

STANOVENIE HYDROXYLOVÝCH SKUPÍN V ORGANICKÝCH LÁTKACH*

OTAKAR MLEJNEK

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Uvedená metóda sa zakladá na acetylácii voľných alkoholických hydroxylových skupín organických látok ladovou kyselinou octovou, za použitia kyseliny sírovej ako katalyzátora, a na titračnom stanovení kondenzačnej vody Fischerovým činidlom. Tomuto stanoveniu nie je na závalu prítomnosť vody vo vzorkách. Metódu možno použiť pre ľubovoľný rozsah hydroxylových skupín, najvýhodnejšie však pre obsah 10—0,1%. Reakčná teplota je nízka, preto možno pracovať s látkami termolabilnými a prchavými. Metódu možno s výhodou použiť pre stanovenie hydroxylových skupín v syntetických živiciach.

1. Úvod

Stanovenie hydroxylových skupín acetylačnou metódou sa používalo už koncom minulého storočia [1, 2]. Vo svojom temer 60-ročnom vývoji prešiel tento spôsob celým radom zlepšení a modifikácií, ktorých len H. Mayer [3] uvádza do roku 1916 cez 250. Acetylačnú metódu možno rozdeliť do troch skupín: a) spôsob priamy, pri ktorom sa stanoví nadbytočné množstvo na esterifikáciu použitej kyseliny; b) spôsob nepriamy, pri ktorom sa izoluje acetylačný produkt pripravený nadbytkom kyseliny a podrobí sa kvantitatívnemu zmydelneniu; c) spôsob, pri ktorom sa stanoví kondenzáciou uvoľnená voda.

a) Priamy spôsob

Pri priamom spôsobe stanovenia sa používa ako acetylačné činidlo najviac anhydrid kyseliny octovej spolu s pyridínom [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Týmto činidlom možno stanoviť vedľa primárnych a sekundárnych alkoholov fenoly, tiofenoly a primárne a sekundárne amíny [9]. Reaguje však aj iný aktívny vodík. Reakciu ruší prítomnosť aldehydov, najmä nižších, ktoré sa v prítomnosti kyselín za tvorby voľných hydroxylových skupín kondenzujú [16]. Reakcia terciárnych alkoholov nie je kvantitatívna. Prítomné kyseliny treba stanoviť v osobitnej vzorke. Väčšie množstvo vody vo vzorke je na závalu, pretože rozkladá esterifikačné činidlo [16]. Reakčná teplota závisí od povahy alkoholu. Nízkomolekulové primárne alkoholy možno acetylovať za chladu v priebehu 1—2 hod. [9]. Sekundárne alkoholy a najmä fenoly vyžadujú vyššiu teplotu [8] (100—118 °C). Reakčný čas závisí od reakčnej teploty. Kým pri bode varu acetylačnej zmesi (118 °C) sa počíta v minútach [8], pri reakcii za studena v hodinách a dňoch [3].

* Prednesené na chemickom sjazde v Banskej Štiavnici v júli 1954.

Mnoho výhod prináša použitie acetylchloridu ako acetylačného činidla [7, 13]. Rušivý vplyv aldehydov je menší, potrebná reakčná teplota je nižšia. Prítomnosť vody však je tiež na závädu.

S úspechom sa použil aj anhydrid kyseliny ftalovej [14], ktorý však vyžaduje vyššie reakčné teploty a čas (100 °C, 1—2 hod.). Môžeme ho ale použiť i pre vzorky s relatívne vysokým obsahom vody (20%). Fenolický hydroxyl nereaguje, reakciu nerušia aldehydy, ketóny a kyseliny. Amíny reagujú kvantitatívne.

Osobitnú zmienku zasluhuje použitie chloridov vyšších mastných kyselín, predovšetkým stearylchloridu [15]. Toto acetylačné činidlo umožňuje použitie jeho značného prebytku, čo zvyšuje citlivosť metódy bez toho, že by sa presnosť znížila.

Pre syntetické živice sa používa predovšetkým anhydrid kyseliny octovej [17, 18]. Pretože tu však ide zvyčajne o nízky obsah hydroxylových skupín, je použitie stearylchloridu oveľa výhodnejšie [19].

b) Nepriamy spôsob

Nepriamy spôsob [3, 7, 20] má tú výhodu, že umožňuje použitie značného prebytku acetylačného činidla, čo vedie k zníženiu reakčnej doby a k zvýšeniu citlivosti. Izolácia acetylproduktu je však spojená s nebezpečenstvom strát a bol dokázaný významný úbytok, najmä pri syntetických živiciach [21]. Nepriamy spôsob možno odporúčať v tých prípadoch, ak ide o termolabilné látky a ak čas nie je rozhodujúcim faktorom.

Ako činidlo sa tu používa anhydrid kyseliny octovej s pyridínom [21], ľadová kyselina octová alebo benzoová [20].

c) Spôsob stanoviaci kondenzačnú vodu

Vypracovanie tohto spôsobu bolo umožnené objavením Fischerovho činidla [22], ktorým možno stanoviť i nepatrné množstvo vody v organických látkach [23, 31]. Princíp stanovenia — acetylácia hydroxylových skupín kyselinou octovou a stanovenie kondenzačnej vody — umožňuje použitie značného prebytku acetylačného činidla, a tým využitie výhod nepriameho spôsobu za vylúčenia jeho nevýhod.

Kvantitatívny priebeh reakcie v dostatočne krátkom čase a pri nízkej teplote vyžaduje však použitie katalyzátora. Ako taký sa predovšetkým osvedčil fluorid boritý [32]. Spôsob reakcie podrobne opisujú Mitchel a Smith [33] s týmto hodnotením: Presnosť metódy sa pohybuje v hraniciach 0,3%, čo je prednosťou oproti predchádzajúcim spôsobom. Stanovenie možno urobiť v zriedených vodných roztokoch (až 90%). Pri vhodne volených pomeroch teploty, času a koncentrácie katalyzátora je možné i stanovenie fenolov vedľa alkoholov.

Prítomnosť kyselín i vo väčších množstvách nie je stanoveniu na závalu. Rušia aldehydy a v menšej miere aj ketóny. Kvantitatívne reagujú primárne a sekundárne amíny, merkaptány a acetály.

Tieto závery nás viedli k tomu, že sme tento spôsob zvolili za najvýhodnejší; snažili sme sa neprístupný katalyzátor a rozpúšťadlá nahradiť prístupnými a zjednodušiť spôsob tak, aby vyhovoval sériovému stanoveniu, s uprednostnením prípadov s malým obsahom hydroxylových skupín.

2. Činidlá

a) Acetylačné činidlo

Do litrovej destilačnej banky opatrenej zábrusom sa vpraví 600 ml ľadovej kyseliny octovej, 100 ml benzénu a 5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Banka sa nasadí na frakčnú kolónu opatrenú markusovým nástavcom (nástavec na stanovenie vody xylénovou destiláciou) a spätným chladičom. Zmes sa varí tak dlho, kým sa v postrannom rameni nástavca objavujú kvapky vody (asi 3—4 hod.). Nadbytočný benzén sa potom oddestiluje až do teploty pár 115 °C. V destilačnej banke nám ostane acetylačné činidlo, obsahujúce okolo 1% kyseliny sírovej a asi 0,02% vody. Činidlo sa uchováva v hnedej reagenčnej fľaši s dvojitým uzáverom.

b) Bezvodý pyridín

V popísanej aparatúre sa refluxuje 500 ml pyridínu s 100 ml benzénu, pokiaľ sa uvoľňuje voda. Nadbytočný benzén sa oddestiluje až do 110 °C, predloha sa vymení za dobre vysušenú banku a do nej sa predestiluje pyridín, pri čom všetky uzávěry treba opatřit chlóralkaliovou rúrkou. Získaný pyridín obsahuje asi 0,3% vody a treba ho uchovávať v reagenčnej fľaši s dvojitým uzáverom.

3. Zariadenie

Esterifikácia sa robí v 100 ml jódových bankách s dobre tesniami sklenenými zátkami v bežnej laboratórnej sušiarne pri 60 °C ± 1 °C. Na stanovenie kondenzačnej vody možno použiť normálne zariadenie pre Fischerovu titráciu [33, 34], najlepšie za použitia sledovania konečného bodu pomocou polarizačného princípu „dead Stop“ [38, 39].

Koncentrácia titračného činidla je asi 2—3 mg H₂O/1 ml. Štandardizácia sa urobila na kryštalický normálny vínan sodný.

4. Postup

Do 100 ml jódových baniek sa odpipetuje presne 5 ml acetylačného činidla a do tohto sa diferenčne naváži presne 2—2,3 mekv. skúšanej látky, počítané na obsah hydroxyly. Banka sa dobre zatvorí zátkou, do jednej polovice mierne natretou zábrusovým mazom a uloží sa do sušiarne, vykúrenej na 60 °C ± 1 °C. Reakčný čas je 60 minút, pre látky ťažko sa esterifikujúce 90 minút. Po uplynutí potrebného času sa nechá banka voľne vychladnúť, nato sa do nej napipetuje presne 1 ml bezvodého pyridínu, ktorý otupí kyselinu sírovú, použitú ako

katalyzátor. Táto operácia je nevyhnutná, ináč by rovnovážna reakcia medzi kyslíčnikom siričitým a vodou, ktorá tvorí princíp Fischerovho stanovenia vody, bola posunutá v neprospech kvantitatívneho priebehu. Obsah banky sa dobre pomieša a kondenzačná voda sa stanoví titráciou Fischerovým činidlom. Súčasne so vzorkou musí bežať slepý pokus za dodržanie všetkých operácií ako pri vzorke, čím sa zistí obsah vody v použitých činidlách. Ďalej treba stanoviť v osobitnej vzorke aj obsah vody vo vzorke samej. Je užitočné robiť stanovenie aspoň v dvoch paralelkách.

Ak treba stanoviť obsah hydroxylových skupín v látkach nerozpustných v ľadovej kyseline octovej (syntetické živice a p.), odpipetuje sa do prázdnej jódovej banky najprv 5 ml bezvodého chloridu uhličitého, nato sa naváži vzorka a až po rozpustení sa pridá acetylačné činidlo. Chlorid uhličítý potom, prirodzene, treba pridať i do slepého pokusu.

5. Výpočet

Obsah hydroxylových skupín vo vzorke v percentách, ak vezmeme do úvahy obsah vlhkosti vo vzorke a obsah vody v činidlách, je daný vzorcom:

$$\% \text{ OH v pôvodnej vzorke} = 0,0944 \cdot X \cdot \left[\frac{\text{SoH} - \text{Ssl}}{\text{NoH}} - \frac{\text{SH}_2\text{O}}{\text{NH}_2\text{O}} \right],$$

kde X = mg H₂O/l ml titračného činidla,
 NH₂O = navážka vzorky pre stanovenie vlhkosti,
 NoH = navážka vzorky pre stanovenie obsahu OH,
 SH₂O = spotreba titračného činidla pri stanovení H₂O,
 SoH = spotreba titračného činidla pri stanovení OH,
 Ssl = spotreba titračného činidla pri slepom pokuse.

6. Ohodnotenie metódy

Na preskúšanie uvedenej metódy čo do reprodukovateľnosti a presnosti sa stanovil obsah hydroxylových skupín v izoamylalkohole čistoty p. a., ktorý sa vopred starostlivo predestiloval, pričom sa zachytila prostredná frakcia pri teplote presne 132 °C, pri 760 mm Hg, a to v desiatich paralelných vzorkách. Získané výsledky sú uvedené v tab. 1 a z nich je podľa metódy sovietskeho autora Komara urobené hodnotenie výsledkov pomocou štatistickej matematiky [35, 36].

Smerodajná odchýlka jednotlivých meraní je 0,155%, priemerná odchýlka 0,049. T test (t = 2,04) poukazuje na to, že ide o bezvýznamné odchýlky, ak vezmeme do úvahy 5% toleranciu, čo značí, že stanovenie nie je zafažené systematickou chybou, ale len náhodilými chybami.

Takto nájdená hodnota sa pohybuje v hraniciach 19,19 ± 0,11%. Pravdepodobná relatívna chyba je 0,18%.

Na zistenie citlivosti metódy, t. j. možnosti použitia pre rôzny obsah hydroxylových skupín sa pripravili štandardy skúšaného izoamylalkoholu v benzéne,

Tabuľka 1. Obsah hydroxylových skupín v izoamylalkohole p. a.

č. vzorky	% OH teoret.	% OH zistené	priemer	odchýlka od priemeru	odchýlka od teórie
1	19,29	19,23	19,19	+ 0,04	- 0,06
2		19,14		- 0,05	- 0,15
3		19,43		+ 0,24	+ 0,14
4		19,03		- 0,16	- 0,26
5		19,16		- 0,03	- 0,13
6		19,04		- 0,04	- 0,25
7		19,00		- 0,19	- 0,29
8		19,16		- 0,03	- 0,13
9		19,26		+ 0,07	- 0,03
10		19,48		+ 0,29	+ 0,19

vopred starostlivo zbaveného stôp alkoholu destiláciou so sodíkom, tak aby sa obsah hydroxylových skupín pohyboval okolo 1% (A), 0,1% (B), 0,03% (C). Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2. Stanovenie obsahu hydroxylových skupín v štandardoch izoamylalkoholu v benzéne

vzorka	číslo	% OH teoret.	% OH zistené	priemer	odchýlka od priemeru	odchýlka od teórie
A	1	0,886	0,878	0,884	- 0,006	- 0,008
	2		0,896		+ 0,012	+ 0,010
	3		0,890		+ 0,006	+ 0,004
B	1	0,101	0,102	0,101	+ 0,001	+ 0,001
	2		0,100		- 0,001	- 0,001
	3		0,101		0,000	0,000
C	1	0,030	0,031	0,030	+ 0,001	+ 0,001
	2		0,030		0,000	0,000
	3		0,028		- 0,002	- 0,002

Štatistické hodnotenie týchto výsledkov stanovenia hydroxylových skupín v štandardoch s malým obsahom hydroxylov je v tab. 3.

Tabuľka 3. Štatistické hodnotenie stanovenia obsahu hydroxylových skupín v štandardoch izoamylalkoholu v benzéne

vzorka	smerod. odchýlka jedn. meraní	priem. odchýlka jedn. meraní	odchýlka na úkor chýb	chyba sa pohybuje v hraniciach	pravdepod. rel. chyba stanov.
A	0,0074	0,0040	náhodil.	0,0021 ± 0,017	± 1,48
B	0,0007	0,0005	náhodil.	0,0003 ± 0,002	± 1,30
C	0,0008	0,0005	náhodil.	0,0007 ± 0,002	± 4,07

Z výsledkov vidieť, že i pre obsah 0,03% hydroxylov sa získali použiteľné výsledky. Relatívna chyba stanovenia stúpa s klesajúcim obsahom hydroxylov. Napriek tomu stanovenie obsahu 0,1% hydroxylov možno urobiť s relatívnou chybou $\pm 1,3\%$, čo poukazuje na prednosť tejto metódy. Obsah vody vo vzorkách však znižuje podstatne citlivosť stanovenia, pretože s klesajúcim množstvom hydroxylov treba používať väčšie navážky vzorky.

Možnosti použitia tejto metódy uvádza tab. 4. Podľa nej však neslobodno usudzovať o presnosti metódy, pretože používané chemikálie boli podradnej akosti. Z tabuľky vidno, že stanovenie primárnych a sekundárnych hydroxylových skupín nerobí ťažkosti. Acetylácia terciárnych hydroxylov nie je úplná, práve tak ako ani acetylácia fenolického hydroxyly.

Tabuľka 4. Stanovenie hydroxylových skupín v niektorých alkoholoch a fenoloch

č.	alkohol	čistota	% OH teoret.	% OH zistené	rozdiel od teoret.
1	etyl	pss.	36,92	36,06 \pm 0,44	— 0,86
2	n-butyl	pss. SpChH	22,95	22,16 \pm 0,09	— 0,79
3	n-amyl	pur. SpChH	19,29	18,53 \pm 0,21	— 0,76
4	izoamyl	pur. SpChH	19,29	18,74 \pm 0,10	— 0,54
5	n-heptyl	pur. Ciba	14,64	14,03 \pm 0,08	— 0,61
6	izooktyl	techn. LTD	13,06	12,43 \pm 0,18	— 0,63
7	lauryl	tech. SpChH	9,13	9,09 \pm 0,12	— 0,04
8	benzyl	pur. Ciba	15,73	15,26 \pm 0,30	— 0,47
9	cyklohexanol	pur. Ciba	16,97	15,68 \pm 0,10	— 1,29
10	izopropyl sek.	pur. SpChH	28,30	26,06 \pm 0,02	— 2,24
11	butyl sek.	pur. SpChH	22,95	21,26 \pm 0,72	— 1,69
12	butyl tere.	tech. SpChH	22,95	18,69 \pm 0,16	— 4,26
13	etylénglykol	pur. Ciba	58,40	52,09 \pm 0,10	— 2,71
14	dietylénglykol	techn. Ciba	32,06	30,76 \pm 0,04	— 1,30
15	1,3-butylglykol	pur. Ciba	37,74	35,61 \pm 0,10	— 2,13
16	glycerín	redes. SpChH	55,40	51,96 \pm 0,03	— 3,44
17	fenol	techn.	18,07	2,29 \pm 0,80	— 15,78
18	m-krezol	techn.	15,82	5,75 \pm 0,09	— 10,07
19	p-krezol	techn.	15,82	3,53 \pm 0,07	— 12,29

Konečne tab. 5 ukazuje príklad použitia tejto metódy na stanovenie hydroxylových skupín v lineárnych polyesterových živiciach a podáva porovnanie oproti stanoveniu dosiaľ používanými metódami, pri ktorých sa zisťuje nadbytočné, nezreagované množstvo acetylačného činidla. Na podklade takto stanovených hydroxylov sú potom rátané molekulové váhy týchto živíc [37] a pre názornosť sú porovnané s hodnotami, získanými kryoskopicky z dioxánových roztokov.

Smerodajná odchýlka metódy A (acetylácia acetylchloridom v toluéne a alkalimetrické stanovenie nadbytku acetylchloridu) je rovná 0,367% a pri metóde B (titrácia kondenzačnej vody Fischerovým činidlom) je 0,047%. Priemerná odchýlka jednotlivých meraní je pri metóde A 0,149%, pri metóde B 0,019%. Pre našu metódu hovoria aj iné výsledky kryoskopických údajov molekulových váh. Týka sa to predovšetkým vyššie vykondenzovaných polyesterov s malým množstvom hydroxylových skupín, kým pri ich vyššom obsahu súhlasia výsledky oboch metód lepšie.

Tabuľka 5. Stanovenie hydroxylových skupín a molekulových váh v polyesterových živiciach

č.	% OH metódou A	% OH metódou B	molek. váhy podľa A	molek. váhy podľa B	molek. váhy kryoskop.
1	0,99 ± 0,75	0,24 ± 0,00	1227 ± 285	1571 ± 4	1785
2	2,15 ± 0,07	2,09 ± 0,03	1030 ± 15	1591 ± 29	1389
3	2,84 ± 0,38	2,49 ± 0,06	1143 ± 140	1270 ± 23	1523
4	3,97 ± 0,31	3,21 ± 0,06	758 ± 44	921 ± 10	1032
5	6,97 ± 0,14	6,75 ± 0,04	484 ± 9	480 ± 14	481
6	9,88 ± 0,02	9,86 ± 0,06	341 ± 1	343 ± 2	342

7. Záver

Uvedenú metódu stanovenia hydroxylových skupín v organických látkach možno s výhodou aplikovať na rad látok tam, kde sú málo úspešné ostatné acetylačné metódy, najmä pri látkach s nízkym obsahom hydroxylových skupín. Dobré výsledky sa získali aj pri monoglyceridoch a diglyceridoch lanového oleja, pri stanovení hydroxylových skupín ricínového oleja a pri lanovým olejom modifikovaných alkydových živiciach. Stanovenie 10 vzoriek v dvoch paralelkách nevyžaduje viac ako jeden pracovný deň. Metóda bola použitá aj pre štúdium kinetiky a mechanizmu kondenzačných a reesterifikačných reakcií, pri ktorých zanikajú alebo sa uvoľňujú hydroxylové skupiny.

Dosiaľ známe metódy na stanovenie hydroxylových skupín nemožno uspokojivo aplikovať na polyesterové živice, a to pre ich nedostatočnú citlivosť. Pre tento účel bola vypracovaná nová modifikácia Hennionovej a spol. metódy, pri ktorej sa acetylujú hydroxylové skupiny ľadovou kyselinou octovou za použitia 1% H₂SO₄, 1 hod. pri 60 °C, a stanoví sa kondenzáciou uvoľnená voda pomocou Fischerovho činidla. Touto metódou možno stanoviť obsah hydroxylových skupín až do 0,03%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛАХ

ОТАКАР МЛЕЙНЕК

Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов,
Братислава

Выводы

Существующие методы определения гидроксильных групп нельзя удовлетворительно применять в анализе полиэфирных смол, так как они недостаточно чувствительны. Поэтому разработана новая модификация метода Генниона. Гидроксильные группы ацетируются ледяной уксусной кислотой, с применением 1 % H_2SO_4 , в течение 1 часа при 60 °C, и с помощью реактива Фишера определяется вода, освобожденная конденсацией. Точность определения гидроксильных групп по этому методу является 0,03 %.

DIE BESTIMMUNG VON HYDROXYLGRUPPEN IN POLYESTERHARZEN

ОТАКАР МЛЕЙНЕК

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Hydroxylgruppen können nicht in befriedigender Weise auf Polyesterharze angewendet werden, u. zw. zufolge ihrer ungenügenden Empfindlichkeit. Für diesen Zweck wurde eine neue modifizierte Methode nach Hennion und Mitarbeiter ausgearbeitet, bei welcher die Hydroxylgruppen mittels Eisessig acetyliert werden, unter Verwendung von 1% H_2SO_4 , 1 Stunde bei 60 °C, worauf das bei der Kondensation frei gewordene Wasser mit dem K. Fischer-Reagenz bestimmt wird. Nach dieser Methode ist es möglich einen Gehalt an Hydroxylgruppen bis zu 0,03% zu bestimmen.

LITERATÚRA

1. Benedikt, Ulzer, Chem. Ztg. 18, 486 (1887).
2. Tissier, Ann. Chim. Phys. 29, 6, 364 (1893).
3. Mayer H., *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 1916, 522—539.
4. Fred, Wynne, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 278 (1936).
5. Gnamm H., *Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel*, Stuttgart 1942, 332—333.
6. Ogg, Porter, Wilits, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 394—397 (1945).
7. Jureček M., *Organická analýza*, Praha 1950, 320.
8. Dewalt C. W., Glen R. A., Anal. Chem. 24, 11, 1789—95 (1952).
9. Petrova L. N., Žur. anal. chim. 8, 1, 61—63 (1952).
10. Giacomelli P., Industr. Vern. 4, 11 (1950). Brit. Abst., C. 1950, 9, 361.
13. Johnson B. L., Anal. Chem. 20, 8, 777—779 (1948).
14. Elving P. J., Warshowsky B., Anal. Chem. 19, 12, 1006—1010 (1947).
15. Raymond E., Bouvatier E., Comptes rendus 209 (1939).
16. Siggia S., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, New York 1941.
17. Simonds H. R., Weith A. J., Bigetov M. H., *Handbook of Plastics*, 1949, 1059.
18. Koršák V. V., Rafikov S. R., *Vvedenie k izučeníju vysokomolekularných sojedinenij*, 1946, 102.
19. Vašta M., Dosiaľ nepublikované údaje, VUSP, 1953.

20. Bauer H. K., *Die organische Analyse*, Leipzig 1950, 52—55.
21. Čelnokova G. N., Rafikov S. R., Koršak V. V., *Izv. AN SSSR*, 2, 205 (1949).
22. Fischer K., *Angew. Chem.* 48, 26, 394—396 (1935).
23. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem.* 15, 4, 272—274 (1943).
24. Seaman W., Mc. Comas W. H., Allen C. H., *Anal. Chem.* 21, 4, 510—512 (1949).
25. Roberts F. M., Levin H., *Anal. Chem.* 21, 12, 1553—1555 (1949).
26. Mitchel J., Kangas, Seaman W., *Anal. Chem.* 22, 3, 484—486 (1950).
27. Hanna W. S., Johnson A. B., *Anal. Chem.* 22, 4, 555—558 (1950).
28. Wimberley J. S., *Anal. Chem.* 23, 4, 656—659 (1951).
29. Mitchel J., *Anal. Chem.* 23, 8, 1069—1075 (1951).
30. Neuss J., O'Brien M. G., Frediani H., *Anal. Chem.* 23, 9, 1332—33 (1951).
31. Péter F., Merényi A., *Mag. Kém. Lapja* 7, 9, 281 (1952).
32. Hennion G. P., Hinton H. D., Niewnland J. A., *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2857 (1933)
33. Mitchel J., Smith D. M., *Aquametry*, New York 1948; *Akvametrija*, Moskva 1952, 268—295.
34. Mlejnek O., *Techn. práca*, 1 (1953).
35. Komar N. P., *Žur. Anal. Chim.* 7, 6, 325—340 (1952).
36. Mlejnek O., *Techn. práca* 5, 3, 135—137 (1953).
37. Koršak V. V., Rafikov S. R., *Vvedenie k izučeníju vysokomolekularných sojedineníj*, Moskva 1946, 94—104.
38. Wernimont G., Hopkinson F. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15, 4, 272—274 (1943).
39. Evans D. P., *Analyst* 72, 812, 98—101 (1947).

VPLYV VONKAJŠÍCH PODMIENOK NA STABILITU FURFURALU*

RADISLAV DOMANSKÝ

Laboratórium pre výskum dreva a celulózy pri Ústave chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Cieľom tejto práce bolo vyšetrenie a preštudovanie podmienok, ktoré ovplyvňujú či už pozitívne alebo negatívne stabilitu furfuralu v roztokoch, najmä v zriedených vodných roztokoch pri teplotách ležiacich v rozmedzí 20 až 50 °C. Problému stability furfuralu sa v poslednom čase venovalo niekoľko prác [1, 2, 3], avšak ani jedna z nich sa nezaobrá technicky dôležitým prípadom rozkladu furfuralu v zriedených vodných roztokoch za teplôt bežných v technickej praxi.

Pokusná časť

Rozklad furfuralu bol sledovaný analyticky podľa úbytku voľných aldehydických skupín. Na tento účel sme používali Nollovu hydroxylamínovú metódu, ktorá spočíva v oximácii aldehydickej skupiny hydroxylamínhydrochloridom a v titrácii uvoľnenej kyseliny solnej [4].

* Prednesené na sjažde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.