

577.576

PŘÍSPĚVEK KE KVANTITATIVNÍMU STANOVENÍ VANILINU 2,4-DINITROFENYLHYDRAZINEM

JOSEF MELUZÍN

Výzkumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Kvantitativní stanovení vanilinu titračně [1], jakož i vážkově je omezeno pro pokud možno čisté preparáty anebo směsi, neovlivňující chemismus kvantitativních reakcí. Podle okolností bývají výsledky někdy přibližné [2]. Titračních metod se s oblibou používá v technické praxi ke kontrole odpadových vod po krystalisaci vanilinu [3], gravimetrických pro studium specifických vlastností uvedeného aldehydu. Těchto metod ale nemůžeme užítí v oněch případech, kde titrovatelná funkční skupina je obsazena anebo přichází-li vanilin znečištěn jinými solitvornými látkami, jako tomu bývá u alkalických hydrolyrátů oxydovaného ligninu. Vzorovým příkladem jsou oxydované sulfitové výluhy. Za příznivých reakčních podmínek obsahují kromě vanilinu, kyseliny vanilinové, guajakolu a jiných látek také acetovanilon. V takových směsích se nedá vanilin stanovit přímo ani titračně ani vážkově. Vlastnímu stanovení předchází předběžné úpravy, které musí vést k izolaci pokud možno nejčistšího jedince. Tyto mnohdy obtížné operace se obcházejí a zavádějí se t. zv. bleskové orientační metody [4], kterých se úspěšně používá pro řešení složitějších úkolů daných rozmanitostí reakčních podmínek jakož i pestrostí výsledných zplodin.

Velmi vhodné sražedlo pro kvantitativní stanovení vanilinu je hydrazid kyseliny m-nitrobenzoové, po prvé užitý Hanušem [5]. Uvedený hydrazid má své přednosti i nedostatky. Svými vhodnými vlastnostmi převyšuje jiná sražedla, ale dlouhá doba stání pro kvantitativní vysrážení vedla k nutnosti hledat lepší agens.

Značné zkrácení analytické doby se dosáhne použitím 2,4-dinitrofenylhydrazinu I. I je znám delší dobu jako reagens pro sloučeniny s funkcí karbonylovou [6]. Brickmann a Hibbert použili I ke sražení vanilinu a vaniloyl-metyl-ketonu, ale metodu pro kvantitativní stanovení nepopsali [7]. Pearl ve své práci [8] popsal stručně užití uvedeného hydrazinu pro stanovení vanilinu, popsal přednosti stanovení, identifikoval získaný vanilin-2,4-dinitrofenylhydrazon, ale bližší podmínky neuvedl.

Studoval jsem podmínky, za kterých se vanilin srazí kvantitativně.

Při studiu podmínek kvantitativního sražení vanilinu se moje zkušenosti lišily od údajů Pearlových. Získaná sraženina procházela na začátku filtrace sintrovaným sklem do filtrátu, a obtížně se vypírala. V tab. 1 jsou uvedeny některé výsledky analýz provedených tímto způsobem.

Tabulka 1

vanilin navážka	kondensát	vanilin nález	% stanovení	doba stání
0,1005	0,2176	0,0996	99,14	3 hod.
0,1700	0,3696	0,1692	99,52	4 hod.
0,1460	0,3174	0,1453	99,52	12 hod.
0,0038	0,0093	0,0043	112,—	12 hod.
0,2005	0,4378	0,2005	100,—	3 hod.
0,1396	0,3026	0,1386	99,25	3 hod.
0,1850	0,4005	0,1834	99,10	3 hod.

Srážedlo, 2,4-dinitrofenylhydrazin, byl odvažován v 1 a $\frac{1}{2}$ násobném přebytku na theoretické množství odpovídající 0,2 g vanilinu a byl rozpuštěn v 2 n HCl. Při vyšší navážce srážedla vzniká těžko filtrovatelná sraženina. Vanilin o b. t. 80—81° C s obsahem OCH_3 20% byl navažován v množstvích mezi 0,02—0,2 g. Data získaného hydrazonu se shodovala s údaji Pearlovými. Sraženina je v kyselých roztocích nerozpustná [9].

Koncentrace srážedla byla zvolena tak, aby se z roztoku po 12-hodinovém stání nevylučovala po filtraci za horka při 80—90° C žádná sraženina. Tak na 0,2 g vanilinu bylo užito 100 ml 2 n HCl obsahující 0,4 g 2,4-dinitrofenylhydrazinu. Vysrážený hydrazon se vylučoval přechodem z koloidního roztoku, z kterého se zahřátím vyloučil jako vločky syté červené barvy, chovající se při pozdější filtraci jako bahnitá hmota. Byly vypírány do zmizení reakce na Cl^- , sušeny a váženy.

Že se sraženina obtížně filtruje souvisí zřejmě s podmínkami přechodu z koloidního roztoku kondensovaného produktu do stavu vloček. Aby se tvorba sraženiny urychlila a její filtrovatelnost se zlepšila, byly vytvořeny podmínky pro vysolení koloidu tím, že byl přidán k roztoku vanilinu ještě před srážením elektrolyt. Účinek elektrolytu, chloridu anebo síranu sodného v koncentraci od 1,3 do 3,3% působí na roztok příznivě. Sraženina se vysolovacím účinkem elektrolytu vyloučila rychleji a vznášela se při hladině. Když byla po kratším zahřívání a 2—3-hodinovém stání vpravena do filtračního kelímku s asbestovou vložkou, vytvořila souvislou vrstvu, neucpávala předčasně vložku a propouštěla v jednom nálevu hlavní podíl srážecího prostředí a dala se dále dobře vyprat vodou. Z počátku se vymýval nažloutlý filtrát zadržený na sraženině, později čirá prací voda až do zmizení reakce na Cl^- . Na začátku vypírání byla sraženina zvířena ve vodě silným mícháním tyčinkou a v dalším praní byla voda na sraženinu přidávána trvale z dělicí nálevky tak, aby přisátá sraženina byla právě zalita vodou.

Nový způsob stanovení vanilinu

Příprava srážedla

Na tárovacích vahách se odváží 0,4 g 2,4-dinitrofenylhydrazinu do baňky objemu 250 ml. Odměrným válcem se přidá 100 ml 2 n HCl, baňka se vloží do vodní lázně a zahřívá. Při 80—90° C přejde dinitrofenylhydrazin do roztoku. Horký roztok se sfiltruje a získaný horký filtrát se ihned použije ke srážení vanilinu.

Vlastní srážení

Odvážené množství látky s 0,0020—0,2 g vanilinu se rozpustí v 50 ml vody za tepla v kádince na vodní lázni, přidají se asi 2 g chloridu sodného p. a. a po rozpuštění se teplý roztok sráží horkým srážedlem čerstvě připraveným, jak výše udáno, přidávaným po kapkách. Po každém přidavku srážedla se vylučuje sytě červená sraženina vanilin-2,4-dinitrofenylhydrazonu. Kádinku se sraženinou přikryjeme hodinkovým sklíčkem a zahříváme ještě půl hodiny na vroucí vodní lázni, aby hydrazon přešel do dobře filtrovatelné formy. Potom sejmeme kádinku se sraženinou z vodní lázně, necháme schladit na 20° C a po 2—3-hodinovém stání sfiltrujeme sraženinu přes asbestovou vložku ve Goochově filtračním kelímku. Suší se při 105° C do konstantní váhy. Váha sraženiny násobená faktorem 0,457895 po zaokrouhlení na čtvrté desetinné místo dává množství vanilinu. Získaný hydrazon byl analyzován na obsah methoxyly. Bylo nalezeno 9,3% OCH_3 , vypočteno 9,34% OCH_3 . V tab. 2 jsou uvedeny výsledky analys vanilinu s užitím různých množství elektrolytů, chloridu a síranu sodného jako vysolovadel [10].

Tabulka 2

vanilin navážka	kondensát	vanilin nález	% stanovení	g elektrolyt	složení
0,1636	0,3570	0,1635	100,—	3	NaCl
0,1390	0,3035	0,1390	100,—	1	NaCl
0,0122	0,0266	0,0122	100,—	5	NaCl
0,1164	0,2536	0,1161	99,76	5	NaCl
0,0028	0,0056	0,0026	92,85	5	NaCl
0,0223	0,0491	0,0225	100,81		Na_2SO_4
0,0181	0,0394	0,0180	99,67	5	Na_2SO_4
0,0020	0,0048	0,0022	110,—	2	Na_2SO_4
0,1042	0,2296	0,1051	100,80	5	Na_2SO_4
0,1650	0,3611	0,1653	100,18	5	NaCl

Souhrn

Byly vyšetřovány podmínky kvantitativního srážení vanilinu jako 2,4-dinitrofenylhydrazonu a bylo zjištěno, že přísada chloridu sodného před srážením působí jako vysolovadlo pro kvantitativní vysrážení hydrazonu v dobře filtrovatelné a promývatelné formě.

К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВАНИЛИНА ПРИ ПОМОЩИ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНА

·ИОЗЕФ МЕЛУЗИН

*Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности,
Братислава*

Выводы

Исследованы условия количественного осаждения ванилина в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Определено, что прибавление хлористого натрия перед осаждением имеет высаливающее действие при количественном осаждении гидразона в хорошо фильтруемом и промываемом виде.

Получено в редакции 1-го сентября 1953 г

BEITRAG ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON VANILIN MIT 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZIN

JOSEF MELUZÍN

Forschungsinstitut der Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Untersuchung der Bedingungen quantitativer Ausfällung des Vanilins als 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde festgestellt, dass der Zusatz von Natriumchlorid vor der Fällung das Aussaltzen begünstigt und das Hydrazin fällt in quantitativer, gut filtrierender und abspülender Form aus.

In die Redaktion eingelangt den 1. IX. 1953

LITERATURA

1. Schimmels, Ber. 56, 10 (1915).
2. Seifensiederztg 65, 614 (1938).
3. Hunger H., Seifensiederztg 67, 508 (1940).
4. Pearl I. A., Beyer D. L., Tappi 33, 546 (1950).
5. Hanuš J., Z. Untersch. Nahr.-Genussmitt. 10, 586 (1905).
6. Brady L., J. Chem. Soc. 756 (1931).
7. Allen F. H., J. Amer. Chem. Soc. 52, 2954 (1930).
8. Brickmann, Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2149 (1940).
9. Pearl I. A., J. Amer. Chem. Soc. 64, 1430 (1942).
9. Strain H., J. Amer. Chem. Soc. 57, 758 (1935).
10. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950.

Došlo do redakcie 1. IX. 1953