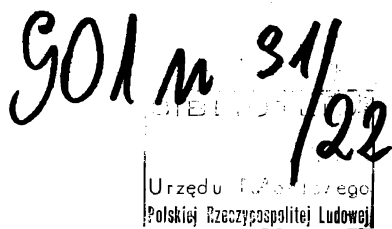


Opublikowano dnia 30 czerwca 1960 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43338

Kl. 42 I, 9/50

Włodzimierz Rodziewicz

Gdańsk, Polska

Zenon Michałowski

Gdańsk, Polska

Jerzy Prejzner

Gdańsk, Polska

Odczynnik do wykrywania i oznaczania wody

Patent trwa od dnia 3 kwietnia 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest odczynnik do wykrywania i oznaczania wody.

Stwierdzono, że związki krzemooorganiczne, zawierające grupę tiocyjanianową lub izotiocyjanianową mogą służyć w określonych warunkach do wykrywania i oznaczania zawartości wody, np. w rozpuszczalnikach organicznych.

Związki krzemooorganiczne z grupą tio- lub izotiocyjanianową są bezbarwnymi cieczami lub ciałami stałymi, na ogół dobrze rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych. Są to związki o wysokiej aktywności chemicznej. W wodzie nie rozpuszczają się, ale pod jej działaniem ulegają hydrolizie, która może być przyspieszona dodatkiem kwasów, zasad lub czynników homogenizujących powstały układ dwufazowy. Proces hydrolizy przebiega już w przypadku obecności

śladów wody, z utworzeniem wolnego kwasu rodanowodorowego i odpowiedniego silanolu. Odczynnik według wynalazku składa się ze związku krzemooorganicznego zawierającego grupę tio- lub izotiocyjanianową, bezwodnego chlorku żelazowego oraz bezwodnego rozpuszczalnika organicznego np. eteru, dioksanu itp. W skład odczynnika poza związkami krzemooorganicznymi zawierającymi grupę tio- lub izotiocyjanianową typu $R_n Si (NCS)_{4-n}$, gdzie R jest rodnikiem organicznym a n liczbą całkowitą od 1 do 3, mogą wchodzić tiocyjanianochlorowcosiloksany, izotiocyjanianochlorowcosiloksany, izotiocyjanianochlorowcosiloksany oraz czteroizotiocyjanianosilan $Si (NCS)_4$. Wykrywanie i oznaczanie wody przeprowadza się w zakresie od 0 do $+ 40^\circ C$.

Powstały kwas rodanowy wskutek hydrolizy grupy tio- lub izotiocyanianowej reaguje z chlorkiem żelazowym w środowisku eteru, tworząc czerwony roztwór rodanku żelazowego, którego intensywność jest proporcjonalna do ilości wody zawartej w badanej substancji. Jeśli natomiast środowisko jest bezwodne, to wówczas nie zachodzi wymiana grup rodanowych silanu z grupami chlorkowymi $FeCl_3$ i odczynnik pozostaje bezbarwny. Dokładność oznaczania można zwiększyć przez dobór odpowiedniego związku krzemoorganicznego o odpowiednio aktywnych grupach organicznych.

Jeżeli badana substancja nie tworzy z odczynnikiem układu jednofazowego, to należy całość homogenizować przez wprowadzenie czynnika homogenizującego np. bezwodnego dioksanu, bezwodnego acetonu itp. W niektórych przypadkach układ jednofazowy badanej substancji i odczynnika można uzyskać od razu przez zastosowanie np. dioksanowego roztworu odczynnika.

Odczynnik reaguje również ze związkami organicznymi zawierającymi aktywny wodór, jednakże proces ten za wyjątkiem amin, przebiega znacznie wolniej niż z wodą. Pod działaniem alkoholi odczynnik ulega procesowi alkoholizacji, której szybkość jest duża jedynie w przypadku użycia alkoholu metylowego lub etylowego. Wynika z tego, że odczynnik może być stosowany również do wykrywania i oznaczania amin i niektórych alkoholi z tym, że w każdym indywidualnym przypadku powstające natężenie barwy jest jednocześnie funkcją zawartości wody oraz aminy lub alkoholu.

Ilościowe oznaczanie wody przeprowadza się metodami kolorymetrycznymi, wyznaczając uśrednioną krzywą wzorcową zawartości wody w badanej substancji lub stosując porównawcze próbki o znanej zawartości wody.

Przykład I. (oznaczanie jakościowe). W kolebie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne ogrzewa się dwufenylołdwuchlorosilan z rodankiem ołowianym w stosunku molowym 1:1, bez użycia rozpuszczalnika w temperaturze około 140° w czasie około 2 godzin. Po zakończonym procesie uzyskany ciekły produkt oddzielano od fazy stałej przez odwirowanie. 3%-wy roztwór eterowy otrzymanego fenylizotiocyanianosiłanu i 0,5%-wy roztwór eterowy bezwodnego chlorku żelazowego miesza się w takim stosunku, aby uzyskać jasno żółtą barwę odczynnika. Następnie przygotowuje się 0,5%-we roztwory wody w acetonie, dioksanie, fenolu, alkoholu propylowym oraz w szeregu mieszanin rozpuszczalników, ta-

kich jak: aceton i czterochlorek węgla, aceton i eter, dioksan i eter, dioksan i benzen, chloroform i eter itp. Po dodaniu 2 ml odczynnika do 20 ml każdej z próbek uzyskuje się pogłębienie barwy w stosunku do próbek wzorcowych, przygotowanych z bezwodnych rozpuszczalników i tej samej ilości odczynnika.

Przykład II. (oznaczanie ilościowe). Do 10 ml bezwodnego dioksanu dodaje się 1 ml eterowego roztworu odczynnika. W identyczny sposób przyrządza się drugą próbkę dioksanu, do której następnie dodaje się kolejno 0,5%, 1%, 2%, 3% itp. wody. Zabarwienie próbki zmienia się stopniowo od żółtej poprzez pomarańczową do czerwonej w miarę wzrostu ilości dodawanej wody. Po wyznaczeniu fotokolorymetrycznie wielkości współczynnika ekstynkcji dla określonych zawartości wody, uzyskuje się krzywą wzorcową zawartości wody w dioksanie. Postępując się sporządzoną w powyższy sposób krzywą wzorcową określa się w dwóch handlowych próbkach dioksanu zawartość wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Odczynnik do wykrywania i oznaczania wody, znamieny tym, że składa się ze związku krzemoorganicznego zawierającego grupę tio- lub izotiocyanianową, z bezwodnego chlorku żelazowego oraz bezwodnego rozpuszczalnika organicznego.
2. Odczynnik według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek krzemoorganiczny zawierający grupę tiocyjanianową zawiera tiocyjanianochlorowcosilan.
3. Odczynnik według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek krzemoorganiczny zawierający grupę tiocyjanianową zawiera tiocyjanianochlorowcosiloksan.
4. Odczynnik według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek krzemoorganiczny zawierający grupę izotiocyanianową zawiera izotiocyanianochlorowcosilan.
5. Odczynnik według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek krzemoorganiczny zawierający grupę izotiocyanianową zawiera izotiocyanianochlorowcosiloksan.
6. Odczynnik według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związek krzemoorganiczny zawierający grupę izotiocyanianową zawiera czterozotiocyanianosiłan Si (NCS)₄.

Włodzimierz Rodziewicz
Zenon Michałowski
Jerzy Prejzner