

PÔVODNÉ OZNÁMENIA**Príspevok k jodistanovej oxidácii sacharidov (I)
Jodometrické stanovenie malých množstiev kyseliny mravčej
za použitia amperometrickej indikácie**

K. BABOR, V. KALÁČ, K. TIHLÁRIK

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie chémie polysacharidov,
Bratislava*

Opisuje sa analytická metóda na stanovenie malých množstiev kyseliny mravčej v produktoch jodistanovej oxidácie sacharidov, založená na jej jodometrickom stanovení s amperometrickou indikáciou za použitia dvojice polarizovaných platinových elektród. Metóda je rýchla, presná a vhodná pre použitie pri štúdiách štruktúry polysacharidov.

Pri štúdiu štruktúry sacharidov sa získavajú dôležité údaje z priebehu a produktov ich reakcie s kyselinou jodistou, resp. s jej soľami. Jedným z produktov tejto oxidácie je kyselina mravčia.

Kyselina mravčia uvoľnená pri jodistanovej oxidácii sacharidov sa nachádza vo vodnom roztoku v prítomnosti redukovaného oxidačného činidla (JO_3^-), jeho nezreagovaného nadbytku (JO_4^-), ostatných produktov oxidácie sacharidu aldehydovej povahy a prípadne iných anorganických iónov. Stanovenie kyseliny mravčej ruší prítomnosť jodistanového iónu, ktorý sa preto pred stanovením redukuje prídavkom etylénglykolu na jodičnanový ión.

Časť kyseliny mravčej môže ostať esterovo viazaná na oxidačnom zvyšku pôvodného skeletu sacharidu; oxidáciou aldehydovej skupiny sacharidu vzniká formylester. Tento sa za podmienok oxidácie a stanovenia čiastočne hydrolyzuje, čo ovplyvňuje výsledok stanovenia kyseliny mravčej.

Metódy, ktoré sa doteraz použili pri stanovení malých množstiev kyseliny mravčej v produktoch jodistanovej oxidácie, môžeme rozdeliť do niekoľkých skupín.

1. *Alkalimetrické stanovenia* roztokmi líhu sodného [1—8] alebo líhu bárnateho [9—16], aj keď sa najviac použili ako dostatočné pre orientáciu, nie sú presné.

Pri alkalimetrickom stanovení čistej kyseliny mravčej priebeh titračnej krivky naznačuje, že je možné použiť indikátory s farebným prechodom od pH 5,2 až do pH 8,2 [7]. Avšak pri stanoveniach kyseliny mravčej v prostredí, obsahujúcom v značnom nadbytku produkty jodistanovej oxidácie sacharidov, je titračná krivka málo zreteľná a v alkalickej oblasti značne odchylná od teoretickej krivky.

Predpokladá sa, že odchýlka titračnej krivky od teoretickej v alkalickej oblasti je spôsobená spotrebou alkálie aldehydovými látkami v priebehu

stanovenia [7]. Preto sa odporúča používať rozličné indikátory a ich zmesi [1—4, 6, 8, 10—15, 23—25], resp. pri potenciometrickej titrácii rozličné titračné exponenty [20, 21, 23].

V snahe o spresnenie výsledkov alkalimetrických stanovení sa zaviedli prepočítavacie faktory vychádzajúce z analogického pozorovania priebehu oxidácie a hydrolýzy formylersteru zvoleného štandardného sacharidu so skúmaným sacharidom [8]. Takéto analogické porovnávanie nie je však oprávnené, lebo neberie do úvahy rôzne reakčné rýchlosti oxidácie a hydrolýzy, vyplývajúce z rozdielnosti štruktúry zvoleného štandardu a skúmaného sacharidu.

2. *Kolorimetrické metódy* [17, 18, 22] sú vypracované ako mikrometódy.

3. *Manometrické metódy* [9, 19, 20] nezaznamenali praktické použitie.

4. *Jodometrické stanovenie* kyseliny mravčej [16, 21] sa zakladá na stanovení jódu uvoľneného jej reakciou s jodidom draselným a jodičnanom sodným.

Jodometrické stanovenie kyseliny mravčej v produktoch oxidácie sacharidov obchádza všetky ťažkosti, ktoré sa vyskytujú pri titrácii alkáliami (voľba vhodného titračného exponenta, odchýlená titračná krivka v alkalickéj oblasti), avšak sa nerozšírilo, pretože škrobový maz ako indikátor pre použitie pri nízkych koncentráciách činidla (0,01—0,001 N) nie je vhodný a sám tiež spotrebuje určité množstvo jódu (amylóza viaže jód až 20 % svojej váhy). To pri malých množstvách prítomnej kyseliny mravčej, resp. uvoľneného jódu môže značne skresliť výsledok.

V našej práci sme prešetrili možnosť stanoviť jód, uvoľnený kyselinou mravčou vzniknutou pri jodistanovej oxidácii sacharidov, amperometrickou titráciou.

Experimentálna časť

Aparatúra

Aparatúra pozostáva z dvoch platinových elektród, citlivého galvanometra a zdroja jednosmerného prúdu.

Elektródy sú z platinového drôtu o priemere 0,8 mm a dĺžke 10 mm, vzdialené od seba 40 mm.

Použitý galvanometer „Multiflex“ o maximálnej citlivosti $4 \cdot 10^{-9}$ A/cm bol zapojený v obvode bežným spôsobom.

Na elektródy sa počas stanovenia privádza konštantné napätie asi 30 mV, ktoré sa odvetvuje pomocou odporov zo suchého článku 1,4 V.

Stanovenie

Do vzorky po oxidácii sacharidu metaiodistanom sodným, ktorá obsahuje 0,5 — 2 mg kyseliny mravčej, pridá sa 0,5 ml etylénglykolu a nechá sa stáť pri izbovej teplote 15 minút. Potom sa pridá 5 ml 0,4 M-KJ a presne 10 ml 0,01 N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Roztok sa spätne

titruje 0,01 N-J₂ za konštantného miešania. Titračné činidlo sa pridáva po 0,2 ml a údaj galvanometra sa zaznamenáva 30 sekúnd po každom pridaní. Ekvivalentový bod sa zistí zo zostavenej amperometrickej krivky. Spotreba pri tomto bode sa odčíta od množstva prv pridaného tiosíranu sodného; rozdiel udáva ml 0,01 N kyseliny mravčej prítomnej vo vzorke.

Výsledky

Opísanú metódu sme overili stanovením kyseliny mravčej v produktoch jodistanovej oxidácie metyl- α -D-glukozidu, sacharózy a amyložovej frakcie izolovanej z kukuričného škrobu. Oxidáciu sacharidov sme robili v 0,02 — 0,05 N-NaJO₄, ktorý bol v 50 — 150 % nadbytku pri 2 °C v tme. Oxidáciu metyl- α -D-glukozidu a sacharózy sme vykonali

Tabuľka 1

Výsledky stanovenia kyseliny mravčej v produktoch oxidácie metyl- α -D-glukozidu

Číslo vzorky	Množstvo sacharidu		Spotreba 0,01 N-J ₂ ml	Množstvo kyseliny mravčej μ m	Móly kyseliny mravčej/mól sacharidu
	mg	μ m			
1	9,73	50,14	4,80	52,0	1,037
2	9,73	50,14	4,82	51,8	1,033
3	9,73	50,14	4,82	51,8	1,033
4	9,73	50,14	4,78	52,2	1,041
5	9,73	50,14	4,80	52,0	1,037

Maximálna relatívna chyba stanovenia 0,38 %.

Stredný aritmetický priemer 1,037 \pm 0,004 mólu HCOOH/mól sacharidu.

Tabuľka 2

Výsledky stanovenia kyseliny mravčej v produktoch oxidácie sacharózy

Číslo vzorky	Množstvo sacharidu		Spotreba 0,01 N-J ₂ ml	Množstvo kyseliny mravčej μ m	Móly kyseliny mravčej/mól sacharidu
	mg	μ m			
1	8,52	24,9	7,52	24,8	0,996
2	8,52	24,9	7,50	25,0	1,004
3	8,52	24,9	7,52	24,8	0,996
4	8,52	24,9	7,53	24,7	0,992
5	8,52	24,9	7,52	24,8	0,996

Maximálna relatívna chyba stanovenia 0,48 %.

Stredný aritmetický priemer 0,997 \pm 0,007 mólu HCOOH/mól sacharidu.

Tabuľka 3

Výsledky stanovenia kyseliny mravčej v produktoch oxidácie
amylózovej frakcie kukuričného škrobu

Číslo vzorky	Množstvo sacharidu		Spotreba 0,01 N-J ₂ ml	Množstvo kyseliny mravčej móly	Móly kyseliny mravčej/glukó- zovú jednotku
	mg	móly			
1	342,05	2,11	6,54	0,0346	0,0164
2	344,15	2,12	6,66	0,0334	0,0157
3	323,82	1,98	6,99	0,0301	0,0152
4	315,16	1,94	7,02	0,0298	0,0154
5	316,20	1,95	6,76	0,0324	0,0165

Maximálna relatívna chyba 4,97 %.

Stredný aritmetický priemer $0,0158 \pm 0,0008$ mólu HCOOH/glukózovú jednotku.

v roztoku, z ktorého sme po 16 hodinách pipetovali príslušné objemy na stanovenie kyseliny mravčej; amylózu sme oxidovali v piatich samostatných návažkách v suspenzii počas 48 hodín. Výsledky stanovení sú v tab. 1 až 3. Chyby stanovenia sme počítali pri metyl- α -D-glukozide a sacharóze z množstva teoreticky očakávaného množstva uvoľnenej kyseliny mravčej a pri amylózovej frakcii sme ju vyjadrili v móloch kyseliny mravčej na glukózovú jednotku polysacharidu.

ПОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ САХАРИДОВ (I)
ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ

К. Бабор, В. Калач, К. Тигларик

Химический институт Словацкой академии наук,
Лаборатория химии полисахаридов, Братислава

Был разработан простой и быстрый иодометрический метод для определения малых количеств (0,5—2 мг) муравьиной кислоты в продуктах иодного окисления сахаридов. Для определения была использована амперометрическая индикация с помощью пары поляризованных платиновых электрод.

Максимальная относительная ошибка измерения была для метил- α -D-глюкозида 0,38 %, для сахарозы 0,48 % и для амилозовой фракции 4,97 %.

Preložila T. Dillingeroová

BEITRAG ZUR PERJODAT-OXYDATION DER SACCHARIDE (I)
 JODOMETRISCHE BESTIMMUNG GERINGER MENGEN VON AMEISENSÄURE
 UNTER ANWENDUNG DER AMPEROMETRISCHEN INDIKATION

K. Babor, V. Kaláč, K. Tihlárík

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
 Abteilung der Chemie der Polysaccharide, Bratislava

Es wurde eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Ameisensäure (0,5 — 2 mg) in den Produkten der Perjodat-Oxydation von Sacchariden ausgearbeitet, u. zw. mit Hilfe der amperometrischen Indikation bei Verwendung eines Paares polarisierter Platinelektroden.

Der maximale relative Fehler der Bestimmung beträgt beim Methyl- α -D-glucosid 0,38 %, bei der Saccharose 0,48 % und bei der Amylosefraktion 4,97 %.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Meyer K. H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1540 (1948).
2. Halsall T. G., Hirst E. L., Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.* **1947**, 1427.
3. Jeanes A., Wilham C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2655 (1950).
4. Potter A. L., Silveira V., McCready R. M., Owens H. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1335 (1953).
5. Whistler R. L., Hickson J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1671 (1954).
6. Manners D. J., Archibald A. R., *J. Chem. Soc.* **1957**, 2205.
7. Morrison M., Kuyper A. C., Orten J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1502 (1953).
8. Wolff I. A., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1654 (1955).
9. Brown F., Halsall T. G., Hirst E. L., Jones J. K. N., *Nature* **156**, 785 (1945).
10. Schlamovits M., *J. Biol. Chem.* **188**, 145 (1951).
11. Halsall T. G., Hirst E. L., Jones J. K. N., Sansome F. W., *Biochem. J.* **43**, 70 (1948).
12. Hirst E. L., Jones J. K. N., Roudier A. J., *J. Chem. Soc.* **1948**, 1779.
13. Brown F., Halsall T. G., Hirst E. L., Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.* **1948**, 27.
14. Lohman R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4608 (1954).
15. Potter A. L., Hassid W. Z., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 5488 (1948).
16. Abdel Akher M., Smith F., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 994 (1951).
17. Holló J., László E., Gantner G. S., Hoschke A., Szejtli J., *Nährung* **7**, 33 (1963).
18. Reumler D. H., Rabinowitz J. C., *Anal. Biochem.* **4**, 116 (1962).
19. Perlin A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4101 (1954).
20. Hough L., Taylor T. J., Thomas G. H. S., Woods B. M., *J. Chem. Soc.* **1958**, 1212.
21. Anderson D. M. W., Greenwood C. T., Hirst E. L., *J. Chem. Soc.* **1955**, 225.
22. Hopton J. W., *Anal. Chim. Acta* **8**, 429 (1953).
23. Kerr R. W., Cleveland F. C., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4036 (1952).
24. Courtois J. E., *Bull. soc. chim. France* **9**, 136 (1942); Staněk J. a kolektív, *Monosacharidy*, 479. Nakladatelství ČSAV, Praha 1960.
25. Meyer K. H., Rathgeb P., *Helv. Chim. Acta* **32**, 1102 (1949).

Do redakcie došlo 25. 5. 1964

Adresa autorov:

Inž. Karol Babor, C. Sc., inž. Vladimír Kaláč, C. Sc., inž. Karol Tihlárík, C. Sc.,
 Chemický ústav SAV, Oddelenie chémie polysacharidov, Bratislava, Dúbravská cesta.