

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE REVERSIBILITÄTSSTUDIEN AN AMINOAZOVERBINDUNGEN

GÜNTER HORN

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie Jena
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Bylo studováno chování některých azobarviv, jako kongočerveni, kongorubínu, eriochrómové černi aj. Tyto sloučeniny se v alkalickém prostředí redukují reverzibilně.

Die oszillographische Polarographie wurde schon mehrfach zur Untersuchung von Azofarbstoffen angewandt [1]. Mit diesen Methoden konnten zum Beispiel H. Berka und J. Zýka [2] die Kupplungsreaktion der Azoverbindungen untersuchen.

Bei unseren früheren Untersuchungen am Kongorot und Kongorubin [3] fanden wir im Oszillogramm eine Veränderung des anodischen Einschnittes nach höheren pH-Werten. Beide Azofarbstoffe weisen eine Aminogruppe im Molekül auf, die evtl. mit dieser beobachteten Verschiebung im Zusammenhang stehen kann. Im Oszillogramm ist deutlich zu erkennen, wie sich ein anodischer V-förmiger Einschnitt im neutralen pH-Bereich ausbildet und immer grösser wird, bis man ihn schliesslich in stark Alkalischem als reversibel bezeichnen kann. Dieser Effekt wurde mit folgenden neueren Methoden der Polarographie untersucht:

1. oszillographische Polarographie nach J. Heyrovský [4] mit dem Polaroskop P 576,
2. stationärer Tropfen (Methode nach J. Vogel mit dem Heyrovský-Polarographen Typ V 301 [5]),
3. Wechselstrompolarographie nach B. Breyer [6],
4. Dreieckspannungs-Polarographie nach J. E. B. Randles und A. Ševčík [7] bei verschiedenen Frequenzen.

Untersucht wurden folgende *Aminoazoverbindungen*: Aminoazobenzol (I), Kongorot (II), Kongorubin, Methylorange, Chrysoidin und *Oxyazoverbindungen*: Diamantschwarz PV (III), Eriochromschwarz T (IV), *Alizarin*gelb R (V).

Ergebnisse

Deutlich kann man bei den übrigen untersuchten Aminoazoverbindungen die schon beim Kongorot und Kongorubin im Oszillogramm mit dem Polaroskop festgestellte Verschiebung des anodischen Einschnittes vom neutralen Bereich (pH 7) nach starkem Alkali erkennen (Abb. 1 und 2). Dieser in 1 M-NaOH reversible Einschnitt ist im Gegen-

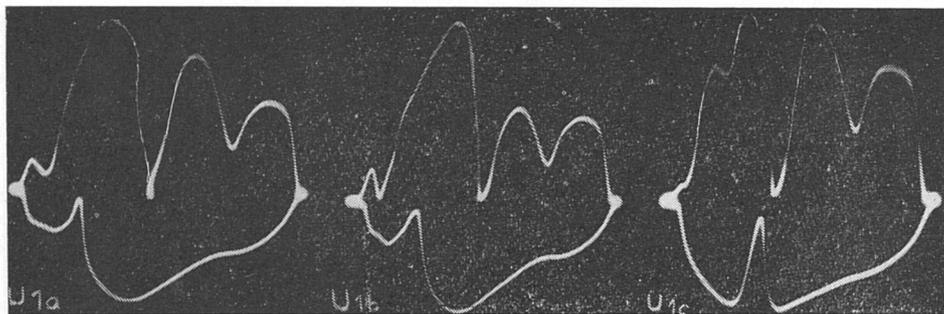


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Aminoazobenzol.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 7; b) pH 10; c) 1 m-NaOH.

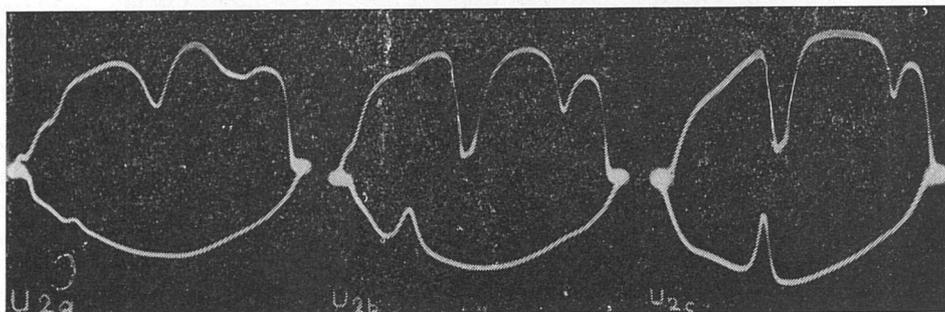


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Kongorot.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 7; b) pH 10; c) 1 m-NaOH.

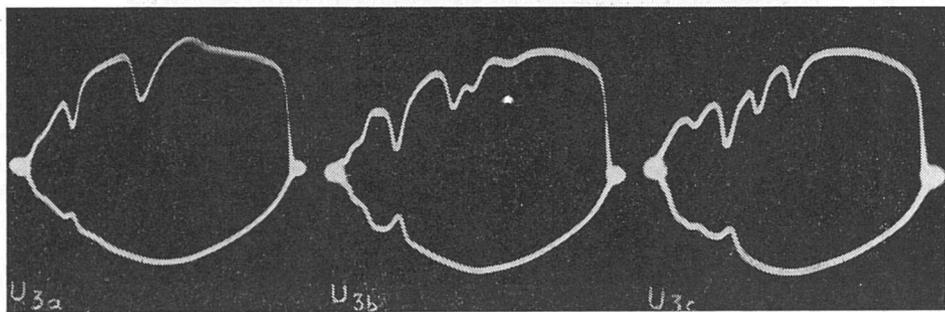


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Eriochromschwarz T.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 7; b) pH 10; c) 1 m-NaOH.

satz zu Azoverbindungen, die an Stelle der Aminogruppe eine OH-Gruppe tragen, nicht zu erkennen, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist. Dieses Ergebnis wird auch dadurch bestätigt, dass der Einschnitt vom Kongorubin, welches im Molekül nur eine Aminogruppe und eine OH-Gruppe aufweist, gegenüber dem Kongorot mit zwei Aminogruppen im Molekül, quantitativ kleiner ist (Abb. 3 und 4).

Die gleichen Ergebnisse lieferten die Untersuchungen an der stationären Queck-

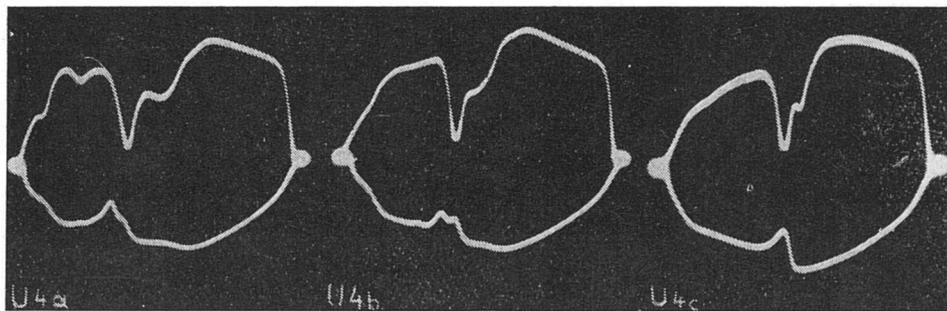


Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Alizarin gelb R. Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 7; b) pH 10; c) 1 m-NaOH.

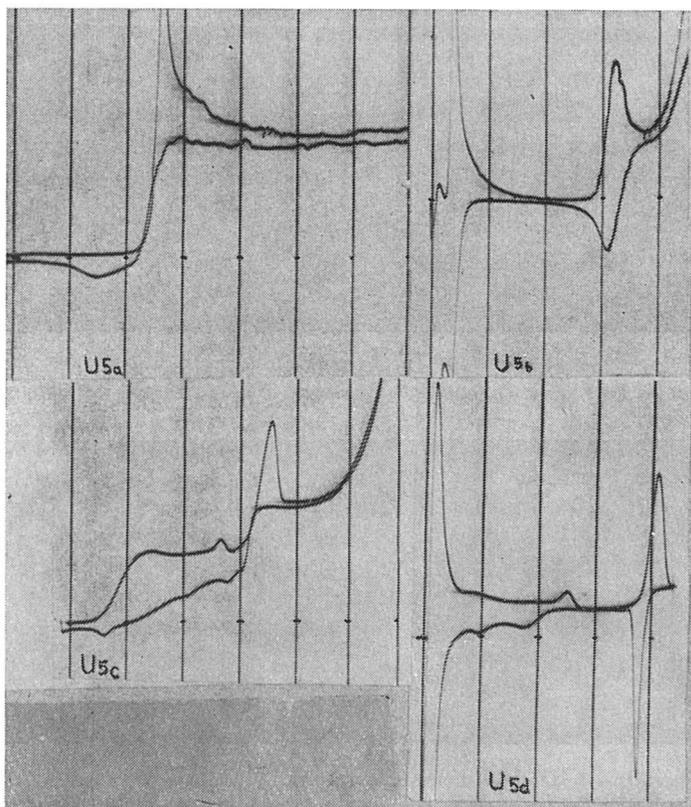


Abb. 5. Polarographische Kurven von Aminoazobenzol (a, b) und Kongorot (c, d). Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in Britton—Robinson Puffer pH 10 (a, c) und 1 m-NaOH (b, d). Stationäre Quecksilberelktrode, in beiden Richtungen polarisiert.

silbertropfelektrode mit dem klassischen Heyrovský Polarographen. Die in der Abb. 5 dargestellten Strom-Spannungs-Kurven zeigen, dass auch hier bei den Aminoverbindungen in 1 m-NaOH sich eine anodische reversible Stufe ausbildet, die nach niederen

pH-Werten (pH 10 in Abb. 5) in das positive Potentialgebiet verschoben ist, im Gegensatz zu den Oxyazoverbindungen in Abb. 6.

Die Wechselstrompolarogramme nach Breyer lassen ebenfalls erkennen, dass die Aminoazoverbindungen, in Abb. 7 das Kongorot, gegenüber den Oxyazoverbindungen einen maximalen Wechselstrom in 1 M-NaOH ergeben. Das Wechselstrompolarogramm des Oxyazofarbstoffes Diamantschwarz ergibt auch in 1 M-NaOH kein Maximum.

Die in der Abb. 8, 9 und 10 dargestellten Strom-Spannungs-Kurven mit einer an die Tropfelektrode gelegten Dreiecksspannung bestätigen die bereits von den anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse. Leider lassen sich die Höhen der Maxima in den Einzelabbildungen nicht unmittelbar vergleichen, da die einzelnen Kurven bei verschiedenen Tropfengrößen aufgenommen wurden. Es ist aber auch hier die Verschiebung des anodischen Maximums zu positiveren Potentialen bei kleineren pH-Werten sichtbar.

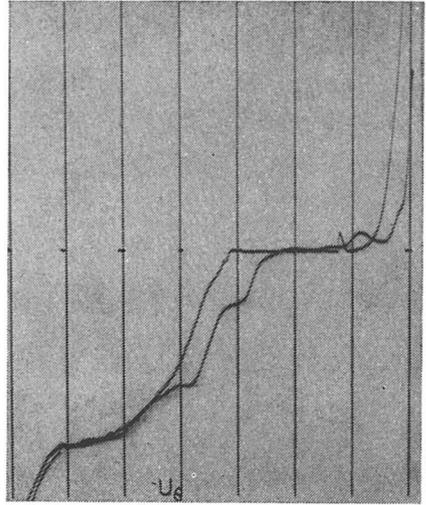
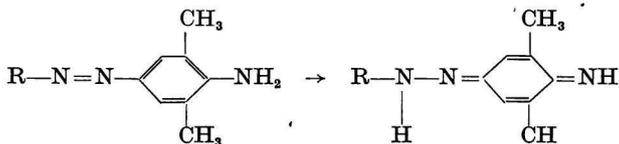


Abb. 6. Polarographische Kurven von Diamantschwarz PV in 1 M-NaOH. Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ M. Stationäre Quecksilberelektrode, in beiden Richtungen polarisiert.

Diskussion

Untersucht wurden verschiedene Aminoazoverbindungen und im Vergleich dazu einige Oxyazofarbstoffe. Es wurde mit den vier angewandten polarographischen Methoden das Verhalten dieser Farbstoffe in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Danach ergab sich, dass eine reversibler werdende Depolarisation nach höheren pH-Werten, in 1 M-NaOH reversibel, beobachtet wird. Die Ergebnisse der vier Methoden stimmen darin gut überein. Aus den oben ausgeführten Versuchen kann geschlossen werden, dass die Aminoazoverbindungen (und auch das Azobenzol selbst [11]) in stark alkalischer Lösung (1 bis 5 M-NaOH) reversibel reduziert werden. Dieser ungehemmte Elektronenaustausch wird von den einzelnen Azoverbindungen bei verschiedenen pH-Werten erreicht, und zwar am ehesten bei einigen methylsubstituierten *p*-Aminoazoverbindungen, was in Zusammenhang mit einer begünstigten Umlagerung in die chinoide Form [8]



stehen mag.

Eine Ausnahme bilden die Oxyazoverbindungen, welche selbst in 5 M-NaOH noch keine Tendenz zur Reversibilität zeigen.

Die *p*-Aminoazoverbindungen gehören damit zu einer speziellen kleinen Gruppe von Depolarisatoren (Actinomycin [9], Anthrachinon- α -sulfonsäuren [10] und auch das Azobenzol [11] selbst) deren polarographische Reversibilität von den Messbedingungen (im vorliegenden Fall vom pH-Wert) abhängt.

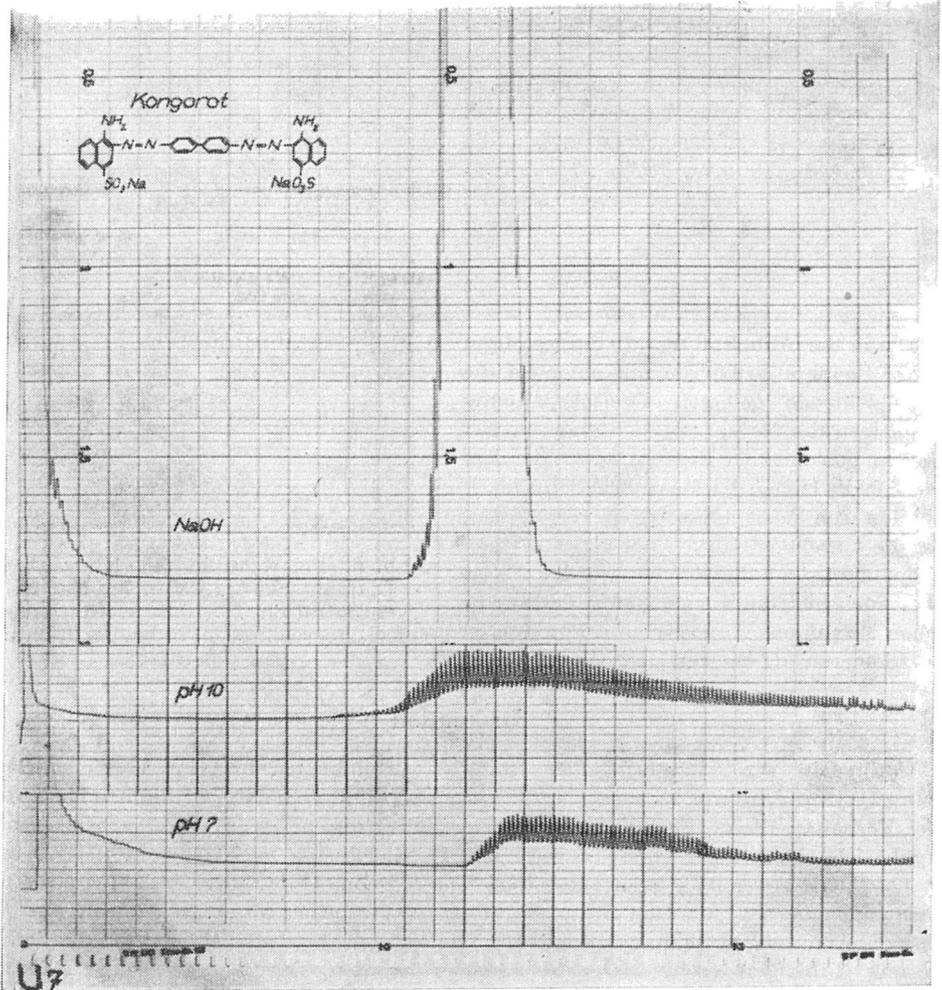


Abb. 7. Wechselstrompolarogramm von Kongorot.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in 1 m-NaOH.

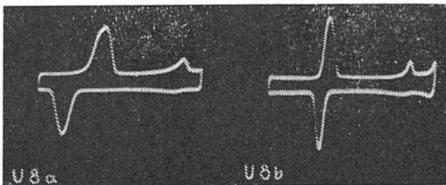


Abb. 8. Oszillographische Strom-Spannungs-Kurven von Kongorot.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 10; b) 1 m-NaOH.

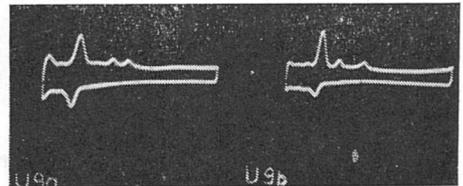


Abb. 9. Oszillographische Strom-Spannungs-Kurven von Eriochromschwarz T.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ m in a) Britton—Robinson Puffer pH 10; b) 1 m-NaOH.

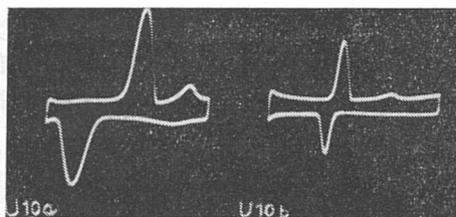


Abb. 10. Oszillographische Strom-Spannungs-Kurven von Aminoazobenzol. Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ м in a) Britton—Robinson Puffer pH 10; b) 1 м-NaOH.

Zusammenfassung

Es wurde das Verhalten einiger Azofarbstoffe wie Kongorot, Kongorubin, Eriochromschwarz usw. studiert. Diese Verbindungen werden in alkalischen Lösungen reversibel reduziert.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАТИМОСТИ У АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ

ГЮНТЕР ГОРН

Институт микробиологии и экспериментальной терапии в Цене
Германской академии наук в Берлине

Изучалось поведение некоторых азокрасителей, как например конго-красного, конгорубина, эриохромового черного и пр. Эти соединения обратимо восстанавливаются в щелочной среде.

LITERATUR

1. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960. — 2. Berka H., Zyka J., *Čs. farm.* 4, 305 (1955). — 3. Horn G., Berg H., *Kolloid-Z.* 178, 38 (1961). — 4. Heyrovský J., Forejt J., *Z. physik. Chem.* 193, 77 (1943). — 5. Vogel J., *Dissertation*, Polarografický ústav ČSAV, Praha 1961. — 6. Breyer B., *Z. physik. Chem., Sonderheft* 28 (1958). — 7. Randles J. E. B., *Trans. Faraday Soc.* 44, 327 (1948). — 8. Neunhoffer C., Paul H., *J. prakt. Chem.* 5, 212 (1958). — 9. Berg H., Bachus K. P., Jaekel W., Löber G., Tlach K. F., *Monatsber. d. DAW zu Berlin* 1, 524 (1959). — 10. Berg H., *Naturwiss.* 48, 714 (1961). — 11. Nygård B., *Uppsala Ark. Kem.*, im Druck.

Ing. Günter Horn, Jena, DDR, Beuthenbergstrasse 11, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie.