



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

240466
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 21/31

[22] Prihlásené 18 05 84
[21] (PV 3706-84)

[40] Zverejnené 16 07 85

[45] Vydané 15 08 87

[75]
Autor vynálezu

KARDOŠ EMIL RNDr.; BÁTORA VOJTECH ing. CSc.;
TALAPKA MIROSLAV RNDr. CSc.; KAČÁNI STANISLAV ing. CSc.;
RIŠKA MIROSLAV ing.; HOLČÍK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob stanovenia stupňa oxidácie substituovanej amínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu

1

Riešenie sa týka spôsobu stanovenia stupňa oxidácie substituovanej amínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu oxidačným činidlom chlornanom sodným spektrometricky pomerom absorpcií roztoku vzorky voči vode meraných pri vlnových dĺžkach v intervale od 210 do 230 nm a v intervale od 280 do 320 nm.

Spôsob je možné využiť v chemickom priemysle pri analytických stanoveniach napr. urýchľovačov na báze sulfénamidov.

Vynález sa týka spôsobu stanovenia stupňa oxidácie substituovanej amínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu oxidačným činidlom chlornanom sodným spektrometricky.

Je známe, že pri výrobe sulfenamidových urýchľovačov oxidáciou substituovaných amínových solí 2-merkaptobenzťiazolu, je dôležité určiť stupeň oxidácie. Doteraz známe spôsoby určenia konca oxidácie v nadbytku amínu nie je možné použiť pre rozpustnosť amínovej soli v amíne.

Meranie redox-potenciálu oxidoredukčnej sústavy nevedie k získaniu reprodukovateľných a interpretovateľných výsledkov.

Teraz sa zistilo, že je možné stanoviť stupeň oxidácie substituovanej amínovej soli 2-merkaptobenzťiazolu oxidačným činidlom chlornanom sodným spektrometrickým spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že po prefiltrovaní suspenzie oxidovanej reakčnej zmesi, po jej rozdelení na organickú a vodnú vrstvu sa časť filtrátu vodnej vrstvy doplní destilovanou vodou na požadovaný objem, na UV spektrometri sa v kvetách voči vode odmeria absorbancia pri vlnovej dĺžke vybranej z intervalu od 210 do 230 nm a pri vlnovej dĺžke vybranej z intervalu od 280 do 320 nm a stupeň oxidácie oxidačnej ústavy P sa zistí zo vzorca

$$P = \frac{A_i}{A_j},$$

v ktorom

A_i znamená absorbanciu meraní pri vlnovej dĺžke z intervalu od 210 do 230 nm a

A_j znamená absorbanciu meraní pri vlnovej dĺžke z intervalu od 280 do 320 nm.

Princíp stanovenia spočíva v tom, že po znížení obsahu 2-merkaptobenzťiazolu oxidáciou jeho amínovej soli chlornanom sodným začne chlornan sodný oxidovať okrem amínu na chlóramin aj medziprodukty vzniku sulfenaxu t. j. N-cyklohexy-2-benzťiazolylsulfenamidu viď Ignatov V. A., Pirogov P. A., Feldštejn M. C.: *Žur. Org. Chim.* 4/11, 2025—30 (1968); Banks O. J., Wiseman P.: *J. Appel. Chem.* 18, 9. 262 (1968), na príslušné sulfíny a sulfóny. Tieto sú vo vodnej fáze dobre rozpustné a dajú sa spektrometricky stanoviť už v nepatrných koncentráciách viď S. B. Knight a kol.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 29, (1951).

Meranie ich absolútnych koncentrácií je nevhodné, nakoľko obsah vodnej vrstvy pri výrobe nie je konštantný. Je však možné merať pomer absorbancií 2-merkaptobenzťiazolu k absorbancii oxidačných produktov a podľa prevrátenej hodnoty týchto absor-

bancií pri $\lambda = 300$ a 230 nm, nazvaných pre daný účel oxidačným pomerom P, určovať stupeň oxidácie celej oxidačnej sústavy.

Výhody stanovenia stupňov oxidácie podľa vynálezu spočívajú hlavne v tom, že pri kontinuálnom alebo diskontinuálnom meraní oxidačného pomeru s dostatočnou frekvenciou, je možné viesť oxidačný proces optimálne, to znamená meniť pomer oxidovadla ku 2-merkaptobenzťiazolu tak, aby obsah neoxidovaného 2-merkaptobenzťiazolu bol minimálny a obsah oxidačných produktov prijateľný ako z hľadiska strát na surovine, tak z hľadiska čistoty odpadových vôd.

Príklad prevedenia je znázornený na príložnom výkrese, kde je vyznačená závislosť obsahu 2-merkaptobenzťiazolu v oxidačnej sústave od pomeru obsahu 2-merkaptobenzťiazolu ku obsahu oxidačných produktov cyklohexylamínu a 2-merkaptobenzťiazolu v oxidačnej sústave. Na osi x je nanosený oxidačný pomer P a na osi y koncentrácia nezreagovaného 2-merkaptobenzťiazolu v %. Prerušovanými čiarami je naznačený optimálny interval oxidácie, v ktorom sa má oxidačný pomer P pohybovať.

Laboratornými a prevádzkovými skúškami sa zistilo, že optimálny výťažok sulfenamidov je možné získať pri hodnote

$$1,9 \leq P \leq 4,5.$$

Nasledujúci príklad prevedenia ilustruje, ale neobmedzuje predmet vynálezu.

Príklad prevedenia

Suspenzia z konca oxidácie sa odfiltrovala cez sklenenú fritu — (S—3) a filtrát sa bez premytia preniesol do deliaceho lievika. Vodná a organická vrstva sa nechali rozdeliť, čo trvalo asi 15 min. Potom sa pod deliaci lievik podložil sklenený lievik s filtračným papierom. Z deliaceho lievika sa do filtračného lievika napustilo asi 10 až 15 ml vodnej vrstvy. Po prefiltrovaní 2 až 3 ml sa filtrát vylial a nechalo sa prefiltrovať ďalších 3 až 5 ml. Z tohoto filtrátu sa odpipetovalo 0,5 ml do odmernej banky a do 100 ml sa doplnilo destilovanou vodou. Týmto roztokom sa naplnili 1 cm kvety UV spektrometra a voči vode sa odmerala ich absorbancia pri $\lambda = 300$ nm a $\lambda = 230$ nm a vypočítal sa pomer

$$P = \frac{A^{230}}{A^{300}}.$$

V prípade, ak $P < 1,9$ je oxidačná sústava nedooxidovaná, ak $P > 4,5$ je oxidačná sústava preoxidovaná.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob stanovenia stupňa oxidácie substituovanej amínovej soli 2-merkaptobenzotiazolu oxidačným činidlom chlornanom sodným spektrometricky vyznačujúci sa tým, že po prefiltrovaní suspenzie oxidovanej reakčnej zmesi a po jej rozdelení na organickú a vodnú vrstvu, sa časť filtrátu vodnej vrstvy doplní destilovanou vodou na požadovaný objem, načež sa na UV spektrometri odmeria v kyvetách voči vode absorbančia pri vlnovej dĺžke vybrané z intervalu od 210 do 230 nm a pri vlnovej dĺžke

vybrané z intervalu od 280 do 320 nm, a stupeň oxidácie oxidačnej sústavy P sa zistí zo vzorca

$$P = \frac{A^i}{A^j},$$

v ktorom

A^i znamená absorbanciu meranú pri vlnovej dĺžke z intervalu od 210 do 230 nm a

A^j znamená absorbanciu meranú pri vlnovej dĺžke z intervalu od 280 do 320 nm.