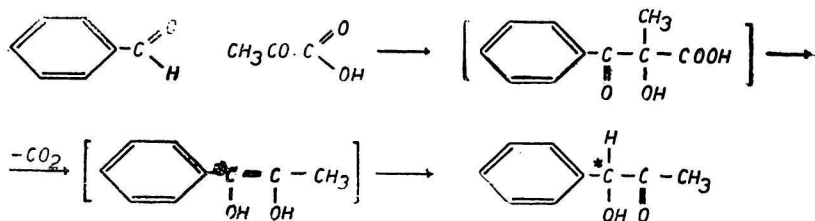


Kyselina pyrohroznová reaguje s benzaldehydom takto:



Benzaldehyd sa pridáva do kvasného roztoku po dávkach, a to tak, že nasledujúca dávka sa pridá vždy až po vymiznutí benzaldehydového zápachu z kvasného média [4]. Je to veľmi hrubé kritérium, pretože sám kvasný substrát má od vzniknutého 1-fenylacetylkarbinolu (v ďalšom ketol) charakteristický zápach a pracovník, ktorý manipuluje s benzaldehydom v kvasnej miestnosti, stráca rozoznávaciu schopnosť.

Preto sme kontrolu upravili tak, že v určitých časových intervaloch sa odoberajú vzorky z kvasného substrátu a po vyčerení sa zisťuje ich optická otáčavosť. Týmto spôsobom sa neurčí priamo prítomnosť benzaldehydu, ale len úbytok cukru z roztoku, z čoho sa dedukuje, ako roztok rýchlo kvasí. Ketol vzniknutý kvasným procesom sa izoluje éterickou extrakciou. Účinok extrakcie sa kontroluje zmenou optickej otáčavosti, čo plne vyhovuje, pokiaľ ide o presnosť.

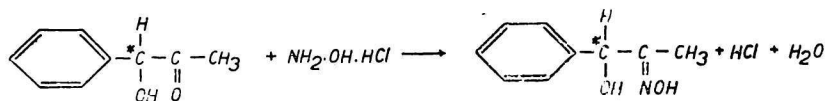
Surový ketol má bledohnedú až tmavohnedú farbu a jeho hodnota sa dá zistiť len z jeho optickej otáčavosti, pretože všetky ostatné konštanty sú prítomnými balastnými látkami skreslené. Ak sa však stanovuje optická otáčavosť priamo, výsledky sú v dôsledku asociácie vysoké. Už pomerne prijateľnejšie hodnoty sa získajú, ak sa polarizuje 2% alkoholový roztok surového ketolu.

Ako štandard pri stanoveniach sme používali čistý 1-fenylacetylkarbinol o týchto fyzikálnych konštantách:

bod varu	124—126° C/12 mm Hg
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	—181,5°
M^{D}	41,7
$d_{19,5}$	1,107
n_{D}^{20}	1,5312

Po vyskúšaní rôznych analytických metód sa ukázalo, že titračné stanovenie ketolu by bolo vhodnou metódou pre bežnú prax. Roztoky surového ketolu sú silne zafarbené, indikátory nemožno použiť, preto sa volila potenciometrická indikácia.

Stanovenie je založené na oximácii karbonylovej skupiny s prebytočným $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ podľa reakcie [6]:



Vidieť, že z reakcie sa uvoľní kyselina soľná a tá sa alkalimetricky titruje metanolickým NaOH . Bod ekvivalencie je indikovaný potenciometricky za použitia telúrovej elektródy voči platinovej elektróde [7, 8].

Polarografické stanovenie α -ketolu sme robili na základe reakcie karbonylovej skupiny s glycinom [9]. O tejto práci budeme podrobne referovať na inom mieste.

Pri stanovení ketolu ďalšou úlohou bolo stanoviť benzaldehyd v surovom ketole a v rôznych frakciách frakčnej destilácie ketolu. Ukázalo sa, že moderná oscilografická polarografia je pohotovejšia a prevádzkovo ľahšie uskutočniteľná ako klasická polarografia [10—14]. Preto tam, kde nešlo o presné kvantitatívne stanovenie množstva prítomného benzaldehydu, uspokojili sme sa kvalitatívnym stanovením stôp prítomného benzaldehydu a používali sme oscilografickú polarografiu.

Pri týchto stanoveniach sme nepracovali s tryskajúcou elektródou, ale s kvapkovou elektródou a používali sme zariadenie „polaroskop P 524”. Závislosť $\frac{dv}{dt}$ od potenciálu sme sledovali v $n/10 \text{ NH}_4\text{Cl}$ elektrolyte. Už prítomnosť 0,01% benzaldehydu v ketole sa objaví na základnej slučke ako ostrý záhyb, dokazujúci prítomnosť takého malého množstva benzaldehydu.

Na presné kvantitatívne stanovenie benzaldehydu v ketole sme používali klasickú polarografiu [15].

Praktická časť

Kvasný proces [5] prebieha v otvorenej kvasnej nádobe. Pripraví sa 10%-ný roztok melasy, pH sa upraví kyselinou fosforečnou a sírovou na 5, 3 a vyhreje sa na 30°C . Potom sa pridá 3,6% rozdrobeného pekárskeho droždia, počítané na kvasný substrát. Po 10—20 min. začne búrlivé kvasenie za tvorby veľkého množstva peny. Potom sa začne pridávať benzaldehyd v čiastkach 0,08%, počítané na kvasný substrát, celkove 1,2%. Nasledujúca dávka sa pridáva vždy až po vymiznutí zápachu benzaldehydu.

Na druhý deň sa kvasnice oddelia separátorom. Ketol sa vyextrahuje z vodného roztoku protiprúdovou perforáciou éterom. Koniec perforácie sa určí stanovením optickej otáčavosti zvyšku po perforácii. Éterové roztoky sa premyjú vodou, čím sa zbavia koloidných podielov. Éterové roztoky sa najprv zahustia destiláciou pri nízkej teplote za normálneho tlaku a po oddesti-

lovaní najväčšieho podielu éteru v menšom destilačnom aparáte pomocou vákua ostáva ako zvyšok surový ketol.

100 g takto pripraveného surového ketolu, ktorý je prakticky 40% l-fenylacetylkarbinol, rozpustí sa v 500 ml éteru a 2-krát za sebou sa rýchlo pretrepe 100 ml nasýtenej sódy a 2-krát 100 ml destilovanej vody, čím sa odstráni v surovom ketole prítomné kyseliny. Éterová vrstva zbavená kyseliny sa 5 až 6-krát vytrepáva po dobu $\frac{1}{2}$ hod. 200 ml 25% NaHSO₃. Aby sa z bisulfitového roztoku odstránil zvyšok benzylalkoholu, vytrepe sa 2-krát éterom. Do bisulfitového roztoku sa za laboratórnej teploty pridáva NaHCO₃ dotiaľ, kým uniká CO₂. Po neutralizácii sa roztok 5-krát vytrepe 500 ml éteru, éterový roztok sa vysuší bezvodým Na₂SO₄ a po filtrácii sa rozpúšťadlo oddestiluje a destilačný zvyšok sa vo vákuu frakciuje.

Frakcia o bode varu 124—126° C/12 mm Hg je bledožltej farby. Vykonala sa elementárna analýza tejto frakcie a zistila sa jej optická otáčavosť.

$$\alpha = -3,63^\circ \text{ (0,2 g v 10 ml absolútneho alkoholu v 100 mm rúrke),}$$
$$[\alpha]_D^{20} = -181,5^\circ.$$

Ďalej sa pripravili fenylhydrazón a semikarbazón a zistili sa ich fyzikálne konštanty.

Takto pripravený l-fenylacetylkarbinol je 99,87%, čo potvrdila aj titrácia, a použil sa ako štandard.

l-fenylacetylkarbinol sa vyznačuje veľkou reaktivnosťou, je prudkým redukovačom, čoho dôkazom je, že redukuje Fehlingov roztok už za studena a okamžite.

Fyzikálne konštanty l-fenylacetylkarbinolu sú:

bod varu	124—125° C /12 mm Hg
M ^D	41,7
d _{19,5}	1,107
n _D ²⁰	1,5315
[α] _D ²⁰	—181,87°

Potenciometrická titrácia

Reagencie:

1. ca n/20 etanolický roztok NH₂OH.HCl (35 g NH₂OH.HCl sa rozpustí v 50 ml vody a 96% etanolom sa doplní do 1000 ml),
2. n/10 metanolický NaOH faktorizovaný,
3. nasýtený roztok CaCl₂ v 96%-nom etanole,
4. 96%-ný čistý etanol.

Zariadenie:

1. ca 250 ml zabrúsená jódovka,
2. ca 50 ml široká kadička,
3. elektromagnetická miešačka,
4. byreta 25 ml,
5. platinová a telúrová elektróda,
6. potenciometer s citlivosťou nulového prístroja ca 10^{-8} A.

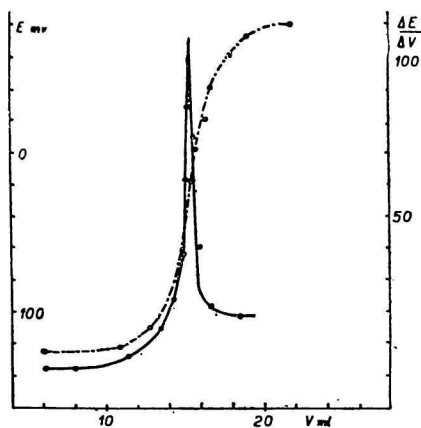
Pracovný postup:

Do 250 ml jódovky sa naváži približne 0,3 g skúmaného α -ketolu a pridá sa 25 ml roztoku $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Reakčná smes sa za občasného premiešania nechá stáť 30 min. Obsah sa kvantitatívne preniesie do titračnej kadičky, prepláčne sa a zriedi 25 ml etanolu. Na zvýšenie vodivosti sa pridá 5 ml koncentrovaného roztoku CaCl_2 . Ustavične miešame elektromagnetickou miešačkou a obsah kadičky titrujeme potenciometricky $n/10$ metanolicným NaOH . Používa sa bimetalický elektródový systém, kde telúrová elektróda je katódou a platinová elektróda je anódou. Bod ekvivalencie leží medzi 0—20 mV. Počas titrácie treba elektródy prepólovať. Potenciálny skok v ekvivalentnom bode je 100—150 mV. Ustálenie trvá dlhší čas, keďže sa pracuje v nevodivom prostredí, a preto treba pred každým pridaním lúhu vyčekať, kým sa potenciál úplne neustáli.

Telúrovú elektródu treba pred každým meraním preskúšať, či nie je na povrchu oxydovaná. V takom prípade ju treba jemným šmirglovým papierom vyleštiť a dôkladne opláchnuť. Vyhodnotenie stanovení sa urobí tak, že bod ekvivalencie odčítame z krivky získanej na grafe, na ktorom sa nanáša objem V (spotreba $n/10$ NaOH) proti $\Delta E/\Delta V$ (kde E je potenciál). Znázornenie pozri na grafe 1.

1 ml $n/10$ NaOH = 0,015 g α -ketolu.

Ak titrovaný surový ketol javí kyslú reakciu, treba stanoviť jeho aciditu a zistený počet ml $n/10$ NaOH odpočítať od konečnej spotreby.



Graf 1

Polarografické stanovenie stôp benzaldehydu v surovom α -ketole

Reagencie:

1. roztok α -ketolu (0,11 g čistého ketolu sa rozpustí v 20 ml 96%-ného etanolu a zriedi sa základným elektrolytom do 100 ml),
2. n/10 LiCl alebo n/10 NH_4Cl .

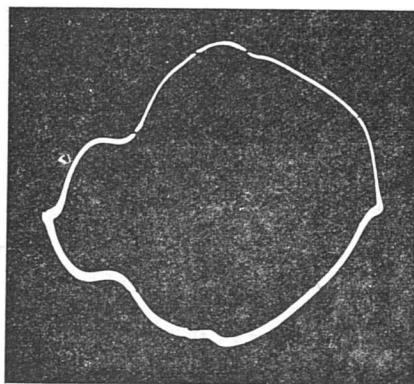
Zariadenie:

1. polaroskop P 524,
2. chemicky čistý dusík,
3. Novákove nádoby.

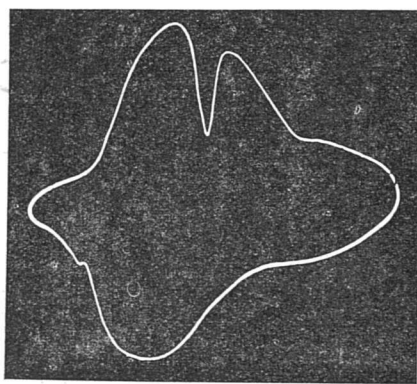
Pracovný postup:

Stopy benzaldehydu v surovom ketole sme stanovili oscilografickou polarografiou v n/10 NH_4Cl elektrolyte polaroskopom P 524 za použitia kvapkovej elektródy.

Všetky záznamy sú fotografované pri $t = 3$ sek., $h = 35$ cm, $T = 23^\circ \text{C}$. Na registráciu sme používali fotografický prístroj Praktiflex s objektívom Victar 1 : 2,9, $F = 5$ cm, s dvoma proxarmi č. 2, film Agfa Fluorapid. Expozičná doba pri clone 2,9 bola 1/25 sek. zo vzdialenosti 20 cm.



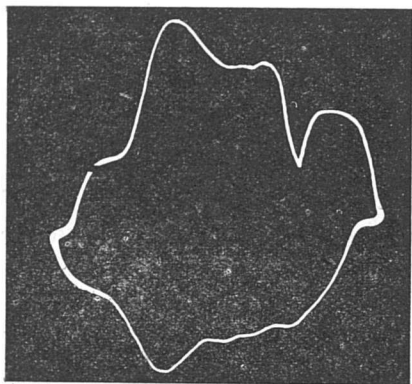
Oscilogram 1



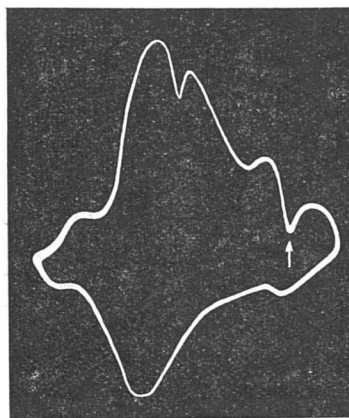
Oscilogram 2

Oscilogram 1 zodpovedá n/10 NH_4Cl ako základnému elektrolytu. Do tohto sa pridá 500 γ α -ketolu. Na oscilograme 2 zreteľne vidieť deformácie pôvodnej slučky a dva záhyby, ktoré sú charakteristické pre α -ketol. Oscilogram 3 znázorňuje slučku za prítomnosti 500 γ benzaldehydu, oscilogram 4 slučku

v $n/10$ NH_4Cl 500 γ α -ketolu a 100 γ benzaldehydu. Záhyb benzaldehydu je označený šípkou. Pri týchto modelových pokusoch sme stanovili benzaldehyd v roztoku, v ktorom bolo prítomných 500 γ α -ketolu znečisteného benzaldehydom,



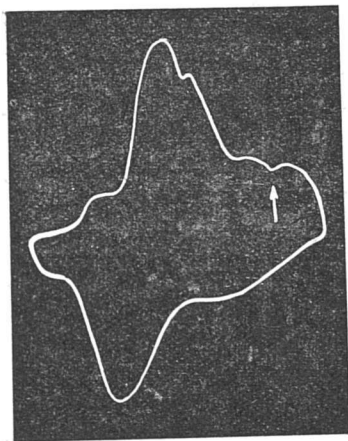
Oscilogram 3



Oscilogram 4

a koncentrácia benzaldehydu bola 5×10^{-5} M. Získaný oscilogram je označený číslom 5, kde šípkou je označený záhyb benzaldehydu. Z uvedených výsledkov vidíme, že kontrolu surového ketolu možno vykonať za 5 min., čo je s prevádzkového hľadiska veľmi vítané.

0,1 ml surového ketolu sa rozpustí v 10 ml 96%-ného etanolu a doplní sa vodou do 100 ml. Z tohto základného roztoku sa berú 2 ml a doplnia sa do 10 ml roztokom $n/10$ NH_4Cl a ihneď sa polarografuje v Novákovej nádobke za použitia kvapkovej elektródy. Skúsené oko zcvičeného analytika ihneď zbadá na tienidle oscilografu stopu benzaldehydu.



Oscilogram 5

Metóda klasickej polarografie je, pravda, ešte citlivejšia a najmä pri kvantitatívnom stanovení nepostrádateľná.

Oscilografickú indikáciu benzaldehydu sme používali aj pri sledovaní kvasného procesu na stanovenie množstva nezreagovaného benzaldehydu.

Na experimentálnych prácach potencio-metrickej titrácie sa zúčastnila Dr. N. Sárpy a na oscilografickej polarografii S. Samuhel.

Súhrn

Klasické analytické metódy na kvantitatívne stanovenie l-fenylacetylkarbinolu v jednotlivých výrobných fázach, ako napr. optická otáčavosť, izolácia fenylhydrazónu atď., ukázaly sa pre prevádzkové účely ťažkopádnyimi a nepresnými.

Naša metóda potenciometrickej titrácie v bežnej praxi sa osvedčila na kontrolu akosti l-fenylacetylkarbinolu pre svoju presnosť a rýchle uskutočnenie, avšak nedáva praktické možnosti sledovať kvasný proces.

Stanovením benzaldehydu v l-fenylacetylkarbinole oscilografickou polarografiou je daná možnosť exaktnej kontroly kvasného procesu pri výrobe l-fenylacetylkarbinolu. Klasická polarografia sa dá použiť na prevádzkové zisťovanie hodnoty surového l-fenylacetylkarbinolu za súčasného zistenia množstva prítomného benzaldehydu.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1 -ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА

Л. МОЛНАР, Ш. БАУЕР

*Словацкая академия наук в Братиславе,
Институт химической технологии органических соединений*

Выводы

Классические аналитические методы для количественного определения 1-фенилацетилкарбинола в отдельных фазах производства, как например способность вращать плоскость поляризации, выделение фенилгидразона и др., оказались для производственных целей неповоротливыми и неточными.

Наш метод потенциометрической титрации оказался в практике выгодным для контроля 1-фенилацетилкарбинола вследствие своей точности и скорости, но он не дает практической возможности следить за процессом брожения.

Определением бензальдегида в 1-фенилацетилкарбиноле осциллографической полярографией дана возможность точного контроля процесса брожения при производстве 1-фенилацетилкарбинола. Классическую полярографию возможно применять для производственного определения количества сырого 1-фенилацетилкарбинола при одновременном определении количества присутствующего бензальдегида.

Получено в редакции 14-го февраля 1953 г.

ANALYTISCHE BESTIMMUNG VON 1-PHENYLACETYL-CARBINOL

L. MOLNÁR, Š. BAUER

*Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava*

Zusammenfassung

Die klassischen analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung von 1-Phenylacetylcarbinol in den einzelnen Herstellungsphasen, wie z. B. optisches Drehungsvermögen, Isolierung von Phenylhydrazon u. s. w. haben sich für Betriebszwecke als schwerfällig und ungenau erwiesen.

Unsere Methode der potentiometrischen Titrierung hat sich in der laufenden Praxis zur Kontrolle der Qualität von 1-Phenylacetylcarbinol wegen ihrer Genauigkeit und schneller Realisierung bewährt, doch verfügt sie nicht über die praktischen Möglichkeiten den Gärungsprozess zu verfolgen.

Durch Bestimmung von 1-Phenylacetylcarbinol mittels oszillographischer Polarographie ist die Möglichkeit einer exakten Kontrolle des Gärungsprozesses bei der Herstellung von 1-Phenylacetylcarbinol gegeben. Die klassische Polarographie lässt sich zur Betriebsbestimmung des Wertes von rohem 1-Phenylacetylcarbinol bei gleichzeitiger Bestimmung der Menge von vorhandenem Benzaldehyd anwenden.

In die Redaktion eingelangt den 14. II. 1953

LITERATÚRA

1. Neuberg C., Hirsch J., *Biochem. Z.* 115, 283 (1921).
2. Neuberg C., *Biochem. Z.* 123, 610 (1922).
3. Votoček E., *Organická chemie*, Praha 1949, 578.
- 4.—5. Gašperík J., *Chemická technológia organických látok II – liečivá*, Bratislava 1951, 151.
6. Eitel A., *J. Prakt. Chem.* 159, 292 (1941).
7. Wanka J., Jureček M., Holánek F., *Collection* 14, 162 (1949).
8. Tomíček O., *Potenciometrické titrace*, Praha 1941, 76.
9. Zuman P., *Chem. listy* 46, 516 (1952).
10. Heyrovský J., Forejt J., *Z. phys. Chem.* 193, 77 (1943).
11. Heyrovský J., *Chem. listy* 35, 155 (1941).
12. Heyrovský J., *Öster. Chem. Ztg.* 48, 24 (1947).
13. Heyrovský J., *Trans. Faraday Soc., Disc. No 1*, 212 (1947).
14. Ševčík A., *Collection* 13, 7, 349 (1948).
15. Proske G., *Ber.* 71, 1785 (1938).

Došlo do redakcie 14. II. 1953