

LITERATÚRA

1. Zuman P., Chem. Listy 46, 73 (1952). 2. Kuhn R., Birkhofer L., Quackenbusch F. W., Ber. 72, 407 (1939). 3. Röhling S., Petráčková M., Jirousek L., Chem. Listy 47, 1458 (1953). 4. Matoušek L., Laučíková O., Chem. Listy 47, 1062 (1953). 5. Hata T., Res. Food Sci. 2, 13 (1949). Cit. z knihy Březina M., Zuman P., *Polarografie v lékařství, biochemii a farmácii*, Praha 1952, 265. 6. McDonnell L. R., Silva R. B., Feeney R. R., Arch. Biochem. Biophys. 32, 288 (1951). 7. Pihár O., Chem. Listy 47, 1401 (1953). 8. Grubner O., Chem. Listy, 47, 1133 (1953). 9. Vlček A. A., Chem. Listy 47, 1428 (1953).

STANOVENIE METYLOLOVÝCH SKUPÍN VO FENOLFORMALDEHYDOVÝCH REZOLOCH*

VLADIMÍR VOROBYOV

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Hoci sú fenolformaldehydové rezoly jedny z najstarších syntetických živíc, dosiaľ sa hodnotia buď konvenčnými, alebo nedokonalými chemicko-analytickými metódami. Chýba predovšetkým chemicko-analytická metóda na hodnotenie jednej z najdôležitejších vlastností rezolov — tvrditeľnosti teplom a kyselinami. Tvrditeľnosť rezolov spôsobujú metylolové skupiny, prípadne dimetyléterické mostíky; dosiaľ v literatúre uvádzané metódy na ich zisťovanie sú však obvykle nešpecifické, veľmi zdĺhavé a nepresné.

Sprung [1] sa pokúšal nájsť metódu na stanovenie metylolových skupín sledovaním bromácie čistých fenolalkoholov. Avšak Ruderman [2] podrobnejším výskumom zistil, že sa rôzne fenolalkoholy rôzne chovajú pri bromácii, a preto nemožno vypracovať jednotný predpis na bromáciu živíc, ktoré sú ich zmesami.

Lilley a Osmond [3] zistili, že špecifickou reakciou pre metylolové skupiny je oxydácia jódom v alkalickom prostredí. Zistili však, že pri oxydácii prebieha aj vedľajšia reakcia — substitúcia jódu do jadra. Súčasným stanovením kyseliny jodovodíkovej a zložitým výpočtom eliminujú vedľajšiu reakciu, pričom dostávajú výsledky s chybou 0,5—3 %, počítané na čisté fenolalkoholy. Pri živiciach, ktoré majú nižší obsah metylolových skupín, je táto chyba značne väčšia. Pre amoniakové rezoly dala metóda autorom príliš nízke výsledky. Metóda okrem toho má rad ďalších nedostatkov. Problematický je už vlastný vzorec pre výpočet obsahu metylolových skupín. Metóda dáva vysoký obsah metylolových skupín v novolakoch, takže bola všeobecne kritizovaná aj v lite-

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

ratúre [5, 6]. H. Müller a I. Müller [6] hodnotia túto metódu ako nepoužiteľnú pre bežné živice, pretože okrem dvoch uvažovaných reakcií prebiehajú pravdepodobne aj niektoré ďalšie oxydačné reakcie za tvorby chinoidných štruktúr, ktoré sa prejavia zafarbením živíc priebehom stanovenia. Na analýzu rezolov navrhujú metódu, ktorou sa súčasne stanoví všetky reaktívne skupiny (metylolové skupiny, dimetyléterické a dimetylénaminické mostíky) kondenzáciou prečisteného rezolu so známym nadbytkom fenolu a stanovením nadbytku fenolu. Nevýhodou tejto metódy je predovšetkým jej veľká zdĺhavosť a obťažnosť. Postup si totiž vyžaduje precízne vyčistenie živice od voľných fenolov niekoľkonásobným prezrážaním živice pred analýzou, izoláciu živice a jej sušenie vo vákuu pri 20 °C, zahrievanie živice so známym nadbytkom fenolu a stanovenie voľného fenolu po oddelení od živice destiláciou vodnou parou.

Naproti tomu Martin [5] vypracoval jednoduchú metódu na stanovenie metyloolových skupín, ktorá tak isto spočíva na kondenzačnom princípe. Živica reaguje s veľkým nadbytkom fenolu v benzénovom roztoku za katalytického účinku kyseliny *p*-toluénsulfónovej, pričom vzniknutá kondenzačná voda sa vydestiluje do azeotropického nástavca. Z jej objemu sa vypočíta obsah metyloolových skupín, pričom výsledok zahŕňa aj dimetyléterické mostíky. Nedostatkou metódy je malá presnosť, ktorá závisí od presného odčítania objemu vody v azeotrope. Všeobecne je metóda už svojím makropostupom hrubá a ako taká sa hodí azda pre prevádzkovú kontrolu, málo však pre sledovanie výskumných prác.

Pri vývine metódy vhodnej na sledovanie výskumných prác v oblasti fenolformaldehydových živíc sme prevzali princíp kondenzačnej metódy Martinovej, pretože kondenzačná reakcia je pre metyloolové skupiny najtypickejšia. Od základu sme však prepracovali celý postup. Tak sme nahradili najmenej presnú operáciu — odčítanie objemu vody — presnejším titračným stanovením vody roztokom K. Fischera (ďalej K. F.), čo zároveň umožnilo prejsť na omnoho menšie návažky (z 15 g na 0,3 g). Druhý zdroj chýb — azeotropickú destiláciu — možno použitím titračného stanovenia vynechať, čím sa zjednoduší systém o benzén. Treba však za normálnej teploty kryštalický fenol nahradiť kvapalným krezolom. Táto zámena je osobitne výhodná, pretože umožňuje nielen hladký priebeh titrácie (benzén tvorí s roztokom K. F. zrazninu), ale urýchľuje aj kondenzáciu, lebo *m*-krezol je niekoľkonásobne reaktívnejší ako fenol. Krezol je okrem toho dobrým rozpúšťadlom. Na rýchle stanovenie je potrebné katalyzovať reakciu kyselinou *p*-toluénsulfónovou, ktorej roztok v *m*-krezole po odvodnení poskytuje jednoduché činidlo. Dostatočne rýchly priebeh reakcie, umožňujúci aplikáciu metódy pre veľké série analýz, možno podobne ako pri všetkých ostatných metódach dosiahnuť zvýšením teploty.

Takto vypracovaná metóda, ako vyplynie z nasledujúceho pracovného postupu, zachovala si z pôvodnej skutočne iba princíp. Je však rýchlejšia, presnejšia a pohodlnejšia. Vyžiadala si ešte niektoré menšie úpravy, najmä elektrometrickú indikáciu ekvivalentného bodu pri titrácii tmavo sfarbených roztokov roztokom K. F. (titrácia do mŕtveho bodu) [11, 12] a zaradenie neutralizácie kyseliny *p*-toluénsulfónovej pred titráciu.

Činidlá

1. Činidlo na stanovenie metylolových skupín sa pripravuje takto: Do litrovej banky sa naleje 500 g *m*-krezolu (veľká čistota nie je potrebná), 15 g monohydrátu kyseliny *p*-toluénsulfónovej [7], 100 ml benzénu a roztok sa odvodní azeotropickou destiláciou. Keď sa v azeotropickom nástaveci neoddeľuje nijaká voda, oddestiluje sa všetok benzén vyhriatím roztoku asi na 150 °C. Tmavo sfarbený zvyšok v banke po preliatí do fľaše s dvojitou zábrusovou zátkou slúži ako činidlo na metylolové skupiny.

2. Bezvodý pyridín sa pripravuje odvodňovaním obchodného azeotropickou destiláciou takto: Do dvojlitrovej banky sa naleje asi jeden liter pyridínu a 250 ml benzénu. Na banku sa nastaví niektorá nie veľmi účinná rektifikačná kolóna a azeotropický nástavec s teplomerom. Všetka prítomná voda sa vydestiluje azeotropicky, potom sa vydestiluje benzén ako frakcia do 105 °C. Zvyšok v banke je bezvodý pyridín, ktorý možno ešte predestilovať. Odvodnený pyridín obsahuje iba stotiny percenta vlhkosti.

3. Bezvodý metanol: Obchodný metanol (stačí čistoty purum) sa asi 6 hodín refluxuje so stružlinami horčička (asi 5 g na jeden liter) a predestiluje sa. Týmto jednoduchým postupom sa metanol odvodní až na stotiny percenta vlhkosti.

Postup

Do 100 ml jódovej banky so zábrusovou zátkou sa naváži diferencne 0,3—0,5 g jemne rozotretej živice, resp. 0,1—0,2 g fenolalkoholu, pridá sa 10 ml činidla, banka sa dobre zazátkuje, prípadne horná časť zábrusovej zátky sa zľahka natrie zábrusovou masťou a dá sa do termostatu vyhriateho na 90 °C. Po jednej hodine sa banka vyberie, nechá sa vychladnúť a pridá sa 2 ml bezvodého pyridínu, ktorým sa zároveň opláchnu zarosené steny jódovej banky. Po opätovnom vychladnutí sa uvoľnená voda stanoví titráciou roztokom K. F. do mŕtveho bodu. Urobí sa slepý pokus. Od celkovej stanovenej vody treba odčítať vodu prítomnú vo vzorke, ktorá sa v oddelenom pokuse stanoví titráciou roztokom K. F. takto: Do 100 ml jódovej banky sa pridá asi 10 ml bezvodého pyridínu (alebo bezvodého metanolu), ktorý sa stitruje normálnym spôsobom (titráciou do mŕtveho bodu). Do stitrovaného pyridínu sa diferencne naváži 0,5—1,0 g jemne rozotretej živice a po rozpustení živice sa prítomná vlhkosť znova stitruje. Rozdiel spotrieb sa dosadzuje do vzorca pre výpočet metylolových skupín, prípadne sa z neho vypočítava obsah vlhkosti vo vzorke.

Výpočet

Obsah metylolových skupín sa vypočíta zo vzorca:

$$\% \text{CH}_2\text{OH} = \frac{\left(S - S_0 - \frac{S_v \cdot N}{N_v} \right) \cdot E \cdot 172,3}{N},$$

kde S = spotreba K. F. na vzorku v ml,
 S_o = spotreba K. F. na slepý pokus v ml,
 S_v = spotreba K. F. pri stanovení vlhkosti v ml,
 N_v = návažok na stanovenie vlhkosti v mg,
 N = návažok na stanovenie metylolových skupín v mg,
 E = ekvivalent K. F. v mg H_2O/ml K. F.

Poznámky

1. Návažky látok sa volia tak, aby spotreby pri titráciách sa pohybovali okolo 10 ml.
 2. Všetky látky si nevyžadujú hodinovú reakčnú dobu. Je však výhodné ju dodržať. Za ukončenie reakcie sa považuje doba o 30 minút dlhšia, ako treba na úplné rozpustenie vzorky. Úplné rozpustenie treba pozorovať predovšetkým pri živiciach, kde je v niektorých prípadoch potrebné predĺžiť reakčnú dobu na 2—3 hodiny.

3. Slepý pokus sa musí titrovať veľmi opatrne, pretože pri ňom mŕtvy bod na stupnici galvanometra leží omnoho nižšie ako pri vzorkách.

4. Všetky metódy na stanovenie metylolových skupín, ako aj uvedená metóda zahrnujú vo výsledku voľný formaldehyd. Obsah voľného formaldehydu stanovený merkurijodometricky [8] alebo kyanidomerkurimetricky [9] treba od výsledku odčítať.

5. V stanovení, ako sme už spomenuli, sú zahrnuté aj dimetyléterické mostíky, prepočítané na percento CH_2OH . Tento prepočet je oprávnený, pretože dimetyléterický mostík odpovedá svojím chovaním metylolovej skupine. Podľa najnovších náhľadov sa však dimetyléterické mostíky v bežných rezoloch nevyskytujú alebo sa vyskytujú len vo veľmi malom množstve [4], takže do výsledku sa nezanáša nijaká chyba.

6. Metóda je sériovej povahy, preto je výhodné stanovovať metylolové skupiny naraz vo väčšom počte vzoriek a vo viacerých paralelkách.

Tab 1. Overenie metódy

použitá látka	obsah CH_2OH			
	teoretické %	zistené %	priemer %	odchýlka %
<i>p</i> -krezolmonoalkohol	22,46	22,50	22,42	—0,04
		22,39		
		22,19		
		22,58		
		22,48		
<i>p</i> -krezoldialkohol	36,89	36,84	36,80	—0,09
		36,85		
		36,72		
dibenzyléter*	15,64	15,16	15,14	—0,50
		15,12		
		15,13		
krezolformaldehydový rezol (amoniakový)		5,69	5,72	—
		5,75		
		5,73		
novolak	0	0	0	0

* Použil sa len raz čistený produkt.

Overenie metódy

Metóda bola overená na štandardoch pripravených inž. J. Štímelom [10] a jej aplikovateľnosť sa preskúmala na krezolformaldehydových rezoloch. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tabuľkách.

Tab. 2. Stanovenie metylolových skupín v krezolformaldehydových rezoloch

katalyzátor	pomer krezol- -formaldehyd	% CH ₂ OH	katalyzátor	pomer krezol- -formaldehyd	% CH ₂ OH
amoniak	1 : 0,8	2,56	amoniak	1 : 2	13,4
amoniak	1 : 1	3,86	NaOH	1 : 0,8	2,9
amoniak	1 : 1,2	5,85	NaOH	1 : 1	3,13
amoniak	1 : 1,4	7,65	NaOH	1 : 1,2	7,53
amoniak	1 : 1,6	11,5	NaOH	1 : 1,4	11,1

Zhodnotenie metódy a možnosti jej aplikácie

Vypracovaná metóda dáva veľmi dobre reprodukovateľné výsledky na čisté fenolalkoholy, ako aj na rezoly. Pre novolaky dáva správny obsah metylolových skupín nulový. Výsledky v paralelných meraniach sú zhodné. Metóda je veľmi jednoduchá, pretože jedinou náročnejšou operáciou je stanovenie vody roztokom K. F. titráciou do mŕtveho bodu. Po zabehaní tohto stanovenia, ktoré je dnes nevyhnutné v každom analytickom laboratóriu, celý postup je málo náročný a dobre sa hodí pre sériové analýzy a pokusy. Azda jedinou nevýhodou metódy je veľký počet vedľajších stanovení, ako stanovenie vlhkosti, voľného formaldehydu, titrácia slepých pokusov a každodenná štandardizácia roztoku K. F. Ako však vyplýva z opisu ostatných metód používaných na stanovenie metylolových skupín, vyžadujú si tieto niekedy ešte väčší počet vedľajších meraní a operácií. Výhodou vedľajších stanovení uvedenej metódy je, že patria do kompletnej analýzy rezolov.

Metóda je dobre aplikovateľná na sledovanie výskumných prác v odbore fenolformaldehydových kondenzátov, a to či už na sledovanie kondenzácie, tvrditeľnosti alebo zmien štruktúry rezolov.

Ďalej je aplikovateľná nielen pre normálne rezoly, ale aj pre modifikované fenolformaldehydové kondenzáty. S úspechom bola použitá napr. pri sledovaní prípravy benzylovaných živíc a titanátových rezolov. Možno ju však aplikovať aj na iné syntetické živice rozpustné v krezole a upravované formaldehydom, a to pre všetky tie prípady, kde si formaldehyd zachoval časť svojej reaktivity (napr. metylol-polyamidy).

Metódu možno aplikovať aj mimo skupiny syntetických živíc na stanovenie formaldehydu, pravda, iba v nevodných prostrediach, kde práve ostatné metódy obvykle zlyhávajú.

Súhrn

Metylolové skupiny, ktoré najviac umožňujú tvrditeľnosť rezolov, dosiaľ sa stanovovali nedokonalými a obťažnými metódami. Dôkladným prepracovaním známej metódy vyvinula sa nová metóda, pri ktorej sa vzorky kondenzujú za prítomnosti kyseliny *p*-toluénsulfónovej s veľkým nadbytkom *m*-krezolu a uvoľnená voda sa priamo stanoví titráciou roztokom K. Fischera spôsobom do mŕtveho bodu. Z množstva stanovenej vody sa po odčítaní vlhkosti vo vzorke a po odčítaní vody uvoľnenej voľným formaldehydom vypočíta obsah metylolových skupín a prípadne prítomných dimetyléterických mostíkov. Metóda je jednoduchá, rýchla a dáva reprodukovateľné a presné výsledky.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛОЛОВЫХ ГРУПП В ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДОВЫХ РЕЗОЛАХ

ВЛАДИМИР ВОРОБЬЕВ

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов, Братислава

Выводы

Метилловые группы, которые больше всего способствуют отверждению резолов, определялись до сего времени неусовершенствованным и трудным методом. Основной переработкой известного метода был выдвинут новый способ, при котором проводится конденсация образцов в присутствии *p*-толуенсульфоновой кислоты при большом избытке *m*-крезола и освобожденная вода определяется титрацией раствором К. Фишера т. з. способом до остановки. На основании количества определенной воды, после вычета влажности в пробе и воды уvoльненной свободным формальдегидом, высчитывается содержание метилловых групп а также присутствующих мостиков. Метод является простым, быстрым и дает репродуковательные и точные результаты.

BESTIMMUNG VON METHYLOLGRUPPEN IN FORMALDEHYDRESOLEN

VLADIMÍR VOROBYOV

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Die MethyloIgruppen, die in erster Linie die Erhärtungsfähigkeit von Resolen ermöglichen, wurden bisher durch unvollkommene und mühsame Methoden bestimmt. Nach gründlicher Durcharbeitung einer bekannten Methode wurde eine neue Methode entwickelt, bei welcher die Muster in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure mit einem grossen Überschuss von Metakresol kondensiert werden, wobei das freigewordene Wasser direkt durch eine dead-stop Titration mittels des K. Fischer-Reagens bestimmt wird. Aus der Menge des festgestellten Wassers wird nach Abrechnung der Feuchtigkeit und des durch das freie Formaldehyd freigewordenen Wassers der Gehalt an MethyloIgruppen berechnet und eventuell auch der Gehalt anwesender Dimethylätherbrücken. Diese Methode ist rasch, einfach und gibt reproduzierbare und genaue Ergebnisse.

LITERATÚRA

1. Sprung M. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 13, 1, 35 (1941).
2. Ruderman I. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 753 (1946).
3. Lilley H. S., Osmond D. W. J., *J. Soc. chem. Ind.* 66, 340 (1947).
4. Petrov G. G., Vygodskaja M. B., Alexejeva K. G., *Chimija i fiziko-chimija vysokomolekularnych sojedinenij*, Moskva 1952, 217.
5. Martin F. W., *Anal. Chem.* 6, 883 (1951).
6. Müller H., Müller I., *Kunststoffe* 41, 186 (1951).
7. Gatterman, Wieland, *Die Praxis des Org. Chemikers*, Berlin 1940, 195.
8. Bring, *Chem. Prům.* 1, 9—10, 272 (1951).
9. de Jong J. I., *Rec. Trav. chim.* 72, 356 (1953).
10. Zpráva VÚKI, č. 170/1954, str. 5/1—5/17.
11. Tamtiež str. 1/14—1/16.
12. Evans P. P., *Analyst* 72, 812, 98 (1947).

SLOVENSKÉ AKTÍVNE ZEMINY (I)

J. RÁCIK, M. GREGOR

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Výskum rozvinutý na rozličných pracoviskách v ČSR po r. 1945 objavil niekoľko domácich zemín pozoruhodných vlastností. Tieto vlastnosti majú spoločné, hoci neurčité označenie „aktívita“, zahrnujúce vlastnosti adsorpčné, tixotropické, katalytické, výmeny iónov a i. Tak sa napr. dokázala schopnosť zeminy z Borovej hory pri Zvolene odfarbiť jedlé oleje, spôsobilosť braňanského bentonitu z Mostecká viazať zlievárenský piesok, zistil sa znamenitý tixotropický účinok kuzmického bentonitu pre účely galenickej farmácie, ďalej filtračný efekt michalovského halozitu v cukrovarníctve [1]. Hoci uvedené objavy majú alebo budú mať predovšetkým národohospodársky ohlas a znamenajú dôležitý krok pre rozšírenie domácej surovínovej základne, získané poznatky majú prevažne empirickú povahu a nezahrnujú ani všetky doteraz známe lokality týchto zemín.

Úlohou tejto práce je predovšetkým nazhromaždiť dostatočný faktový materiál (geologický i experimentálny) o domácich aktívnych zeminách. V experimentálnej časti sme sa opierali o čo možno najväčší počet identifikačných metód chemických, fyzikálno-chemických i technologických, aby na základe tohto materiálu bola umožnená jednak klasifikácia týchto zemín, jednak bližšie vymedzenie pojmu ich aktivity, t. j. vystihnutie súvislostí medzi ich fyzikálno-chemickými a technologickými kritériami. Pre zvládnutie úlohy zvolili sme územný systém a ovzorkovali sme najprv známe výskyty aktívnych zemín zo Slovenska; v druhej etape sa preskúmajú aktívne zeminy z Čiech a Moravy.

Zo slovenských lokalít odobrali sme 3 typické vzorky halozitu z pokusnej bane v Michalovciach, 1 vzorku bentonitu z odkrytej jamy v Kuzmiciach,