

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 264 678

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 31/16

(21) PV 8680-87.T
(22) Přihlášeno 30 11 87

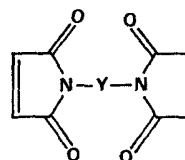
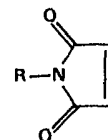
(40) Zveřejněno 15 11 88
(45) Vydáno 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

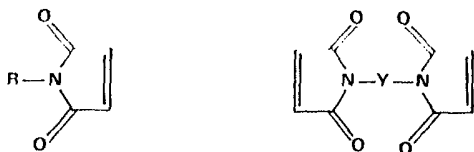
KROUPA JAROSLAV ing. CSc., PODSTATÁ JIŘÍ, PARDUBICE

(54) Způsob odměrného stanovení N-substituovaných maleinimidů

(57) Způsob odměrného stanovení N-substituovaných maleinimidů vzorce I nebo II, kde R je alifatický zbytek o počtu atomů C 1 až 8 nebo fenyl, který může být ještě substituován skupinou CH₃ nebo Cl a Y je alifatický můstek tak, že roztok maleinimidů v organickém rozpouštědle se podrobí hydrolýze smícháním s vodným roztokem alkalického hydroxidu, jehož přebytek se pak acidimetricky ztitruje a obsah imidu se stanoví výpočtem.



Vynález se týká způsobu stanovení N-substituovaných maleinimidů obecného vzorce I nebo II,



ve kterých

R značí alifatický zbytek o počtu atomů C 1 až 8 nebo fenyl, který může být ještě dále substituován skupinou Cl nebo CH₃

Y značí spojovací alifatický můstek o počtu atomů C 1 až 6 nebo fenylem, který může být substituován chlorem nebo metylem.

Sloučeniny výše uvedeného typu mají velmi široké použití v průmyslové organické chemii, především jako různé modifikátory plastických hmot a polymerů, ale slouží i jako suroviny pro přípravu některých insekticidů, herbicidů, fungicidů či bioindikátorů a mají svůj význam i jako pomocné látky v gumárenském, plastikařském a fotografickém průmyslu.

Dosavadní způsoby stanovení těchto sloučenin jsou prováděny buď spektrofotometricky, polarograficky, gravimetricky nebo kapalinovou chromatografií. Spektrofotometrie spočívá v měření absorpce roztoků vzorků maleinimidů v organických rozpouštědlech a odečítání jejich obsahu z předem nalezené kalibrační křivky. Způsob je však nepoužitelný v přítomnosti jiných látek absorbujících v téže oblasti spektra. V mnoha případech chybu těchto stanovení může způsobit v těchto látkách již běžná nečistota, kterou je například výchozí látka jejich syntézy tj. substituovaná kyselina maleamová nebo bis-maleamová.

Polarografické stanovení, které je náročné na pracnost a vyžaduje rovněž kalibraci, využívá možnosti redukce přítomné dvojné vazby. Rovněž zde nečistoty obdobné konstituce ke stanovovaným látkám způsobují silné nepřesnosti ve stanovení obsahu žádané látky v provozně získaných produktech.

Metoda kapalinové chromatografie má hlavní nevýhodu v tom, že její přesnost v tomto případě činí jen asi 5 %, což v mnoha případech není dostačující. Zařízení kapalinové chromatografie není běžným zařízením provozních laboratoří, což neumožňuje provádění analýz v širokém měřítku jak u výrobce, tak i u spotřebitele. Gravimetrického stanovení se prakticky neužívá, neboť jeho princip v tomto případě spočívá v přímém vážení extrakčními metodami získaného vzorku a složitost jeho provedení neodpovídá přesnosti výsledků.

Dosud užívané metody stanovení jsou použitelné pouze v dobře vybavených analytických laboratořích, neboť povětšinou si vyžadují náročná analytická zařízení — spektrofotometr, kapalinový chromatograf, polarograf, přičemž zároveň nesplňují v obvyklé míře požadovanou přesnost stanovení. Pro běžnou rutinní praxi provozních laboratoří z těchto důvodů nevyhovují.

Nyní bylo nalezeno, že postupem dle předloženého vynálezu, lze poměrně snadno a s dostatečnou přesností provádět stanovení obsahu N-substituovaných maleinimidů. Postup spočívá v tom, že roztok maleinimidu vzorce I nebo II v organickém rozpouštědle, výhodně acetonu, se podrobí hydrolyze smícháním s vodným roztokem alkalického hydroxidu sodného, jehož přebytek se pak acidimetricky ztitruje a obsah imidu se stanoví výpočtem.

Výhoda uvedeného způsobu spočívá v jeho jednoduchosti, neboť vyžaduje pouze běžné vybavení provozní analytické laboratoře, je poměrně rychlé, přesné a jeho výsledků lze pohodově použít pro případné zásahy a korekce ve výrobním procesu.

Praktické provedení spočívá v tom, že odebraný vzorek suchého produktu nebo jeho pasty se rozmíchá v nadbytku vhodného rozpouštědla, vzniklá suspenze se zfiltruje, filtrát se převede do roztoku alkalického hydroxidu, ve kterém se vzorek zhydrolyzuje a případně současně i nadbytečné rozpouštědlo odpaří, a vzniklý roztok maleamátu se běžným způsobem acidimetricky ztitruje. Obsah se stanoví výpočtem ze známého vzorce:

$$a(\%) = \frac{M \cdot (S_N \cdot f_N \cdot c_N - S_H \cdot f_H \cdot c_H)}{z \cdot n} \cdot 0,1$$

ve kterém značí

- M — relativní molekulovou hmotnost stanovované látky
- z — počet maleinimidových skupin v molekule
- n — навážka vzorku v g
- S_N — objem použitého alkalického louhu na hydrolyzu vzorku v ml
- f_N — faktor louhu
- c_N — koncentrace kyseliny chlorovodíkové při titraci v ml
- f_H — faktor kyseliny
- c_H — koncentrace kyseliny v mol/l
- a(%) — obsah substituovaného maleinimidu ve vzorku v %

Jako vhodné extrakční činidlo, ve kterém je většina maleinimidů velmi dobře rozpustná, je aceton. V nutných případech lze však užít i alkoholů, kapalných uhlovodíků a další, především níže vroucí, rozpouštědla, která nereagují s roztoky hydroxidů. Při extrakci a stanovení se záměrně využívá faktu, že v těchto rozpouštědlech je hlavní nečistota přítomná ve stanovovaných maleinimidech a která je i původce chyb ve stanovení ostatními metodami, totiž příslušná kyselina maleamová, prakticky nerozpustná a nedostane se extrakcí do titrovaného roztoku. Možné přítomné polymerní nečistoty při vlastním stanovení např. spektrofotometrickému či polarografickému, kde jsou uvedené nečistoty na závadu stanovení.

Jako prostředí pro provedení hydrolyzy vyhovuje již roztok hydroxidu sodného o koncentraci c(NaOH) = 1 mol/l, hydrolyza snadno proběhne pouhým zahřátím během 5 minut na teplotu 30 až 50 °C. Vzniklý roztok maleamátu sodného se pak buď titruje potenciometricky

nebo na vhodný indikátor tj. metylčerven nebo metyloranž.

Uvedeným postupem u většiny sloučenin se dosahuje přesnosti stanovení pod 1 %, což je oproti dosud užívaným způsobem podstatně přesnější při současném zjednodušení. Horší výsledky dávají pouze látky, které obsahují v molekule karboxylové nebo sulfonové skupiny, které jsou hůře extrahovatelné.

Praktické provedení ukazují následující příklady.

Příklad 1

Diferenčně přesně se naváží 1 g suchého vzorku m-fenylen-bis-maleinimidu do 100 ml Erlenmayerovy baňky a přilije se 50 ml čistého acetonu. Směs se rozmíchá, zfiltruje přes skleněnou fritu do 250 ml kádinky, baňka se vypláchne 20 ml acetonu a výplach přelije přes skleněnou fritu. K filtrátu se přidá přesně 20 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ a směs se zahřeje k varu. Po 15 minutách se zředí 100 ml destilované vody a titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ za potenciometrické indikace nebo za použití indikátoru.

Obsah se vypočte na základě zjištěné spotřeby roztoku hydroxidu sodného na hydrolýzu imidu dle vzorce

$$a(\%) = \frac{13,41 (20 \cdot f_N - S_H \cdot f_H)}{n},$$

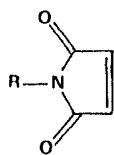
ve kterém značí $a(\%)$ – obsah m-fenylen-bis-maleinimidu ve vzorku,

f_N – faktor louhu použitého k hydrolýze,

f_H – faktor kyseliny chlorovodíkové

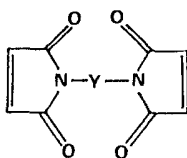
S_H – spotřeba kyseliny při titraci v ml

n – navážka vzorku v g



ve kterém

R značí alifatický zbytek o počtu atomů C 1 až



Příklad 2

Naváží se přibližně přesně 1 g N-fenylmaleinimidu do 100 ml Erlenmayerovy baňky, přidá se 20 ml chloroformu, směs se rozmíchá, zfiltruje přes skleněnou fritu do 150 ml kádinky, baňka se vypláchne 20 ml chloroformu (nebo acetonu), výplach se přelije přes skleněnou fritu se zachyceným nerozpuštěným zbytkem nezcyklizovaného produktu a nečistot. K filtrátu se přidá přesně 20 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$, směs se pak dále zahřívá na 60°C po dobu 15 minut, pak se zředí 100 ml destilované vody a titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ za použití indikátoru. Obsah N-fenylmaleinimidu ve vzorku se zjistí ze vzorce

$$a(\%) = \frac{17,35 \cdot 20 f_N - S_H \cdot f_H}{n},$$

ve kterém použité symboly odpovídají příkladu 1.

Příklad 3

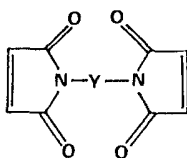
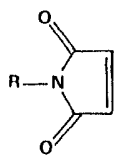
Naváží se diferenčně přesně 1 g suchého vzorku hexametylen-bis-maleinimidu do 100 ml Erlenmayerovy baňky, do které se přilije 40 ml chloroformu. Směs se rozmíchá a postupem dle příkladu 2 se provede hydrolýza. Titruje se odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové o $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ za indikace na metylčerven. Obsah se vypočte pomocí nalezeného rozdílu obsahu alkalického hydroxidu ze vzorce

$$a(\%) = \frac{13,81 \cdot (20 f_N - S_H \cdot f_H)}{n},$$

ve kterém použité symboly odpovídají příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odměrného stanovení N-substituovaných maleinimidů vyznačený tím, že roztok maleinimidu vzorce I nebo II



ve kterém

R značí alifatický zbytek o počtu atomů C 1 až

8 nebo fenyl, který může být ještě dále substituován skupinou Cl nebo CH_3 ,

Y značí spojovací alifatický můstek o počtu atomů C 1 až 6 nebo fenyl, který může být substituován chlorem nebo metylem,

v organickém rozpouštědle, výhodně acetonu, se podrobí hydrolýze smícháním s vodným roztokem alkalického hydroxidu, například hydroxidu sodného, jehož přebytek se pak acidimetricky ztitruje a obsah imidu se stanoví výpočtem.