

ПОЛАРОГРАФСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА АЛДЕХИДИ И КЕТОНИ И СМЕСА ОД КЕТОНИ СО ПРИМЕНА НА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНА КИНЕТИЧКА МЕТОДА

Д. Ѓ. Николоска,

Универзитет „Кирил и Методиј“ Хемиски факултет — Скопје

Разработена е кинетичка постапка за определување на алдехиди и кетони, како и смеса од кетони со поларографско следење на брзината на реакцијата. Како растворувач користена е смеса од вода и етанол (1:1), при $pH = 2,2$ и однос на реагенсот (калциум метабисулфит) према реактантите (циклохексанон + ацетон) — (1 : 200). Експериментите се изведувани на температура од $26 \pm 0,1^\circ C$.

У В О Д

Кинетичките методи во поново време наоѓаат сè поголема примена. Прва студија за нивната примена при анализа на сродни супстанции во смеса, врз основа на реакциските брзини на компонентите, дале Ли и Колтхоф (1). Од нивните испитувања произлегува дека точноста на определувањето зависи од можноста за одржување на факторите, коишто влијаат врз брзината на реакцијата. Во литературата се среќаваат постапки за определување на смеса од две или повеќе супстанции, преку диференцијална кинетичка метода (2, 3).

Како услов при овие определувања потребно е односот на реагенсот спрема определуваните супстанции да биде многу поголем ($R \gg A + B$) или обратно ($R \ll A + B$), при што реакцијата преоѓа во реакција од псеудо прв ред. Врз истата аналогија можно е определување на смеса од карбонилни соединенија (4, 5).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

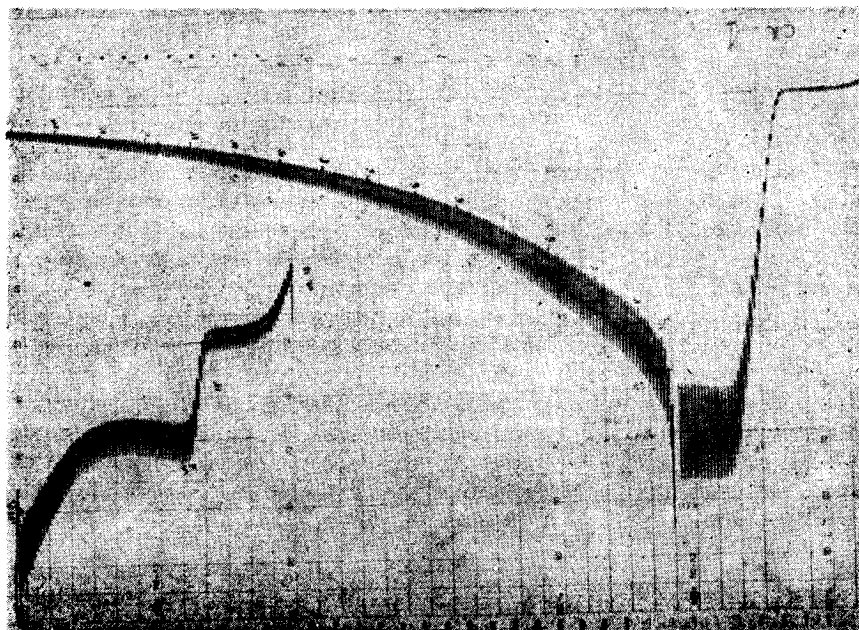
Сите мерења се вршени на поларограф „РОЛАРИТЕР“ РО 4—Копенхаген со автоматско регистрирање на односот струја-напон.

Во составот на целата апаратура спаѓа живината електрода која капе, ќелија за електролиза со надворешна електрода-анода (заситена каломелова електрода) и апарат за добивање и пречистување на водород. Константна температура од $26 \pm 0,1^\circ\text{C}$ се постигнува со ултратермостат.

Употребените хемикалии се со квалитет р.а., калиум метаби сулфат од фирмата „КАРЛО ЕРБА“ е испитуван јодометриски и е најдена содржина на сулфит 97%. Растворот од оваа супстанција секогаш е припреман свеж, бидејќи доаѓа до губиток на суфурдвооксид и до промена на концентрацијата.

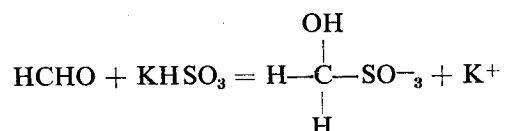
Како основен електролит се употребува 1M HCl ($\text{pH} = 0$) или смеса од 0,2 M HCl и 0,2 M KCl ($\text{pH} = 2,2$), во која се воведува 15—20 минути водород, поради отстранувањето на кислород. Потоа се одмерува определено количество од раствор на калиум метаби сулфит и се снима поларографскиот бран на бисулфитот. На платото на дифузионата струја ($-0,8\text{ V}$) се додаваат определени количини раствор од испитуваните супстанции, чисти или нивни смеси, во исто време се вклучува хронометар и се регистрира текот на реакцијата со времето (сл. 1).

Вкупната зафатнина на растворот за поларографирање секогаш изнесува 5 милилитри. За да биде реакцијата од псеудо прв ред односот на реагенсот спрема реактантот е (1 : 100).



сл. 1. Кинетика на добивањето на ацетон-бисулфит при $\text{pH} = 2,2$ и при однос HSO_3^- : ацетон = 1 : 100

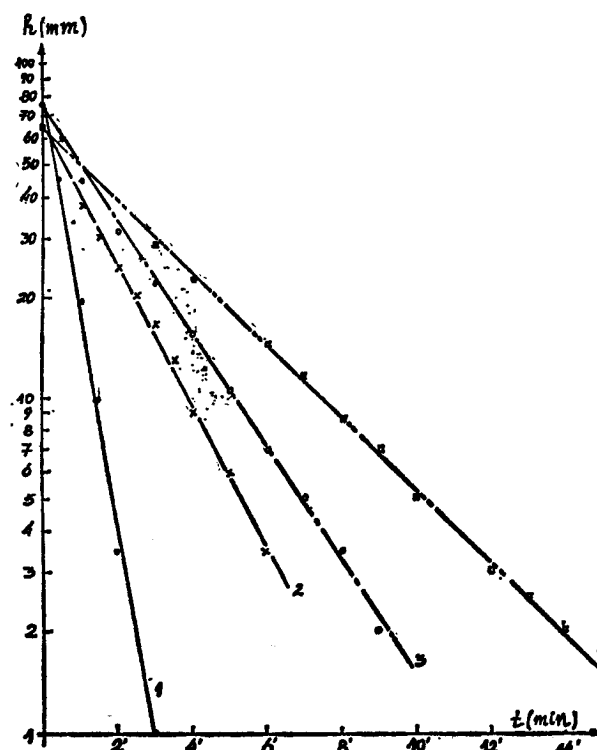
На пример, во случајот кога се определува формалдехид, протекува следната реакција:



при што се добива адисионо бисулфитно соединение. Всушност се следи образувањето на адисионото бисулфитно соединение — поларографски (сл. 1).

Покрај формалдехид испитувани се следните супстанции: бензалдехид, ацетон и циклохексанон, како и смеса од ацетон и циклохексанон.

Кинетичките криви на образувањето на различни адисиони бисулфитни соединенија дадени се на сл. 2).



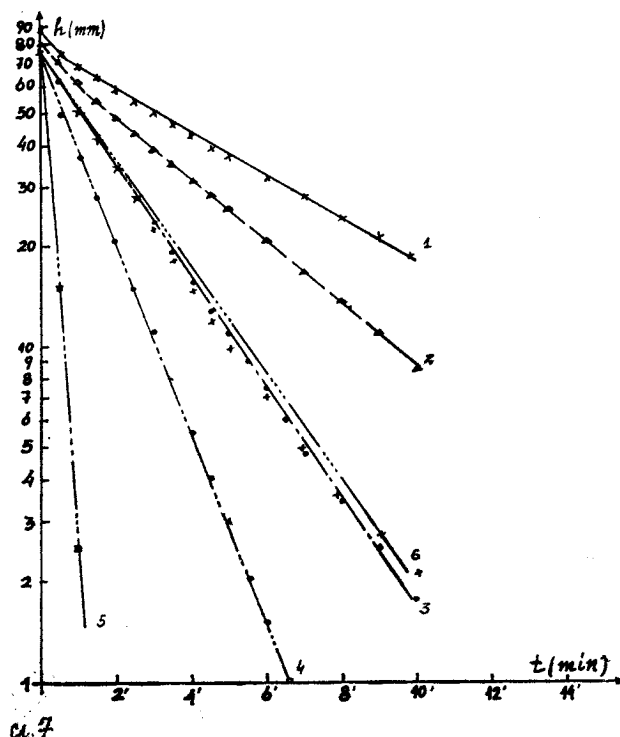
сл. 2. Кинетика на образување на различни бисулфитни соединенија на pH = 2,2 и при однос $\text{HSO}_3^- : \text{X} = 1 : 100$,

1. X — формалдехид
2. — бензалдехид
3. — циклохексанон
4. — ацетон

Одовде може да се види дека формалдехидот реагира со бисулфитот најбрзо, т.е. реакцијата е завршена за три минути. Потоа следуваат: бензалдехид приближно за осум минути, циклохексанон за единаесет минути и најбавно реагира ацетонот, за околу петнаесет минути.

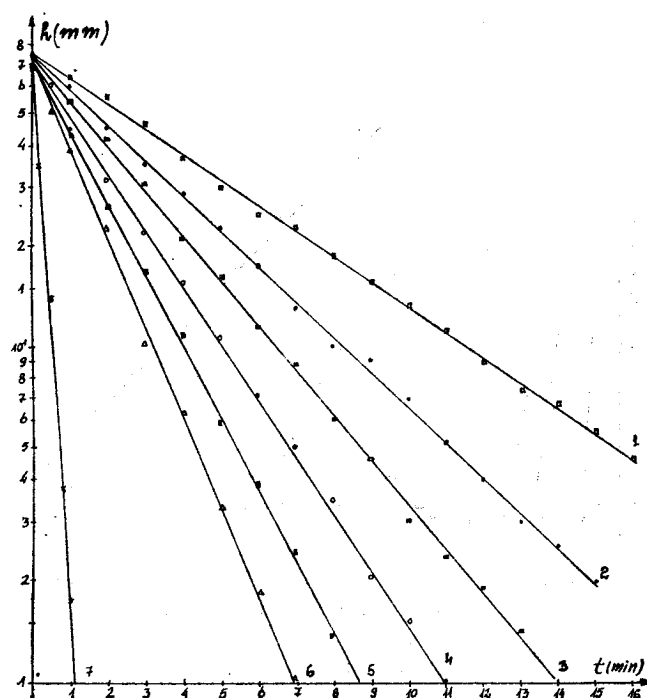
Правена е серија од различни концентрации на ацетон, циклохексанон и формалдехид и поларографски е мерена брзината на образувањето на адисионото бисулфитно соединение.

Кинетичките криви се дадени на сл. 3, 4 и 5. Заради конструирање на калибрациони дијаграми тие се обработени по графичката тангентна метода а калибрационата крива е добиена по методата на најмали квадрати. Факторот на корелацијата изнесува ($r = 0,9930$).



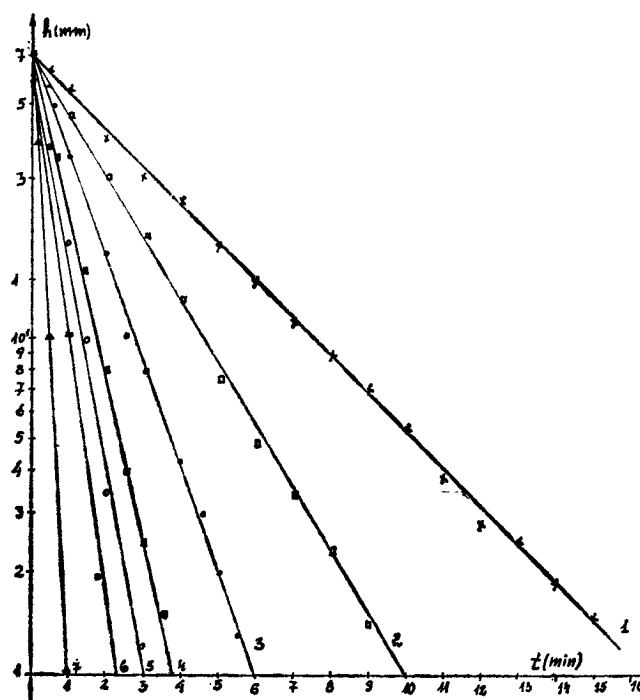
сл. 3. Промена на јачината на дифузииската струја во тек на времето при поларографското определување на ацетонот:

1. 0,1 мол/л ацетон
2. 0,2 мол/л -"
3. 0,4 мол/л -"
4. 0,6 мол/л -"
5. 0,8 мол/л -"
4. 10^{-3} M HSO_3



сл. 4. Промена на јачината на дифузијската струја во тек на времето при поларографското определување на циклохексанонот:

1. 0,1 мол/л циклохексанон
2. 0,2 мол/л "-
3. 0,3 мол/л "-
4. 0,4 мол/л "-
5. 0,5 мол/л "-
6. 0,6 мол/л "-
7. 0,8 мол/л "-

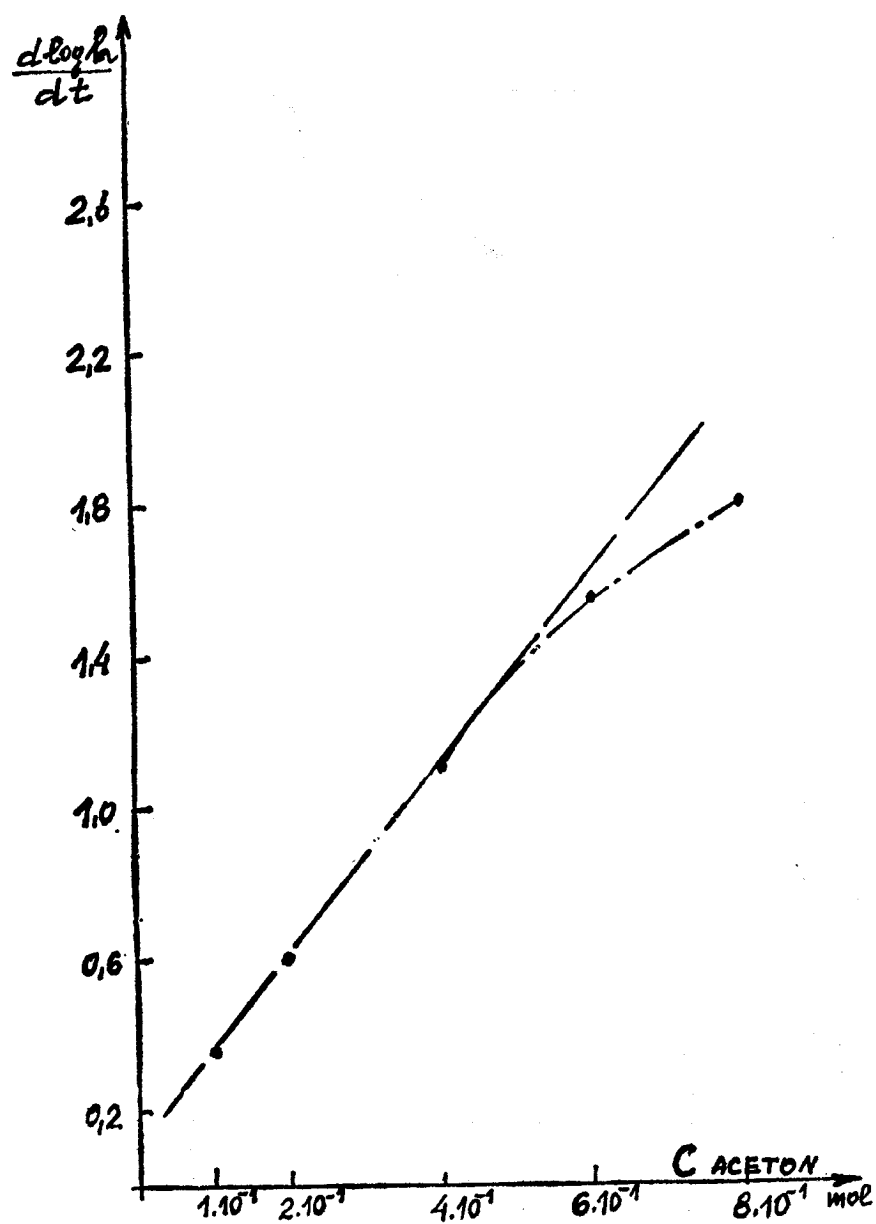


сл. 5. Промена на јачината на дифузииската струја во тек на времето при поларографското определување на формалдехидот:

1. 0,05 мол/л формалдехид
2. 0,1 мол/л -"
3. 0,2 мол/л -"
4. 0,3 мол/л -"
5. 0,4 мол/л -"
6. 0,5 мол/л -"
7. 0,6 мол/л -"

Калибрационите дијаграми за сите испитувани супстанции се слични и поради тоа на следната сл. 6 ќе биде прикажан калибрациониот дијаграм само на ацетонот.

Од дијаграмот може да се види дека ацетонот се определува со доволна точност сè додека односот на бисулфит : ацетон = 1 : 100. До колку тој однос е поголем, толку е поголема и грешката при определувањето на ацетонот, бидејќи се јавува отстапување од линеарноста. Истото тоа важи и при определувањето на циклохексанонот и формалдехидот. Резултатите од тие испитувања се дадени во Табела 1.



сл. 6. Калибрационен дијаграм за определување на ацетон добиен со примена на тангенсната метода, од брзината на обрзувањето на бисулфитното соединение.

Таблица 1 Поларографско определување на ацетон, циклохексанон и формалдехид преку брзината на образување на адитивно бисулфитно соединение.

АЦЕТОН:

Реден број	Број на опред.	Земено за опред. (мг)	Најдено (мг)	Грешка на средната вред. во %
1	3	43,5	42,6	-2,0
2	3	55,0	54,3	-1,3
3	3	72,5	73,1	0,9
4	3	85,0	85,6	0,7
5	3	101,5	101,0	-0,5
6	3	115,0	116,1	1,0
7	3	130,5	128,1	-1,8
8	3	159,5	155,5	-2,5

ЦИКЛОХЕКСАНОН:

1	3	73,5	72,7	-1,1
2	3	90,0	89,7	-0,9
3	3	122,5	121,6	-0,7
4	3	150,0	151,2	0,8
5	3	171,5	170,5	-0,6
6	3	190,0	189,0	-0,5
7	3	220,5	223,8	1,5
8	3	240,0	235,7	-1,9
9	3	269,5	276,5	2,6

ФОРМАЛДЕХИД:

1	3	60,8	59,4	-2,3
2	3	80,5	78,9	-2,0
3	3	110,2	112,0	1,6
4	3	130,5	129,1	-1,1
5	3	150,8	152,1	0,9
6	3	170,5	173,6	1,82
7	3	191,2	196,8	2,9

После испитувањето на поодделните алдехиди и кетони се премина на испитување на нивните смеси. За определување на смеша од ацетон и циклохексанон припремени се реактантите во однос:

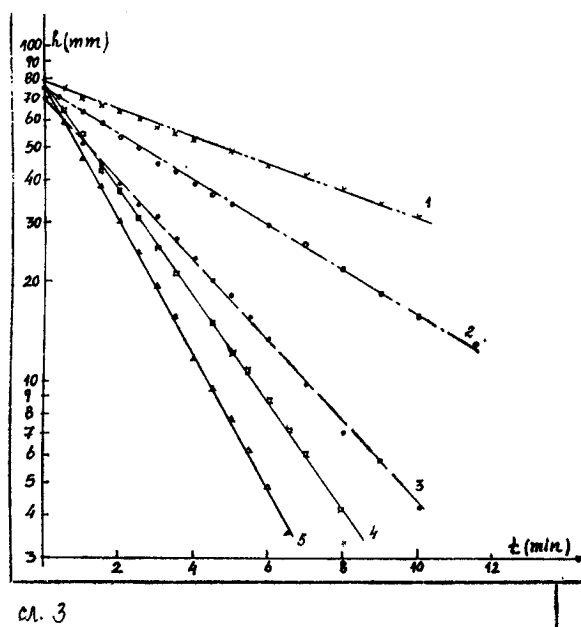
1. A° (циклохексанон) : B° (ацетон) = 1 : 7 (12,5% циклохексанон)
2. — " — : — " — = 1 : 7 (25% — " —)
3. — " — : — " — = 1 : 1 (50% — " —)
4. — " — : — " — = 3 : 1 (75% — " —)
5. — " — : — " — = 8 : 0 (100% — " —)
6. — " — : — " — = 0 : 8 (100% ацетон)

Максималната концентрација на реактантите $(A_0 + B_0) = 8 \cdot 10^{-1}$ M а максималната концентрација на реагенсот т.е. бисулфитот изнесува $4 \cdot 10^{-3}$ M, така да нивниот однос достига 1 : 200.

Добиените кинетички криви се дадени на сл. 7. Тие се обработени, секоја посебно, по методата на Робертс и Реган (3) и користејќи ги овие резултати е конструиран калибрационен дијаграм за определување на ацетон во смеса (сл. 8).

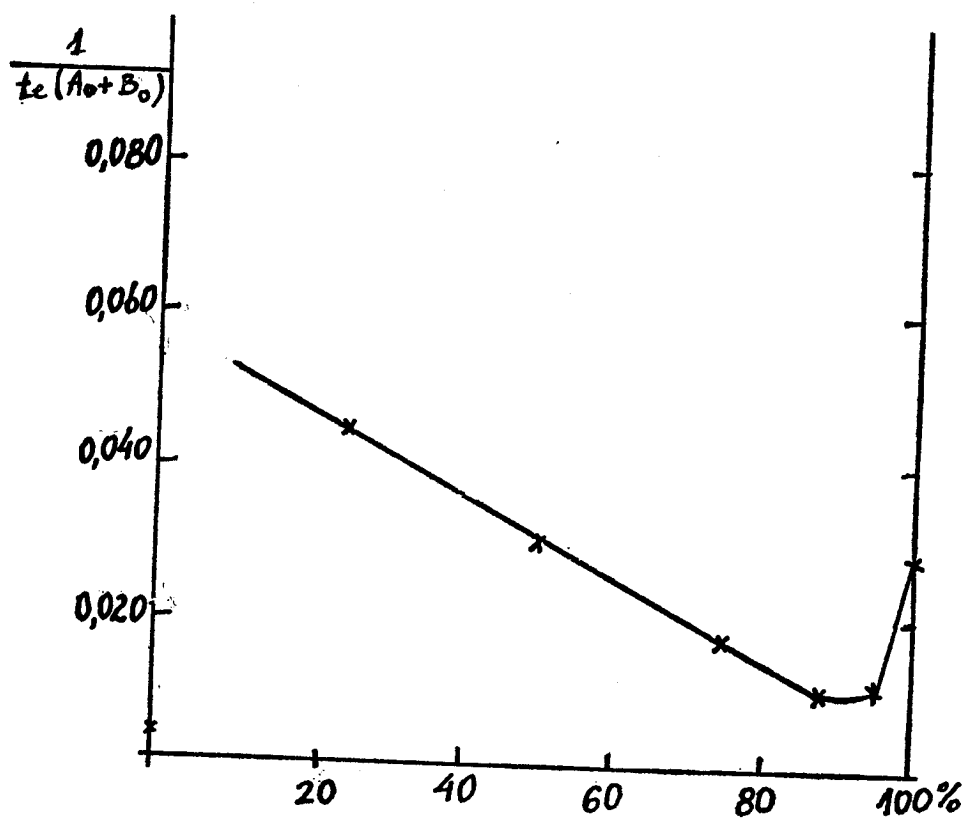
Од сл. 7 и сл. 8 може да се види дека смеси кај кои е во поголема концентрација циклохексанонот, реагираат побрзо со бисулфитот, додека обратно, смеси со поголема концентрација на ацетонот реагираат побавно сè до 87,5 % ацетон во смеса а потоа се јавува отстапување. Смеси со поголема концентрација од 87,6% ацетон реагираат побрзо и вече чистиот (100%) ацетон реагира со бисулфитот со иста брзина како и смесата со 50% ацетон.

Потоа се припремени девет смеси во кои односот на реактантите А : В (А — циклохексанон : В-ацетон) изнесува: 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5 (1 : 1), 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1.



сл. 7. Промена на јачината на дифузииската струја во тек на времето при поларографско определување на смеша од циклохексанон и ацетон преку бисулфит (200:1) и при $pH = 2,2$

- | | | |
|----|-------|---------------|
| 1. | 12,5% | циклохексанон |
| 2. | 25% | " |
| 3. | 60% | " |
| 4. | 75% | " |
| 5. | 100% | " |
| 6. | 100% | ацетон |



сл. 8. Калибрационен дијаграм за поларографско определување на смеша од фикло-хексанон и ацетон преку бисулфит (200 : 1) при рН = 2,2 добиена по методата на Робертс и Реган.

Таблица 2 Поларографско определување на смеша од циклохексанон и ацетон преку бисулфит (200 : 1) при рН = 2,2

Реден број	Број на опред.	Испитувана супст.	Земено за анал. (мг)	Најдено (мг)	Грешка на ср. вр. во %
1	2	3	4	5	6
1	3	Ао	39,5	38,3	-3,1
		Во	210,0	214,6	2,2
2	3	Ао	79,5	77,2	-2,9
		Во	186,4	189,8	1,8
3	3	Ао	120,2	121,3	0,9
		Во	162,8	161,0	-1,1
4	3	Ао	155,6	156,4	0,5
		Во	140,0	139,0	-0,7

1	2	3	4	5	6
5	3	Ао	197,5	199,1	0,8
		Во	116,0	114,5	-1,3
6	3	Ао	236,5	240,0	1,5
		Во	92,7	90,4	-2,5
7	3	Ао	275,1	279,8	1,7
		Во	70,0	67,5	-3,6
8	3	Ао	314,3	320,3	1,9
		Во	46,6	45,2	-3,1
9	3	Ао	354,2	361,3	2,0
		Во	22,9	21,9	-4,1

Ао = Циклохексанон
Во = Ацетон

ЗАКЛУЧОК

Од прикажаните резултати во таблиците 1 и 2 може да се заклучи дека ацетонот, циклохексанонот и формалдехидот можат да се определат индиректно преку бисулфитот, пратејќи ја кинетиката на образување на адиционо бисулфитно соединение, на $pH = 2,2$ и однос на реагенс: реактант = 1 : 100, во кој случај реакцијата е од псеудо прв ред.

На база разликата во брзините на создавањето на алдехид — или кетобисулфитни соединенија со помош на диференцијалната кинетичка метода на Робертс и Реган, кога $R \ll A_0 + B_0$, може да се определи составот на смеса од циклохексанон и ацетон поларографски, ако концентрацијата на ацетонот во смесата не изнесува повеќе од 87,5%.

LITERATURA

1. T. S. Lee, Kolthoff I. M., Ann. N. Y. Acad. Sci. 53, 1093 (1951)
2. H. B. Marck, A. G. Rechnitz, Kinetics in Analytical Chemistry New York, London, 1968
3. J. D. Roberts and C. Regan, Anal. Chem., 24, 360 (1952)
4. J. L. Papa, H. J. Patterson, B. H. Marck, N. C. Reilly, Anal. Chem., 35, 1889 (1963)
5. L. Towler, Anal. Chem., 27, 1686 (1955)

SUMMARY:

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ALDEHYDE UND KETONE AND MIXTURES OF KETONE BY A DEIFFERENTIAL KINETIC METOH

Duřanka G. Nikoloska

Fakulty of Chemie, University „Kiril i Metodij“ Skopje.

Aceton can be determined indirectly via its formation of acetonebisulfite at $pH = 2,2$ and using a ratio of bisulfite to acetone of 1 : 100, the

reaction being of the pseudo first order, under such conditions. Cikloheksanone and formaldehyše can be determined analogously.

On the basis of the difference in the rate of formation of the bisulfite compounds, the composition of mixtures of acetone and cyclohexanone can be determined polarographically by using the differential kinetic method of Roberts and Regan ($R \ll A_0 + B_0$), if the concentration of acetone in the mixture is not higher than 87,5%.

reaction being of the pseudo first order, under such conditions. Cikloheksanone and formaldehyše can be determined analogously.

On the basis of the difference in the rate of formation of the bisulfite compounds, the composition of mixtures of acetone and cyclohexanone can be determined polarographically by using the differential kinetic method of Roberts and Regan ($R \ll A_0 + B_0$), if the concentration of acetone in the mixture is not higher than 87,5%.