoff „Prune“ wurde durch Kondensation des p-Nitrosodimethylanilin-hydrochlorids mit Gallusäuremethylester im Methanol gewonnen [11]. Durch Methylierung vom Prune mit Dimethylsulphat im 0,1 M NaOH-Medium wurde der Farbstoff „Methylprune“ vorbereitet, der ins Chloroform ausgeschüttelt und nach Abdestillierung von CHCl<sub>3</sub> aus Benzol umkristallisiert wurde. Alle 2-Arylamino-prunederivate wurden durch direkte Aminierung vom Prune mit aromatischen Aminen unter ständigem Durchstrom von Luft im Äthanolmedium synthetisiert [13–15]. Das aromatische Amin addiert sich als eine nukleophile Komponente mit seinem nichtgebundenem Elektronenpaar an die Elektronenlücke, die in der Stellung 2 durch den Mesomereinfluss der Carbomethoxygruppe entsteht.

Die Reaktion wird nur in dem Falle erfolgreich vor sich gehen, wenn das aromatische Amin im Reaktionsmedium nicht protonisiert wird. Daher ist auch für Aminierung die Azidität des äthanolischen Mediums mehr günstiger als das Medium der konzentrierten Essigsäure, welches für die Substanzen IV, VIII und X manche Autoren vorschlagen [13].

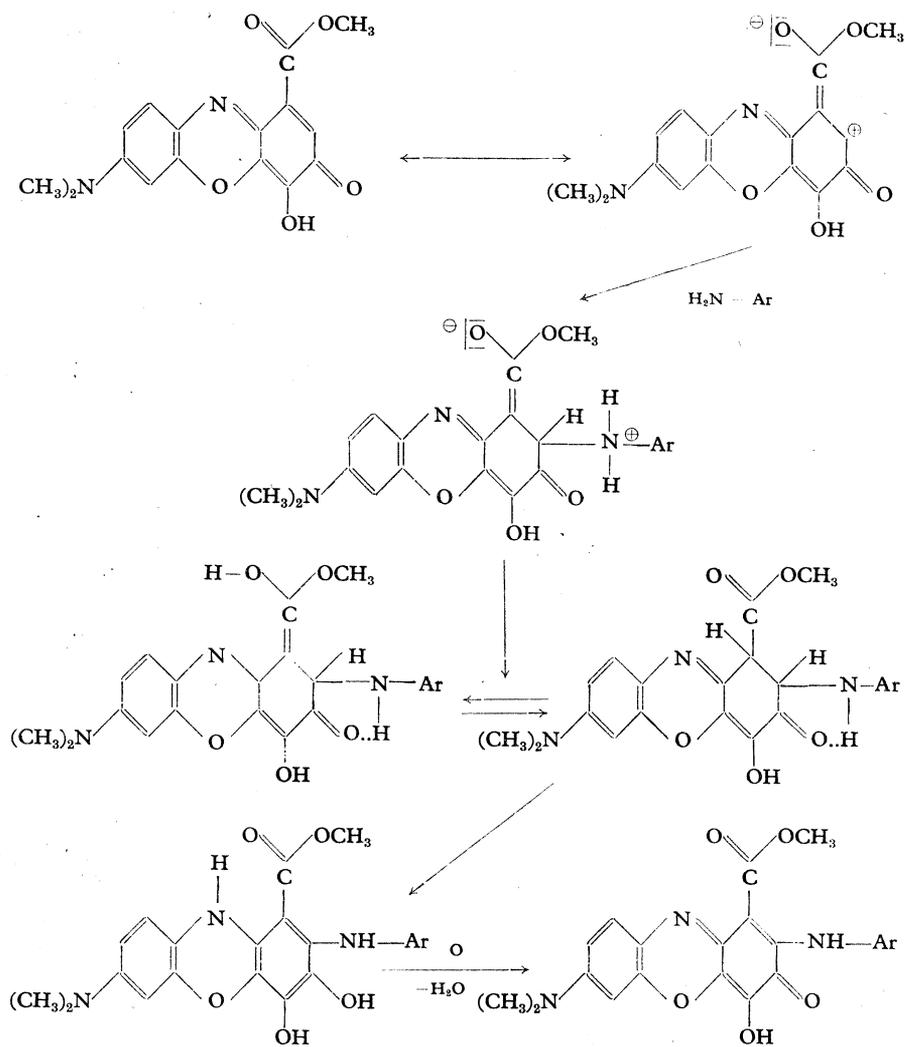
Die Reihheit der Präparate wurde durch Papier- und Silikageldünnschicht-chromatographie kontrolliert [15]. Bei allen Substanzen, ausser dem Galloxanin, wurde die Identität mit C, H, N-Elementaranalyse begläubigt.

Für die oszillographische Messungen wurden 5·10<sup>-4</sup> M Ausgangslösungen durch Auflösung von Substanzen im warmen Methanol hergestellt. Bei den Substanzen III bis X erwies sich notwendig vor dem Ergänzen zu 25 ml in die methanolische Farbstofflösung 1 Tropfen der konzentrierten Chlorwasserstoffsäure zuzugeben.

Als Elektrolyte wurden einerseits Britton-Robinson-Puffer, andererseits Lösungen von anorganischen Salzen der 1 M – Konzentration, bei NaF und NaHCO<sub>3</sub> 0,5 M, bei Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und LiOH 0,1 M und bei NaOH 2 M verwendet.

Für das oszillographische Studium wurde Polaroskop LP 600 (Laboratoriumsapparate, VE-Betrieb, Praha) benutzt. Die Messungen wurden gegen Hg-Boden in Spülenka – Gefäßen unternommen.

Schema I.



## Resultate und Diskussion

Oszillographische Depolarisation der Quecksilbertropfenelektrode unter Verwendung von Farbstoffen I bis X wurde in sauren, neutralen und mässig alkalischen gepufferten und ungepufferten Lösungen verfolgt. Als ein geeigneter pH-Bereich für das Studium der Depolarisation hat sich das neutrale bis mittel-alkalische Medium bewährt. Es ist aber notwendig geführte Alkalität bei Prune und Methylprune, die bei höheren pH-Werten hydrolysieren, einzuhalten.

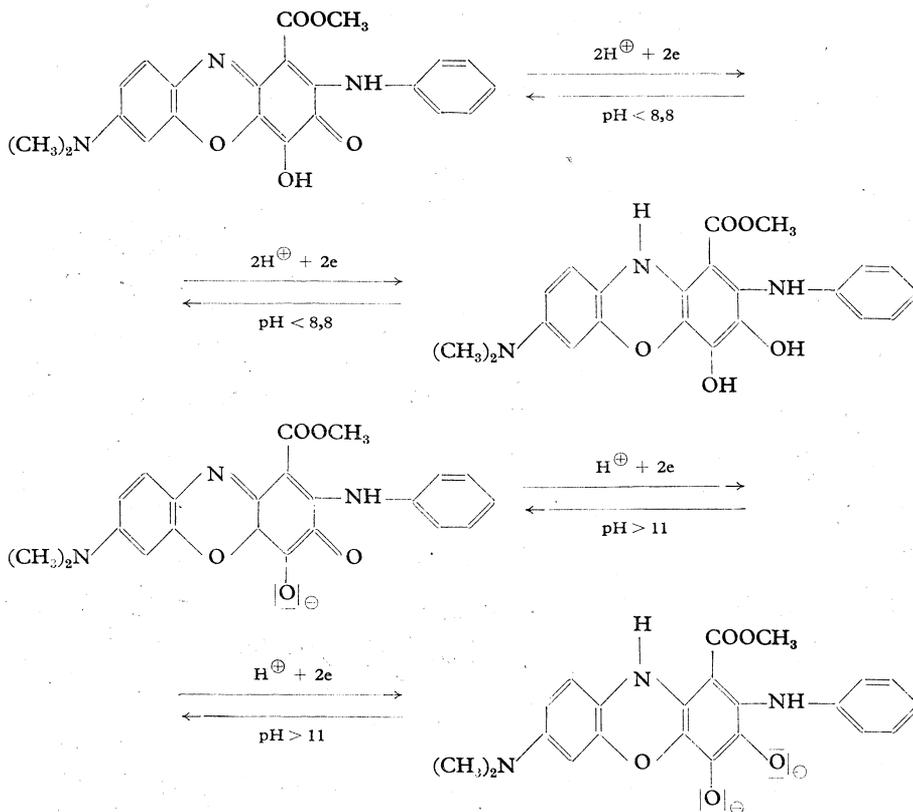
Reduzierte Formen von diesen Farbstoffen werden leicht durch Sauerstoff oxidiert, wodurch es dann zur Verkleinerung des anodischen Einschnitts

kommt. Darum ist es notwendig die analysierende Probe mit inertem Gas durchzuströmen.

Beim Durchführungsnachweis von mehreren Farbstoffen in wässrigen Medien macht besonders ihre kleine Löslichkeit bei niedriger Methanolkonzentration Schwierigkeiten. Die Farbstoffe IV bis IX erfordern im neutralen pH-Bereich minimal 30%iges methanolische Milieu, der Farbstoff X bis 50%iges Alkoholmedium. Die Gruppen am Nebenringe in p-Stellung zur Aminogruppe haben an die Löslichkeit im wässrigen Medium keinen wesentlichen Einfluss.

Die Reduktion der Phenoxazone verläuft zum Beispiel bei 2-Phenylamino-prune nach dem Schema II:

Schema II.



Die geforschten Farbstoffe unterliegen der Reduktion an der ähnlichen Struktureinheit, sodass die Quotientenwerte von einzelnen Substanzen sehr nahe liegen. Die geringen Unterschiede in Q-Werten sind durch die Art und durch die Lage der Substituenten am Phenoxazinskelett herbeigeführt. Durch ihren Einfluss kommt es zu den Abänderungen der Elektronendichte und dadurch auch zur Verschiebung der Reduktionspotentials. Mit besonders starkem Einfluss erweisen sich die Elektronendonorguppen, die die Verschiebung der

Einschnittslage zu höheren Quotientwerten herbeiführen. Diese Verschiebung ist sichtbar besonders bei den Prune-2-arylaminderivaten; der Einfluss von Gruppen, die zur Aminogruppe in p-Stellung stehen, ist aber nur sehr klein und dadurch haben auch diese Derivate fast gleiche Quotientenwerte gezeigt. Ein bisschen mehr erkennbar ist der Einfluss der Hydroxygruppe bei der Substanz VII im starkalkalischen Medium, wo es zur Ionisierung der Gruppe kommt. Darum kann man diese Substanz VII auch neben den übrigen 2-Arylaminderivaten beweisen.

Neben allen 2-Arylamino-substanzen kann man bei allen Elektrolyten die Grundfarbstoffe I bis III (Abb. 1 und 2) beweisen. Die Farbstoffe I, II und III können untereinander im Natriumazetat, die Substanzen I und II im Borax, im Puffer mit pH 9,30 die Farbstoffe II und III, bewiesen werden (Abb. 3).

Die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Farbstoffe in allen Elektrolyten erreicht den Wert von mittelempfindlichen analytischen Reaktionen: pD 5,03 bis 5,95. Eine niedrigere Empfindlichkeit wurde beim anodischen Einschnitt der Substanz I in 1 M KSCN (pD = 4,54), sowie beim kathodischen Einschnitt  $K_1$  des Farbstoffs IX in  $K_2HPO_4$  (pD = 4,75) erzielt.

Mit Hilfe der oszillographischen Polarographie wurde gefunden, dass die Alkohollösungen von den Farbstoffen III bis X unbeständig (namentlich unter Lichteinfluss) sind. Es kommt nämlich nach einem gewissen Zeitablauf zur hydrolytischen Arylaminabspaltung und bildet sich wahrscheinlich der Farbstoff 2-Hydroxyprune. Das neue Produkt wird sich an den oszillographischen Kurven durch einen Einschnitt äussern, der weit positiver als die Lage des 2-Arylaminogrundstoffes (Abb. 4) vorliegt, im Vergleich mit Prune-Einschnitt aber negativer erscheint.

Neben den kathodischen Einschnitt  $K_1$  bildet sich fast bei allen Elektrolyten sowie bei allen Farbstoffen ein gut erkennbarer zweiter kathodische Einschnitt  $K_2$  bei negativen Potentialen ( $Q_{K_2} = 0,68$  bis  $0,75$ , in LiOH und NaOH von  $0,55$  bis  $0,65$ ). Dieser Einschnitt gehört wahrscheinlich einer katalytischen Wasserausscheidung zu, wie es auch bei den ähnlichen Phenoxazinfarbstoffen [5, 10] gefunden wurde.

Das bis jetzt noch trotz Versuchen ungelöste Problem stellt die Reversibilität von geforschten Substanzen dar. Die Aminophenoxazone mit einfachen Strukturen weisen ganz klar die Reversibilität auf [10]. Bei den Farbstoffen, die voluminöse Gruppen am Skelett besitzen, ist bei allen Elektrolyten der anodische Einschnitt mit Bezug auf kathodischen Einschnitt zu positiveren Potentialwerten deutlich verschoben. Der Unterschied zwischen den beiden Einschnitten hat den grössten wert bei 2-Arylaminoderivaten. Die gegenseitige Verschiebung der Einschnitte  $K_1$  und A wird grösstenteils durch sterischen Effekt von Funktionsgruppen herbeigeführt. Durch Einfluss von diesen Gruppen in den Stellungen 1, 2 und 4 werden sich noch Induktions- und Mesomerie-Effekte geltend machen. Dieser Erscheinung werden auch die raschdurchlaufenden Vorgänge unter dem Wechselstrom einfluss behilflich sein.

In alkalischen Medien, in welchen bei der Reduktion zur Aufnahme nur eines einzigen Protons kommt (s. Schema II), nähern sich die beiden Einschnitte zueinander und in einigen Fällen weisen sowohl auch eine Reversibilität auf (Abb. 5). Die für Orientationszwecke hergestellte klassische polarographische Kurve des Farbstoffs III im Boraxmedium wies aber eine Reversibilität vom Elektronenvorgang auf, die bei den Substanzen von diesem Typus allgemein bekannt ist.

Tabelle I Die Lage von Einschnitten  $K_1$  und A der Farbstoffe I bis X mit Quotienten Q angegeben.

Substanz	Q	pH 11,64	pH 9,72	1M KSCN	0,5M NaF	1M $\text{CH}_3\text{COONa}$	0,5M $\text{NaHCO}_3$	1M $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,1M LiOH	2M NaOH
I	$K_1$		0,28	0,20	0,30	0,20	0,20	0,20	0,25	0,25	
	A		0,20	0,10	0,20	0,18	0,18	0,18	0,10	0,20	
II	$K_1$		0,22	0,20	0,25	0,25	0,20	0,18	0,20	0,22	
	A		0,20	0,10	0,15	0,20	0,18	0,18	0,13	0,18	
III	$K_1$		0,25	0,20	0,25	0,32	0,22	0,22	0,22	0,22	
	A		0,15	0,10	0,12	0,20	0,18	0,20	0,12	0,20	
IV	$K_1$	0,35	0,32	0,32	0,37	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35
	A	0,25	0,22	0,15	0,27	0,22	0,22	0,22	0,15	0,25	0,33
V	$K_1$	0,35	0,33	0,31	0,37	0,35	0,32	0,35	0,35	0,30	0,35
	A	0,25	0,22	0,15	0,25	0,25	0,25	0,20	0,15	0,25	0,35
VI	$K_1$	0,35	0,33	0,31	0,38	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35
	A	0,25	0,22	0,15	0,25	0,25	0,25	0,22	0,15	0,25	0,33
VII	$K_1$	0,35	0,33	0,28	0,35	0,35	0,33	0,35	0,33	0,33	0,40
	A	0,26	0,25	0,15	0,25	0,25	0,25	0,25	0,15	0,30	0,32
VIII	$K_1$	0,38	0,35	0,30	0,38	0,35	0,32	0,35	0,35	0,30	0,35
	A	0,25	0,25	0,15	0,25	0,25	0,25	0,25	0,15	0,25	0,35
IX	$K_1$	0,38	0,35	0,32	0,38	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35
	A	0,28	0,25	0,18	0,25	0,25	0,25	0,25	0,15	0,25	0,35
X a)	$K_1$	0,35	0,35	0,32	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,35	0,35
	A	0,25	0,22	0,20	0,20	0,30	0,28	0,22	0,15	0,25	0,35

a) In den alkalischen Lösungen -  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , LiOH, NaOH, Puffer pH 11,64 - erscheint ein weiterer kathodische Einschnitt ( $Q = 0,50$ ). Dies kann man der Reduktion der Nitrogruppe beilegen.

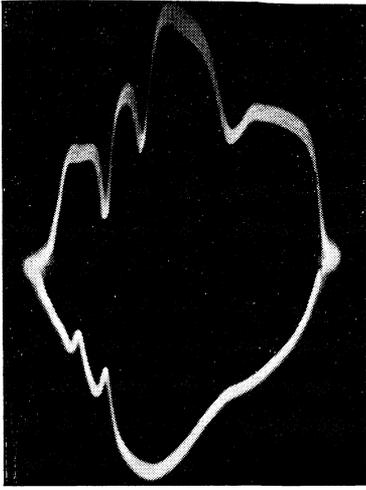


Abb. 1  $dE/dt = f(E)$ -Kurve von Farbstoffen III und VII in Pufferlösung (pH = 10,82) mit 20% Methanol.  $c_{III} = 1 \cdot 10^{-4}$  M,  $c_{VII} = 5 \cdot 10^{-5}$  M

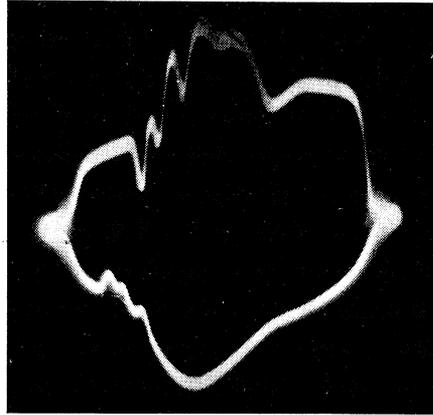


Abb. 2  $dE/dt = f(E)$ -Kurve von Farbstoffen I, III und VI in 0,5 M NaF mit 16% Methanol.  $c_{I, VI} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $c_{III} = 5 \cdot 10^{-5}$  M

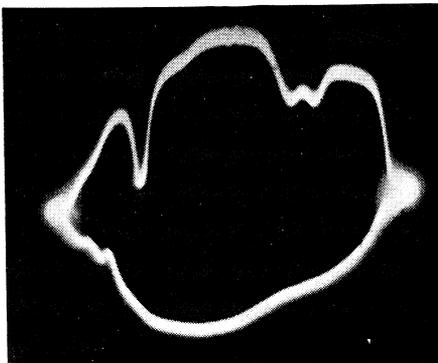


Abb. 3  $dE/dt = f(E)$ -Kurve von Farbstoffen II und III in Pufferlösung (pH = 9,30) mit 20% Methanol.  $c = 10^{-4}$  M

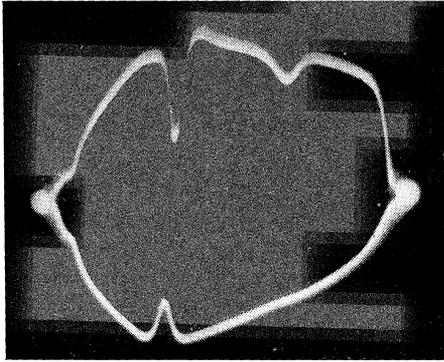


Abb. 4  $dE/dt = f(E)$ -Kurve des Farbstoffs oVI  
in 0,5 M Borax mit 16% Methanol.  $c = 5 \cdot 10^{-3}$   
M; Nach 14 Tage gemessen

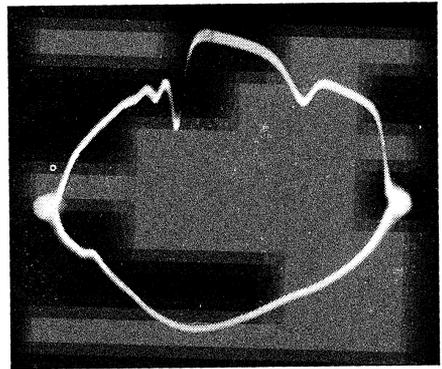


Abb. 5  $dE/dt = f(E)$ -Kurve des Farbstoffs  
VIII in 2 M NaOH mit 10% Methanol.  
 $c = 5 \cdot 10^{-3}$  M

Die beschriebene Tatsache wird offensichtlich mehr kompliziert sein und darum wird das Reversibilitätsproblem von Gallocyaninderivaten detailisch gelöst. Die Lage der Einschnitte  $K_1$  und A bei den Farbstoffen I bis X ist an der Tabelle I angeführt.

Zu den Farbstoffbestimmungen ist der Einschnitt  $K_1$  bestens geeignet. Unter Benutzung der Eichkurvemethode (unter Einhaltung der obenangeführten Methanolkonzentration) haben die Relativfehler von einzelnen Bestimmungen den Wert  $\pm 5\%$  nicht erreicht.

#### LITERATUR

- [1] Fedoroňko, M., Berg, H.: Chem. zvesti 16, 28 (1962); Z. phys. Chem. 220, 120 (1962).
- [2] Gripenberg, J., Kivalo, P.: Suomen Kemistilehti B 30, 134 (1957).
- [3] Zuman, P.: Coll. Czech. Chem. Commun. 15, 1126 (1950); Kieselbach: Dissertation, Bonn 1938.
- [4] Heyrovský, J., Zuman, P.: Úvod do praktické polarografie, ČSAV Praha, 1964, s. 178.
- [5] Vojíš V.: Chem. listy 47, 634 (1953); Coll. Czech. Chem. Commun. 18, 629 (1953).
- [6] Pungor, E., Farsang, G.: Ann. Univ. Sci., Sect. Chim., Budapest, 2, 299 (1960).
- [7] Berg, H.: Chem. Techn. 6, 174, 585 (1954).
- [8] Kaye, R. C., Stonehill, H. I.: J. chem. Soc. 1952, 3244.
- [9] Schwabe, H., Berg, H.: Z. phys. Chem. 204, 78 (1955).
- [10] Kotouček, M., Tomášová, J., Durčáková, S.: Coll. Czech. chem. Commun. 34, 212 (1969).
- [11] Nietzki, R., Otto, R.: Ber. 21, 1736 (1888).
- [12] Kehrmann, F., Beyer, A.: Ber. 45, 3344 (1912).
- [13] Grandmougin, E., Bodmer, E.: Ber. 41, 604 (1908); J. prakt. Chem. (N. F.) 77, 498 (1908).
- [14] Martinek, M., Kotouček, M., Ružička, E.: Monatsh. Chem. 98, 1532 (1967).
- [15] Kotouček, M.: Dissertation, Karls-Universität Praha, 1968.

#### SHRNUTÍ

### OSCILOPOLAROGRAFICKÉ CHOVÁNÍ NĚKTERÝCH DERIVÁTŮ GALLOCYANINU

MILAN KOTOUČEK

Oscilopolarograficky jsou studovány v neutrálních až středně alkalických roztocích barviva gallocyanin, methylprune, prune a 2-arylamino-deriváty prune navíc i v silně alkalických prostředích.

Kromě katodického a anodického zářezu ( $K_1$ , A), které vykazují irreversibilitu, je dobře patrný ještě negativnější katodický zářez  $K_2$  katalytického charakteru.

Metody lze využít ke kontrole čistoty barviv, průběhu při jejich přípravě i ke kvantitativnímu stanovení metodou kalibrační křivky.