

METÓDA NA STANOVENIE ACETYLOVÝCH A SULFÓNOVÝCH SKUPÍN V ACETYLOVANOM A SULFÓNOVANOM POLYVINYLALKOHOLE

DOBROSLAV PRÍSTAVKA

Katedra analytickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Acetylovaný polyvinylalkohol má hojné použitie najmä v priemysle pri príprave vysokopercentných emulzií [1]. Jeho chemické vlastnosti a možnosti použitia sú do značnej miery závislé od množstva jednotlivých funkčných skupín a ich vzájomného pomeru, preto musí byť celý výrobný postup pod stálou analytickou kontrolou.

V technickej praxi na stanovenie acetylových skupín sa používajú metódy založené prevažne na hydrolýze (zmydelnení) príslušných polyvinylalkoholov [2]. Ako hydrolyzačné činidlá používajú sa vodné alebo alkoholické roztoky alkalických lúhov a niektoré kyseliny. Percentuálny obsah acetylových skupín sa buď vypočíta zo spotreby lúhu, alebo sa stanoví kyselina octová po uvoľnení silnejšími neprchavými kyselinami a vydestilovaní vodnou parou.

Voľba druhu lúhu, ako aj čas potrebný na hydrolýzu závisia od rozpustnosti použitého skúmaného derivátu polyvinylalkoholu. Výsledky alkalickej hydrolýzy ťažko hydrolyzovateľných vzoriek sú veľmi závislé od času trvania hydrolýzy a pri hydrolýze metylalkoholickým lúhom skoro vždy sa musí ešte dodatočne pridávať metylalkohol, lebo aj za použitia spätného vodného chladiča počas hydrolýzy hlavný podiel metylalkoholu vydestiluje.

Okrem hydrolyzačných metód používajú sa aj reesterifikačné metódy, pri ktorých sa uvoľnená kyselina reesterifikuje. Tieto metódy sa pre niektoré druhy derivátov polyvinylalkoholov nedajú použiť, lebo sú spojené s rôznymi komplikáciami a pre sledovanie výrobného postupu sú príliš zdĺhavé.

Metódy, pri ktorých sa uvoľnená kyselina octová destiluje a stanovuje titračne, sú príliš zdĺhavé a získané výsledky nie sú vždy dostatočne spoľahlivé.

Uvedené nedostatky som sa snažil odstrániť pri stanovení funkčných skupín v sulfónovanom polyvinylacetáte použitím propylalkoholického lúhu, ktorý sa veľmi dobre osvedčuje pri stanovení čísla zmydelnenia ťažko zmydeliteľných tukov. Propylalkoholický lúh oproti ostatným alkoholickým lúhom má tú výhodu, že propylalkohol má vyšší bod varu a látky sa v ňom lepšie rozpúšťajú ako v ostatných alkoholoch. Nevýhodou propylalkoholu je jeho značná viskozita, ktorá ovplyvňuje odmeriavanie propylalkoholického lúhu, ako aj pomerne zdĺhavá príprava propylalkoholického lúhu.

Experimentálna časť

Na stanovenie obsahu acetylových a sulfónových skupín v acetylovanom a sulfónovanom polyvinylalkohole som používal 0,5 N propylalkoholický lúh draselný a na základe získaných skúseností som vypracoval tento pracovný postup.

Zo skúmanej vzorky navážime 2—4 g do kónickej banky a po pridaní 50 ml 0,5 N propylalkoholického draselného lúhu banku opatríme spätným chladičom a jej obsah uvedieme do varu. Po 5 minútach varu prestaneme zahrievať a obsah banky necháme 2—3 hodiny hydrolyzovať za studena. Po tomto čase obsah banky zahrejeme do varu a var udržujeme 30 minút. Pri tomto pracovnom postupe sa acetylové a sulfónové skupiny kvantitatívne odštípi. Po uplynutí 30 minút do vriaceho roztoku pridáme 1 ml fenoltaleínu a nespotrebovaný lúh stanovíme 0,5 N kyselinou chlorovodíkovou. Obsah banky potom kvantitatívne prelejeme na porcelánovú misku a odparíme na vodnom kúpeli do sucha. K suchému zostatku pridáme 1 ml brómu, 3—4 g KJ a po kvapkách dymivú kyselinu dusičnú, kým neprestane prudká reakcia. Potom pridáme 10 ml lúčavky kráľovskej a dlhší čas digerujeme na vodnom kúpeli. Nakoniec pridáme 10 ml 10 % HCl a obsah misky odparíme na vodnom kúpeli do sucha. Suchý zostatok pokropíme kyselinou solnou a rozpustíme v horúcej destilovanej vode. V roztoku potom stanovíme sírany chloridom bárnatým. Síranom ekvivalentné množstvo KOH odpočítame od celkovej spotreby a z rozdielu si vypočítame množstvo acetylových skupín.

Pri stanovení acetylových a sulfónových skupín môžeme postupovať aj takto: Až po získanie suchého odparku postupujeme ako v predošlom prípade a suchý zostatok potom opatrne spálime a v prúde kyslíka žihame. Organický radikál (octanový) sa spáli a vzniknutý kysličník draselný stanovíme 0,5 N kyselinou solnou. Nato pridáme 1 ml zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a po zahriatí do varu sírany vyzrážame horúcim roztokom chloridu bárnateho. Získané výsledky sa dobre zhodujú a vzájomne kontrolujú.

Metóda sa preskúšala na troch vzorkách s rôznym obsahom funkčných skupín. Získané paralelné výsledky, aj keď sa predlžoval čas hydrolyzy, rozchádzajú sa pri jednotlivých funkčných skupinách len v stotinách percenta.

Výsledky rozborov

Vzorka č.	% HSO ₃	% CH ₃ CO
1	0,36; 0,35; 0,36; 0,35	13,20; 13,22; 13,23; 13,22
2	0,50; 0,50; 0,51; 0,50	10,72; 10,70; 10,69; 10,70
3	0,90; 0,90; 0,91; 0,90	19,60; 19,63; 19,61; 19,60

Preskúmané vzorky sa pripravili laboratórne, pretože vlastná výroba je ešte len v počiatočnom štádiu príprav.

Pri acetylovaných polyvinylalkoholoch, kde hydrolyza za studena môže odpadnúť, rozbor je skončený za hodinu. Pri acetylovaných a sulfónovaných polyvinylalkoholoch sa vyžaduje na stanovenie funkčných skupín 7—8 hodín. Pri kontrolných rozboroch, kde nezáležalo na čase, hydrolyzu za studena som predlžoval na 12—14 hodín.

Príprava asi 0,5 N propylalkoholického lúhu draselného

Na tarovacích váhach navážime 30 g bezvodého granulovaného KOH, ku ktorému v litrovej banke pridáme 750 ml propylalkoholu. Banku opatríme spätným chladičom a lúh rozpustíme zahrievaním na vodnom kúpeli. Po ochladení banku doplníme propylalkoholom a po premiešaní jej obsahu titer lúhu stanovíme titrovanou kyselinou chlorovodíkovou.

Odmeriavanie potrebného množstva propylalkoholického lúhu

Propylalkoholický lúh odmeriavame pipetou, z ktorej lúh vypúšťame voľným tokom až po určitý počet kvapiek. Súčasne musíme robiť aj slepý pokus za tých istých podmienok.

Na praktickom overovaní metódy spolupracovala M. Zemaníková.

Súhrn

Acetylové a sulfónové skupiny sa stanovujú po hydrolýze propylalkoholickým lúhom kombináciou titračnej a vážkovej metódy. Titračne sa stanovujú acetylové skupiny a vážkove sulfoskupiny, po hydrolýze a rozklade zmesou brómu, KJ a lúčavky kráľovskej, chloridom bárnatým. Súčasne je uvedený aj druhý pracovný postup, pri ktorom sa látka po hydrolýze spáli a v zostatku sa stanovujú uvedené zložky.

МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТИЛОВЫХ И СУЛЬФОГРУПП В АЦЕТИЛИРОВАННОМ И СУЛЬФАТИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

ДОБРОСЛАВ ПРИСТАВКА

Кафедра аналитической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Ацетиловые и сульфогруппы определяются после гидролиза щелочом пропилового спирта в комбинации весового метода и метода титрации. При помощи титрации определяются ацетиловые группы а весовым способом сульфогруппы, после гидролиза и разложения смесью брома, иодистого калия и царской водки при помощи хлористого бария. Одновременно приводится и другой способ, при котором вещество после гидролиза сжигается и в остатке после сжигания определяются упомянутые составные части.

Поступило в редакцию 26. 2. 1960 г.

METHODE DER BESTIMMUNG VON ACETYL- UND SULFOGRUPPEN IM ACETYLIERTEN UND SULFONIIERTEN POLYVINYLALKOHOL

DOBROSLAV PRÍSTAVKA

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Acetyl- und Sulfogruppen werden nach der Hydrolyse mit propylalkoholischer Lauge durch Kombination der Titrationsmethode und der gravimetrischen Methode bestimmt. Titrimetrisch werden die Acetylgruppen bestimmt und gravimetrisch die Sulfogruppen, nach der Hydrolyse und der Zersetzung mittels eines Gemisches von Brom, KJ und Königswasser, mit Bariumchlorid. Gleichzeitig wird auch ein anderes Arbeitsverfahren angegeben, bei welchem der Stoff nach der Hydrolyse verbrannt wird und im Rückstand die angegebenen Bestandteile ermittelt werden.

In die Redaktion eingelangt den 26. 2. 1960

LITERATÚRA

1. Zpráva VÚAcCH Nováky, *Výroba polyvinylalkoholu*, č. výsk. zprávy 24/30. — 2. Houben—Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Stuttgart 1953, 514, 978.

Do redakcie došlo 26. 2. 1960

Adresa autora:

Prof. inž. Dobroslav Prístavka, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.