

## Cirkulačná potenciometrická metóda na sledovanie kinetiky dehydrochlorácie polyvinylchloridu (I) Princíp metódy

M. LISÝ

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Opisuje sa princíp cirkulačnej potenciometrickej titrácie aplikovanej na sledovanie dehydrochlorácie polymérov. Odvođené rovnice určujú veličiny, ktorých hodnoty majú rozhodujúci vplyv na presnosť stanovenia výsledkov meraní.

Kinetika dehydrochlorácie polyvinylchloridu sa najčastejšie sleduje podľa množstva odštiepeného chlorovodíka. Odštiepený chlorovodík sa z reakčného systému vyplachuje tokom nosného plynu a absorbuje sa vo vode [1—3, 6]. Množstvo absorbovaného chlorovodíka sa zisťuje meraním elektrickej vodivosti roztoku alebo meraním potenciálu chloridostriebornej elektródy. Pri absorpcii roztoku NaOH [7], KOH [8] alebo AgNO<sub>3</sub> [4, 9] sa množstvo absorbovaného chlorovodíka stanovuje titračne [7—9]. Pri absorpcii v roztoku dusičnanu strieborného sa odštiepený HCl stanovuje aj meraním potenciálu striebornej elektródy ponorenej do roztoku [4].

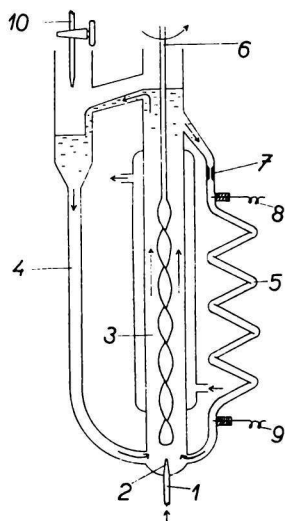
Pri vypracovanej metóde sa odštiepený chlorovodík absorbuje vo vodnom roztoku dusičnanu strieborného a ekvivalentný bod sa zistí potenciometrickou titráciou [10].

### Experimentálna časť

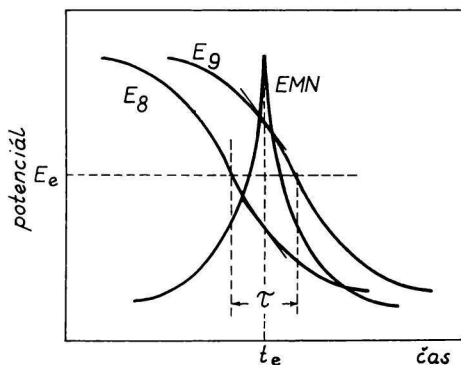
Na obr. 1 je znázornená schéma zariadenia, v ktorom sa odštiepený chlorovodík absorbuje i stanovuje. Nosný plyn s odštiepeným chlorovodíkom vchádza z reakčnej nádoby kapilárnou rúrkou 1 cez kapiláru 2 do absorpčnej kolóny 3 opatrenej temperačným pláštom. Na kolónu sú natavené dve ramená 4 a 5. Roztok AgNO<sub>3</sub> sa v kolóne premiešava pri vysokých otáčkach miešadlom 6. V dôsledku miešania i prebublávania plynu roztok v kolóne i v ramenách cirkuluje, ako je to na obr. 1 vyznačené šípkami. Do meracieho ramena 5 kvapalina z kolóny vchádza cez kapilárne zúženie 7, za ktorým je umiestená strieborná elektróda 8. Na konci tohto ramena pred vstupom do kolóny je druhá strieborná elektróda 9. Kvapalina v meracom ramene prúdi pomalšie a dlhšie než v pracovnom ramene 4, pretože rameno 5 je dlhšie. Rýchlosť cirkulácie v ramenách regulujeme otáčkami miešadla. Do pracovného ramena 4 kvapalina vstupuje prakticky bez odporu a hladina v ňom je nižšie než v kolóne 3 (rozdiel hladín závisí od rýchlosti premiešavania — miešadlo pracuje súčasne ako čerpadlo). Miešadlo 6 v dôsledku vysokých otáčok udržiava plyn dostatočne dlho v kolóne a zaručuje úplnú absorpciu HCl v roztoku AgNO<sub>3</sub>. Roztok AgNO<sub>3</sub> o známej koncentrácii sa pridáva z byrety 10.

Indikácia ekvivalentného bodu, t. j. ekvivalentného času je založená na princípe diferenčnej potenciometrickej titrácie. V priebehu titrácie dusičnanu strieborného absorbovaným chlorovodíkom znižuje sa koncentrácia AgNO<sub>3</sub> v absorpčnej kolóne 3,

v dôsledku čoho klesajú i potenciály elektród 8 a 9. Koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  počas titrácie je v okolí elektródy 9 vyššia než v okolí elektródy 8. Elektróda 9 je teda kladná voči elektróde 8. Uvedené elektródy tvoria galvanický článok, ktorého elektromotorické napätie pri titrácii dosiahne maximum v tom čase, keď rýchlosti zmeny ich potenciálov sú rovnaké. Táto podmienka je splnená vtedy, ak v zodpovedajúcom čase objemový element v okolí elektródy 8 je pretitrovaný a v okolí elektródy 9 je nedotitrovaný (obr. 2). Na tomto obrázku sú znázornené teoretické zmeny potenciálov  $E_8$  a  $E_9$  elektród 8 a 9 s časom pri konštantnej rýchlosti odštepovania  $\text{HCl}$  a stálom objeme roztoku. Interval  $\tau$  zodpovedá času, za ktorý objemový element prejde od elektródy 8 k elektróde 9. Čas  $t_e$  zodpovedá maximálnej hodnote elektromotorického napätia;  $E_e$  je potenciál striebornej elektródy, zodpovedajúci ekvivalentnému bodu, pre reakciu  $\text{AgNO}_3$  v roztoku s prívádzaným chlorovodíkom.



Obr. 1. Schéma zariadenia pre cirkulačnú potenciometrickú titráciu.



Obr. 2.. Teoretické závislosti potenciálov meracích elektród a elektromotorického napätia od času (mierka pre potenciály elektród je menšia než mierka pre rozdiel potenciálov).

### *Teória cirkulácie roztoku a koncentračných zmien. Stupeň pretitrovania*

Nech objem roztoku v kolóne 3 a v pracovnom ramene 4 je  $V_1$  a objem meracieho ramena 5 je  $V_2$ . Rýchlosť  $r$  odštepovania chlorovodíka pokladajme za konštantnú a objemový prietok v ramene 5 nech je  $v$ . Cyklom kolóny nazveme čas potrebný na to, aby nekonečne malý objemový element prešiel celou dĺžkou meracieho ramena 5:

$$\tau = \frac{V_2}{v}.$$

Nech východisková molarita roztoku  $\text{AgNO}_3$  je  $C_0(0)$ . Predpokladajme, že rýchlosť cirkulácie v pracovnom ramene a miešanie roztoku sú také účinné, že koncentrácia roztoku v pracovnom ramene 4 i v kolóne 3 je v každom bode objemu pri absorpcii chlorovodíka rovnaká a tok v meracom ramene 5 je ideálny. Potom znižovanie koncentrácie iónov  $\text{Ag}^+$  (za predpokladu, že  $\text{AgCl}$  je nerozpustný a objem kvapalnej fázy sa v priebehu titrácie nemení) v nultom cykle, t. j. v časovom intervale  $\langle 0, \tau \rangle$  sa dá vyjadriť rovnicou

$$V_1 dC_0 = C_0(0)v dt - C_0 v dt - r dt, \quad (1)$$

kde  $C_0$  je koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  v čase  $t$ . Riešením rovnice (1) pre závislosť koncentrácie premiešavaného objemu v kolóne a v pracovnom ramene od času dostávame:

$$C_0 = e^{-Pt} k_0 + C_0(0) - k_0, \quad (2)$$

kde  $P = v/V_1$ ,  
 $k_0 = r/v$ .

Zmenu koncentrácie v kolóne a v pracovnom ramene iónov  $\text{Ag}^+$  v prvom cykle môžeme vyjadriť rovnicou

$$V_1 dC_1 = C_0 v dt - C_1 v dt - r dt, \quad (3)$$

kde  $C_0$  závisí od času, ako to vyjadruje rovnica (2). Riešením rovnice (3) dostávame:

$$C_1 = e^{-Pt} \left[ -\frac{r}{V_1} t + C_1(0) - C_0(0) + \frac{2r}{V_1} \cdot \frac{1}{P} \right] + C_0(0) - 2k_0. \quad (4)$$

V rovnici (4)  $C_1(0)$  udáva koncentráciu na začiatku prvého cyklu, t. j. na konci nultého cyklu a dá sa vypočítať podľa rovnice (2), ak  $t = \tau$ . Čas  $t$  v rovnici (4) sa počítá od začiatku prvého cyklu, t. j. na začiatku prvého cyklu sa rovná nule.

Vo všeobecnosti koncentráciu iónov  $\text{Ag}^+$  v čase  $t$   $n$ -tého cyklu možno vypočítať podľa rovnice

$$C_n = e^{-Pt} \left[ \sum_{i=n}^{i=0} \frac{t^{n-i} P^{n-i}}{(n-i)!} k_i \right] + C_0(0) - (n+1)k_0, \quad (5)$$

kde za  $i$  dosadzujeme len celé čísla a čas  $t$  sa rovná nule na začiatku uvažovaného cyklu. Hodnoty konštant  $k_i$  vypočítame podľa rovnice, okrem hodnoty  $k_0$ , ktorá bola definovaná v rovnici (2):

$$k_i = e^{-P\tau} \left[ \sum_{j=i}^{j=1} \frac{(P\tau)^{i-j}}{(i-j)!} k_{j-1} \right] + k_0, \quad (6)$$

kde  $P\tau = V_2/V_1$ . Sumáciu robíme len pre celistvé hodnoty  $j$ . Napríklad pre druhý cyklus podľa rovnice (5) dostávame:

$$C_2 = e^{-Pt} \left[ k_2 - Pt k_1 + \frac{P^2 t^2}{2!} k_0 \right] + C_0(0) - 3k_0.$$

Pre  $k_3$  podľa rovnice (6) platí:

$$k_3 = e^{-P\tau} \left[ k_2 + P\tau k_1 + \frac{P^2\tau^2}{2!} k_0 \right] + k_0.$$

Koncentráciu strieborných iónov v kolóne na začiatku  $n$ -tého cyklu ( $t = 0$ ) môžeme vypočítať podľa rovnice

$$C_n(0) = k_{i=n} + C_0(0) - (n + 1)k_0 \quad (7)$$

a na konci  $n$ -tého cyklu podľa rovnice

$$C_n(\tau) = C_{n+1}(0) = k_{i=n+1} + C_0(0) - (n + 2)k_0. \quad (8)$$

Rozdiel rovníc (8) a (7) udáva zmenu koncentrácie v priebehu  $n$ -tého cyklu:

$$C_n(0) - C_n(\tau) = k_n - k_{n+1} - k_0. \quad (9)$$

Pre rozdiely  $k_{n+1} - k_n$  dostávame:

$$k_1 - k_0 = e^{-P\tau} k_0,$$

$$k_2 - k_1 = e^{-P\tau} k_0 [e^{-P\tau} - P\tau], \quad (10)$$

$$k_3 - k_2 = e^{-P\tau} k_0 \left[ e^{-2P\tau} + 2e^{-P\tau} P\tau + \frac{P^2\tau^2}{2!} \right],$$

$$k_4 - k_3 = e^{-P\tau} k_0 \left[ e^{-3P\tau} + 3P\tau e^{-2P\tau} P\tau + \frac{3P^2\tau^2}{2!} + \frac{P^3\tau^3}{3!} \right]$$

Hodnoty výrazov v hranatých zátvorkách pravých strán rovníc (10) sú väčšie než jedna a pre  $0 < P\tau \leq 0,2$  sa navzájom nelíšia viac než o 0,3 %. Teda rozdiely konštánt  $k_{n+1} - k_n$  môžeme v rámci uvedenej odchýlky pre  $n > 0$  a  $0 < P\tau \leq 0,2$  pokladať za rovnaké:

$$k_{n+1} - k_n \doteq k_2 - k_1 = e^{-P\tau} k_0 [e^{-P\tau} + P\tau] \quad (11)$$

Ak parametre titračnej kolóny splňajú základnú podmienku vyjadrenú rovnicou (11), koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  sa v kolóne mení s časom lineárne v rámci uvedenej odchýlky v ktoromkoľvek čase okrem nultého cyklu. Vyplýva to z podobnosti rovníc (6) a (5), pretože  $Pt \leq P\tau$ . Rýchlosť zmeny koncentrácie iónov  $\text{Ag}^+$  v ktoromkoľvek čase okrem nultého cyklu možno teda vyjadriť rovnicou

$$q = - \frac{dC}{dt} = \frac{r}{V_1 + V_2}. \quad (12)$$

Integráciou rovnice (12) pre zníženie koncentrácie v priebehu  $n$ -tého cyklu dostávame:

$$C_n(0) - C_n(\tau) = \frac{r}{V_1 - V_2} \tau. \quad (13)$$

Porovnaním rovnice (13) s rovnicami (9) a (11) vychádza:

$$C_n(0) - C_n(\tau) = \frac{r}{V_1 + V_2} \tau = e^{-P\tau} k_0 [e^{-P\tau} + P\tau] + k_0. \quad (14)$$

Zníženie koncentrácie v nultom cykle je väčšie než v ostatných cykloch ( $k_0 - k_1 < k_n - k_{n+1}$ ) o hodnotu  $\Delta C$ :

$$\begin{aligned}\Delta C &= [C_0(0) - C_1(0)] - [C_n(0) - C_{n+1}(0)], \\ \Delta C &= k_0[1 - e^{-Pr}] - \frac{r\tau}{V_1 + V_2}\end{aligned}\quad (15)$$

Nech ekvivalentný čas je  $n\tau$  ( $n$  nemusí byť celé číslo). Za túto dobu sa koncentrácia iónov  $\text{Ag}^+$  v kolóne a v pracovnom ramene zníži o hodnotu

$$\frac{(n-1)r}{V_1 + V_2} + k_0(1 - e^{-Pr}) = \frac{n r \tau}{V_1 - V_2} - \Delta C.$$

Roztok je pretitrovaný o hodnotu  $\Delta C$ , ktorej zodpovedá časť  $t_p$  posledného cyklu:

$$t_p = \frac{\Delta C(V_1 + V_2)}{r}.$$

V ekvivalentnom čase sa teda práve stitrovaný objemový element nachádza v  $100 t_p \cdot \tau^{-1}$  percentách objemu meracieho ramena od vstupu. Ak sú elektródy symetricky umiestené okolo objemového stredu meracieho ramena a ich kinetické i termodynamické vlastnosti sú rovnaké, systematická odchýlka  $\delta$  nameraného času sa dá vypočítať podľa rovnice

$$\delta = -\tau \left( \frac{1}{2} - \frac{t_p}{\tau} \right) \quad (16)$$

Pre systematickú odchýlku  $\delta$ , ktorej hodnota je vždy záporná alebo sa rovná nule, platí:

$$|\delta| < \frac{\tau}{2}. \quad (17)$$

Je zrejmé, že pre  $\delta$  platí nerovnosť (17) aj vtedy, ak koncentračný gradient v meracom ramene nie je lineárny, t. j. ak rýchlosť dehydrochlorácie sa s časom mení, alebo ak titračná kolóna nespĺňa podmienky, za ktorých platí rovnica (11).

### *Presnosť a citlivosť metódy*

Citlivosť zariadenia i presnosť stanovenia maximálnej hodnoty elektromotorického napätia závisia predovšetkým od rýchlosti  $q$  zmeny koncentrácie iónov  $\text{Ag}^+$ , od hodnoty súčinu rozpustnosti  $L$  chloridu strieborného a od doby cyklu. Hodnoty týchto veličín majú rozhodujúci vplyv na priebeh závislosti elektromotorického napätia od času. Ide predovšetkým o maximálnu hodnotu, strmosť a tvar maxima diferenčnej potenciometrickej titračnej krivky.

Nech rýchlosť odštepovania chlorovodíka je stála a zmena objemu kvapalnej

fázy v priebehu merania za stálej teploty zanedbateľná. Ak ekvivalentný čas je  $t_e$ , možno rozpustnosť  $C$  chloridu strieborného v čase  $t$  vyjadriť rovnicou

$$L = C[C + \varrho|t_e - t|]. \quad (18)$$

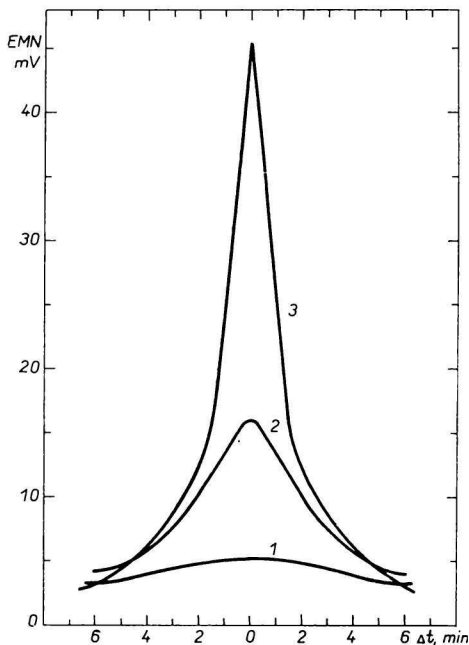
Pre  $t < t_e$  rozpustnosť AgCl udáva koncentráciu iónov  $\text{Cl}^-$  a pre  $t > t_e$  koncentráciu iónov  $\text{Ag}^+$ :

$$C = \frac{\sqrt{\varrho^2(\Delta t)^2 + 4L} - \varrho\Delta t}{2}, \quad (19)$$

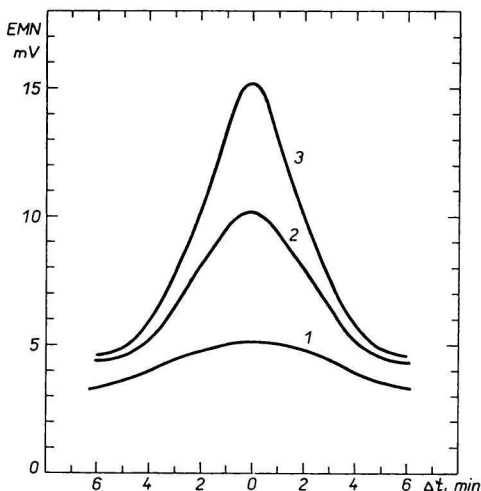
kde  $\Delta t = |t_e - t|$ . Ak hodnotu  $\Delta t$  vyjadrieme  $n$  násobkom doby cyklu  $\tau$ , môžeme elektromotorické napätie pre akúkoľvek hodnotu  $\Delta t \geq 0$ , t. j. pre  $n \geq 0$  vypočítať podľa rovnice ( $n$  nemusí byť celé číslo):

$$\text{EMN}_{\Delta t = n\tau} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{[\varrho\tau(n - 0,5)]^2 + 4L} - \varrho\tau(n - 0,5)}{\sqrt{[\varrho\tau(n + 0,5)]^2 + 4L} - \varrho\tau(n + 0,5)}, \quad (20)$$

kde  $R$  = plynová konštanta,  
 $F$  = Faradayov náboj,  
 $T$  = teplota vyjadrená v °K.



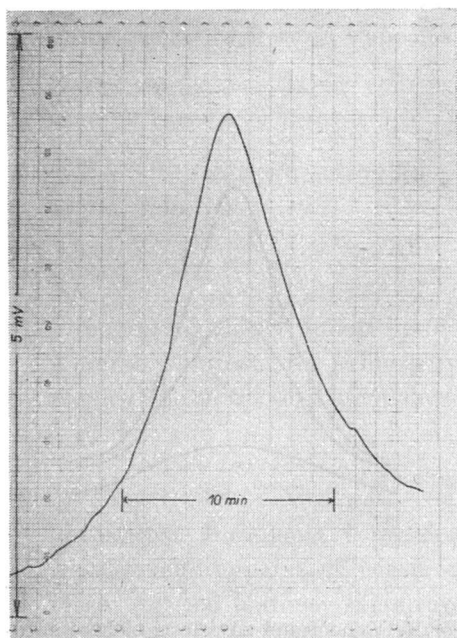
Obr. 3. Vypočítané závislosti elektromotorického napätia pri 25 °C od  $\Delta t$  pre  $\varrho\tau = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$  a hodnoty molárneho súčinu rozpustnosti  $L$ : 1.  $1 \cdot 10^{-10}$ ; 2.  $1 \cdot 10^{-11}$ ; 3.  $1 \cdot 10^{-12}$ .



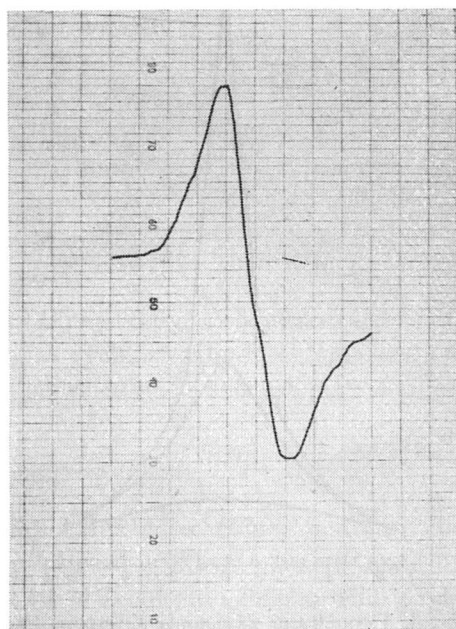
Obr. 4. Vypočítané závislosti elektromotorického napätia pri 25 °C od  $\Delta t$  pre  $L = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$  a hodnoty súčinu  $\varrho\tau$  vyjadrené v  $\text{mol l}^{-1}$ : 1.  $4 \cdot 10^{-6}$ ; 2.  $8 \cdot 10^{-6}$ ; 3.  $12 \cdot 10^{-6}$ .

Rovnica (20) sa dá odvodiť na základe zmien potenciálov elektród s časom (pozri obr. 2) vyjadrených pomocou rovnice (19). Na presnosť stanovenia času zodpovedajúceho maximálnej hodnote elektromotorického napätia galvanického článku má rozhodujúci vplyv hodnota súčinu rozpustnosti  $L$  a hodnota súčinu  $\rho\tau$ , ako to vyplýva z rovnice (20). Čím menšia je hodnota  $L$  a čím vyššia je hodnota súčinu  $\rho\tau$ , tým ostrejší je vrchol krivky a tým vyššia je hodnota maximálneho elektromotorického napätia.

Z obr. 3 a 4, na ktorých sú znázornené podľa rovnice (20) vypočítané závislosti elektromotorického napätia od času pri rôznych hodnotách  $L$  a súčine  $\rho\tau$ , vyplýva, že zvyšovať presnosť stanovenia ekvivalentného času je najvýhodnejšie znižovaním rozpustnosti chloridu strieborného. Hodnota súčinu rozpustnosti závisí od teploty, od rozpúšťadla a od prítomnosti iných iónov v roztoku. Pri 25 °C rozpustnosť chloridu strieborného vo vode je  $1,3 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>, zatiaľ čo v etanole pri tej istej teplote  $9,6 \cdot 10^{-8}$  mol l<sup>-1</sup> [11] a so znižovaním teploty klesá. Hodnota súčinu  $\rho\tau$  sa dá zvýšiť zvýšením hodnoty  $\rho$  alebo hodnoty  $\tau$ . Hodnotu  $\rho$ , ako vyplýva z rovnice (12), možno zvýšiť znížením objemu absorpčného roztoku alebo zvýšením rýchlosti dehydrochlorácie, t. j. zvýšením návažku polyvinylchloridu. Zvyšovanie návažku polyvinylchloridu je nevýhodné, pretože ohraničuje počet experimentov a zvyšuje nároky na úpravu



Obr. 5. Záznam priebehu elektromotorického napätia zapisovačom EZ 2.



Obr. 6. Záznam derivačnej krivky elektromotorického napätia zapisovačom EZ 2.

взorky в реакционной посуде. Увеличение значения времени цикла может привести к увеличению значения систематической погрешности.

На рис. 5 приведен ход зависимости электродвижущей силы от времени при скорости отщепления хлороводорода около  $3 \cdot 10^{-4}$  ммоль мин<sup>-1</sup>. Хлороводород из реакционной посуды вымывался азотом и поглощался в спиртоводном растворе азотнокислого серебра. Как рабочий электролит использовался азотнокислый калий (около 0,8 г KNO<sub>3</sub> на 100 мл раствора). Общее количество раствора было 25 мл и количество мерной пробы 2,5 мл. Время цикла было около 45 секунд и температура раствора 25 °C. Электродвижущая сила измерялась прибором EZ 2 (Лабораторный прибор, н. п.) при скорости движения регистрирующей бумаги 10 мм мин<sup>-1</sup>. Теоретический ход зависимости показан на рис. 5 можно вычислять тогда, когда известна величина произведения растворимости AgCl в спиртоводном растворе KNO<sub>3</sub> и кислоты азотной, которая в ходе титрования образуется. Вычисленные значения электродвижущей силы для известной величины произведения растворимости AgCl согласуются с измеренными значениями только для электродов, при которых термодинамические свойства, как и скорость установления равновесных потенциалов одинаковы.

Прибор EZ 2 позволяет и регистрацию производных кривых электродвижущей силы. Запись производной кривой дана на рис. 6.

## ЦИРКУЛЯЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА (I) ПРИНЦИП МЕТОДА

М. Лиси

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Описан принцип циркуляционного потенциометрического титрования и рассматривается работа прибора, удобного для изучения кинетики дегидрохлорирования полимеров. Были выведены уравнения, на основе которых можно определить влияние параметров использованного прибора на точность определения результатов измерений. Чувствительность метода и точность результатов зависят, главным образом, от скорости дегидрохлорирования и от произведения растворимости хлорида серебра. Приводятся примеры определения хлористого водорода при скорости дегидрохлорирования поливинилхлорида равной  $3 \cdot 10^{-4}$  ммоль HCl/мин. Описанным методом можно изучать дегидрохлорирование, протекающее со скоростью меньше, чем  $3 \cdot 10^{-4}$  ммоль HCl/мин

Preložila T. Dillingerová



ZIRKULATIONSPOTENTIOMETRISCHE METHODE ZUR UNTERSUCHUNG  
DER KINETIK DER DEHYDROCHLORIERUNG VON POLYVINYLCHLORID (I)  
PRINZIP DER METHODE

M. Lisý

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wird das Prinzip der zirkulationspotentiometrischen Titration beschrieben und die Tätigkeit einer für die Untersuchung der Kinetik der Dehydrochlorierung von Polymeren geeigneten Vorrichtung analysiert. Es wurden die Gleichungen abgeleitet, nach denen sich der Einfluß der Parameter der verwendeten Apparatur auf die Genauigkeit der Ermittlung der Messergebnisse feststellen läßt. Die Empfindlichkeit der Methode und die Genauigkeit der Ergebnisse hängt vor allem von der Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung und von dem Wert des Löslichkeitsproduktes des Silberchlorids ab. In dieser Arbeit werden Beispiele der Bestimmung von Chlorwasserstoff bei einer Geschwindigkeit der Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid gleich  $3 \cdot 10^{-4}$  (mmol HCl)  $\text{min}^{-1}$  angeführt. Nach der angegebenen Methode kann man eine Dehydrochlorierung verfolgen, die mit einer geringeren Geschwindigkeit als  $3 \cdot 10^{-4}$  (mmol HCl)  $\text{min}^{-1}$  verläuft.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Arlman E. J., *J. Polymer Sci.* **12**, 543 (1954).
2. Talamini G., Pezzin G., *Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden IV*, A1. Verlag Chemie, Weinheim 1959.
3. Cittadini A., Paolillo P., *Chim. è Ind.* **41**, 980 (1959).
4. Guyot A., Benevise J. P., *J. Appl. Polymer Sci.* **6**, 98 (1962).
5. Wartman H. L., *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1013 (1955).
6. Lisý M., *Sborník prác Chemickéj fakulty SVŠT I*, 75. Bratislava 1962.
7. Drusedow D., Gibbs C. F., *Modern Plastics* **30**, 123 (1953).
8. Imoto M., Otsu T., *J. Inst. Polyt. Osaka* **4C**, 124 (1953).
9. Janovskij D. M., Popova Z. V., *Vysokomolekularnyje sojedineniya* **2**, 210 (1960).
10. Lisý M., *Československá přihláška vynálezu PV 3771-64*.
11. Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Vol. 1, 47. D. Van Nostrand Company, New York 1940.

Do redakcie došlo 20. 7. 1964

Adresa autora:

Inž. Mikuláš Lisý, CSc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.