

Stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej vedľa kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov, obsahujúcich karboxylové skupiny

R. KOHN, V. TIBENSKÝ, I. FURDA

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Vypracovala sa metóda na stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej vedľa kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov, obsahujúcich karboxylové skupiny. Stanovenie kyseliny soľnej vedľa polyvalentných kyselín sa najskôr sledovalo na modeli s kyselinou polymetakrylovou. Merania sa vykonali ďalej s kyselinou algínovou, s kyselinou pektínovou, s kyslým pektínom o rôznom stupni esterifikácie a s kyslou gumou marhule (*Prunus armeniaca* L.). Kyselina soľná a kyselina polyurónová sa stanovili spolu potenciometrickou titráciou alkalickým hydroxidom. Kyselina soľná vedľa kyseliny polyurónovej sa stanovila argentometricky so značnou presnosťou.

Jednou z veľmi vhodných analytických metód na stanovenie karboxylových skupín kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov je titrácia alkalickým hydroxidom [1]. Tieto látky izolujeme z prírodného materiálu často vo forme ich solí. Pred vlastným analytickým stanovením treba preto katióny kovov, viazané na karboxylové skupiny kyslých polysacharidov, zameniť za ióny H^+ filtráciou ich roztokov cez vymieňač iónov [2, 3] alebo premývaním práškovitého preparátu etanolom okysleným kyselinou soľnou, potom neutrálnym etanolom, resp. éterom [4]. Na tento účel sa používajú aj iné organické rozpúšťadlá.

I. Hirota [5] sledoval preto vplyv metanolu, etanolu a acetónu, okyslených kyselinou soľnou, na zmeny chemických a fyzikálnochemických vlastností pektínových látok. Čisté rozpúšťadlá nemenia chemické zloženie a vlastnosti pektínu. S prísadou kyseliny soľnej je však možné použiť na premývanie pektínu iba etanol. Napríklad 90 % acetón s kyselinou soľnou reaguje už so substrátom, resp. vyvoláva čiastočnú hydrolýzu esterových väzieb a pokles viskozity jeho roztokov. Pri koncentrácii metanolu nad 70 % s obsahom 2 % kyseliny soľnej dochádza už k esterifikácii preparátu. Je málo pravdepodobné, že by kyselina soľná, prítomná v organických rozpúšťadlách, vstupovala do interakcie s hydroxylovými skupinami polysacharidov, čo potvrdzuje práca I. A. Barryho a G. D. Halseyho [6], ktorí sledovali interakciu neutrálnych polysacharidov s viacerými kationmi a aniónmi, okrem iných aj s iónmi H^+ a Cl^- . Zistilo sa, že tieto ióny nevstupujú do interakcie s neutrálnymi polysacharidmi, t. j. s ich skupinami $-OH$.

Presné titračné stanovenie karboxylových skupín kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov vyžaduje, aby tieto boli dokonale zbavené aj stôp

kyseliny solnej, ktorá sa môže pri nedokonalom premývaní neutrálnym etanolom zadržať v práškovitých preparátoch. Stanovenie malých množstiev kyseliny solnej vedľa karboxylových skupín kyslých polysacharidov je preto dôležité z hľadiska objektívnej analýzy.

Experimentálna časť

Polymetakrylát sodný bol preparát, ktorý dodal Výzkumný ústav syntetických pryskyříc a laků v Pardubiciach. Čistá *kyselina polymetakrylová* sa pripravila filtráciou roztoku polymetakrylátu sodného cez katex Zerolit 225 v H^+ -forme a anex Zerolit FF v OH^- -forme. Sušina filtrátu súhlasila s obsahom kyseliny polymetakrylovej stanoveným potenciometrickou titráciou roztokom 0,1 N-NaOH s presnosťou $\pm 1\%$. Molekulová váha kyseliny polymetakrylovej sa stanovila viskozimetricky pri 30 °C podľa A. Katchalského a J. Eisenberga [7] v prostredí 2 N-NaOH, $\bar{M}_n = 62\,200 \pm 700$, resp. v prostredí 0,002 N-HCl, $\bar{M}_n = 51\,800$.

Pektínové preparáty. Použil sa obchodný preparát jablčného pektínu a repný pektín (*Tripektín*). Preparáty sa čistili premývaním 60 % etanolom okysleným HCl (5 ml koncentrovanej HCl na 100 ml etanolu), neutrálnym 60 % etanolom, 96 % etanolom a éterom. Sušili sa pri 60 °C.

Kyselina pektínová sa pripravila z vyčisteného preparátu jablčného pektínu deesterifikáciou účinkom NaOH pri pH 10,5 a vyzrážaním kyseliny pektínovej prísadou HCl. Táto operácia sa opakovala 4 krát po sebe, kyselina pektínová sa nakoniec premývala vyššie opísaným spôsobom.

Pektínové preparáty so stupňom esterifikácie $E = 72,5\%$ a $93,7\%$ sa pripravili esterifikáciou — pôsobením metanolickej 2 N- H_2SO_4 pri teplote $+3\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 14 dní. Preparáty sa ďalej premývali etanolom, éterom a vysušili sa pri 60 °C [8]. Pri repnom pektíne (tab. 1, vzorka 5) sa vychádzalo z pôvodného preparátu bez predchádzajúceho čistenia. Vysokoesterifikovaný preparát jablčného pektínu (tab. 1, vzorka 6) s vysokým obsahom kyseliny urónovej sa pripravil nasledujúcim postupom: Vyčistený pektínový preparát sa najskôr zahrieval jednu hodinu na vriacom vodnom kúpeli s roztokom 0,05 N-HCl; vyššie opísaným spôsobom sa potom pripravila kyselina pektínová a z nej vysokoesterifikovaný kyslý pektín. Výsledný preparát má nižšiu molekulovú váhu.

Sušina vzoriek pre analýzu sa stanovila pri 105 °C. Stanovením obsahu vody v preparátoch metódou K. Fischera sa zistilo, že sušením pri 105 °C nedochádza k ich rozkladu.

Tabuľka 1
Charakteristika pektínu a kyseliny alginovej

Číslo	Vzorka	Obsah polyuronidu %	E	Popol sulfátový %	Molekulová váha $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	kyselina alginová	93,6	0	0,37	—
2	kyselina pektínová (jablčný pektín)	83,8	0	0,63	45,5
3	repný pektín (<i>Tripektín</i>)	83,7	25,8	0,64	49,5
4	jablčný pektín	72,1	47,7	0,63	70,5
5	repný pektín esterifikovaný	80,7	72,5	0,13	51,5
6	jablčný pektín esterifikovaný	90,6	93,7	0,36	16,5

Obsah voľných karboxylových skupín a stupeň esterifikácie E sa stanovil potenciometrickou titráciou roztokom 0,1 N-NaOH neobsahujúcim uhličitany na antimónovú elektródu [4]. Pri deesterifikácii pektínu nadbytkom líhu sa roztok chránil pred účinkom atmosférického CO_2 vrstvou toluénu.

Priemerná molekulová váha pektínu sa stanovila viskozimetricky podľa H. S. Owensa a spolupracovníkov [9].

Charakteristika rozličných vzoriek pektínu je uvedená v tab. 1. Obsah polyuronidu udáva obsah kyseliny polyurónovej, resp. jej metylesteru v percentách sušiny. E je stupeň esterifikácie v percentách.

Kyselina algínová sa pripravila z alginanu sodného (Lachema, purum) opakovaným zrážaním prísadou kyseliny soľnej a rozpúšťaním vyzrážanej kyseliny v 0,1 N-NaOH do pH roztoku 7. Tento proces sa opakoval dvakrát. Vyzrážaná kyselina algínová sa nakoniec dôkladne premyla destilovanou vodou a pre ďalšiu prácu sa pripravila jej suspenzia v destilovanej vode. Jej charakteristika je uvedená v tab. 1.

Guma marhule (*Prunus armeniaca* L.) je kyslý polysacharid o ekvivalentovej váhe 850, ktorý obsahuje prevažne D-galaktózu a L-arabínózu vedľa kyseliny D-glukurónovej. Jej štruktúra bude uvedená v [10].

Argentometrické merania sa vykonali potenciometrickou titráciou roztokom 0,01, resp. 0,1 N- AgNO_3 na striebornú elektródu.

Pri potenciometrickej titrácii kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov roztokom 0,1 N-NaOH sa použila antimónová elektróda a sklená elektróda „Radiometer“ s lineárnou závislosťou potenciálu elektródy od pH v alkalickej oblasti. Použil sa potenciometer Multoscop V a kompenzačný prístroj Radiometer. Porovnávacou elektródou bola nasýtená kalomelová elektróda.

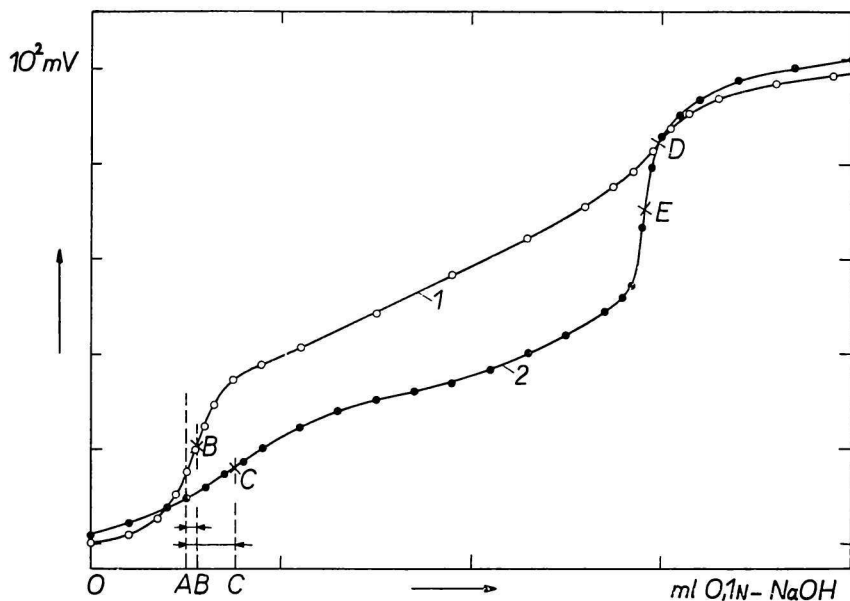
Pokiaľ sa inak neuvádza, chemikálie boli čistoty p. a.

Výsledky a diskusia

Kyselina polymetakrylová

Ako model pre orientačné stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej vedľa polyvalentných kyselín sme použili kyselinu polymetakrylovú (PMA-H). Potenciometrická krivka pri titrácii zmesi kyseliny soľnej a kyseliny polymetakrylovej roztokom 0,1 N-NaOH je znázornená na obr. 1, krivka 1. Krivka vykazuje dva inflexné body, z ktorých prvý (B) zodpovedá titrácii kyseliny soľnej a druhý (D) titrácii kyseliny polymetakrylovej. Hoci strmosť krivky v okolí bodu B je postačujúca, tento inflexný bod je posunutý k spotrebe titračného činidla väčšej, než zodpovedá teoretickej hodnote (A). Potenciometrická krivka v okolí bodu inflexie pre titráciu kyseliny polymetakrylovej (D) je značne plochá, čo je zapríčinené interakciou skupín $-\text{COOH}$ a $-\text{COO}^-$ na reťazci makromolekuly. Kyselina polymetakrylová sa tu chová ako podstatne slabšia kyselina, než by zodpovedalo disociačnej konštante jej monomérskej jednotky (pre kyselinu akrylovú $pK = 4,26$ pri 25°C [11]).

Podľa práce R. Kunina a E. R. Barryho [19] môžeme podstatne zvýšiť strmosť potenciometrickej titračnej krivky karboxylového katexu na báze



Obr. 1. Potenciometrická titrácia roztoku kyseliny soľnej a kyseliny polymetakrylovej.
 1. titrácia v destilovanej vode; 2. titrácia v roztoku 1 M-KCl.
 A. teoretická spotreba 0,1 N-NaOH na titráciu HCl; B, C. inflexné body titrácie HCl; D, E.
 inflexné body titrácie kyseliny polymetakrylovej.

kyseliny polymetakrylovej, ak titráciu roztokom KOH vykonáme v prostredí 1 M-KCl. (Pozri aj [12].) Ak teda zabránime interakcii karboxylových skupín prísadou silného elektrolytu, dostaneme výrazný inflexný bod pre titráciu kyseliny polymetakrylovej (E). Krivka 2 na obr. 1 znázorňuje titráciu kyseliny soľnej a kyseliny polymetakrylovej v roztoku 1 M-KCl. Kyselina polymetakrylová sa tu stane natoľko silnou kyselinou, že sa vedľa nej už malé množstvo kyseliny soľnej stanoviť nedá. Inflexný bod (C) plochej titračnej krivky je značne posunutý k vyššej spotrebe titračného činidla.

Výsledky niekoľkých stanovení kyseliny soľnej a kyseliny polymetakrylovej vedľa seba v destilovanej vode a za prísady KCl sú uvedené v tab. 2. Veličina A vyjadruje obsah kyseliny soľnej v percentách ekvivalentov kyseliny polymetakrylovej. Potlačení interakcie karboxylových skupín sa zvýšila pôvodná hodnota dE/dV , charakteristická pre inflexný bod titrácie kyseliny polymetakrylovej, 3 až 5 krát a tým aj presnosť metódy; naopak, hodnota dE/dV pre kyselinu soľnú sa znížila 3 až 4 krát. Koncentrácia kyseliny polymetakrylovej sa vypočítala z rozdielu celkovej spotreby lúhu a zo spotreby zodpovedajúcej prvému inflexnému bodu.

Tabuľka 2

Stanovenie kyseliny soľnej a kyseliny polymetakrylovej vedľa seba

Číslo vzorky	Teoretické hodnoty				Zistené hodnoty							
	HCl mval/l	PMA-H mval/l	Δ %	KCl mol/l	HCl mval/l	dE/dV	Δ %	(HCl + PMA-H) mval/l	dE/dV	Δ %	PMA-H mval/l	Δ %
1	1,98	9,76	20	0,0 1,0	2,24	520	+13,1	11,60	280	-1,2	9,36	-4,2
					3,00	140	+51,5	11,92	1280	+1,5	8,92	-8,6
2	3,98	9,76	41	0,0 1,0	4,36	440	+9,8	13,76	210	+0,2	9,40	-3,7
					4,88	150	+22,9	13,72	1220	-0,2	8,84	-9,4
3	3,97	19,64	20	0,0 1,0	4,20	290	+5,8	23,40	350	-0,9	19,20	-2,3
					5,20	65	+31,0	23,60	960	0,0	18,40	-6,3

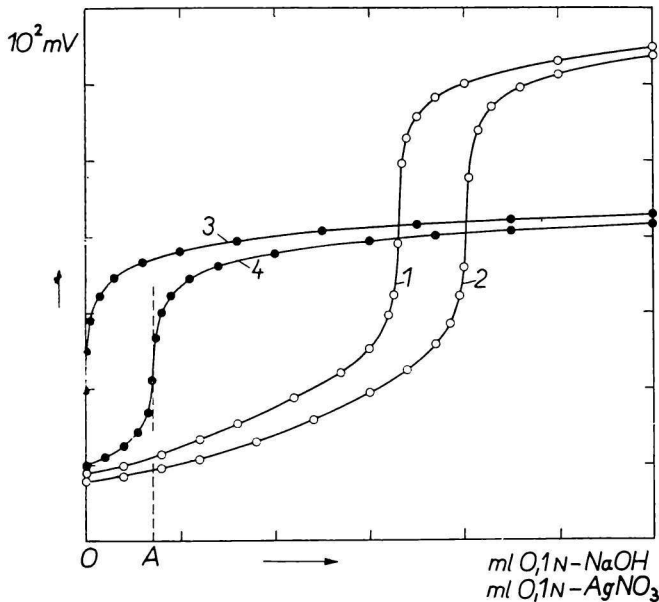
Z výsledkov v tab. 2 je zrejmé, že priamou potenciometrickou titráciou možno bezpečne stanoviť iba súčet koncentrácií oboch kyselín (HCl + PMA-H). Ak sa podarí obsah kyseliny soľnej v roztoku stanoviť inou nezávislou metódou, bude možné presne stanoviť aj obsah kyseliny polymetakrylovej vedľa malých množstiev kyseliny soľnej.

Kyslé polysacharidy, obsahujúce karboxylové skupiny

Kyslý pektín

Na stanovenie sme použili kyslý pektín o stupni esterifikácie $E = 47,7\%$ (vzorka 4). Na obr. 2 sú zakreslené potenciometrické krivky titrácie kyslého pektínu roztokom 0,1 N-NaOH (krivka 1) a titrácie roztoku kyseliny soľnej a kyslého pektínu v pomere ekvivalentov oboch kyselín 1:4 roztokom 0,1 N-NaOH (krivka 2). Na rozdiel od kyseliny polymetakrylovej neprejavuje sa na potenciometrickej titračnej krivke za prítomnosti HCl inflexný bod, ktorý by zodpovedal titrácii kyseliny soľnej. Pribeh titračnej krivky je úplne zhodný s krivkou titrácie samotného kyslého pektínu. Celková spotreba líhu zodpovedá presne súčtu koncentrácií oboch kyselín.

Základnou stavebnou jednotkou pektínu je kyselina D-galakturónová o disociačnej konštante $pK = 3,42 \pm 0,01$ pri 27 °C [13]. R. Speiser, C. H. Hills a C. R. Eddy [13, 14] zistili, že disociačná konštanta kyslého pektínu, stanovená titračne (G , resp. pG), značne závisí od stupňa disociácie karboxylových skupín, na rozdiel od disociačnej konštanty monoméru, ktorá svoju hodnotu nemení. Autori zistili lineárny vzťah medzi hodnotami pG a $[\text{COO}^-]^{1/2}$. Rovnaku závislosť zistil pre kyselinu polyakrylovú interpretáciou experimentálnych údajov W. Kerna [15] a pre kyslú arabskú gumu interpretáciou experimentál-

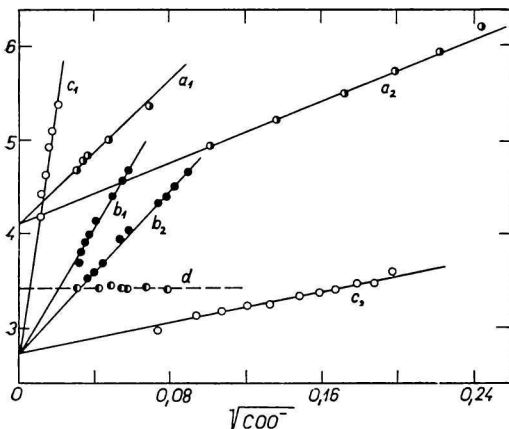


Obr. 2. Potenciometrická titrácia roztoku kyseliny soľnej a kyslého pektínu.

Na osi úsečiek: spotreba roztokov 0,1 N-NaOH, resp. 0,1 N-AgNO₃ v ml; na osi poradnic: potenciál antimónovej elektródy, resp. striebornej elektródy v mV.

1. roztok kyslého pektínu titrovaný roztokom 0,1 N-NaOH; 2. roztok kyseliny soľnej a kyslého pektínu titrovaný roztokom 0,1 N-AgNO₃; 3. roztok kyslého pektínu titrovaný roztokom 0,1 N-AgNO₃; 4. roztok kyseliny soľnej a kyslého pektínu titrovaný roztokom 0,1 N-AgNO₃.

A. teoretická spotreba 0,1 N-NaOH, resp. 0,1 N-AgNO₃ na titráciu HCl.



Obr. 3. Závislosť titračnej disociačnej konštanty polyvalentnej kyseliny pG od jej stupňa disociácie podľa R. Speisera a spolupracovníkov [13, 14].

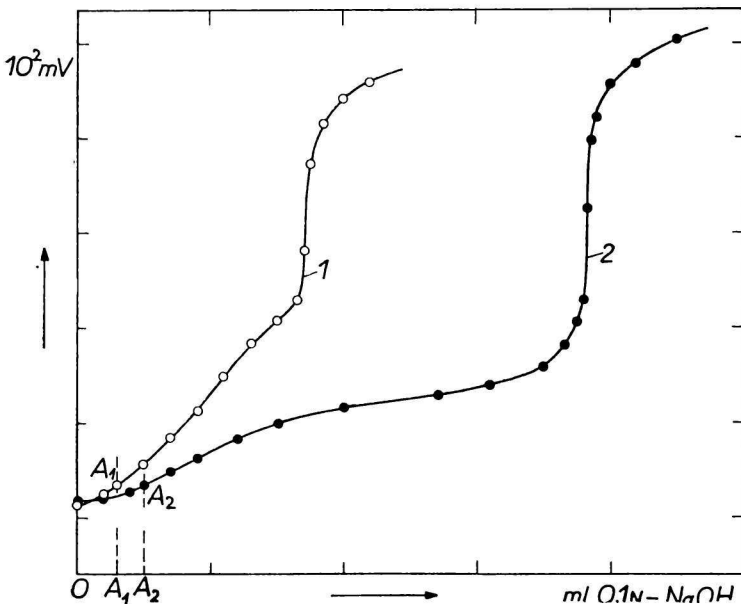
a_1, a_2) kyselina polyakrylová; b_1, b_2) kyslý pektín; c_1, c_2) kyslá arabská guma; d) kyselina D-galakturónová.

nych údajov D. R. Briggsa [16]. Pre názornosť uvádzame tieto výsledky na obr. 3 podľa R. Speisera [14, 13].

Pre vnútornú disociačnú konštantu monomérskej jednotky makromolekuly kyslého pektínu a kyslej arabskej gummy zistili R. Speiser a spolupracovníci extrapoláciou pre $[\text{COO}^-]^{1/2} = 0$ tú istú hodnotu $pG_0 = 2,7$, ktorá je podstatne nižšia než pG_0 samotnej kyseliny D-galakturónovej ($pG_0 = 3,42$). Pre kyselinu polyakrylovú zistili $pG_0 = 4,1$. K podobnému záveru došli S. P. Saric a R. K. Schofield principiálne odlišným spôsobom [12]. Autori stanovili disociačné konštanty kyslých polysacharidov v roztokoch 1 M-KCl, čím potlačili interakciu karboxylových skupín. Pre dva deriváty celulózy, hemicelulózy a xylánu, obsahujúce karboxylové skupiny, pre kyslú arabskú gumu a kyselinu algínovú zistili tú istú hodnotu vnútornej disociačnej konštanty monomérskej jednotiek $pG_0 = 2,95$, bez ohľadu na chemické zloženie kyseliny urónovej.

Z tejto úvahy vyplýva, že kyslý pektín, resp. kyselina pektínová je natolko silnou kyselinou, že sa titračne stanoví spolu už s kyselinou soľnou. Pretože rozličné kyseliny polyurónové a kyslé polysacharidy majú tú istú vnútornú disociačnú konštantu $pG_0 = 2,7$, resp. $2,95$, možno očakávať, že malé množstvo kyseliny soľnej sa nedá stanoviť ani vedľa iných kyslých polysacharidov.

Sledovali sme preto potenciometrické stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej vedľa kyslého polysacharidu gummy marhule, vedľa kyseliny pektínovej a kyseliny algínovej. Tieto kyslé polysacharidy sa spočiatku titrujú v suspenzii a iba v priebehu titrácie sa rozpúšťajú za tvorby soľnej soli. Pri kyseline algínovej a vo väčšej miere pri kyseline pektínovej je síce určitý náznak inflexného bodu pre titráciu kyseliny soľnej, ale napriek tomu nemožno kyselinu soľnú

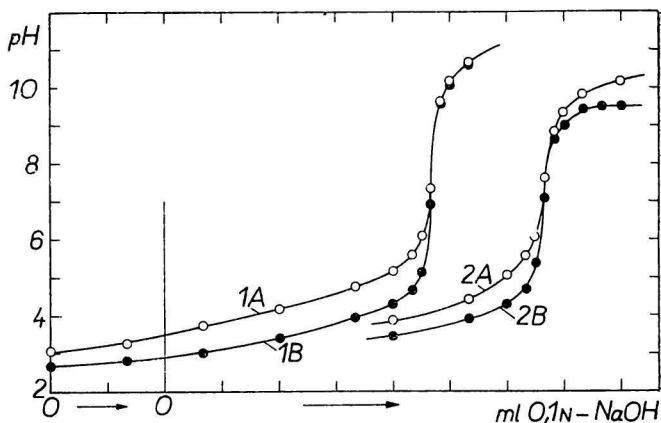


Obr. 4. Potenciometrická titrácia roztoku kyseliny soľnej a kyslej gummy marhule, resp. kyseliny algínovej. 1. kyselina soľná a kyslá gummy marhule; 2. kyselina soľná a kyselina algínová. A_1 , A_2 teoretické spotreby 0,1 N-NaOH na titráciu HCl vedľa príslušného kyslého polysacharidu.

vedľa týchto kyselín polyurónových priamou titráciou stanoviť. Priebeh potenciometrickej titrácie roztoku kyseliny soľnej a kyslej gummy marhule, resp. kyseliny alginovej roztokom 0,1 N-NaOH je znázornený na obr. 4. Body A_1 , resp. A_2 udávajú teoretickú spotrebu 0,1 N-NaOH na titráciu kyseliny soľnej vedľa príslušného kyslého polysacharidu.

Prísada KCl, ktorej účelom bolo potlačiť interakciu karboxylových skupín kyslých polysacharidov, nevyvolala podstatné zvýšenie strmosti titračnej krivky v okolí inflexného bodu na rozdiel od titrácie kyseliny polymetakrylovej. Naopak, pri titracii vysokoesterifikovaného pektínu vedie prísada KCl k určitej deformácii titračnej krivky v alkalickej oblasti, keďže katalyticky urýchľuje priebeh deesterifikácie pektínu [17]. Dokladom toho sú potenciometrické krivky titrácie kyslého pektínu o stupni esterifikácie $E = 25,8 \%$, resp. $72,5 \%$, stanovené bez prísady a s prísadou KCl (obr. 5). Nie je preto výhodné titrovať kyslý pektín v roztoku 1 M-KCl.

Obr. 5. Vplyv prísady KCl na priebeh potenciometrickej titrácie kyslého pektínu.
 1. $E = 25,8 \%$;
 2. $E = 72,5 \%$.
 A. v destilovanej vode;
 B. v roztoku 1 M-KCl.



Z predložených výsledkov a z teoretickej úvahy vyplýva, že malé množstvo kyseliny soľnej vedľa kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov nemožno priamou titráciou roztokom NaOH stanoviť.

Argentometrické stanovenie kyseliny soľnej vedľa kyselín polyurónových a kyslých polysacharidov

Kyselinu solnú možno argentometricky stanoviť ako ióny Cl^- za predpokladu, že sa nachádza v roztoku bez prímiesi látok, ktoré reagujú s iónmi Ag^+ za tvorby nerozpustných strieborných solí s podobným súčinom rozpustnosti, aký má $AgCl$. Pektan strieborný je vo vode dobre rozpustný a zráža sa z roztoku iba pri nadbytku $AgNO_3$ [18]. Sledovali sme preto titráciu kyselín polyurónových, kyslých polysacharidov a kyseliny polymetakrylovej roztokom

Tabuľka 3

Stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej a kyslých polysacharidov

Číslo	Vzorka	E %	Teoretické hodnoty				Zistené hodnoty				
			HCl mval/l	RCOOH mval/l	A %	B %	HCl mval/l	Δ_1 mval/l	Δ_2 %	RCOOH mval/l	Δ_3 %
1	kyselina pektínová	0,0	0,139	13,74	1	1	0,148	+0,009	+6,5	13,83	+0,6
			0,278	13,74	2	2	0,290	+0,012	+4,3	13,85	+0,8
			0,694	13,74	5	5	0,700	+0,006	+0,9	13,72	-0,2
2	kyslý pektín	25,8	0,079	12,73	0,6	0,5	0,084	+0,005	+6,3	12,80	+0,5
			0,159	12,73	1,2	1	0,159	0,000	0,0	12,76	+0,2
			0,792	12,73	6	5	0,802	+0,010	+1,3	12,76	+0,2
3	kyslý pektín	47,7	0,139	7,53	2	1	0,142	+0,003	+2,2	7,52	-0,1
			0,694	7,53	9	5	0,690	-0,004	-0,6	7,49	-0,5
			1,388	7,53	18	10	1,383	-0,005	-0,4	7,52	-0,1
4	kyslý pektín	93,7	0,069	0,830	8	0,5	0,072	+0,003	+4,3	0,838	+1,0
			0,139	0,830	17	1	0,148	+0,009	+6,5	0,832	+0,2
			0,694	0,830	84	5	0,698	+0,004	+0,6	0,832	+0,2
5	kyselina alginová		0,198	16,80	1		0,216	+0,018	+9,1	16,86	+0,4
			0,793	16,80	5		0,794	+0,001	+0,1	16,81	+0,1
			1,983	16,80	12		1,994	+0,011	+0,6	16,63	-1,0
6	guma marhule		0,119	2,840	4		0,122	+0,003	+2,5	2,874	+1,2
			0,238	2,840	8		0,242	+0,004	+1,7	2,850	+0,4
			0,594	2,840	21		0,596	+0,002	+0,3	2,840	0,0
7	kyselina polymetakrylová		0,198	20,25	1		0,205	+0,007	+3,5	20,20	-0,3
			0,396	20,25	2		0,401	+0,005	+1,3	20,25	0,0
			0,991	20,25	5		0,993	+0,002	+0,2	20,21	-0,2

0,01, resp. 0,1 N-AgNO₃. Potenciál striebornej elektródy sa menil podobne ako po prísade roztoku AgNO₃ do destilovanej vody. Uvedené látky nevstupujú do interakcie s iónmi Ag⁺ tak, že by to ovplyvnilo potenciál striebornej elektródy.

Krivka 3 na obr. 2 opisuje titráciu roztoku kyslého pektínu roztokom 0,1 N-AgNO₃ a krivka 4 titráciu roztoku kyseliny soľnej a kyslého pektínu roztokom 0,1 N-AgNO₃. Rovnako prebiehajú aj titrácie kyseliny soľnej vedľa kyseliny pektínovej, kyseliny algínovej, kyslej gumy marhule, ako aj kyseliny polymetakrylovej roztokom AgNO₃. Potenciometrická krivka titrácie kyseliny soľnej má tu dostatočnú strmosť v bode inflexie, ktorý zodpovedá presne teoretickej spotrebe titračného činidla.

Výsledky meraní sú zhrnuté v tab. 3. *E* je stupeň esterifikácie pektínu v percentách, *A* koncentrácia kyseliny soľnej vyjadrená v percentách mvalu skupín —COOH, *B* vyjadruje tú istú veličinu v percentách mvalu celkového obsahu karboxylových skupín (—COOH + —COOCH₃), Δ_1 je chyba stanovenia v mval/l a Δ_2 chyba stanovenia v percentách teoretickej hodnoty. Systematická stredná chyba stanovenia obsahu HCl je $(+0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ val/l, smerodajná odchýlka jednotlivých meraní leží v intervale 0 až $+1 \cdot 10^{-5}$ val HCl/l. Koncentrácia skupín —COOH sa vypočítala z celkovej spotreby roztoku 0,1 N-NaOH na titráciu oboch kyselín a z obsahu kyseliny soľnej stanovenej argentometricky. Smerodajná odchýlka jednotlivých stanovení skupín —COOH v rozmedzí koncentrácií $8 \cdot 10^{-4}$ až $2 \cdot 10^{-2}$ val —COOH/l bola $\pm 0,53$ %.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že je možné so značnou presnosťou stanoviť malé množstvá kyseliny soľnej vedľa polyvalentných kyselín, ako sú kyslé polysacharidy a kyselina polymetakrylová.

Vypracovanú metódu možno použiť na stanovenie kyseliny soľnej vedľa kyslých polysacharidov aj za prítomnosti chloridov alkalických kovov.

Treba postupovať takto:

1. Argentometricky sa stanoví súčet koncentrácií kyseliny soľnej a chloridu:

$$[\text{HCl}] + [\text{MeCl}] = a.$$

2. Acidimetricky sa stanoví súčet koncentrácií kyseliny soľnej a kyslého polysacharidu:

$$[\text{HCl}] + [\text{P—H}] = b,$$

kde P—H = kyslý polysacharid.

3. V roztoku sa filtráciou cez katex v H⁺-forme prevedú chloridy na kyselinu soľnú a acidimetricky sa stanoví súčet koncentrácie všetkých troch zložiek v systéme:

$$[\text{HCl}] + [\text{MeCl}] + [\text{P—H}] = c.$$

Zvýšenie spotreby roztoku líhu v porovnaní s postupom ad 2 zodpovedá koncentrácii chloridov v roztoku. Pre koncentráciu jednotlivých zložiek v systéme potom platí:

$$[\text{HCl}] = a + b - c; \quad [\text{MeCl}] = c - b; \quad [\text{P—H}] = c - a.$$

Tabuľka 4

Stanovenie kyslého pektínu, malých množstiev kyseliny soľnej a chloridu sodného vedľa seba

Stanovená látka	Teoretická hodnota mval/l	Zistená hodnota mval/l	Δ_1 mval/l	Δ_2 %
RCOOH	11,34	11,41	+0,07	+0,6
HCl	0,95	0,93	—0,02	—2,1
NaCl	0,96	1,02	+0,06	+6,2

Príklad stanovenia uvádzame v tab. 4. Analýzy sa urobili s pektínom, vzorka 4 mala stupeň esterifikácie $E = 47,7$ %. Roztok pektínu sa ešte pred prípravou zmesi čistil filtráciou cez katex Zerolit 225 v H^+ -forme. Tento katex sa použil i pri vlastnej analýze. Stanovenie malých množstiev kyseliny soľnej a chloridov vedľa seba za prítomnosti kyslých polysacharidov je tu menej presné než stanovenie samotnej kyseliny soľnej, keďže pri výpočte koncentrácií jednotlivých zložiek roztoku sa vychádza z rozdielu dvoch veľkých čísel, málo sa navzájom líšiacich.

Na experimentálnej časti spolupracoval M. Bystran.

Preparát „Tripektín“ nám poskytla firma Svenska Sockerfabriks Aktiebolaget, Biproductsfabriken, Arlöv, Švédsko.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИУРОНОВЫХ КИСЛОТ И КИСЛЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Р. Кон, В. Тибенски, И. Фурда

Химический институт Словацкой академии наук,
Братислава

Был разработан метод определения малых количеств соляной кислоты в присутствии полиуроновых кислот и кислых полисахаридов, содержащих карбоксильные группы. Определение соляной кислоты в присутствии поливалентных кислот изучалось сначала на модели с полиметакриловой кислотой. Производились также измерения с альгиновой и пектиновой кислотами, с кислым пектином различной степени этерификации и с кислой камедью (гуммой) абрикос (*Prunus armeniaca* L.).

Потенциометрическим титрованием гидроокисью натрия можно определить только сумму концентраций соляной кислоты и кислого полисахарида, не учитывая его происхождения и состав. Соляную кислоту в присутствии кислых полисахаридов или же полиметакриловой кислоты можно точно определить потенциометрическим титрованием аргентометрически со средней систематической ошибкой $(+0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ экв. HCl/l и среднеквадратическим отклонением отдельных измерений в интервале $0 \text{ — } +1,0 \cdot 10^{-5}$ экв. HCl/l .

Концентрация —COOH групп кислых полисахаридов, а также полиметакриловой кислоты рассчитывалась из общего количества раствора основной гидроокиси, израсходованного на титрование обеих кислот и из содержания соляной кислоты, найденного аргентометрически. Среднеквадратическое отклонение отдельных измерений —COOH групп в интервале концентраций $8 \cdot 10^{-4} \text{ — } 2 \cdot 10^{-2}$ экв. —COOH/l было $\pm 0,5 \%$.

Определение смеси соляной и полиметакриловой кислот титрованием раствором гидроокиси удобно проводить с среде 1 м-KCl , где, благодаря подавлению взаимодействия групп —COOH и —COO^- , достигается многократное увеличение крутизны кривой титрования в области точки перегиба, соответствующей титрованию полиметакриловой кислоты. Соляную кислоту нужно таким же образом определять аргентометрически в исходном образце. Для определения кислых полисахаридов невыгодно прибавлять KCl .

Разбирается порядок определения малых количеств соляной кислоты в присутствии кислых полисахаридов и хлоридов щелочных металлов и который демонстрируется на примере.

Preložila T. Dillingerová

BESTIMMUNG KLEINER MENGEN SALZSÄURE NEBEN POLYURONSÄUREN UND SAUREN POLYSACCHARIDEN, ENTHALTEND CARBOXYLGRUPPEN

R. Kohn, V. Tibenský, I. Furda

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es wurde eine Methode der Bestimmung kleiner Mengen Salzsäure neben Polyuronsäuren und sauren Polysacchariden, die Carboxylgruppen enthalten, ausgearbeitet. Die Bestimmung der Salzsäure neben polyvalenten Säuren wurde zunächst an einem Modell mit Polymethacrylsäure untersucht. Weiter wurden Messungen mit Alginsäure, mit Pektinsäure, mit saurem Pektin verschiedenen Veresterungsgrades, und mit saurem Gummi der Aprikose (*Prunus armeniaca* L.) durchgeführt.

Durch die potentiometrische Titration mit Natriumhydroxid läßt sich nur die Summe der Konzentrationen von Salzsäure und saurem Polysaccharid bestimmen, ohne Rücksicht auf dessen Ursprung und Zusammensetzung. Salzsäure neben sauren Polysacchariden, resp. neben Polymethacrylsäure kann man argentometrisch durch eine potentiometrische Titration genau bestimmen, mit einem mittleren systematischen Fehler $(+0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ Äquiv. HCl/l und mit einem mittleren Fehler der einzelnen Messungen im Intervall $0 \text{ bis } +1,0 \cdot 10^{-5}$ Äquiv. HCl/l .

Die Konzentration der —COOH Gruppen der sauren Polysaccharide, ebenso auch der Polymethacrylsäure, wird aus dem Gesamtverbrauch der Alkalihydroxidlösung zur Titration der beiden Säuren und aus dem argentometrisch ermittelten Salzsäuregehalt

berechnet. Der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmungen der $-\text{COOH}$ Gruppen im Bereich der Konzentrationen $8 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ Äquiv. $-\text{COOH/l}$ betrug $\pm 0,5 \%$.

Die Titrationsbestimmung von Salzsäure und Polymethacrylsäure mit einer Hydroxidlösung wird vorteilhaft im Medium von 1 M-KCl durchgeführt, wo sich infolge der Unterdrückung der Interaktion der Gruppen $-\text{COOH}$ und $-\text{COO}^-$ die Steilheit der Titrationskurve in der Umgebung des Wendepunkts, welcher der Titration der Polymethacrylsäure entspricht, um das Mehrfache erhöht. Die Salzsäure muß ebenso argentometrisch in der ursprünglichen Probe bestimmt werden. Ein Zusatz von KCl zur Bestimmung saurer Polysaccharide ist nicht von Vorteil.

Es wird ein Arbeitsvorgang der Bestimmung kleiner Mengen Salzsäure neben sauren Polysacchariden in Gegenwart von Chloriden der Alkalimetalle abgehandelt, der durch ein Beispiel dieser Bestimmung belegt wird.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Kertesz Z. I., *The Peptic Substances*, 223. Interscience Publishers, New York 1951.
2. Williams K. T., Johnson C. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 23 (1944).
3. Deuel H., Solms J., Anyas-Weisz L., *Helv. Chim. Acta* **33**, 2171 (1950).
4. Pavlas P. a spol., *Řepný pektin*, 40. Průmyslové vydavatelství, Praha 1952.
5. Hirota I., *Kogyo Kagaku Zasshi* **65**, 1018 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 1851 (1963).
6. Barry I. A., Halsey G. D., *J. Phys. Chem.* **67**, 1698 (1963).
7. Katchalsky A., Eisenberg J., *J. Polymer Sci.* **6**, 145 (1951).
8. Heri W., Neukom H., Deuel H., *Helv. Chim. Acta* **44**, 1939 (1961).
9. Owens H. S., Lotzkar H., Schultz T. H., Maclay N. D., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1628 (1946).
10. Zitko V., Rosík J., Bruteničová M., Kubala J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tlači).
11. Conway B. E., *Electrochemical Data*, 183. Elsevier, New York 1952.
12. Saric S. P., Schofield R. K., *Proc. Royal Soc. London, Ser. 17*, **185**, 431 (1946).
13. Speiser R., Hills C. H., Eddy C. R., *J. Phys. Chem.* **49**, 328 (1945).
14. Speiser R., *J. Polymer Sci.* **2**, 281 (1947).
15. Kern W., *Z. physik. Chem. A* **181**, 249 (1938).
16. Briggs D. R., *J. Phys. Chem.* **38**, 867 (1934).
17. Deuel H., Hutschnecker K., Solms J., *Z. Elektrochem.* **57**, 172 (1953).
18. Wunsch G., *Makromol. Chem.* **8**, 124 (1952).
19. Kunin R., Barry E. R., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1269 (1949).

Do redakcie došlo 25. 9. 1964

Adresa autorov:

Doc. dr. inž. Rudolf Kohn, CSc., dr. inž. Vladimír Tibenský, CSc., inž. Ivan Furda, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.