

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Maria ORZECZOWSKA, Alina STASIEWICZ

**Redukcja aldehydu o-hydroksybenzoesowego  
na kropłowej elektrodzie rtęciowej w roztworach  $\text{NH}_4\text{SCN}$**

Восстановление o-гидроксibenзальдегида на ртутном капельном  
электроде в растворах  $\text{NH}_4\text{SCN}$

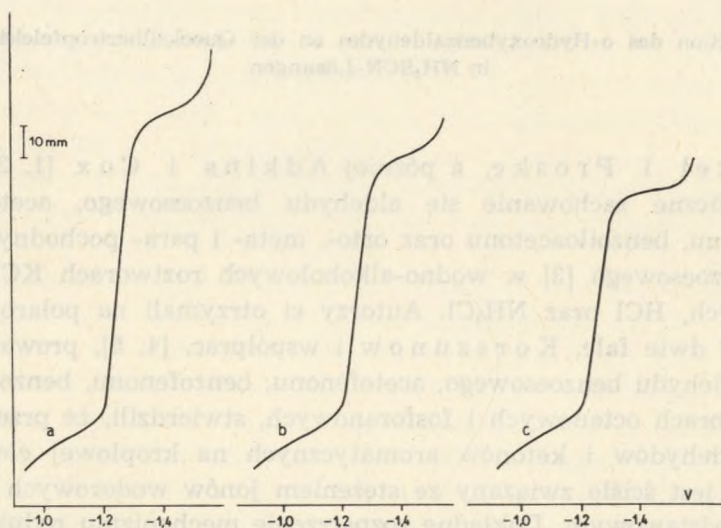
Reduktion des o-Hydroxybenzaldehydes an der Quecksilbertropfelektrode  
in  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösungen

Winkel i Proske, a później Adkins i Cox [1, 2] opisali polarograficzne zachowanie się aldehydu benzoowego, acetofenonu, benzofenonu, benzoiloacetonu oraz orto-, meta- i para- pochodnych aldehydu benzoowego [3] w wodno-alkoholowych roztworach KCl, solach amoniowych, HCl oraz  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Autorzy ci otrzymali na polarogramach jedną lub dwie fale. Korszunow i współprac. [4, 5], prowadząc redukcję aldehydu benzoowego, acetofenonu, benzofenonu, benzoiloacetonu w buforach octanowych i fosforanowych, stwierdzili, że przebieg redukcji aldehydów i ketonów aromatycznych na kropłowej elektrodzie rtęciowej jest ściśle związany ze stężeniem jonów wodorowych w elektrolicie podstawowym. Dokładne rozpatrzenie mechanizmu redukcji grupy karbonylowej w środowisku kwaśnym, obojętnym i alkalicznym podane jest w wielu pracach [6—9]. Korszunow i Sazanowa [10], jak również Kemula, Grabowski i współprac. [11, 12], badając aldehyd benzoowy i jego p-pochodne, stwierdzili, że charakter redukcji grupy karbonylowej zależy od struktury całej drobinny.

W pracy niniejszej przebadano polarograficzne zachowanie się aldehydu o-hydroksybenzoesowego w niebuforowanych roztworach rodanku amonowego w zakresie stężeń: 0,08—6 M oraz w roztworach  $\text{NH}_4\text{SCN}$  z dodatkiem  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

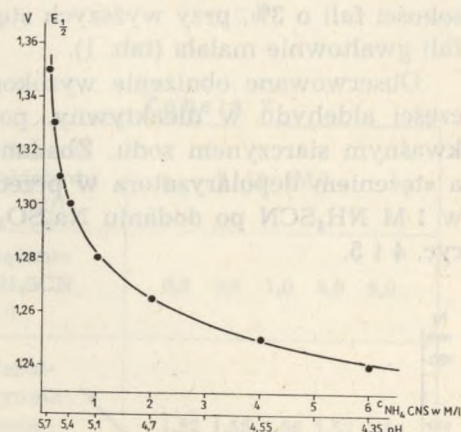
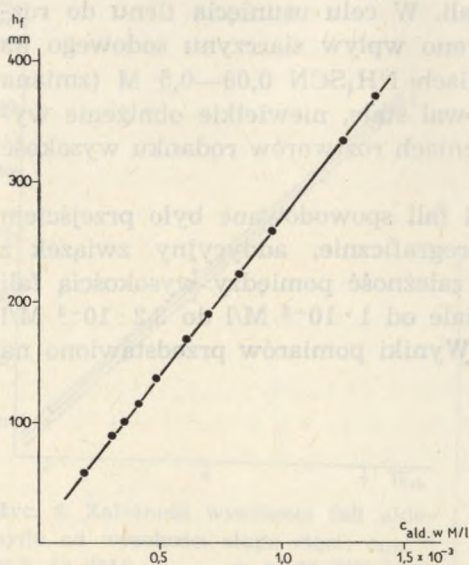
## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badanie aldehydu salicylowego przeprowadzono za pomocą polarografu LP60a firmy Laboratorni Prístroje-Praha. Stosowano kapilarę o charakterystyce  $m=1,84 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $t=3,93 \text{ sec}$  w  $1\text{M NH}_4\text{SCN}$ , przy potencjale  $E=-1,3 \text{ V}$ . Jako anody używano nasyconej elektrody kalomelowej. Elektrolitami podstawowymi były roztwory rodanku amonu o stężeniach od 0,08 do 6 M. Roztwory aldehydu salicylowego o odpowiednich stężeniach otrzymywano przez rozcieńczanie standardowych roztworów aldehydu w rodanku. Badania prowadzono w obecności tlenu oraz w roztworach odtlenionych za pomocą  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Na podstawie uzyskanych polarogramów (ryc. 1) stwierdzono, że aldehyd salicylowy redukuje się w przedziale stężeń od  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  do  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$  w  $1\text{M NH}_4\text{SCN}$  (bez usuwania tlenu), dając pojedynczą, dobrze wykształconą fałę. W tym obszarze stężeń zachowana jest ścisła proporcjonalność zależności wysokości fali od stężeń aldehydu (ryc. 2).



Ryc. 1. Krzywe polarograficzne aldehydu salicylowego w  $1\text{M NH}_4\text{SCN}$ ; a — stężenie aldehydu  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ , b — stężenie aldehydu  $c = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ , c — stężenie aldehydu  $c = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$

W celu zbadania wpływu stężenia elektrolitu podstawowego na wysokość fali i potencjał półfalowy aldehydu salicylowego wykonano pomiary dla stężenia aldehydu  $c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  w roztworach  $\text{NH}_4\text{SCN}$  o stężeniach: 0,08 M; 0,1 M; 0,2 M; 0,3 M; 0,4 M; 0,5 M; 1 M; 2 M; 4 M; 6 M.  $\text{pH}$  roztworów zmieniało się odpowiednio od wartości 5,7 do 4,35. W po-



Ryc. 2. Zależność wysokości fali aldehydu salicylowego od stężenia;  $c_{NH_4SCN} = 1M/l$ ,  $s = 1/50$

Ryc. 3. Przebieg zmian potencjału  $E_{1/2}$  aldehydu w miarę wzrostu stężenia  $NH_4SCN$ ;  $c_{ald.} = 4 \cdot 10^{-4}M/l$ ,  $s = 1/50$

danym zakresie stężeń  $NH_4SCN$  wysokość fali aldehydu nie zmieniała się, natomiast obserwowano przesunięcia potencjału półfalowego w stronę wielkości bardziej dodatnich (ryc. 3).

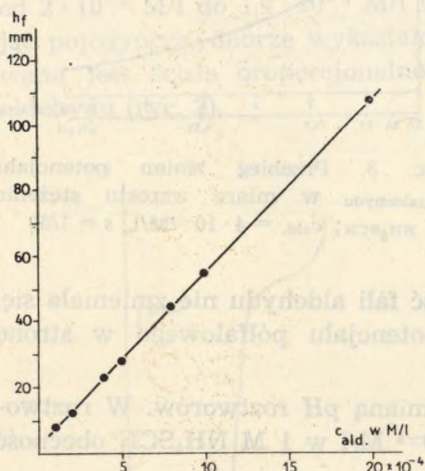
Przesunięcie to spowodowane było zmianą  $pH$  roztworów. W roztworach aldehydu o stężeniach poniżej  $4 \cdot 10^{-4} M/l$  w  $1 M NH_4SCN$  obecność

Tabela 1

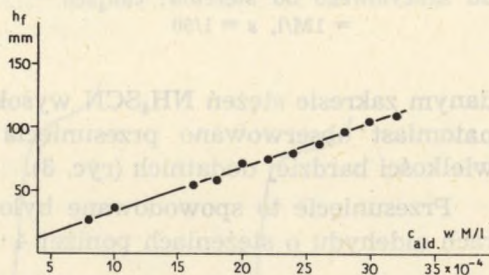
Stężenie $NH_4SCN$ M/l	Wysokość fali bez $Na_2SO_3$ mm	Wysokość fali z $Na_2SO_3$ mm	$\Delta h$	$pH$ bez $Na_2SO_3$	$pH$ z $Na_2SO_3$
0,08	138	134	4	5,7	7,1
0,1	138	134	4	5,7	7,1
0,2	138	133,5	4,5	5,7	7,1
0,3	138	134	4	5,5	6,9
0,4	137	133	4	5,4	6,8
0,5	138	133	5	5,3	6,7
1,0	139	120	19	4,8	6,2
2,0	139	109	30	4,6	6,0
4,0	138	97,6	40,4	4,45	5,9
6,0	137	89,6	47,4	4,3	5,57

tlenu utrudniała pomiar wysokości fali. W celu usunięcia tlenu do roztworów dodano  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Zaobserwowano wpływ siarczynu sodowego na wysokość fali aldehydu: przy stężeniach  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,08—0,5 M (zmiana  $\text{pH}$  7,1—6,7) dodatek  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  powodował stałe, niewielkie obniżenie wysokości fali o 3%, przy wyższych stężeniach roztworów rodanku wysokość fali gwałtownie malała (tab. 1).

Obserwowane obniżenie wysokości fali spowodowane było przejściem części aldehydu w nieaktywny polarograficznie, addycyjny związek z kwaśnym siarczynem sodu. Zbadano zależność pomiędzy wysokością fali a stężeniem depolaryzatora w przedziale od  $1 \cdot 10^{-5}$  M/l do  $3,2 \cdot 10^{-3}$  M/l w 1 M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  po dodaniu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Wyniki pomiarów przedstawiono na ryc. 4 i 5.



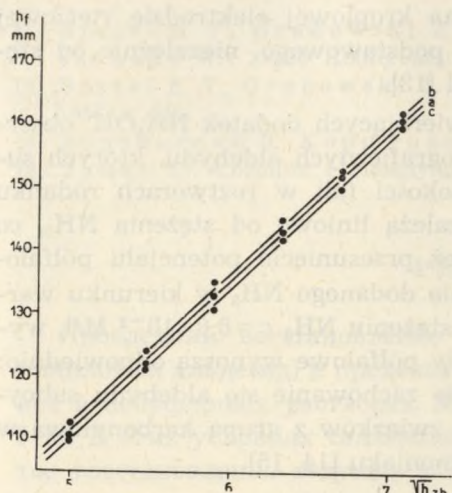
Ryc. 4. Zależność wysokości fali od stężenia aldehydu;  $c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 1 \text{ M/l}$ ,  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ ,  $c_{\text{ald.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M/l} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ ,  $s = 1/30$



Ryc. 5. Zależność wysokości fali od stężenia aldehydu;  $c_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 1 \text{ M/l}$ ,  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ ,  $c_{\text{ald.}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M/l} - 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$ ,  $s = 1/500$

Z podanych wykresów wynika, że mimo obniżenia fali przez siarczyn zachowana jest ścisła liniowa zależność  $h=f(c)$ , co może być wykorzystane do ilościowego oznaczania aldehydu w szerokim obszarze stężeń.

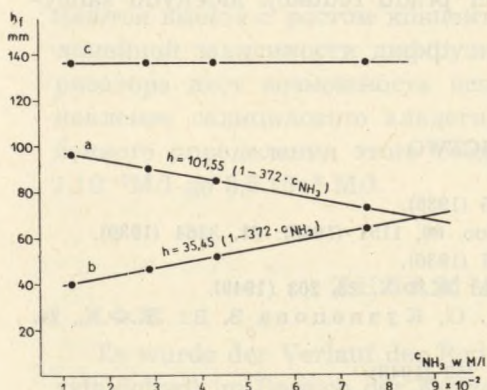
W celu uzyskania informacji o charakterze prądu redukcji aldehydu przebadano zależność wysokości fali od wysokości słupa rtęci (ryc. 6) oraz od temperatury (tab. 2). Średnia wartość współczynnika temperaturowego wynosi 1,54% na  $1^\circ$ . Ilość elektronów biorących udział w procesie redukcji aldehydu salicylowego wyliczona z równania Ilkowiča  $n=1,84$ , z pomiarów mikrokulometrycznych uzyskano wartość  $n=2,08$ , co świadczy o dwuelektronowej redukcji aldehydu. Uzyskane wartości wskazują, że produk-



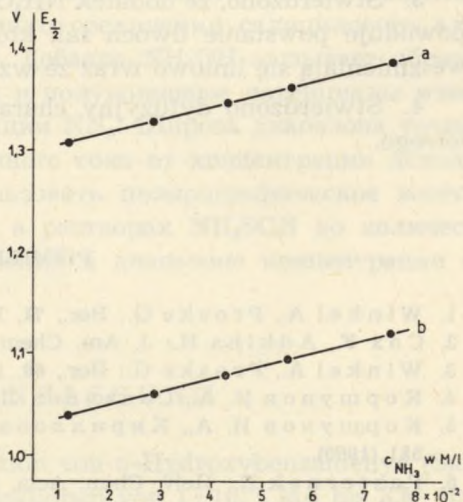
Ryc. 6. Zależność wysokości fali aldehydu od wysokości słupa rtęci;  $c_{ald.} = 5 \cdot 10^{-3} M/l$ , a — w  $0,2 M NH_4SCN$ , b — w  $1 M NH_4SCN$ , c — w  $5,4 M NH_4SCN$

Tabela 2

Stężenie aldehydu M/l	$5 \cdot 10^{-3} M/l$
Stężenie $NH_4SCN$ M/l	0,2 0,8 1,0 4,0 6,0
Współczynnik temperatury %	1,52 1,55 1,56 1,53 1,54



Ryc. 7. Zależność wysokości fali od stężenia  $NH_3$ ; a — pierwsza fala, b — druga fala,  $c_{ald.} = 4 \cdot 10^{-4} M/l$ ,  $c_{NH_4SCN} = 1 M/l$



Ryc. 8. Zależność potencjału półfalowego aldehydu od stężenia  $NH_3$ ; a — pierwsza fala, b — druga fala

tem redukcji aldehydu salicylowego na kroplowej elektrodzie rtęciowej w obecności  $\text{NH}_4\text{SCN}$  jako elektrolitu podstawowego, niezależnie od stężenia rodanku, jest alkohol, a nie glikol [13].

W roztworach rodanku amonu, zawierających dodatek  $\text{NH}_4\text{OH}$ , obserwowano powstawanie dwóch fal polarograficznych aldehydu, których sumaryczna wysokość odpowiadała wysokości fali w roztworach rodanku bez dodatku  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Wysokości fal zależą liniowo od stężenia  $\text{NH}_3$ , co ilustruje ryc. 7. Obserwowano również przesunięcie potencjału półfalo-owego obu fal wraz ze wzrostem stężenia dodanego  $\text{NH}_3$  w kierunku wartości bardziej ujemnych (ryc. 8). Przy stężeniu  $\text{NH}_3$   $c=8,8 \cdot 10^{-2}$  M/l, wysokości obu fal są jednakowe, potencjały półfalo-owe wynoszą odpowiednio:  $E_{1/2}' = -1,405$  V,  $E_{1/2}'' = -1,135$  V. Takie zachowanie się aldehydu salicylowego jest zgodne z zachowaniem się związków z grupą karbonylową w obecności amin pierwszorzędowych i amoniaku [14, 15].

#### WNIOSKI KOŃCOWE

1. Aldehyd salicylowy w niebuforowanych roztworach  $\text{NH}_4\text{SCN}$  redukuje się jednostopniowo do alkoholu.
2. Dodatek  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  powoduje obniżenie wysokości fali aldehydu wskutek tworzenia się addycyjnego związku aldehydu z  $\text{NaHSO}_3$ .
3. Stwierdzono, że dodatek  $\text{NH}_4\text{OH}$  do roztworów aldehydu w  $\text{NH}_4\text{SCN}$  powoduje powstanie dwóch fal, których wysokości i potencjały półfalo-owe zmieniają się liniowo wraz ze wzrostem stężenia  $\text{NH}_3$ .
4. Stwierdzono dyfuzyjny charakter prądu redukcji aldehydu salicylowego.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Winkel A., Proske G.: Ber., **71**, 1785 (1938).
2. Cox F., Adkins H.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1151 (1938). **61**, 3364 (1939).
3. Winkel A., Proske G.: Ber., **60**, 1917 (1936).
4. Коршунов И. А., Сазанова Л. Н.: Ж.Ф.Х. **23**, 203 (1949).
5. Коршунов И. А., Кириллова А. С., Кузнецова З. Б.: Ж.Ф.Х., **24**, 551 (1950).
6. Pasternak R.: Helv. Chim. Acta, **31**, 753 (1948).
7. Ashwort: Coll. Czech. Chem. Comm. **13**, 229 (1948).
8. Майрановский С. Г.: Изв. АН СССР, Отд. хим. наук **12**, 2140 (1961).
9. Майрановский С. Г., Павлов В. Н.: Ж.Ф.Х. **36**, 1804 (1964), Изв. АН СССР, Отд. хим. наук 1669 ((1967).
10. Коршунов И. А., Сазанова Л. Н.: Ж.Ф.Х. **22**, 202 (1949).

11. Bartel E. T., Grabowski Z. R., Kemula W., Turnawska-Rubaszewska W.: Prace Konferencji Polarograf., Warszawa 1956, s. 333.
12. Bartel E. T., Grabowski Z. R.: Prace Konferencji Polarograf., Warszawa 1956, s. 323.
13. Водзинский В., Коршунов И. А.: Ж.Ф.Х. 27, 63 (1953).
14. Зуман П.: Сборник I Международного Полиграфич. Съезда, 3, 520 (1952).

### РЕЗЮМЕ

Проследили восстановление о-гидроксibenзатного альдегида (салициловый альдегид) в пределах концентрации от  $1.10^{-5}$  М/л до  $3,5.10^{-3}$  М/л в небуферных растворах  $\text{NH}_4\text{SCN}$  с концентрацией от 0,08 М до 6 М. В этих условиях салициловый альдегид проходит одноступенчатое восстановление ведущее к спирту, при чём полуволевой потенциал зависит от концентрации основного электролита и изменяется от  $-1,35$  в до  $1,24$ в при изменяющейся концентрации роданида от 0,08М до 6М.

Определено диффузионный характер предельного тока, который проявляется в тесной зависимости волны от концентрации альдегида. Высота волны не зависит от концентрации основного электролита, при чём для концентрации альдегида выше  $4.10^{-4}$  М/л не нужно устранять кислород из раствора. Добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  к раствору о концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  выше 0,5 М/л вызывает понижение высоты волны альдегида вследствие образования аддиционного соединения салицилового альдегида с сернистокислым натрием. Добавка  $\text{NH}_4\text{OH}$  вызывает образование двух волн, которых высоты и полуволевые потенциалы изменяются вместе с ростом концентрации  $\text{NH}_3$ . Широта диапазона точной линейной зависимости диффузионного тока от концентрации деполяризатора даёт возможность использовать полярографическое восстановление салицилового альдегида в растворах  $\text{NH}_4\text{SCN}$  до количественного определения этого соединения в диапазоне концентрации от  $1.10^{-5}$ М/л до  $3,5.10^{-3}$  М/л.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Verlauf der Reduktion von o-Hydroxybenzaldehyd (Salizylaldehyd) im Bereich der Konzentrationen von  $1 \cdot 10^{-5}$  М/л bis  $3,5 \cdot 10^{-3}$  М/л in nicht gepufferten  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösungen von einer Konzentration von 0,08 М bis 6 М untersucht. Unter diesen Bedingungen unterliegt der Salizylaldehyd einer einstufigen Reduktion, die zum Alkohol führt, wobei das Halbstufenpotential von der Konzentration des Grundelektrolyten

abhängt und es ändert sich von  $-1,35$  V bis  $-1,24$  V bei einer Änderung der Rhodanidkonzentration von  $0,08$  M bis  $6$  M.

Der Grenzstrom hat einen rein diffusen Charakter. Ein Beweis dafür ist die enge Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Aldehydkonzentration. Die Wellenhöhe hängt nicht von der Konzentration der Grundlösung ab; bei einer Aldehydkonzentration über  $4 \cdot 10^{-4}$  M/l ist es nicht notwendig, Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in Lösungen von einer  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Konzentration über  $0,5$  M/l verursacht eine Erniedrigung der Wellenhöhe des Aldehyds infolge der Bildung einer Additionsverbindung des Salizylaldehyds mit  $\text{NaHSO}_3$ . Der Zusatz von  $\text{NH}_4\text{OH}$  bewirkt die Entstehung von zwei Wellen, deren Höhen und Halbwellenpotentiale sich mit dem Anstieg der  $\text{NH}_3$ -Konzentration ändern. Die lineare Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration des Aldehyds im Bereich von  $1 \cdot 10^{-5}$  M/l bis  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M/l gestattet die quantitative Bestimmung dieser Verbindung in  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösungen.