

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63582

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.XI.1968 (P 129 904)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VIII.1971

Kl. 42 I, 3/01

MKP G 01 n, 31/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Republiki Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Mirosław Tadeusz Oktawiec, Teresa Izdebska,
Maria Norman Wójcik

Właściciel patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób oznaczania niezwiązanego dwusiarczku węgla w ksantogenianach i ich mieszaninach

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania zawartości niezwiązanego dwusiarczku węgla w ksantogenianach i ich mieszaninach.

Techniczne ksantogeniany i mieszaniny wyższych ksantogenianów zwane aliksantami zawierają pewne ilości wolnego dwusiarczku węgla. Toksyczne i wybuchowe własności dwusiarczku węgla powodują konieczność dokładnej kontroli jego zawartości w tych produktach.

Dotychczas stosowana metoda oznaczania wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach nie zapewnia wystarczającej dokładności i powtarzalności oznaczeń. Metoda ta polega na pojedynczej ekstrakcji wolnego dwusiarczku węgla z próbek ksantogenianów przy pomocy ksyleny i przeprowadzeniu dwusiarczku węgla bezpośrednio w roztworze ksylenowym w barwny kompleks — dwuetylodwutiokarbaminian miedzi. W myśl założeń intensywność zabarwienia roztworu ksylenowego jest proporcjonalna do zawartości wolnego dwusiarczku węgla w badanej próbce ksantogenianu.

W praktyce założenie to nie jest spełnione, gdyż w wyniku kilkakrotnej ekstrakcji tej samej próbki ksantogenianu świeżymi porcjami ksyleny wykrywa się dwusiarczek węgla w każdej porcji a stężenie wbrew oczekiwaniom nie maleje, co przedstawia poniższa tabela, która zawiera wyniki oznaczeń zawartości wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach według metody dotych-

2

czas stosowanej (Zawartość dwusiarczku węgla podano w procentach).

Liczba porządkowa próbki	Liczba porządkowa ekstrakcji		
	1	2	3
1	0,012	0,0075	0,014
2	0,016	0,0085	0,016
3	0,016	0,0095	0,017
4	0,013	0,009	0,012
5	0,010	0,008	0,011
6	0,013	0,010	0,012

Świadczy to o rozkładzie ksantogenianu w obecności ksyleny z wydzielaniem dwusiarczku węgla albo też o rozpuszczalności ksantogenianu w użytym rozpuszczalniku. Opisana metoda nie nadaje się tym bardziej do oznaczania wolnego dwusiarczku węgla w aliksantach, które zawierają zabarwione organiczne zanieczyszczenia rozpuszczalne w ksylenie.

Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych niedogodności i opracowanie sposobu oznaczania zawartości niezwiązanego dwusiarczku węgla w ksantogenianach i ich mieszaninach, który zapewni powtarzalność i wiarygodność wyników.

Zgodnie z wytyczonym zadaniem, cel ten osiąga się przez zastosowanie dwustadialnego oddzielenia dwusiarczku węgla zawartego w badanej próbce przed jego ilościowym oznaczeniem. W stadium pierwszym dwusiarek węgla ekstrahuje się ilościowo z badanej próbki stosując specjalnie dobrany selektywny rozpuszczalnik, w którym ksantogenian ani się nie rozpuszcza ani też nie ulega rozkładowi. W drugim stadium wyodrębnia się ilościowo dwusiarek węgla z roztworu stosując destylację lub przedmuchiwanie roztworu gazem obojętnym. Wyodrębniony dwusiarek węgla oznacza się następnie znanymi metodami na przykład kolorymetrycznie lub spektrofotometrycznie po przeprowadzeniu w znany barwny kompleks — dwuetylodwutiokarbaminian miedzi.

Jak wykazały badania najbardziej korzystnymi rozpuszczalnikami dwusiarczku węgla są nasycone węglowodory alifatyczne o temperaturach wrzenia 40—200°C lub też ich mieszaniny, eter naftowy, benzyna farmaceutyczna itp.

Jako gazy obojętne do wydmuchiwania dwusiarczku węgla z rozpuszczalnika mogą być stosowane: powietrze, azot, argon itp.

Próbki ksantogenianów o ciężarze około 0,5 grama ekstrahuje się 4—6 krotnie, najkorzystniej 5-krotnie, a próbki aliksantów zawierające więcej dwusiarczku węgla i trudniejsze do odmycia bierze się w ilości około 0,1 grama i ekstrahuje się 7—8 razy.

Sposób oznaczania wolnego dwusiarczku węgla według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Szybko odważoną z dokładnością do 1 miligrama próbkę technicznego ksantogenianu o masie 0,5 gramów ekstrahuje się 5-krotnie eterem naftowym, używając za każdym razem 10 cm³ rozpuszczalnika. W celu przyspieszenia osadzania się stałych składników zawiesziny ksantogenianu w rozpuszczalniku stosuje się jej odwirowanie. Połączone ekstrakty przedmuchiwa się w odpowiedniej aparaturze powietrzem przez 3 godziny, utrzymując szybkość przepływu powietrza w wysokości 3 dcm³ na godzinę. Strumień gazu zawierający pary dwusiarczku węgla przepuszcza się przez 4 szeregowo połączone płuczki z roztworem odczynnika wiążącego dwusiarek węgla, w każdej z płuczek znajduje się 3 cm³ roztworu. Po zakończeniu przedmuchiwania zawartości płuczek przenosi się ilościowo do jednej kolby miarowej i dopełnia do kreski odczynnikiem. Następnie dokonuje się pomiaru absorpcji światła przez próbkę przy pomocy spektrofotometru w kuwetach kwarcowych o objętości 1 cm³, stosując jako odnośnik eter naftowy. Absorpcja mierzonej próbki wynosi 0,285 przy długości fali 430 mm. Z przedstawionej na rysunku fig. 1 krzywej wzorcowej dokonuje się odczytu zawartości dwusiarczku węgla w mierzonej próbce, która wynosiła 0,0925 miligrama.

Krzywą wzorcową sporządza się na podstawie pomiarów wykonanych w analogiczny sposób jak w toku właściwej analizy z tym, że zamiast ekstraktów dwusiarczku węgla z próbki stosuje się wzorcowe roztwory dwusiarczku węgla w eterze

naftowym o znanym stężeniu dwusiarczku węgla. Odczynnikiem wiążącym dwusiarek węgla w postaci kompleksu barwnego jest znany odczynnik stosowany do oznaczania zawartości dwusiarczku węgla w powietrzu i sporządzony następująco: 0,1 grama octanu miedzi czystego do analizy rozpuszcza się w 5 cm³ wody destylowanej i dodaje się 10 cm³ trójetiloaminy. Do roztworu tego dodaje się 5 cm³ czystej dwuetyloaminy i dopełnia w kolbie miarowej do 1 dcm³ etanolem. Dwusiarek węgla reaguje z powyższym odczynnikiem dając żółty dwuetylodwutiokarbaminian miedzi o maksimum absorpcji światła widzialnego o długości fali 450 nanometrów.

Przykład II. Szybko odważoną z dokładnością do 0,1 miligrama próbkę o wadze 0,1 grama ekstrahuje się 7-krotnie benzyną farmaceutyczną biorąc za każdym razem 7 cm³ tej benzyny. Połączone ekstrakty benzynowe umieszcza się w kolbie destylacyjnej zaopatrzonej w kolumnkę destylacyjną połączoną z odbieralnikami w ten sposób aby destylat był wprowadzany bezpośrednio do odczynnika wiążącego dwusiarek węgla.

Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i prowadzi destylację przez 1 godzinę. W tym czasie dwusiarek węgla zawarty w roztworze przedestylowuje do odbieralnika gdzie reaguje z odczynnikiem wiążącym na barwny dwuetylodwutiokarbaminian miedzi. Po zakończeniu destylacji zawartość odbieralnika przenosi się ilościowo do jednej kolby miarowej i dopełnia do kreski odczynnikiem wiążącym dwusiarek węgla. Następnie dokonuje się pomiaru absorpcji światła przez próbkę przy pomocy spektrofotometru w kuwetach kwarcowych o objętości 1 cm³, stosując jako odnośnik benzynę farmaceutyczną. Absorpcja mierzonej próbki wynosi 0,80 przy długości fali 430 mm.

Z krzywej wzorcowej przedstawionej na rysunku fig. 2 odczytano zawartość dwusiarczku węgla w mierzonej próbce, która wynosi 0,27 miligrama.

Krzywą wzorcową sporządza się na podstawie pomiarów wykonanych w analogiczny sposób jak w toku właściwej analizy z tym, że zamiast ekstraktów dwusiarczku węgla z próbki stosuje się roztwory wzorcowe dwusiarczku węgla w benzynie farmaceutycznej o znanym stężeniu dwusiarczku węgla. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie 1.

Sposób oznaczania dwusiarczku węgla według wynalazku może być stosowany do oznaczania zawartości dwusiarczku węgla również w innych produktach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania zawartości niezwiązanego dwusiarczku węgla w ksantogenianach i ich mieszaninach, przez oddzielenie CS₂ od pozostałości na drodze ekstrakcji, **znamienny tym**, że proces ekstrakcji prowadzi się kilkakrotnie, korzystnie 5-krotnie za pomocą eteru naftowego, czystej benzyny lub jednego z węglowodorów alifatycznych nasyconych, następnie dwusiarek węgla oddzie-

la się od rozpuszczalnika i rozpuszczonych w nim zanieczyszczeń za pomocą destylacji frakcyjowa-

nej lub przez przedmuchiwanie powietrzem, azotem albo argonem i oznacza CS_2 w znany sposób.

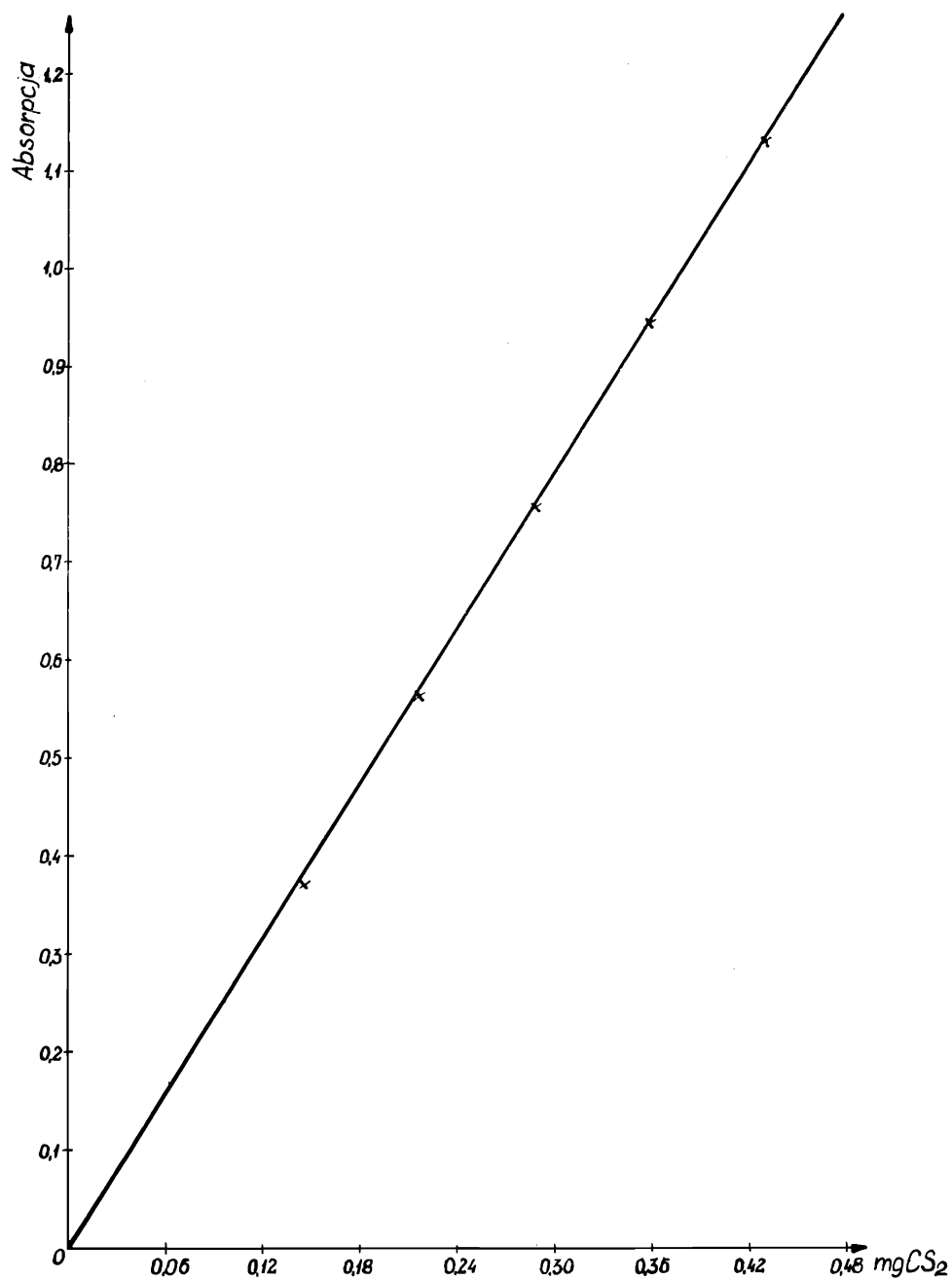


Fig.1

