

CCA-36

543.33:547.942

Polarografsko ispitivanje alkaloida. I

B. Lovreček i T. Jukić-Markušić*

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijsko-prehrambeno-rudarski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 4. listopada 1956.

Izvedeno je polarografsko ispitivanje otopina kinidina sa svrhom da se ustanovi priroda vala, koji prethodi katalitičkom izlučivanju vodika. Utvrđeno je, da se radi o adsorpcionom valu i izračunata je količina adsorbiranog redukcionog produkta.

Pokazalo se, da neke organske supstance već u veoma malim koncentracijama izazivaju specifički efekt smanjenja prenapetosti vodika na živi. Posebno su u tom smislu vršena ispitivanja na kapajućoj živinoj elektrodi, pa je taj efekt ustanovljen u nazočnosti tragova proteina, tiokiselina, alkaloida i t. d.**

Alkaloidi kinolinske grupe bili su, u vezi s time, ispitivani na kapajućoj¹⁻³, a i na mirujućoj živinoj elektrodi^{4,5}. Pech¹ je ustanovio, da alkaloidi kinolinske grupe smanjuju prenapetost vodika na kapajućoj živinoj elektrodi u kiselim otopinama za 0,2 do 0,3 V. On navodi k tome, da je opazio mali val u nazočnosti kinina kod otprilike —0,8 V prema normalnoj kalomel-elektrodi, vjerojatno val redukcije kinina. Pech napominje, da se i ostali alkaloidi ove grupe vladaju analogno. Herasymenko i Šlendyk² detaljnije ispituju utjecaj kinina na prenapetost vodika na kapajućoj živinoj elektrodi i posebno se osvrću na značenje vala redukcije, koji prethodi t. zv. katalitičkom izlučivanju vodika uz smanjenu prenapetost.

I u ovom radu ispitan je jedan alkaloid iz kinolinske grupe, a osobita je pažnja poklonjena predvalu redukcije. Unotreblien je kinidin, stereoizomer

liranom vodom i konačno ostavljena još nekoliko sati u destiliranoj vodi. Kapilara je prije svakog pokusa izvana čišćena konc. HNO_3 i temeljito isprana destiliranom vodom. Posudica je bila začepljena gumenim čepom, koji je prije toga iskuhan u lužini i duže vrijeme ispiran vodom.

Za pripravljanje otopina upotrebljeni su: kinidin za farmaceutске svrhe, tvrtke »Medika«, solna kiselina p. a., tvrtke »C. Erba«, i dvostruko destilirana voda. Živa je očišćena destilacijom.

Prije pokusa kroz otopinu u ćeliji provoden je dva sata dušik, da se ukloni otopljen kisik. Dušik iz ćelične boce prethodno je čišćen prolazom kroz alkalnu otopinu pirogalola i destiliranu vodu.

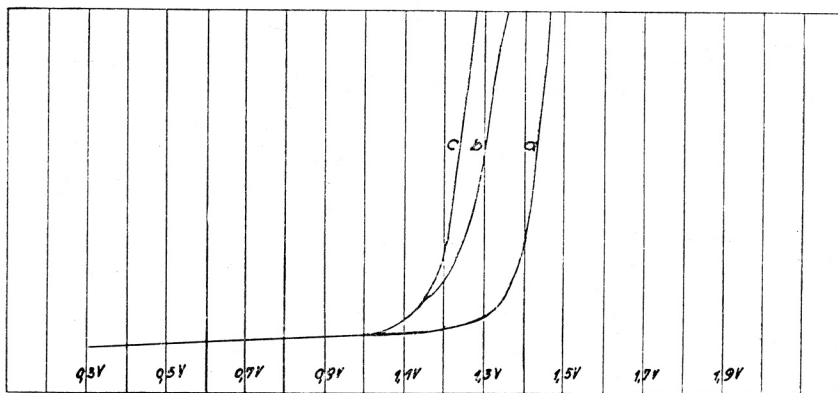
Sve navedene vrijednosti za napetosti odnose se na ukupnu napetost narinutu na polarografsku ćeliju. Polarogrami počinju kod napetosti od 0,30 V, a paralelne baždarne linije nalaze se na razmacima od 0,10 V (sl. 1. i 2.), odnosno 0,06 V (sl. 3.)

Visina stupca žive iznosila je 48 cm za sve pokuse, osim za pokus prikazan krivuljom d na slici 3., gdje je iznosila 32 cm.

Pokusi su vršeni kod sobne temperature.

Rezultati

Na sl. 1. prikazani su polarogrami otopine čiste 0,1 N HCl (krivulja a) i otopina koje su 0,1 N s obzirom na HCl, ali sadrže i kinidina, i to 2×10^{-5} M/l (krivulja b), odnosno 3×10^{-5} M/l (krivulja c). Krivulje su snimljene uz osjetljivost 1/100. Očigledan je pomak strmog dijela krivulja, koji označuje izlučivanje vodika, što odgo-



Sl. 1. a 0,1 N HCl, b 0,1 N HCl + 2×10^{-5} M/l kinidina, c 0,1 N HCl + 3×10^{-5} M/l kinidina. Osjetljivost $1/100$, $h = 48$ cm.

Fig. 1. a 0,1 N HCl, b 0,1 N HCl + 2×10^{-5} M/l quinidine, c 0,1 N HCl + 3×10^{-5} m/l quinidine. Sensitivity $1/100$, $h = 48$ cm.

vara i Pechovim¹ mjerenjima. Taj pomak, na pr. za otopinu 0,1 N HCl, koja sadrži i 3×10^{-5} M/l kinidina, iznosi cca 0,2 V. Na krivulji b dobivenoj otopinom, koja sadrži 2×10^{-5} M/l kinidina, prelaz u katalitičko izlučivanje vodika nije sasvim pravilan, te se nazire nešto kao slabo formirani val. Na narednoj krivulji c, s većom koncentracijom kinidina, to se više ne opaža, jer se krivulja odjeljuje od prethodne (b) na mjestu, gdje se vidi prije spomenuta nepravilnost.

Interesantan je izgled krivulja, koje su dobivene uz manju osjetljivost instrumenta (1/750). Na sl. 2. vide se takve krivulje. Krivulja a dobivena je opet u čistoj 0,1 N HCl, a krivulje b i c odgovaraju otopinama, koje su 0,1 N s obzirom na HCl, ali sadrže još i kinidina u koncentracijama od 2×10^{-5} M/l, odnosno 3×10^{-5} M/l. Sada se vidi, da je brzina katalitičkog izlučivanja vodika ograničena. Kod manje koncentracije kinidina katalitičko izlučivanje vodika daje val, a povećana koncentracija dovodi do maksimuma na istom mjestu.

Krivulje dobivene otopinama, koje u 0,1 N HCl sadrže 2×10^{-4} , 3×10^{-4} i 4×10^{-4} M/l kinidina, ako se snimaju s velikom osjetljivošću (1/20), pokazuju jedan predval (sl. 3.). Visina toga predvala na krivuljama a, b i c jednaka je, premda koncentracija raste. Kad je uz istu koncentraciju, kao što je uzeta za krivulju a, snimljena krivulja d, ali uz smanjenu visinu stupca žive od 32 cm, val je smanjen na 2/3.

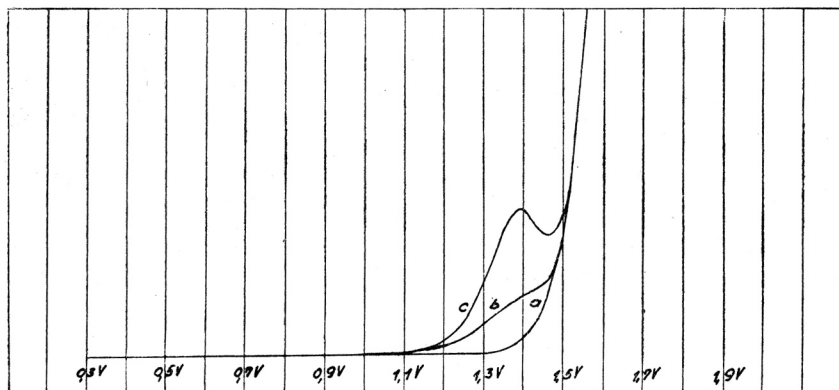
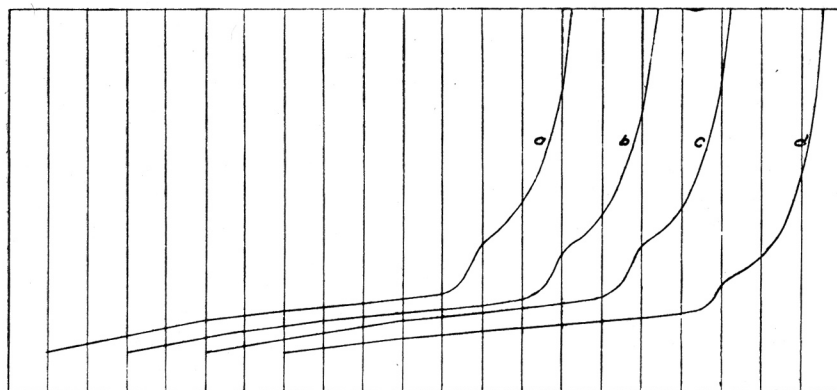


Fig. 2. a 0,1 N HCl, b 0,1 N HCl + 2×10^{-5} M/l kinidina, c 0,1 N HCl + 3×10^{-5} M/l kinidina. Osjetljivost $1/750$, $h = 48$ cm.
Fig. 2. a 0,1 N HCl, b 0,1 N HCl + 2×10^{-5} M/l quinidine, c 0,1 N HCl + 3×10^{-5} M/l quinidine. Sensitivity $1/750$, $h = 48$ cm.



Sl. 3. a 0,1 N HCl + 2×10^{-4} M/l kinidina, b 0,1 N HCl + 3×10^{-4} M/l kinidina, c 0,1 N HCl + 4×10^{-4} M/l kinidina. Osjetljivost $1/20$, $h = 48$ cm.
d 0,1 N HCl + 2×10^{-4} M/l kinidina. Osjetljivost $1/20$, $h = 32$ cm.
Fig. 3. a 0,1 N HCl + 2×10^{-4} M/l quinidine, b 0,1 N HCl + 3×10^{-4} M/l quinidine, c 0,1 N HCl + 4×10^{-4} M/l quinidine. Sensitivity $1/20$, $h = 48$ cm.
d 0,1 N HCl + 2×10^{-4} M/l quinidine. Sensitivity $1/20$, $h = 32$ cm.

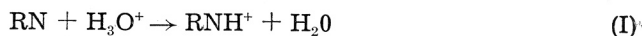
DISKUSIJA

Uz već poznatu činjenicu smanjenja prenapetosti vodika u nazočnosti alkaloida kinolinske grupe, pokusi prikazani na sl. 1. pokazuju mogućnost, da ne postoji samo jedan, nego dva moguća procesa, putem kojih se to odvija.

Samo katalitičko izlučivanje vodika, koje — snimano uz malu osjetljivost (sl. 2.) — pokazuje u početku izraziti val, povećanjem koncentracije daje

maksimum. Ta činjenica upućuje na vjerojatnost, da određenu ulogu u tim procesima igra i adsorpcija.

Kod povećanih koncentracija kinidina i veće osjetljivosti instrumenta opaža se izraziti val redukcije kod 0,94 V (sl. 3.). Karakteristično je, da taj val ne mijenja svoju visinu, premda koncentracija kinidina raste. Herasymenko i Šlendyk² pretpostavljaju, da do konstantnosti visine vala redukcije dolazi zato, što samo one molekule, koje imaju specijalnu, povoljnu orijentaciju, mogu biti reducirane. Oni, samo kvalitativno, primjenjuju za taj slučaj Langmuirovu adsorpcionu izotermu. Isti autori kažu, da je za smanjenje prenapetosti vodika odgovoran neki nestabilni produkt te redukcije. Kasnije Kirkpatrick⁶ pretpostavlja, da alkaloidi igraju ulogu pronosioca elektrona od kapajuće elektrode do protona. Drugi autori⁵ opet preciziraju, da u slučaju smanjenja prenapetosti vodika na živi u nazočnosti alkaloida, dolazi uz normalnu reakciju izbijanja H_3O^+ kao izvora protona i do alternativne reakcije izbijanja RNH^+ (alkaloid ion). Nakon izbijanja, preostali alkaloid RN reagira dalje prema jednadžbi:



i tako se u dvosloju održava određena koncentracija RNH^+ .

Novija istraživanja polarografskih redukcija povećanih adsorpcijom žte

