

Nepriame polarografické stanovenie aldehydov vedľa ketónov

M. FEDOROŇKO, J. KÖNIGSTEIN, M. BULLOVÁ

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Venované prof. Ing. Samuelovi Stankovianskemu k 60. narodeninám

Rozdiel reaktivity karbonylovej skupiny alifatických, resp. aromatických aldehydov a ketónov v reakciách s *o*-fenyléndiamínom a izobutylamínom ovplyvňuje rýchlosť tvorby a stabilitu príslušných kondenzačných produktov. Štúdium reakcie umožnilo vypracovať metódu nepriameho polarografického stanovenia formaldehydu a acetaldehydu vedľa acetónu, resp. metyletylketónu. Na analytické účely sa v prípade *o*-fenyléndiamínu využila anodická polarografická vlna príslušných benzimidazolínov a v reakciách s izobutylamínom katodické polarografické vlny vzniknutých imínov. Reakcie izobutylamínu s furalom a s aromatickými aldehydmi sa využili na nepriame polarografické stanovenie týchto aldehydov vedľa aromatických ketónov, ktoré za uvedených podmienok s izobutylamínom nereagujú.

Na stanovenie aldehydov a ketónov existuje mnoho metód, pri ktorých sa obyčajne využíva reaktivita karbonylovej skupiny. Sú to najmä adičné alebo kondenzačné reakcie karbonylových zlúčenín s rozličnými činidlami (aromatické hydrazíny, hydroxylamín, amíny, siričitany), pričom stanovenie spočíva alebo na gravimetrickom stanovení reakčného produktu, alebo na odmernom zistení nadbytku činidla ([1] str. 291). Tieto metódy sa používajú predovšetkým na stanovenie samotných aldehydov a ketónov. Naproti tomu ľahká oxidovateľnosť aldehydov v porovnaní s ketónmi sa napríklad využíva na analytické stanovenie aldóz vedľa ketóz ([1] str. 287, 291). Malé množstvá aldehydov a ketónov sa úspešne rozdeľujú chromatograficky buď na papieri [2] a stanovujú sa vhodnou fyzikálnochemickou metódou [3], alebo na stĺpci za použitia polarograficko-analytickej metódy [4]. Polarograficky aktívna karbonylová skupina sa využíva pri polarografickom stanovení alifatických, resp. aromatických aldehydov a ketónov ([5], [6] str. 652), ktoré má svoje nevýhody v prípade alifatických karbonylových zlúčenín [5]. V takýchto prípadoch je výhodnejšie stanoviť karbonylové zlúčeniny pomocou ich polarograficky aktívnych derivátov ([6] str. 516, [7—12]).

V našom prípade sa rozdielna reaktivita alifatických, resp. aromatických aldehydov a ketónov s *o*-fenyléndiamínom a izobutylamínom využila na vypracovanie metódy nepriameho polarografického stanovenia aldehydov vedľa ketónov.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenia

Polarografické krivky sa registrovali na polarografe LP 55 (Laboratorní přístroje, n. p., Praha) v spojení s temperovateľnou nádobkou [13] a oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou (skE). Použitá kapilára mala pri výške rezervoára $h = 50$ cm, prietokovú rýchlosť $m = 2,23$ mg/s a dobu kvapky $t = 4,5$ s. Na udržiavanie teploty

v nádobke sa použil termostat Wobser U 8 fy Mechanik Prüfgeräte VEB, Medingen-Dresden, NDR. Meranie pH hodnoty tlmivých roztokov a potenciometrické titrácie sa robili na kompenzátore typu E 148c fy Metrohm AG, Herisau, Švajčiarsko.

Chemikálie

Na štúdium sa použil 36—38 % formaldehyd p. a. (Lachema, n. p., Brno), acetaldehyd V/O (Sojuzchimeksport, Moskva), acetón pre ultrafialovú spektroskopiu (Merck, Darmstadt, NSR) a metyletylketón (Spolana, Neratovice), čistený destiláciou na kolóne. Ďalšie základné látky, ako je fural p. a. (VEB Laborchemie Apolda, NDR), benzaldehyd (Carlo Erba, Milano), salicylaldehyd (Lachema, n. p., Brno), acetofenón a propiofenón (Spolek pro chemickou a hutní výrobu, n. p., Praha), pred použitím sa vždy predestilovali. Na stanovenie titra študovaných aldehydov a ketónov sa použil chlorid hydroxylamónny p. a. (Lachema, n. p., Brno). Takisto titračné roztoky kyseliny soľnej a hydroxid sodného sa pripravili z analyticky čistých chemikálií. Reakcie študovaných aldehydov a ketónov sa uskutočnili s *o*-fenyldiamínom V/O (Sojuzchimeksport, Moskva) a s izobutylamínom B. D. H. (Poole, Anglicko). Chemikálie slúžiace na prípravu tlmivých roztokov boli takisto analytickej čistoty.

Príprava roztokov

Na štúdium sa použil vodný roztok formaldehydu, acetaldehydu, acetónu, metyletylketónu, furalu a 50 % vodno-etanolickej roztok salicylaldehydu, benzaldehydu, acetofenónu a propiofenónu, všetky o koncentracii $1 \cdot 10^{-2}$ M. Tieto základné roztoky sa pripravili pridaním potrebného množstva základných látok do vody odvdzdušnenej dusíkom, resp. do vodno-etanolickej zmesi. Titer základných roztokov sa stanovil oximačnou metódou podľa M. Jurečka [1] (spôsobom C) za použitia potenciometrie na určenie bodov ekvivalencie. Tlmivé roztoky pre hodnoty pH < 6 sa pripravili zo základného roztoku zloženého z 0,04 M kyseliny octovej a 0,04 M kyseliny fosforečnej prídavkom 0,2 M hydroxid sodného (acetát-fosfátové tlmivé roztoky). Pre hodnoty pH > 6 sa použili tlmivé roztoky podľa Brittona—Welforda.

Polarografické meranie

Reakcie študovaných aldehydov a ketónov s *o*-fenyldiamínom a izobutylamínom sa polarograficky sledovali v acetát-fosfátových tlmivých roztokoch a vo fosfátových tlmivých roztokoch podľa Brittona—Welforda v rozsahu pH 2—8, resp. v izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4. Všetky reakcie a polarografické merania sa robili pri 20 °C. Optimálne podmienky uvedených reakcií, t. j. optimálne pH prostredia, reakčná doba a nadbytok *o*-fenyldiamínu, resp. izobutylamínu oproti stanoveným aldehydom alebo ketónom sa zisťovali priamo v polarografickej nádobke. Pri použití vypracovaných polarografických metód na stanovenie jednotlivých aldehydov a ketónov sa jednotlivé reakčné komponenty zmiešali v Erlenmeyerovej zábrusovej banke a nechali sa potrebný čas reagovať v termostate. Po skončení reakčnej doby sa vzorka preliala do polarografickej nádobky a registrovala sa polarografická krivka. Pripomíname, že stanovované látky sa pridávali do reakčných prostredí, ktoré sa vopred zbavili vzdušného kyslíka prebubláním čistým dusíkom, takže pred registrovaním polarografickej krivky sa už roztok neprebublával, aby nenastali straty na koncentráciách stanovovaných prchavých aldehydov, resp. ketónov.

Pracovné postupy

Do zmesi 4 ml fosfátového tlmivého roztoku o pH 6 a 5 ml $2 \cdot 10^{-1}$ M *o*-fenylnédiamínu v zábrusovej Erlenmeyerovej banke sa po odstránení vzdušného kyslíka čistým dusíkom a vytemperovaní na 20 °C pridá 1 ml skúsanej vzorky o koncentrácii $2 \cdot 10^{-3}$ — $10 \cdot 10^{-3}$ M. Vzorka formaldehydu sa nechá jednu hodinu reagovať, zatiaľ čo v prípade acetaldehydu sa reakcia nechá prebiehať 10 minút. Po skončení reakčnej doby sa vzorka preleje do polarografickej nádoby a registruje sa anodická polarografická krivka od $-0,6$ V k pozitívnejším potenciálom vzhľadom na SKE pri 20 °C.

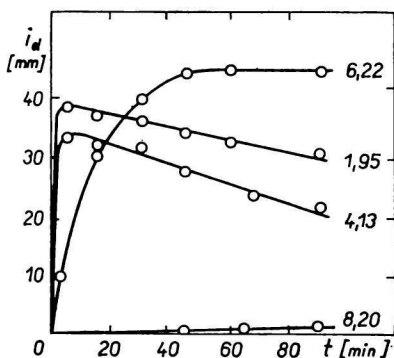
Podľa druhého spôsobu sa do zmesi 5 ml $2 \cdot 10^{-1}$ M izobutylamínového tlmivého roztoku o pH 10,4 a 4 ml destilovanej vody, zbavenej vzdušného kyslíka a vytemperovanej na 20 °C, pridá 1 ml skúsanej vzorky o koncentrácii $2 \cdot 10^{-3}$ — $10 \cdot 10^{-3}$ M a nechá sa reagovať 10 minút. Po skončení reakčnej doby sa vzorka preleje do polarografickej nádoby vytemperovanej na 20 °C a registruje sa katodická polarografická krivka od $-0,8$ V vzhľadom na SKE. Tento spôsob je vhodný aj na nepriame polarografické stanovenie furalu a aromatických aldehydov vedľa aromatických ketónov.

Koncentrácie látok stanovovaných obidvoma metódami sa zisťovali pomocou kalibračných grafov. Priemerná relatívna chyba stanovenia aldehydov v uvedených koncentračných rozsahoch za prítomnosti ketónov pri obidvoch metódach neprevyšuje ± 2 %.

Výsledky

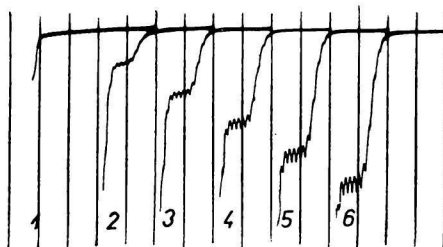
Formaldehyd

Formaldehyd reaguje s *o*-fenylnédiamínom za vzniku benzimidazolínu, ktorý sa prejavuje anodickou polarografickou vlnou. Časové závislosti reakcie formaldehydu s desaťnásobným množstvom *o*-fenylnédiamínu v rozsahu pH 2—8 pri 20 °C sú na obr. 1. Z grafu vidieť, že pri pH 2,0 a 4,1 výška anodických vln rýchlo dosahuje maximálne



Obr. 1. Časové závislosti výšok anodických vln produktu vzniknutých reakciou $5 \cdot 10^{-4}$ M formaldehydu s $5 \cdot 10^{-3}$ M *o*-fenylnédiamínom od pH hodnôt tlmivých roztokov pri teplote 20 °C.

pH hodnoty tlmivých roztokov sú vyznačené na grafe.

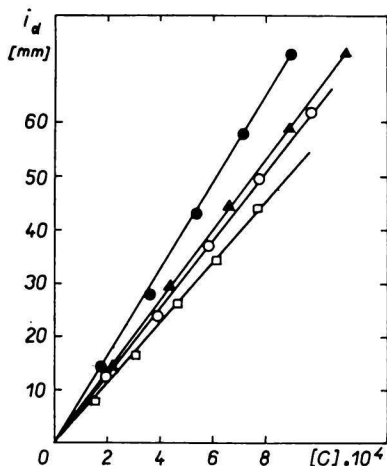


Obr. 2. Závislosť výšok anodických vln produktu vzniknutého jednoodhodinovou reakciou formaldehydu s *o*-fenylnédiamínom od koncentrácie formaldehydu vo fosfátovom tlmivom roztoku o pH 6 pri teplote 20 °C.

$1 \cdot 10^{-1}$ M *o*-fenylnédiamín. Koncentrácie formaldehydu: 1. 0; 2. $2 \cdot 10^{-4}$; 3. $4 \cdot 10^{-4}$; 4. $6 \cdot 10^{-4}$; 5. $8 \cdot 10^{-4}$; 6. $10 \cdot 10^{-4}$ M. Krivky registrované od $-0,6$ V k pozitívnym potenciálom, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/abs., $h = 50$ cm, $S = 1/30$.

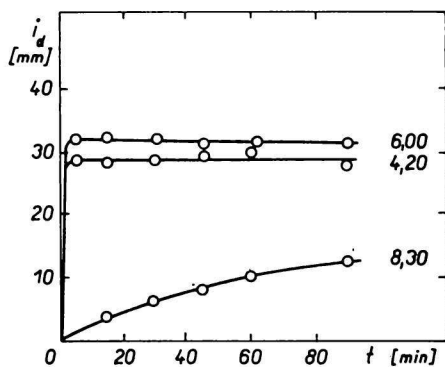
hodnoty, ktoré však s časom nezostávajú konštantné, ale vykazujú pokles, čo spôsobuje ďalší priebeh reakcie. Pri $\text{pH} > 7$ je priebeh reakcie veľmi pomalý. Optimálny priebeh reakcie, ktorý možno využiť na analytické stanovenie formaldehydu, je pri $\text{pH} 6$. Maximálne hodnoty výšok anodických vln uvedenej reakcie sa dosiahnu po 45 minútach, kým minimálne hodnoty ďalších 45 minút ostávajú konštantné, takže za optimálny čas reakcie sa zvolila jedna hodina. Zistilo sa, že lineárna závislosť výšok anodických vln od koncentrácie formaldehydu do hodnôt $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sa zachováva len pri minimálne stonásobnom nadbytku *o*-fenyldiamínu. Príklad koncentračnej závislosti reakcie formaldehydu s *o*-fenyldiamínom je na obr. 2.

Na nepriame analytické stanovenie formaldehydu sa môže použiť nielen opísaný spôsob využívajúci anodickú polarografickú vlnu benzimidazolínu vzniknutého reakciou formaldehydu s *o*-fenyldiamínom, ale aj katodické vlny imínov, ktoré vznikajú reakciou formaldehydu s alifatickými amínmi. V našom prípade sa osvedčil izobutylamín, ktorý veľmi rýchlo reaguje s formaldehydom v izobutylamínovom tlmivom roztoku o $\text{pH} 10,4$. Zo závislosti výšok polarografických vln reakcie $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztoku s izobutylamínom od kapacity izobutylamínového tlmivého roztoku o $\text{pH} 10,4$ pri teplote 20°C vyplýva, že na úplné zreagovanie formaldehydu je dostatočný 100-násobok voľného izobutylamínu, t. j. $0,1 \text{ M}$ izobutylamínový tlmivý roztok o $\text{pH} 10,4$. Koncentračná závislosť reakcie formaldehydu v koncentračnom rozsahu $2 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ s izobutylamínom v $0,1 \text{ M}$ izobutylamínovom tlmivom roztoku o $\text{pH} 10,4$ pri teplote 20°C je na obr. 3.



Obr. 3. Kalibračné grafy polarografického stanovenia formaldehydu \circ , acetaldehydu \square , salicylaldehydu \blacktriangle a furalu \bullet na základe katodických vln produktov vzniknutých reakciou príslušných aldehydov s izobutylamínom v $0,1 \text{ M}$ izobutylamínovom tlmivom roztoku o $\text{pH} 10,4$ pri teplote 20°C .

Reakčná doba vo všetkých prípadoch bola 10 minút.

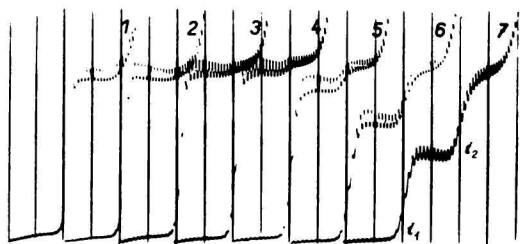


Obr. 4. Časové závislosti výšok anodických vln produktu vzniknutého reakciou $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ acetaldehydu s $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ *o*-fenyldiamínom od pH hodnôt tlmivých roztokov pri teplote 20°C . pH hodnoty tlmivých roztokov sú vyznačené na grafe.

Acetaldehyd

Podobné vlastnosti ako formaldehyd má aj acetaldehyd pri reakcii s *o*-fenyléndiamínom. Na obr. 4 sú znázornené závislosti výšok anodických vln reakcie acetaldehydu od desaťnásobného množstva *o*-fenyléndiamínu v rozmedzí pH 2—8 pri teplote 20 °C. Aj v tomto prípade je optimálna pH hodnota tlmivého roztoku 6. Maximálna hodnota výšky anodickej polarografickej vlny príslušného 2-metylbenzimidazolínu sa dosahuje za niekoľko minút a minimálne 90 minút ostáva konštantná. Výšky anodických vln vzniknutého 2-metylbenzimidazolínu vykazujú pri zmene koncentrácie acetaldehydu v roztoku $2 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ M a za prítomnosti 0,1 M *o*-fenyléndiamínu vo fosfátovom tlmivom roztoku o pH pri teplote 20 °C lineárnu závislosť. Polarografické krivky sa registrovali po 10 minútach reakcie.

Na analytické účely možno v tomto prípade využiť aj katodické vlny reducie imínov, vzniknutých reakciou acetaldehydu s izobutylamínom v izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4 pri teplote 20 °C. Potrebný nadbytok voľného izobutylamínu v izobutylamínovom tlmivom roztoku oproti stanovenému acetaldehydu sa zistil zo závislosti výšok vln acetaldehydu (i_2) a jeho produktu (i_1) od kapacity izobutylamínového tlmivého roztoku (obr. 5). Vhodnosť vypracovanej metódy na stanovenie acetaldehydu pomocou katodických polarografických vln príslušného imínu ukazuje kalibračná zá-

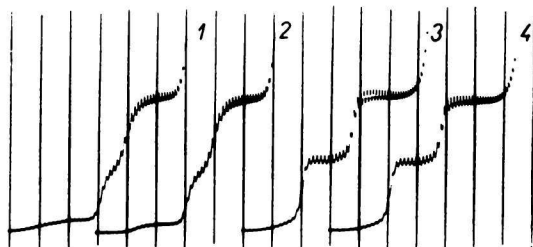


Obr. 5. Závislosť polarografických vln acetaldehydu (i_2) a jeho produktu (i_1) od kapacity izobutylamínového tlmivého roztoku o pH 10,4 pri teplote 20 °C.

1 10^{-3} M acetaldehyd. Kapacita izobutylamínového tlmivého roztoku: 1. $5,0 \cdot 10^{-1}$; 2. $2,5 \cdot 10^{-1}$; 3. $1,0 \cdot 10^{-1}$; 4. $0,5 \cdot 10^{-1}$; 5. $0,2 \cdot 10^{-1}$; 6. $0,1 \cdot 10^{-1}$; 7. $0,5 \cdot 10^{-2}$ M. Krivky registrované po 10 minútach od $-1,0$ V, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, $S = 1/30$.

Obr. 6. Stanovenie salicylaldehydu a acetofenónu, resp. propiofenónu vedľa seba vo fosfátovom tlmivom roztoku o pH 10,5 (krivka 1 a 2) a v 0,1 M izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4 (krivka 3 a 4) pri teplote 20 °C.

Vlny pri pozitívnejších potenciáloch (i_1) prislúchajú salicylaldehydu, resp. jeho produktu a vlny pri negatívnejších potenciáloch (i_2) prislúchajú acetofenónu (krivka 1 a 3) a propiofenónu (krivka 2 a 4). Koncentrácia všetkých látok bola $5 \cdot 10^{-4}$ M. Krivky registrované po 10 minútach od $-0,8$ V, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, $S = 1/50$.



vislosť na obr. 3. Alifatické ketóny, ako je napríklad acetón, metyletylketón, do koncentrácie $1 \cdot 10^{-3}$ M za študovaných reakčných podmienok nereagujú s *o*-fenyléndiamínom. To znamená, že stanovenia alifatických aldehydov pomocou uvedených analytických metód neruší prítomnosť alifatických ketónov.

Fural

Experimentálne sa zistilo, že fural, aromatické aldehydy (benzaldehyd, salicylaldehyd), ako aj aromatické ketóny (acetofenón, propiofenón) s *o*-fenyléndiamínom prakticky nereagujú za podmienok použitých pri alifatických aldehydoch. Slabá reaktivita uvedených látok s *o*-fenyléndiamínom neumožňuje vypracovať analytickú metódu ich stanovenia za využitia anodických polarografických vln príslušných benzimidazolínov.

Fural samotný poskytuje katodické polarografické vlny zodpovedajúce jeho dvojelektrónovej redukcii, ktoré sa využívajú na priame polarografické stanovenie furalu. V niektorých prípadoch, keď fural je v zmesi s inými látkami, ktorých polarografické vlny splyvajú alebo sú ťažko rozlíšiteľné, môžu sa využiť pozitívnejšie vlny imínu vzniknutého reakciou furalu s príslušnými alifatickými amínmi. Zo závislosti výšok vln furalu a jeho imínu od kapacity izobutylamínového tlmivého roztoku vyplýva, že koncentrácia 0,1 M izobutylamínového tlmivého roztoku o pH 10,4 je dostatočná na prakticky úplné zreagovanie $1 \cdot 10^{-3}$ M roztoku furalu. Možnosť nepriameho polarografického stanovenia furalu je dokumentovaná na obr. 3.

Salicylaldehyd

Podobným spôsobom, aký sa uviedol v prípade furalu, možno salicylaldehyd previesť reakciou s izobutylamínom v izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4 na príslušný imín, ktorý sa redukuje pri pozitívnejších potenciáloch než samotný salicylaldehyd. V 0,1 M roztoku izobutylamínového tlmivého roztoku o pH 10,4 prechádza salicylaldehyd v koncentračnom rozmedzí $2 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ M prakticky kvantitatívne na príslušný imín, ktorého výšky polarografických vln lineárne závisia od koncentrácie salicylaldehydu, ako to ukazuje kalibračná závislosť na obr. 3. Podobným spôsobom, ako reaguje salicylaldehyd s izobutylamínom, reagujú aj iné aromatické aldehydy, napríklad benzaldehyd. Na rozdiel od aromatických aldehydov aromatické ketóny za uvedených reakčných podmienok prakticky nereagujú. Príklad polarografického stanovenia zmesi salicylaldehydu a acetofenónu, resp. propiofenónu vo fosfátovom tlmivom roztoku o pH 10,5 a v izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4 je na obr. 6.

Diskusia

Keďže alifatické aldehydy poskytujú katodické polarografické vlny redukcie obvykle pri $\text{pH} > 7$, pričom ich výšky veľmi závisia od pH hodnôt prostredia a od teploty, musia sa pri priamom polarografickom stanovení týchto látok presne dodržiavať polarografické podmienky [5]. Okrem toho aldehydy podliehajú v alkalickom prostredí aldolovej kondenzácii [14], čo spôsobuje pokles polarografických vln v závislosti od času. Preto sú výhodnejšie nepriame metódy polarografického stanovenia alifatických aldehydov, využívajúce polarograficky aktívne skupiny derivátov, získaných reakciou aldehydov s príslušnými činidlami. Väčšiu reaktivitu aldehydov v porovnaní s ketónmi pri reakcii s izobutylamínom, resp. *o*-fenyléndiamínom možno využiť pri vypracovaní stanovenia alifatických aldehydov vedľa ketónov. Podobne kondenzácia izobutylamínu s furalom, resp. aromatickými alde-

hydmi sa využila na ich stanovenie v prítomnosti aromatických ketónov, ktoré za uvedených podmienok nereagujú.

Experimentálne výsledky získané pri určovaní optimálnych podmienok reakcie študovaných aldehydov a ketónov s *o*-fenyldiaminom, resp. izobutylamínom v súlade s údajmi v literatúre [12, 15] vyhovujú reakčnej schéme:

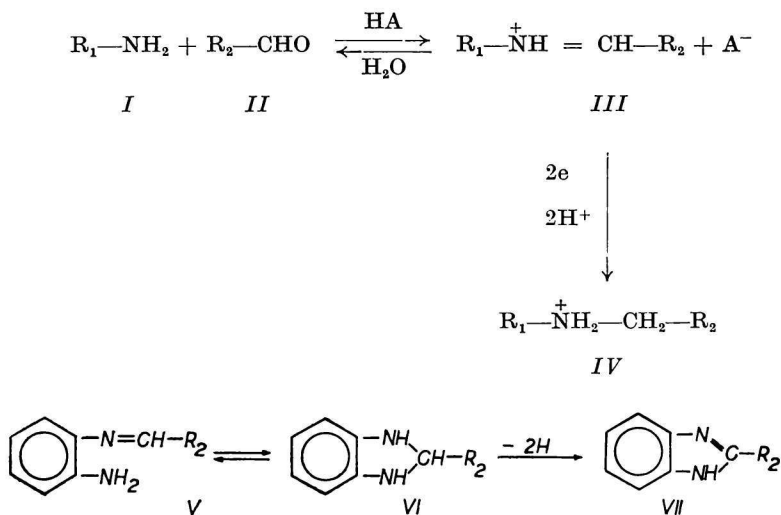


Schéma 1

kde $\text{R}_1 = o$ -aminofenyl, resp. izobutyl,

$\text{R}_2 = \text{H}$, metyl, furyl, fenyl, *o*-hydroxyfenyl.

V prípade reakcie izobutylamínu s karbonylovými zlúčeninami sa vzniknutý produkt (III) prejavuje dvojelektrónovou katodickou polarografickou vlnou za tvorby sekundárneho amínu (IV) [11]. Naproti tomu primárne vzniknutá báza z aldehydu a *o*-fenyldiamínu (V) reaguje ďalej za tvorby príslušného benzimidazolínu (VI), ktorý sa v dvojelektrónovej anodickej vlne oxiduje na derivát benzimidazolu (VII).

Reakcie uvedené v mechanizme môžu byť katalyzované kyselinami (HA) alebo zásadami, čo, pravda, závisí od typu karbonylovej zlúčeniny a bazicity nukleofilného činidla. V prípade použitia *o*-fenyldiamínu ako slabého nukleofilného činidla (bázická disociačná konštanta je $3,3 \cdot 10^{-10}$ pri 25°C) reaguje len formaldehyd a acetaldehyd za vzniku príslušných derivátov benzimidazolínu (VI). Charakteristický časový priebeh týchto reakcií pri rozličných pH hodnotách (obr. 1) nemusí závisieť jedine od ionizačných konštánt katalyzátora a od adujúcej sa dusíkatej bázy [16], pretože takýto zvonovitý priebeh reakcie môže byť výsledkom rozdielnych mechanizmov adície a dehydratácie [12, 15]. Pokles výšok polarografických vln pri jednotlivých pH hodnotách s časom je zrejme dôsledkom samovoľnej eliminácie dvoch atómov vodíka z benzimidazolínu (VI) za vzniku príslušného benzimidazolu (VII), čo možno vysvetliť tendenciou k premene nestabilného medziproduktu (VI) na sta-

bilný produkt benzimidazolu (VII). Ostatné skúšané látky, ako je acetón, metyletylketón, fural, benzaldehyd, salicylaldehyd, acetofenón a propiofenón, za uvedených reakčných podmienok nereagujú. V prípade acetónu a metyletylketónu je to spôsobené predovšetkým indukčným vplyvom príslušných alkylových skupín, čím sa znižuje pozitívny náboj na karbonylovom uhlíku. V prípade furalu a aromatických aldehydov je zlomkový pozitívny náboj na karbonylovej skupine znížený mezomérnym vplyvom furánového, resp. benzénového jadra. Pri aromatických ketónoch okrem mezomérneho vplyvu benzénového jadra a indukčného vplyvu alkylových skupín sa uplatňujú aj sterické zábrany týchto skupín, preto sú aromatické ketóny zo všetkých skúšaných látok najmenej reaktívne.

Reakcia izobutylamínu so skúmanými látkami sa uskutočnila len v izobutylamínovom tlmivom roztoku o pH 10,4, čo je hodnota, pri ktorej je voľná a protonizovaná forma izobutylamínu v pomere 1 : 1. Za týchto reakčných podmienok ľahko reaguje nielen formaldehyd a acetaldehyd, ale aj fural a aromatické aldehydy. Väčšia reaktivita izobutylamínu v porovnaní s *o*-fenyldiamínom je spôsobená predovšetkým vyššou bazicitou (bázická disociačná konštanta je $3,1 \cdot 10^{-4}$ pri 25 °C). Pravda, ani také silné nukleofilné činidlo, akým je izobutylamín, v dôsledku spomínaných príčin nereaguje za uvedených podmienok s acetónom, metyletylketónom, acetofenónom a propiofenónom.

Uvádzané reakcie *o*-fenyldiamínu a izobutylamínu so študovanými látkami umožnili preto vypracovať vhodné analytické metódy na nepriame polarografické stanovenie formaldehydu a acetaldehydu, ktoré neruší prítomnosť alifatických ketónov. Okrem toho reakcia izobutylamínu s furalom, resp. s aromatickými aldehydmi sa využila na ich nepriame polarografické stanovenie v zmesi s aromatickými ketónmi, ktoré za uvedených reakčných podmienok nereagujú s izobutylamínom.

КОСВЕННОЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КЕТОНОВ

М. Федороňко, И. Кенигштайн, М. Буллова

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Был разработан метод косвенного полярографического определения формальдегида и ацетальдегида в присутствии ацетона или же метилэтилкетона, который основан на большей реакционной способности альдегидов по сравнению с кетонами, с *o*-фенилендиамином и изобутиламином. Для аналитических целей используются анодные полярографические волны бензимидазолинов, которые получаются при реакции алифатического альдегида с *o*-фенилендиамином в фосфатном буфере с pH 6 и температуре 20°. При этих условиях не реагируют как алифатические кетоны, так и ароматические альдегиды и кетоны. Следующий способ заключается в использовании катодных волн иминов, возникающих при реакции алифатических или же ароматических альдегидов с изобутиламином в изобутиламином буфере с pH 10,4 при температуре 20°, причем алифатические или же ароматические кетоны практически не реагируют. Средняя относительная ошибка определения альдегидов в интервале $2 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ м в присутствии кетонов для обоих методов не превышает $\pm 2\%$.

Перевела Т. Диллингерова

INDIRECT POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF ALDEHYDES
IN THE PRESENCE OF KETONES

M. Fedoroňko, J. Königstein, M. Bullová

Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

A method of indirect polarographic determination of formaldehyde and acetaldehyde in the presence of acetone and methylethylketone was devised. This method is based on the great reactivity of aldehydes — in contrast to that of the ketones — with *o*-phenylenediamine and isobutylamine. For analytical purposes, the anodic polarographic waves of benzimidazolines are suitable which result from the reaction of the aliphatic aldehyde with *o*-phenylenediamine in a phosphate buffer of pH 6 at the temperature of 20 °C. Under the given conditions, neither the aliphatic ketones, nor the aromatic aldehydes or the ketones react. A further method consists in evaluation of cathodic waves of imines which result from the reaction of aliphatic or aromatic aldehydes with isobutylamine in isobutylamine buffer of pH 10.4 at 20 °C, whereat the aliphatic and aromatic ketones practically do not react. The value of the mean relative error of the aldehyde determination in the range $2 \cdot 10^{-4}$ — $10 \cdot 10^{-4}$ M in the presence of ketones does not exceed $\pm 2\%$ in both cases.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Jureček M., *Organická analyza II*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
2. Hais M., Macek K., *Papírová chromatografie*, 238. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
3. Staněk J., *Monosacharidy*, 492. Nakladatelství ČSAV, Praha 1960.
4. Zuman P., Kolthoff J. M., *Progress in Polarography*, 397. Interscience Publishers, New York 1962.
5. Březina M., Zuman P., *Die Polarographic in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, 216. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1956.
6. Kolthoff J. M., Lingane J. J., *Polarography II*, 652. Interscience Publishers, New York—London 1952.
7. Zuman P., *Organická polarografia*, 114. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1966.
8. Fedoroňko M., *Chem. zvesti* **12**, 690 (1958).
9. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 1497 (1967).
10. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
11. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K., *J. Electroanal. Chem.* **14**, 357 (1967).
12. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
13. Fedoroňko M., Zuman P., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 2115 (1964).
14. Alexander E. R., *Základy iontových organických reakcí*, 176. Nakladatelství ČSAV, Praha 1956.
15. Jencks W. P., *Phys. Org. Chem.* **2**, 63 (1964).
16. Connant J. B., Bartlett P. D., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2881 (1932).

Do redakcie došlo 6. 6. 1967

Adresa autorov:

Ing. Michal Fedoroňko, CSc., RNDr. Jozef Königstein, Mária Bullová, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.