

20. Bauer H. K., *Die organische Analyse*, Leipzig 1950, 52—55.
21. Čelnokova G. N., Rafikov S. R., Koršak V. V., *Izv. AN SSSR*, 2, 205 (1949).
22. Fischer K., *Angew. Chem.* 48, 26, 394—396 (1935).
23. Wernimont G., Hopkinson F. J., *Ind. Eng. Chem.* 15, 4, 272—274 (1943).
24. Seaman W., Mc. Comas W. H., Allen C. H., *Anal. Chem.* 21, 4, 510—512 (1949).
25. Roberts F. M., Levin H., *Anal. Chem.* 21, 12, 1553—1555 (1949).
26. Mitchel J., Kangas, Seaman W., *Anal. Chem.* 22, 3, 484—486 (1950).
27. Hanna W. S., Johnson A. B., *Anal. Chem.* 22, 4, 555—558 (1950).
28. Wimberley J. S., *Anal. Chem.* 23, 4, 656—659 (1951).
29. Mitchel J., *Anal. Chem.* 23, 8, 1069—1075 (1951).
30. Neuss J., O'Brien M. G., Frediani H., *Anal. Chem.* 23, 9, 1332—33 (1951).
31. Péter F., Merényi A., *Mag. Kém. Lapja* 7, 9, 281 (1952).
32. Hennion G. P., Hinton H. D., Niewnland J. A., *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2857 (1933)
33. Mitchel J., Smith D. M., *Aquametry*, New York 1948; *Akvametrija*, Moskva 1952, 268—295.
34. Mlejnek O., *Techn. práca*, 1 (1953).
35. Komar N. P., *Žur. Anal. Chim.* 7, 6, 325—340 (1952).
36. Mlejnek O., *Techn. práca* 5, 3, 135—137 (1953).
37. Koršak V. V., Rafikov S. R., *Vvedenie k izučeníju vysokomolekularných sojedineníj*, Moskva 1946, 94—104.
38. Wernimont G., Hopkinson F. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15, 4, 272—274 (1943).
39. Evans D. P., *Analyst* 72, 812, 98—101 (1947).

VPLYV VONKAJŠÍCH PODMIENOK NA STABILITU FURFURALU*

RADISLAV DOMANSKÝ

Laboratórium pre výskum dreva a celulózy pri Ústave chemickej technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Cieľom tejto práce bolo vyšetrovanie a preštudovanie podmienok, ktoré ovplyvňujú či už pozitívne alebo negatívne stabilitu furfuralu v roztokoch, najmä v zriedených vodných roztokoch pri teplotách ležiacich v rozmedzí 20 až 50 °C. Problému stability furfuralu sa v poslednom čase venovalo niekoľko prác [1, 2, 3], avšak ani jedna z nich sa nezaobrá technicky dôležitým prípadom rozkladu furfuralu v zriedených vodných roztokoch za teplôt bežných v technickej praxi.

Pokusná časť

Rozklad furfuralu bol sledovaný analyticky podľa úbytku voľných aldehydických skupín. Na tento účel sme používali Nollovu hydroxylamínovú metódu, ktorá spočíva v oximácii aldehydickej skupiny hydroxylamínhydrochloridom a v titrácii uvoľnenej kyseliny solnej [4].

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

Pokiaľ sme študovali chovanie sa roztokov furfuralu za neprístupu vzduchu, vkladali sme vzorky do uzatvorených kremenných baniek; v prípadoch, keď sme sledovali aj účinok pôsobenia vzdušného kyslíka, používali sme otvorené kryštalizačné misky. Konštantnosť teploty sme udržiavali pomocou Höpple-rovho ultratermostatu. Po určitom čase pôsobenia študovaných vplyvov sme vzorky odoberali, keď bolo treba rýchlo sme ich schladili na laboratórnu teplotu a analyzovali na stanovenie úbytku furfuralu.

Nájdene výsledky

Zistili sme, že rozklad furfuralu v zriedených vodných roztokoch pri teplotách 20 až 50 °C nastáva len za prítomnosti vzdušného kyslíka, čo sme dokázali tým spôsobom, že roztoky furfuralu bez prístupu vzduchu (napríklad uzavreté v inertnej atmosfére dusíka) boli úplne stále. Koncentrácia furfuralu sa v týchto prípadoch neznížila ani po niekoľkohodinovom pôsobení zvýšenej teploty 50 °C.

Pri sledovaní vplyvu ultrafialového žiarenia na rozklad furfuralu vo vodných roztokoch sme dospeli k záveru, že toto žiarenie nemôže ani vyvolať ani urýchliť tento rozklad. Roztoky furfuralu v inertnej atmosfére pri ožarovaní ortuťovou lampou ani po niekoľkých hodinách neprejavili zmeny koncentrácie. Naproti tomu pri roztokoch furfuralu, vystavených účinku vzduchu, bola rýchlosť rozkladu prakticky rovnaká, či už bol roztok súčasne ožarovaný ortuťovou lampou, alebo nie (tab. 1). Na ožarovanie sme použili ortuťovú lampu o príkone 710 W, vzdialenosť lampy od ožarovanej vzorky bola 60 cm.

Tabuľka 1

čas v min.	koncentrácia furfuralu v g/100 ml			
	teplota 30°C		teplota 40°C	
	bez ožarovania	s ožarovaním	bez ožarovania	s ožarovaním
0	2,10	2,08	2,11	2,10
10	1,81	1,80	1,45	1,38
20	1,51	1,52	1,05	0,98
30	1,25	1,20	0,72	0,67
45	0,92	0,92	0,45	0,42

Samovolná oxydácia zriedených vodných roztokov furfuralu vzdušným kyslíkom závisí predovšetkým od teploty a dĺžky doby styku roztoku s ovzdušším. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

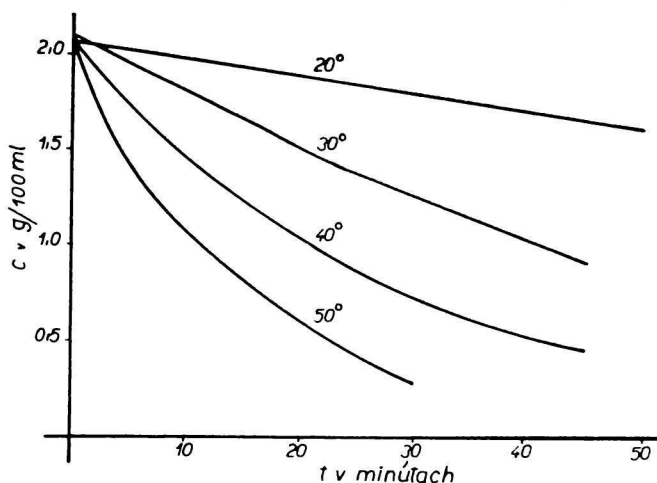
Pri sledovaní zmeny kyslosti vzoriek roztokov furfuralu, v ktorých prebehla oxydácia za opísaných podmienok, sme našli, že nenastávalo zvýšenie kyslosti. Táto skutočnosť ukazuje na to, že konečným produktom oxydácie nebola ani kyselina pyroslizová ani iná organická kyselina. Keď uvažíme prípad, bežný

Tabuľka 2

čas v min.	koncentrácia furfuralu v g/100 ml				
	20°	30°	40°	50°	50° bez prístupu vzduchu
0	2,06	2,10	2,11	2,08	2,12
5	—	—	—	1,41	—
10	1,97	1,81	1,45	1,07	2,12
20	1,88	1,51	1,05	0,61	2,11
30	1,77	1,25	0,72	0,28	2,11
45	1,66	0,92	0,45	—	2,11

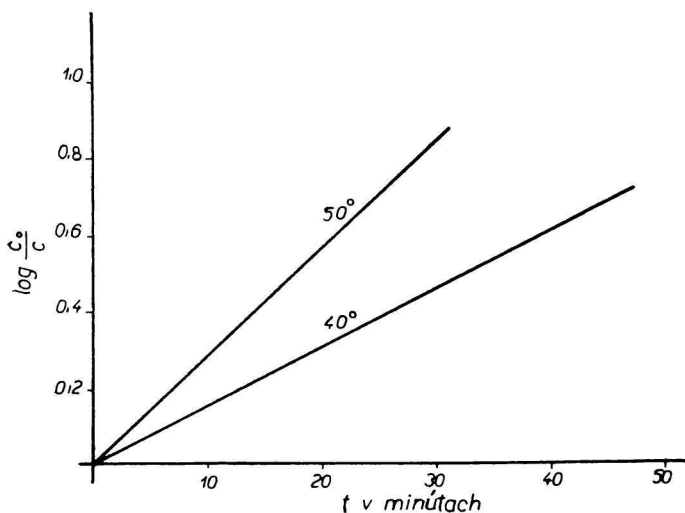
pri robených pokusoch, keď koncentrácia klesla z hodnoty vyššej než 2 g/100 ml na polovicu, znamenalo by to — keby konečným produktom oxydácie bola kyselina pyroslizová — že by vzniklo asi 0,1 g tejto kyseliny vo vzorke o objeme 10 ml, čo by zhruba odpovedalo objemu 10 ml N/10 NaOH. Podobné stúpnutie kyslosti sa však nepozorovalo, či už sa použil ako indikátor fenolftaleín alebo metyloranž. Pri úprave pH analyzovanej vzorky na pH 4,2, odpovedajúce oranžovej farbe metyloranže, bez ohľadu na rozsah rozkladnej reakcie bolo vždy treba 1—5 kvapiek roztoku N/10 kyseliny solnej. V tomto ohľade majú zriedené vodné roztoky furfuralu iné chovanie ako sám furfural, pri oxydatívnom rozklade ktorého nastáva zreteľné zvýšenie kyslosti, podmienené vznikom rôznych kyselín, najmä kyseliny mravčej [2], ktoré však stúpa len do určitého stupňa a ďalej sa nemení.

Krivky, ktoré vyznačujú zmenu koncentrácie furfuralu vo vodných roztokoch vystavených účinku ovzdušia, sú uvedené na grafe 1. Rozkladné



Graf. 1. Krivky časového rozkladu furfuralu.

reakcie pri 40 až 50 °C sa formálne riadia časovým zákonom reakcie prvého poriadku, čo je zrejmé z grafu 2. Pri 30 °C javí rozpadová krivka len nepatrné zakrivenie odpovedajúce približne reakčnému poriadku 0,2 a pri 20 °C je priebeh rozpadovej krivky lineárny, čo odpovedá nultému reakčnému poriadku.



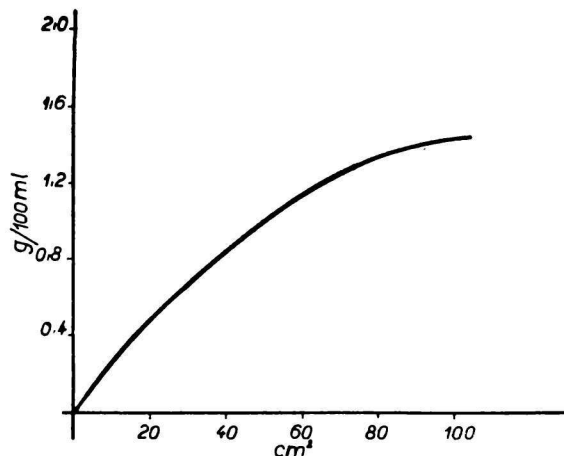
Graf 2. Lineárna závislosť $\log \frac{C_0}{C}$ od času.

Rýchlosť rozkladu furfuralu vo vodnom prostredí závisí od pH. V silne alkalickom prostredí jednonormálneho i decinormálneho alkalického hydroxydu nastáva veľmi rýchly rozklad za súčasného silného černenia. Prvým stupňom pri tomto rozklade je iste Canizzarová reakcia, pri ktorej sa furfuraldehyd rozkladá za vzniku furfurylalkoholu a kyseliny pyroslizovej. Naproti tomu furfural rozpustený v normálnom uhličitan sodnom sa rozkladal rovnakou rýchlosťou ako furfural rozpustený v čistej vode. Podobne i furfural rozpustený v rôzne koncentrovanej kyseline solnej sa rozkladal rovnakou rýchlosťou ako pri použití čistej vody ako rozpúšťadla. Rýchlosť rozkladu furfuralu v prostredí neutrálnom, uhličitanovom alebo kyslom je značne menšia ako rýchlosť rozkladu v prostredí alkalického hydroxydu a pri rozklade nevzniká tmavé zafarbenie, takže tento rozklad možno analyticky sledovať. Naproti tomu prílišná rýchlosť a tmavé rozkladné produkty veľmi sťažujú a robia nepresným analytické sledovanie tohto rozkladu.

Krivky znázorňujúce rozklad furfuralu v kyslom prostredí majú úplne rovnaký priebeh ako rozpadové krivky furfuralu v destilovanej vode, ktoré sú uvedené na grafe 1. Táto skutočnosť ukazuje na zanedbateľný vplyv kyslosti na oxydačný rozklad furfuralu za daných podmienok. Naproti tomu je známe

z práce D. L. Williamsa a A. P. Dunlopa, že pri termickom rozklade furfuralu v kyslom vodnom prostredí bez prístupu vzduchu za vysokých teplôt je rýchlosť rozkladu priamo úmerná koncentrácii vodíkových iónov [3].

Je pochopiteľné, že na samovoľnú oxydáciu furfuralu v roztokoch má značný vplyv veľkosť stykovej plochy medzi roztokom a ovzduším. Závislosť úbytku koncentrácie furfuralu vo vodnom roztoku pri jeho počiatočnej koncentrácii 2,08 g/100 ml a teplote 40 °C je uvedená na grafe 3. Úplne rovnakú krivku sme



Graf 3. Závislosť úbytku furfuralu od veľkosti stykovej plochy medzi roztokom a vzduchom.

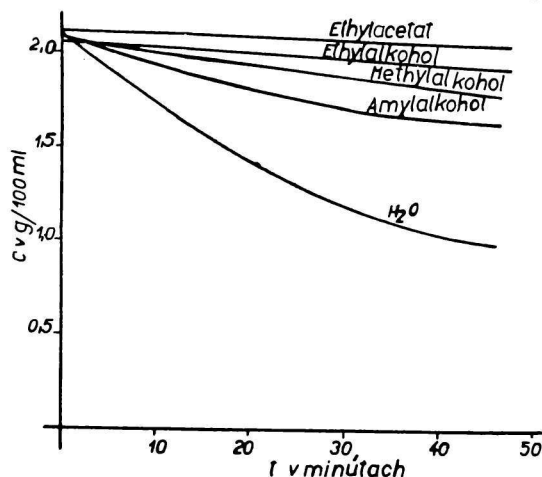
dostali, keď sme použili ako rozpúšťadlo miesto čistej vody roztok N/10 kyseliny solnej.

Keď sme zistili, že pri samovoľnom rozklade furfuralu vo vodných roztokoch ide vlastne o jeho oxydáciu vzdušným kyslíkom, urobili sme rad skúšok, pri ktorých sme sa snažili túto oxydáciu zastaviť pridávaním hydrochinónu, ktorý je veľmi dobrý antioxydant. Výsledky týchto pokusov, ktoré sú uvedené v tab. 3, ukazujú, že hydrochinón síce oxydáciu brzdí, avšak ani jeho veľmi vysoké koncentrácie nemôžu túto oxydáciu zastaviť. Dáta v tab. 3 sa vzťahujú na roztok o koncentrácii 2,10 g/100 ml, teplote 50 °C a čase pôsobenia ovzdušia 20 min. Z práce A. P. Dunlopa, P. R. Stouta a S. Swadeského je známe, že oxydáciu samého furfuralu možno niektorými inhibítormi, medzi ktoré na prvé miesto patrí hydrochinón, zastaviť. Naproti tomu furfural v zriedenom vodnom roztoku i za prítomnosti veľmi značných množstiev tohto veľmi účinného antioxydantu podlieha oxydácii.

Tabuľka 3

koncentr. hydrochinónu v g/100 ml	úbytok furfuralu v %
0	64,1
2	53,3
4	45,1
6	42,3
8	39,0
10	36,2

Ďalej sme sledovali samovoľnú oxydáciu furfuralu rozpusteného v niektorých organických rozpúšťadlách. Pritom sme zistili, že furfural rozpustený v týchto rozpúšťadlách podlieha oxydatívnejmu rozkladu oveľa menej než vo vodných roztokoch (graf 4). Pretože rozpustnosť kyslíka v týchto organic-

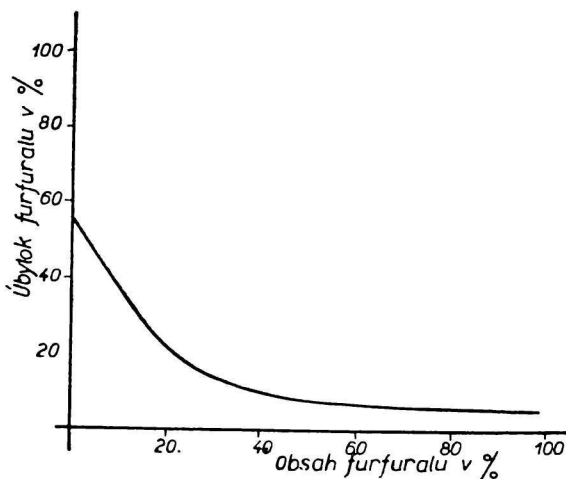


Graf 4. Krivky časového rozkladu furfuralu v rôznych rozpúšťadlách.

kých rozpúšťadlách je väčšia než vo vode, napr. absorpčný koeficient kyslíka v metylalkohole je 0,237, v etylalkohole 0,147, kým vo vode 0,031 pri 20 °C, ukazujú výsledky na to, že vodné prostredie oxydáciu furfuralu podporuje.

Samovoľná oxydácia furfuralu v jeho vodných roztokoch alebo v jeho zmesiach s vodou je v značnej miere ovplyvňovaná jeho koncentráciou. Našli sme, že relatívny úbytok furfuralu, podmienený jeho samovoľnou oxydáciou, bol tým väčší, čím nižšia bola jeho koncentrácia. Tento zjav je graficky zachytený na grafe 5, ktorý ukazuje relatívny úbytok furfuralu v jeho roztokoch a zmesiach s vodou pri teplote 40 °C, objeme vzorky 10 ml, veľkosti styčnej plochy

50 cm², spôsobený dvadsaťminútovým stykom so vzduchom. Keď prepočítame tento relatívny úbytok furfuralu na úbytok absolútny, zistíme, že absolútny úbytok furfuralu rastie s jeho stúpajúcou koncentráciou, a to spočiatku rýchlejšie a neskôr oveľa pomalšie. Táto skutočnosť má značnú praktickú dôležitosť, pretože pre nás znamená, že je to na prvom mieste furfural v zriedených roztokoch, ktorý sa mimoriadne ľahko oxyduje vzdušným kyslíkom. Keďže sa



Graf 5. Závislosť relatívneho úbytku furfuralu od koncentrácie.

v technickej praxi furfural získava najčastejšie vo forme hydrolyzáto v a destilátov, ktoré obsahujú len malé percento tejto látky, je pochopiteľné, že pri týchto roztokoch môže dôjsť ľahko k rozkladu a strate aj podstatnej časti pôvodne prítomného furfuralu.

Pokusme sme si overili, že furfural v hydrolyzátoch podlieha rozkladu účinkom vzdušného kyslíka rovnako ľahko ako furfural vo vodnom alebo N/10 normálnom roztoku kyseliny. Po analytickej stránke je však sledovanie jeho úbytku sťažené tmavým sfarbením hydrolyzáto v, takže farebný prechod indikátora pri použití Nollovej metódy nie je bezpečne pozorovateľný. Tento nedostatok sa však dá odstrániť zavedením potenciometrickej indikácie. Okrem toho treba počítať s tým, že aj cukry, prípadne aj iné aldehydy, ktoré sú v hydrolyzátoch prítomné, reagujú s hydroxylamínhydrochloridom a zvyšujú spotrebu N/10 NaOH pri titrácii. Pretože však sú cukry stálejšie ako furfural, môžeme predpokladať, že úbytok spotreby roztoku N/10 NaOH je spôsobený úbytkom furfuralu.

Konečne sme sa zaoberali otázkou, aký vplyv na samovoľnú oxydáciu furfuralu má prítomnosť katiónov niektorých kovov. Pripravili sme si preto vhodným zriedovaním roztok furfuralu o koncentrácii 1,58 g furfuralu v 100 ml

0,05 molárnych roztokov rôznych solí. Tieto roztoky sme potom v kryštalizačnej miske o priemere 8 cm vystavovali účinku ovzdušia pri teplote 40 °C po dobu 20 min. a stanovili úbytok furfuralu. Výsledky sú uvedené v tab. 4 a je z nich vidieť, že prítomnosť uvedených solí nemala značný vplyv na rozklad furfuralu za uvedených podmienok.

Tabuľka 4

rozpúšťadlo	úbytok furfuralu v %
H ₂ O	46,7
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 0,05 m	46,7
MnSO ₄ 0,05 m	46,7
NiSO ₄ 0,05 m	47,3
Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,05 m	47,1
ZnSO ₄ 0,05 m	47,3

Zhodnotenie výsledkov

Výsledky tejto práce ukazujú, že široko rozšírený názor o rozkladnom účinku svetelného žiarenia na furfural nie je správny. Hlavnými činiteľmi, ktoré sú rozhodujúce pre rozklad furfuralu najmä v zriedených roztokoch, je prístup vzdušného kyslíka a teplota. Oxydácia furfuralu sa zaiste uplatňuje v značnej miere pri analytickom stanovení pentózanov. Straty furfuralu, ktoré pri tomto stanovení nastávajú v dôsledku oxydácie furfuralu za vysokej teploty, potrebnej k oddestilovaniu tejto látky, dali by sa však zamedziť destiláciou v inertnej atmosfére, napr. v atmosfére dusíka.

Súhrn

Bol študovaný samovoľný rozklad furfuralu v roztokoch pri teplotách 20—50 °C a zistilo sa, že tento rozklad je podmienený prístupom vzdušného kyslíka, ktorého účinok vzrastá jednak s veľkosťou stykovej plochy medzi roztokom a ovzduším, jednak s teplotou. Pri tomto oxydatívnom rozklade nenastáva zvýšenie kyslosti. V prostredí alkalického hydroxydu sa rozkladá furfural najrýchlejšie, v prostredí neutrálnom, kyslom alebo uhličitanovom je rýchlosť rozkladu približne rovnaká, avšak oveľa nižšia ako v prostredí alkalického hydroxydu. Stabilita furfuralu rozpusteného v organických rozpúšťadlách je väčšia ako furfuralu vo vodných roztokoch. Relatívny úbytok koncentrácie furfuralu vo vodnom prostredí je tým väčší, čím sú študovaný roztok alebo zmes chudobnejšie na furfural. Konečne sa zistilo, že na rozklad furfuralu vo vodných roztokoch nemá vplyv ani prítomnosť kationov rôznych ťažkých kovov ani pôsobenie ultrafialových lúčov.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ФУРФУРОЛА

РАДИСЛАВ ДОМАНСКИЙ

Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических соединений, Исследовательская лаборатория химии древесины, Братислава

Выводы

Исследовано самопроизвольное разложение фурфурола в растворах при температурах 20—50 °C. Определено, что это разложение обусловлено подходом кислорода воздуха, действие которого увеличивается с увеличением площади раздела между раствором и атмосферой, также как с повышением температуры. В среде гидроокиси щелочного металла фурфурол разлагается быстрее всего; в нейтральной и кислой средах, также как в среде углекислой соли скорость разложения приблизительно одинаковая, но существенно ниже, чем в среде гидроокиси щелочного металла. Устойчивость фурфурола, растворенного в органических растворителях является большей, чем в водных растворах. Относительное уменьшение концентрации фурфурола в водной среде увеличивается с уменьшением количества фурфурола в исследуемом растворе или смеси. Определено, что на разложение фурфурола в водных растворах не оказывает влияние ни присутствие катионов разных тяжёлых металлов, ни действие ультрафиолетового излучения.

EINFLUSS ÄUSSERER BEDINGUNGEN AUF DIE STABILITÄT VON FURFUROL

RADISLAV DOMANSKÝ

Laboratorium für Holz- und Zelluloseforschung am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die selbsttätig erfolgende Zersetzung von Furfurol in Lösungen bei Temperaturen zwischen 20 und 50 °C verfolgt und dabei festgestellt, dass dieser Zerfall durch Zutritt von Luftsauerstoff bedingt ist, dessen Wirkung einerseits mit der Grösse der Berührungsfläche zwischen der Lösung und der Atmosphäre, andererseits mit der Temperatur wächst. Bei diesem oxydativen Zerfall ist keine Erhöhung des Säuregehaltes zu verzeichnen. Am raschesten zerfällt Furfurol in Gegenwart von Natriumhydroxyd, dagegen im neutralen, sauren oder karbonathaltigen Medium ist wohl die Geschwindigkeit des Zerfalls annähernd die gleiche, aber doch wesentlich geringer, als im natriumhydroxydhaltigen Medium. Die Stabilität des in organischen Lösungsmitteln gelösten Furfurols ist grösser als jene des Furfurols in wässrigen Lösungen. Das relative Absinken der Furfurolkonzentration im wässrigen Medium ist umso grösser, je ärmer die geprüfte Lösung oder das Gemisch an Furfurol ist. Schliesslich wurde festgestellt, dass auf die Zersetzung des Furfurols in wässrigen Lösungen weder die Anwesenheit von Kationen schwerer Metalle, noch die Einwirkung ultravioletter Strahlen einen Einfluss hat.

LITERATÚRA

1. Dunlop A. P., Peters F. N., *Ind. Eng. Chem.* 32, 1639 (1940).
2. Dunlop A. P., Stout R. P., Swadeske S., *Ind. Eng. Chem.* 38, 705 (1946).
3. Williams D. L., Dunlop A. P., *Ind. Eng. Chem.* 40, 239 (1948).
4. Noll A., Bolz Fr., Belz W., *Papier-Fabrikant* 23, 565 (1930).