

POLAROGRAFICKÁ REDUKCE FORMALDEHYDU VE SMĚSI  
ETHANOL-VODA

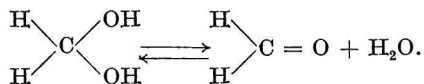
JARMILA RÁLKOVÁ

Fysikálně chemický ústav Karlovy university v Praze

Většina alifatických aldehydů, studovaných polarograficky, dává redukční vlnu, jejíž výška je prakticky určena difusním tokem částic ke rtuťové kapkové elektrodě. Nápadnou výjimku činí redukce formaldehydu. V literatuře citované práce se vesměs zabývají polarografickým chováním formaldehydu ve vodných roztocích [1, 2, 3]. Podrobněji prostudovali redukci formaldehydu ve vodném prostředí Veselý a Brdička [4]. Zjistili, že limitní proud redukce formaldehydu je mnohonásobně nižší, než vyplývá z Ilkovičovy rovnice, a že je závislý na pH roztoku. Výška vlny formaldehydu roste s rostoucím pH, dosahuje maxima při  $\text{pH} = 13,15$ , načež opět klesá. Redukuje se tedy jen jistá část molekul přítomných v roztoku a ostatní jsou polarograficky inaktivní. V roztoku vystupuje formaldehyd jako amfolyt [5, 6]. V silně basicím prostředí funguje jako slabá kyselina, vytvářeje anionty typu

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}^- \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ . Tyto

anionty jsou neredukovatelné a jejich přírůstek vysvětluje prudký pokles vlny při  $\text{pH} = 13,2$ . Redukovat se může pouze volná aldehydická forma. Ve vodném roztoku je však formaldehyd z největší části hydratován a hydratovaná forma je v rovnováze s aldehydickou formou podle rovnice:



Redukcí se dehydratovaná forma z mezifázi odčerpává a porušená rovnováha se obnovuje dehydratací přítomné hydratované formy. Rychlost redukce, tedy i velikost limitního proudu, je omezoována nejen difusí, ale především rychlostí, s jakou se tato rovnováha ustavuje [4]. Souborně studovali chování formaldehydu Bieber a Trümppler [7]. Z jejich četných prací jedna pojednává o dehydrataci formaldehydu v roztoku chloridu vápenatého. Výška vlny formaldehydu roste s koncentrací chloridu vápenatého až do polonasyčeného roztoku. Bieber a Trümppler vysvětlují tento zjev tak, že v koncentrovaném roztoku  $\text{CaCl}_2$  je v důsledku úbytku vody posunuta rovnováha směrem k hydratované formě formaldehydu.

Navázáním na práci Brdičky a Veselého [4] a Biebra a Trümpfera [7] byla studována polarografická redukce formaldehydu v různě koncentrovaném ethanolu, aby byl zjištěn jeho vliv na velikost kinetických proudů, neboť se očekávalo, že ethanol může fungovat jako dehydratační činidlo. Polarografické křivky byly registrovány na polarografu v obvyklém zapojení. Citlivost galvanometru byla stanovena  $7 \cdot 10^{-9}$  A/mm. Polarografická elektrolysa byla prováděna v Kalouskově nádobce a jako referentní elektrody bylo použito normální kalomelové elektrody. Doba kapky  $t_1 = 2$  sec, průtoková rychlost  $m = 1,99 \cdot 10^{-3}$  g/sec. Při měření byla udržována konstantní teplota v termostatu s přesností  $0,1$  °C. Bylo použito tří druhů pufrů:

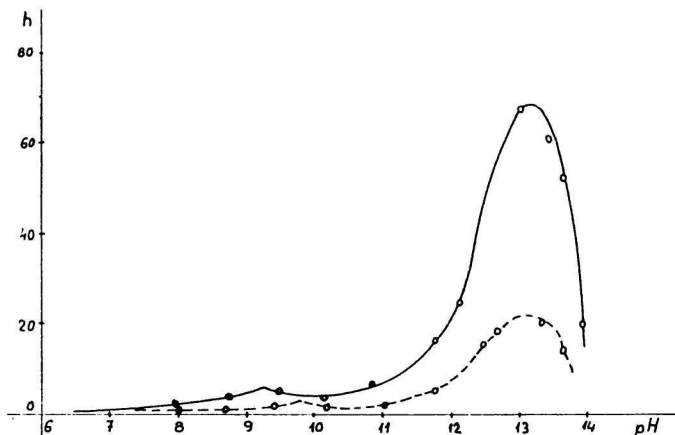
- pro oblast 7—9 pH ..... borax + kyselina boritá,
- 9,2—11,5 pH ..... borát + hydroxyd sodný,
- od pH 12 výše ..... roztok NaOH.

Měření pH bylo prováděno pomocí skleněné elektrody na pH-metru Tena-Bern. Stanovení pH ve směsi ethanol-voda je značně obtížné. Podle Izmailova a Belgové [8] je možno v takové směsi měřit pH pomocí skleněné elektrody v oblasti od 3 do 12 pH. Pro roztoky s nízkým pH je potenciál elektrody lineární funkcí pH a je stejný jako ve vodných roztocích, s toutéž aktivitou vodíkových iontů. Pro ethanolické roztoky s vysokým pH počíná odchýlení od linearity

- ve 40 % ethanolu od pH 7,
- v 50 % ethanolu od pH 8,
- v 70 % ethanolu od pH 9,5.

Proto není možno mísit základní pufr o známém pH s ethanolem, neboť tím by se pH posouvalo k vyšším hodnotám. Bylo tedy pro každou koncentraci ethanolu užito jiného poměru složek skládajících pufr, aby bylo dosaženo požadované hodnoty pH.

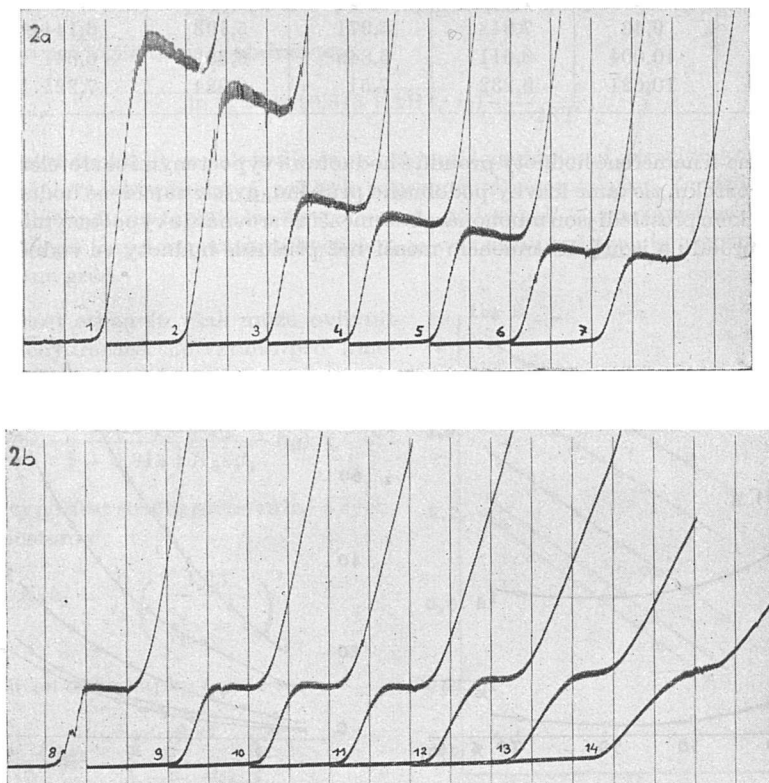
Hned první vlny v prostředí 40 % ethanolu byly překvapivě nízké (obr. 1).



Obr. 1. Srovnání výšek vln formaldehydu ve vodném a ethanolickém prostředí. Koncentrace formaldehydu  $7,7 \cdot 10^{-3}$  M; koncentrace ethanolu 40 %;  $t = 21$  °C.

Závislost výšky vlny na pH má podobný průběh jako ve vodném prostředí. Maximum této křivky nelze stanovit, jako to bylo provedeno Veselým a Brdičkou [4] ve vodném prostředí, neboť není možno určit přesné hodnoty pH.

Obr. 2 a, b ukazuje změnu výšky polarografické vlny v závislosti na koncentraci ethanolu při konstantním pH (borátový pufr pH 9,2). Vlna formaldehydu klesá s přibývajícímí procenty ethanolu až do koncentrace 60 %, načež opět stoupá. Tento pokles možno



Obr. 2. Závislost výšky vlny formaldehydu na % ethanolu. Koncentrace formaldehydu  $7,7 \cdot 10^{-2}$  M; pH = 9,2;  $t = 30$  °C; citlivost galvanometru 1/70.

a) křivky 1—7: (1) 0 % eth; (2) 5,2 % eth; (3) 12,3 % eth; (4) 17,3 % eth; (5) 24,6 % eth; (6) 29,8 % eth; (7) 34,8 % eth; b) křivky 8—14; (8) 40,1 % eth; (9) 47 % eth; (10) 52,3 % eth; (11) 57 % eth; (12) 64,5 % eth; (13) 70 % eth; (14) 78,5 % eth.

částečně vysvětlit změnou viskosity roztoku. Viskosita ve směsi ethanol-voda se mění s koncentrací ethanolu a s teplotou [9]. Koeficient viskosity  $\eta$  souvisí s difusním koeficientem podle vztahu:

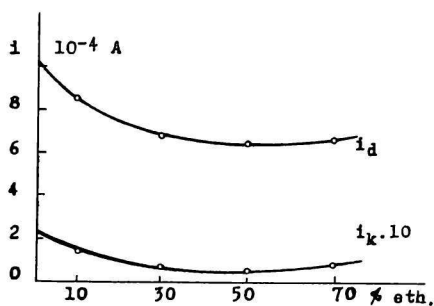
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

kde symboly mají obvyklý význam. Hodnota  $r$  se rovná  $10^{-8}$  cm [W a l k e r, 11]. Vyčíslíme-li tento výraz a dosadíme do Ilkovičovy rovnice, obdržíme teoreticky difusní proud.

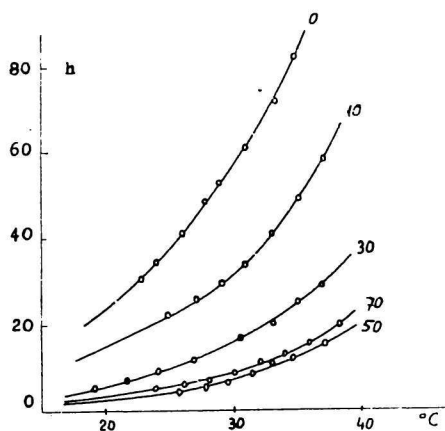
Tabulka 1

T °K	0	10	30	50	70 % ethanol
293	8,841	7,375	5,628	5,197	5,594
298	9,43	7,948	5,971	5,793	6,144
303	10,004	8,611	6,846	6,38	6,64
308	10,621	9,232	7,51	6,984	7,221 · 10 <sup>-4</sup> A

Srovnáme-li naměřené hodnoty proudů s hodnotami vypočtenými se zřetelem ke změně viskozity roztoku, získáme křivky podobného průběhu, avšak naměřené hodnoty proudů v ethanolickém prostředí jsou mnohonásobně menší ve srovnání s vypočtenými hodnotami difusního proudu a jsou ještě mnohem menší než příslušné hodnoty ve vodném prostředí (obr. 3).



Obr. 3. Srovnání teoretického difusního proudu s naměřeným. Křivka (1)  $i_d$  = teoretický difusní proud; křivka (2)  $i_k$  = naměřený kinetický proud násobený 10.



Obr. 4. Teploturní závislost. pH = 8,7; koncentrace formaldehydu  $7,7 \cdot 10^{-2}$  M; citlivost galvanometru 1/70; čísla u křivek značí % ethanolu.

To znamená, že i za přítomnosti ethanolu existují v roztoku polarograficky inaktivní částice.

Dále byla proměřena teplotní závislost (obr. 4).

Vynesením logaritmu výšky vlny proti reciproké hodnotě absolutní teploty obdržíme přímku (obr. 5).

Pro kinetický proud, vyjádřený výškou polarografické vlny [Brdička, 10] platí:

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0,813 \sqrt{K_h k_2 t_1}$$

Poněvadž kinetické proudy formaldehydu jsou proti teoretickým difusním proudům nepoměrně malé, můžeme ve jmenovateli zanedbat  $i_k$  proti  $i_d$ .

Po logaritmování obdržíme:

$$\ln i_k = \ln 0,813 + \frac{1}{2} \ln \sqrt{K_h k_2 t_1} + \ln i_d.$$

Pro teplotní závislost rychlostní konstanty  $k_2$  i rovnovážné konstanty  $K_h$  platí vztahy:

$$k_2 = A e^{-E/RT} \quad K_h = B e^{-\varepsilon/RT}.$$

Po dosazení pro logaritmus  $i_k$  obdržíme:

$$\ln i_k = \ln (0,813 \sqrt{AB t_1} i_d) - \frac{E + \varepsilon}{2RT}.$$

V tomto oboru teplot by se pak jevila závislost mezi logaritmem  $i_k$  a reciprokou hodnotou absolutní teploty jako přímková, což bylo experimentálně prokázáno. Ze závislosti výšky vlny formaldehydu na teplotě lze vyvozovat, že hodnota  $E + \varepsilon$  nezávisí na koncentraci ethanolu. Vypočtený temperaturní koeficient je ve všech použitých koncentracích ethanolu 10 % na grad.

Přítomnost ethanolu však může ovlivnit rychlost dehydratace. Ze vztahu pro kinetický proud

$$i_k = \frac{0,813 \sqrt{K_h k_2 t_1}}{1 + 0,813 \sqrt{K_h k_2 t_1}} (i_d)$$

můžeme vypočítat součin rovnovážné a rychlostní konstanty

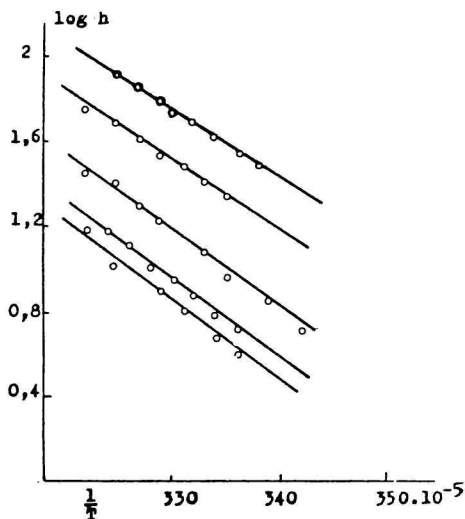
$$K_h k_2 = \frac{1}{t_1} \left( \frac{1,23}{\frac{i_d}{i_k} - 1} \right)^2.$$

Pro použitou dobu kapky  $t_1 = 2$  sec

$$K_h k_2 = \left( \frac{0,87}{\frac{i_d}{i_k} - 1} \right)^2,$$

při čemž  $i_d$  značí teoretický difusní proud, vypočtený se zřetelem ke změně viskosity. Hodnoty kinetického proudu byly odečteny z grafu na obr. 4.

Tab. 2 udává hodnoty  $K_h k_2$ .



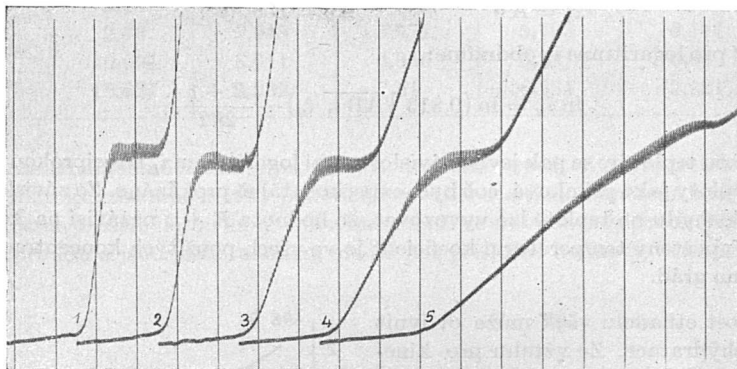
Obr. 5. Závislost logaritmu výšky vlny formaldehydu na reciproké hodnotě absolutní teploty. pH = 8,7; koncentrace formaldehydu  $7,7 \cdot 10^{-2}$  M.

Tabulka 2

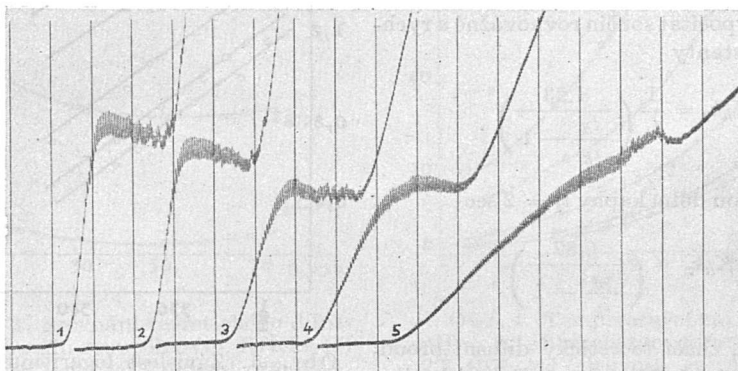
$T$ °K	0	10	30	50	70 % ethanol
293	12,52	6,65	1,746	0,3085	0,945
298	28,98	13,57	4,66	0,87	1,361
303	96,56	24,31	10,156	1,358	2,808
308	114,2	32,0	19,15	5,457	$6,96 \cdot 10^{-5}$

Z hodnot uvedených v tab. 2 vyplývá, že přítomnost ethanolu pravděpodobně rychlost dehydratace brzdí.

Zajímavý je rovněž zjev, že za přítomnosti 50 % ethanolu nedochází zředováním pufru (pH 9,2) k snižování výšky vlny formaldehydu, tak jak to bylo pozorováno Brdičkou a Veselým [4] ve vodných roztocích (obr. 6, obr. 7).



Obr. 6. Závislost výšky vlny formaldehydu na kapacitě pufru (borát v ethanolu). Koncentrace formaldehydu  $7,7 \cdot 10^{-2}$  M; koncentrace ethanolu 50%; pH = 9,2;  $t = 21$  °C; citlivost galvanometru 1/15. Křivky 1—5: (1) 0,05 M; (2) 0,01 M; (3) 0,005 M; (4) 0,001 M; (5) 0,0005 M.



Obr. 7. Závislost výšky vlny formaldehydu na kapacitě pufru (borát) ve vodném prostředí. Citlivost galvanometru  $\frac{1}{40}$ .

(Všechny ostatní hodnoty jsou stejné jako u obr. 6.)

Tato okolnost by poukazovala na to, že v 50 % ethanolu je katalytický efekt příslušných aniontů malý nebo žádný.

Poněvadž proudy v ethanolu jsou nižší než ve vodě, lze usuzovat, že se zde uplatňují dva faktory: koncentrace dehydratované formy může být snížena a zároveň je bržděna rychlost ustanovování porušené rovnováhy. V každém případě můžeme připustit, že dehydratace by se uplatnila ve vysokých koncentracích ethanolu, ale roztoky s více než 70 % ethanolu vedou špatně proud, takže polarografické křivky nejsou reprodukovatelné.

## Souhrn

Byla sledována kinetická vlna redukce formaldehydu v pufrovaných vodných roztocích ethanolu. Bylo zjištěno, že přítomnost ethanolu značně snižuje výšku limitního proudu, což lze vysvětlit zmenšením výsledného toku volné redukovatelné aldehydické formy formaldehydu k elektrodě.

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СМЕСИ ЭТАНОЛ-ВОДА

ЯРМИЛА РАЛКОВА

Физическо-химический институт Карлова университета в Праге

### Выводы

Была исследована кинетическая волна восстановления формальдегида в буферных водных растворах этанола. Было найдено, что присутствие этанола значительно понижает высоту лимитного тока, что можно объяснить уменьшением окончательного тока свободно восстанавливающей альдегидной формы формальдегида к электроду.

Поступило в редакцию 26. X. 1954

## POLAROGRAPHISCHE REDUKTION VON FORMALDEHYD IN MISCHUNG ÄTHANOL-WASSER

JARMILA RÁLKOVÁ

Physikalisch-Chemisches Institut der Karls-Universität in Prag

### Zusammenfassung

Es wurde die kinetische Welle der Reduktion von Formaldehyd in gepufferten wässrigen Äthanollösungen verfolgt. Es konnte festgestellt werden, dass die Anwesenheit von Äthanol die Höhe des Grenzstromes beträchtlich erniedrigt, was man durch Verkleinerung des resultierenden Fließens der freien reduzierbaren aldehydischen Form des Formaldehyds zur Elektrode erklären kann.

In die Redaktion eingelangt den 26. X. 1954

### LITERATURA

1. Jahoda F. C., Collection 7, 415 (1935).
2. Winkel A., Proske G., Ber. 69, 693, 1917 (1936).
3. Gerber M. I., Dobrinskaja A. A., Neiman M. B., Konf. anal. Chim. 2, 585 (1942).
4. Veselý K., Brdička R., Collection 12, 313 (1947).
5. Levy M., J. biol. Chem. 105, 157 (1934).
6. Euler H., Lövgren T., Z. anorg. Chem. 147, 128 (1925).
7. Bieber R., Trümppler G., Helv. chim. Acta 30, 1534 (1947).
8. Izmailov N. A., Belgova M. A., Ž. obšč. Chim. USSR (1938).
9. *Spravočnik chemika III*, Moskva.
10. Brdička R., Chem. Listy 48, 1458 (1954).
11. Walker J. F., *Formaldehyde-monography*, 1944.

Došlo do redakcie 26. X. 1954