



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237721

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 31/16

(22) Přihlášeno 12 05 83
(21) PV 3330-83

(40) Zveřejněno 19 11 84

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

LAKOMÝ JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE, HORYNA JAROSLAV ing.,
JERÁKOVICE

(54) Způsob stanovení 3- a 4- sulfoftalových kyselin a jejich solí

Předmětem vynálezu je způsob stanovení 3- a 4- sulfoftalových kyselin a výhodou se vzorcích reakčních směsí po sulfonacích či technických produktů s vysokým obsahem minerálních kyselin nebo solí, spočívající v tom, že se analyzované vzorky titrují silnou bází o definované koncentraci a výhodou hydroxidem sodným a z celkové spotřeby titračního činidla se vyhodnotí rozdíl mezi prvním a druhým potenciálním skokem, který je úměrný obsahu sulfoftalové kyseliny nebo jejich solí. V případě analýzy silně minerálních sulfonálních směsí se před titrací vzorek upraví na pH 2,5. Vynález se uplatní při analýzách meziproduktů pro výrobu barviv, lázní pro povrchovou úpravu kovů apod.

Vynález se týká způsobu rychlého stanovení kyseliny 3- a 4- sulfoftalových a jejich solí a jeho podstatou je acidimetrická titrace ve vodném prostředí.

Kyseliny sulfoftalové a zvláště jejich soli jsou významnými meziprodukty např. k přípravě organických barviv jako ftalocyaninů nebo jako přísady do lázní pro povrchovou úpravu kovů. Jejich analytika je zatím časově značně náročná a speciálně provozní kontrola musí řešit problémy souběžného stanovení několika složek. Tak např. surové mono-, di-, případně trojsoli, mechanicky separované z reakčních směsí po sulfonaci kyseliny ftalové nebo ftalanhydridu, mohou obsahovat vedle organické hlavní složky i zbytky kyseliny sírové ze sulfonace, dále anorganické soli případně jiné minerální kyseliny uvolněné při konverzi dikarboxybensensulfonových kyselin s anorganickými solemi přidávanými zpravidla přímo do reakčních směsí. Stejně problémy provázejí i analýzy reakčních směsí při sulfonaci, kde je třeba stanovovat sulfoprodukty za značného přebytku sulfonačního činidla.

Dosud se takové směsi analyzovaly např. pomocí NMR nebo kapalinové chromatografie. Obě metody jsou poměrně pracné, vyžadují speciální analyzátory, které nejsou ve výrobních k dispozici.

Nyní byl nalezen způsob stanovení 3- a 4- sulfoftalových kyselin a jejich solí, který je předmětem tohoto vynálezu a jeho podstata spočívá v tom, že se vodný roztok vzorku, obsahující sloučeniny obecného vzorce I



kde M^{I} , M^{II} a M^{III} značí vodíky nebo kationty alkalických kovů buď stejné, nebo rozdílné, titruje silnou bází o definované koncentraci. S výhodou hydroxidem sodným a z celkové spotřeby titračního činidla se vyhodnotí rozdíl spotřeby mezi prvním a druhým potenciálním skokem, který je úměrný obsahu sulfoftalové kyseliny nebo její soli. Vodný roztok analyzovaných vzorků se v případě potřeby před titrací upraví na pH 2,5. Touto metodou lze analyzovat vzorky reakčních směsí po sulfonacích či technických produkty s vysokým obsahem minerálních kyselin nebo solí.

Při hodnocení vzorků reakčních směsí ze sulfonací, kde se zpravidla nachází značný přebytek sulfonačního činidla bylo zjištěno, že tato skutečnost stanovení obsahu sulfo-derivátů postupem podle tohoto vynálezu nekomplikuje.

Popisovaný rychlý způsob stanovení se opírá o výsledný účinek substitučních efektů v případě trisubstituovaného benzenového jádra u sloučenin obecného vzorce I. Vlivem tohoto acidita obou karboxylů liší o cca 2,5 jednotek pK_a . Při titraci kyselin sulfoftalových se titruje spolu se sulfoskupinou simultánně též jeden karboxyl a spolu vytvářejí na titrační křivce jednu vlnu. Zdaňlivá hodnota pK_a tohoto prvního skoku je asi 3,0.

Další titrací se neutralizuje druhý karboxyl, čímž se vytvoří druhý skok a jeho pK_a hodnota je 5,5. Oddělení obou vln je dostatečné, aby rozdíly na potenciometrickém záznamu byly analyticky vyhodnotitelné.

V případě, že vzorky obsahují silnou minerální kyselinu, např. kyselinu sírovou, potom se při titraci směsí její acidita uplatní jen v prvním skoku. Tato skutečnost umožňuje rychlé stanovení sulfoproduktů i ve vzorcích reakčních směsí po sulfonaci.

V případech monosolí je kationt vázán výhradně na sulfoskupinu: při jejich titraci se činidlo nejprve spotřebovuje na neutralizaci kyslejšího karboxylu a potom se odděleně vytitruje druhý karboxyl.

U dvoj- a trojsolí se vodný roztok vzorku určeného k analýze nejprve okyslí přidavkem silné minerální kyseliny např. sírové, chlorovodíkové, dusičné, fosforečné, chloristé apod. na pH 2,5; čímž se uvolní karboxyly a acidimetrická titrace a vyhodnocení se potom provede analogicky jako u monosolí nebo volných sulfokyselin.

V případě sulfonačních směsí se silně minerální kyselost otupí přidavkem báze, například hydroxidu sodného na hodnotu pH 2,5 a poté se potenciometricky titruje uvedeným způsobem.

V případech, kdy se isomerní 3- a 4- sulfoftalové kyseliny nebo jejich soli vyskytují ve směsi vedle sebe nelze metodou podle tohoto vynálezu isomery rozlišit, ale lze tak stanovit jejich součet.

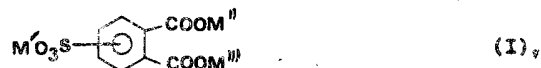
P ř í k l a d

Množství vzorku odpovídající 1 až 1,5 milimolům kyseliny sulfoftalové nebo její soli se zředí vodou na roztok objemu cca 40 ml, pH roztoku se upraví na 2,5 buď silnou minerální kyselinou (jedná-li se o soli sulfoftalové kyseliny), nebo hydroxidem sodným (jedná-li se o sulfonační směs s přebytkem kyseliny sírové). Koncentrace kyseliny, resp. báze, $c(H^+, OH^-) = 1$ až 3 mol/l a titruje se potenciometricky hydroxidem sodným $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$ se skleněnou a kalomelovou elektrodou. Potenciometrickou titraci lze provést ručně nebo na automatickém titrátoru. Rozdíl spotřeby hydroxidu sodného mezi I a II potenciálním skokem odpovídá obsahu kyselin sulfoftalových v roztoku.

1 ml $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$ odpovídá 0,1 milimolu kyseliny sulfoftalové.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob stanovení 3- a 4- sulfoftalových kyselin a jejich solí, vyznačený tím, že se vodný roztok vzorku, obsahující sloučeniny obecného vzorce I



kde M' , M'' a M''' značí vodíky nebo kationty alkalických kovů buď stejné nebo rozdílné titruje silnou bází o definované koncentraci s výhodou hydroxidem sodným a z celkové spotřeby titračního činidla se vyhodnotí rozdíl spotřeby mezi první a druhým potenciálním skokem, který je úměrný obsahu sulfoftalové kyseliny nebo její soli.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hodnota pH analyzovaného vodného roztoku upraví před titrací na 2,5.