

PŘÍMÉ ODMĚRNÉ STANOVENÍ KYSELINY TEREFTALOVÉ VEDLE KYSELINY *p*-TOLUYLOVÉ V PYRIDINOVÉM PROSTŘEDÍ

JIŘÍ VALCHA

Výzkumný ústav organických syntes v Pardubicích-Rybitví

Kyselina tereftalová se stala v posledních letech důležitým meziproduktem pro přípravu umělých vláken [1]. Jejímu přímému odměrnému stanovení vadila dlouhou dobu její nepatrná rozpustnost ve vodě a ve většině organických rozpouštědel. Nepřímého titračního stanovení nemůžeme použít vedle jiných kyselin a vedle esterů kyselin.

Teprve výzkum titrací v zásaditých nevodných prostředích ukázal cestu k přímému stanovení této kyseliny. Deal a Wyld [2] titrovali kyseliny ftalové v prostředí dimetylformamidu odměrným roztokem tetrabutylamoniumhydroxydu v 90 % isopropylalkoholu. Při přípravě kyseliny tereftalové je však nejčastěji třeba stanovit tuto kyselinu vedle kyseliny *p*-toluylové. Rozlišení obou kyselin v prostředí dimetylformamidu se při našich pokusech nedařilo, neboť obě kyseliny se v tomto prostředí chovají jako stejně silné.

Jak je známo, může rozpouštědlo do značné míry ovlivnit disociaci kyselin, při čemž pořadí síly různých kyselin se může měnit [3]. Na průběh titrace má vliv i různá rozpustnost vznikajících solí, neboť i v bezvodých roztocích mohou být prováděny srážecí titrace [4]. Jako vhodné rozpouštědlo pro stanovení kyseliny tereftalové vedle kyseliny *p*-toluylové jsme našli pyridin nebo směs pyridinu s chloroformem o obsahu až 80 % chloroformu.

Pro stanovení je též rozhodující i použité odměrné činidlo. Zatím co při použití etanolického roztoku NaOH nebo alkoholátu sodného jsme dostali při titraci směsi obou kyselin dvě maxima změn potenciálů, obdrželi jsme při použití odměrných roztoků alkoholátu lithného nebo tetrametylamoniumhydroxydu pouze jediný skok, odpovídající celkové spotřebě na obě kyseliny. Odměrné roztoky piperidinu a dietanolaminu, používané Tomíčkem a Křepelkou [5], se v tomto případě neosvědčily.

Při titracích alkoholickým NaOH a alkoholátem sodným vzniká objemná sraženina sodných solí, takže je nutno intensivně míchat. Rušivě působí na stanovení přítomnost vody a většího množství alkoholu v titrovaném roztoku. Přítomnost rozpouštědla s nízkou dielektrickou konstantou, t. j. chloroformu, způsobila zvýšení ostrosti obou *maxim*. Toto pozorování je ve shodě s poznatky Pifera a Wollishe [6].

Experimentální část

Aparatura a roztoky

Elektrometrické titrace byly provedeny v uspořádání podle Tomíčka a Křepelky [5]. Také čištění pyridinu bylo provedeno podle této práce. Roztok 0,1 M-NaOH byl připraven z 50 % roztoku prostého uhličitánu ředěním etanolem.

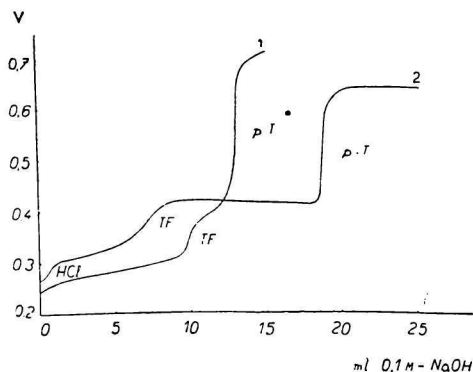
Provedení

Potenciometrické titrace byly prováděny tak, že přiměřené množství vzorku, které odpovídá 0,1—0,3 g kyselin, bylo rozpuštěno v 50 ml pyridinu nebo směsi pyridinu a chloroformu (1 : 4) a bylo titrováno za intenzivního míchání na antimonovou elektrodu alkoholickým 0,1 M-NaOH. Spotřeba k prvnímu maximu odpovídá spotřebě na obě karboxylové skupiny kyseliny tereftalové, rozdíl spotřeb mezi prvním a druhým maximem odpovídá spotřebě na kyselinu *p*-toluylovou. Ustabilování potenciálu před druhým maximem je pozvolné, takže je třeba odečítat po 1 minutě.

Při titraci čistých kyselin jednotlivě je možno použít bromthymolové modři jako indikátoru [5].

Výsledky a závěr

Charakteristický průběh titrace je znázorněn na obr. 1, křivka 1. První *maximum* není veliké. Chyby stanovení kyseliny tereftalové při různém obsahu a poměru kyselin jsou patrné z tab. 1. Spotřeba k druhému *maximu* je při



Obr. 1. Potenciometrická titrace směsi kyseliny tereftalové (TF) a kyseliny *p*-toluylové (*p*-T) v pyridinu alkoholickým 0,1 M-NaOH.

Křivka 1: 83,1 mg kyseliny tereftalové a 40,8 mg kyseliny *p*-toluylové; *křivka 2*: technická směs kyseliny tereftalové a *p*-toluylové získaná z roztoku sodných solí sražením kyselinou solnou.

titraci alkoholickým hydroxydem sodným vždy nižší než spotřeba teoretická, což je způsobeno pravděpodobně *adsorpcí* volné kyseliny *p*-toluylové na sraženině tereftalátu sodného. Tuto chybu můžeme odstranit tím, že nahradíme titraci k druhému maximu novou titrací alkoholickým 0,1 M tetrametylamoniumhydroxydem, čímž stanovíme úhrnnou spotřebu na obě kyseliny. Při této titraci není sraženina přítomna a *adsorpce* nenastává.

Metoda se osvědčila pro rozbor směsí obou kyselin izolovaných z reakčních produktů oxydace *p*-xylynu. Stanovení byla prováděna i za přítomnosti *p*-xylynu, metylesteru kyseliny *p*-toluylové a dimetylesteru kyseliny tereftalové.

Tabulka 1

Titrace směsi kyseliny tereftalové (TF) a *p*-toluylové (*p*-T) v pyridinovém roztoku alkoholických roztokem 0,1 M-NaOH

Dáno kyseliny		Teoretická spotřeba		Nalezená spotřeba		Odchylka proti teoretické spotřebě		
TF mg	<i>p</i> -T mg	I. maximum ml	II. maximum ml	I. maximum ml	II. maximum ml	I. maximum ml	II. maximum ml	
24,9	136,1	3,00	13,00	3,34	12,86	+0,34	-0,14	<i>a</i>
76,6	100,8	9,22	16,59	9,54	16,36	+0,32	-0,23	
83,1	40,8	10,00	13,00	9,94	12,89	-0,06	-0,11	<i>a</i>
100,0	100,0	12,04	19,39	12,42	19,06	+0,38	-0,33	
191,0	101,4	22,99	30,44	22,64	29,71	-0,35	-0,73	<i>a</i>
101,9	—	12,27	—	12,20	—	-0,07	—	
—	264,1	—	19,40	—	19,32	—	-0,08	
102,3	101,6	—	19,82	—	19,79	—	-0,03	<i>b</i>

a = roztok pyridinu s přísadou chloroformu

b = titrováno alkoholickým roztokem 0,1 M-N(CH₃)₄OH

Poznámka: I. maximum odpovídá dokončení neutralisace kyseliny tereftalové, II. maximum neutralisaci kyseliny *p*-toluylové.

Přítomnost organických kyselin, jako kyseliny benzoové nebo monomethyl-esteru kyseliny tereftalové ruší. Naproti tomu silné anorganické kyseliny, jako kyselina sírová a solná nevaří, neboť tyto kyseliny se neutralisují před oběma organickými kyselinami. U vzorků, které byly získány srážením alkalických roztoků silnou kyselinou, máme takto možnost stanovit všechny tři kyseliny jednou titrací, jak ukazuje křivka 2 na obr. 1.

Metody bylo použito též pro stanovení obsahu esterů kyseliny tereftalové ve směsích, a to po zmýdelnění všech esterů a izolaci nerozpustných kyselin.

Děkuji Ing. A. Kloudovi z Výzkumného ústavu organických syntéz v Pardubicích-Rybitví za přípravu čisté kyseliny *p*-toluylové.

ПРЯМОЙ ОБЪЕМНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРЕФТАЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ *p*-ТОЛУИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ ПИРИДИНА

ИРЖИ ВАЛХА

Исследовательский институт органических синтез в Пардубицах-Рыбитве

Выводы

Как подходящая среда для потенциометрического определения терефталовой кислоты в присутствии *p*-толуиловой кислоты, был применен пиридин. При употреблении спиртового раствора 0,1 M-NaOH, как мерного вещества, титруется терефталовая кис-

лота перед кислотой *n*-толуиловой. Метод позволяет определить обе кислоты и в присутствии сильных неорганических кислот. Практическое применение метода было проверено на продуктах окисления *n*-ксилола.

Поступило в редакцию 4. 6. 1956 г.

DIREKTE MASSANALYTISCHE BESTIMMUNG
DER TEREPHTALSÄURE NEBEN DER *p*-TOLUYLSÄURE
IN PYRIDIN-MEDIUM

JIŘÍ VALCHA

Forschungsinstitut für organische Synthesen in Pardubice-Rybitví

Zusammenfassung

Pyridin wurde als geeignetes Medium für die potentiometrische Bestimmung von Terephtalsäure neben *p*-Toluylsäure gefunden. Bei Verwendung einer 0,1 M alkoholischen NaOH-Lösung als Massreagens titriert man die Terephtalsäure vor der *p*-Toluylsäure. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung beider Säuren auch neben starken anorganischen Säuren. Die praktische Brauchbarkeit dieser Methode wurde an Produkten der Oxydation von *p*-Xylol beglaubigt.

In die Redaktion eingelangt den 4. 6. 1956

LITERATURA

1. Kirk R. E., Othmer D. F., *Encyklopedia of Chemical Technology*, New York 1953, 600. — 2. Deal V. Z., Wyld G. E. A., *Anal. Chem.* 27, 47 (1955). — 3. Šaten-stein A. I., *Theorie kyselín a zásad*, Praha 1953, 63 n. — 4. Tomíček O., Valcha J., *Chem. Listy* 44, 283 (1950). — 5. Tomíček O., Křepelka S., *Chem. Listy* 47, 526 (1953). — 6. Pifer W., Wollish E. G., *Anal. Chem.* 24, 300 (1952).

Došlo do redakcie 4. 6. 1956