



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205676

(11)

(B1)

Int. Cl.³

C 07 C 63/36

(22) Přihlášeno 18 01 79

(21) (PV 391-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 29 07 83

(75)

Autor vynálezu

DOSTÁL PAVEL, RNDr.,

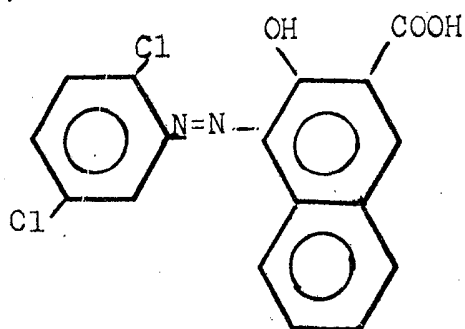
NOVOTNÁ BOHUMILA, PARDUBICE a PILÁŘOVÁ DANUŠE, LÁNY NA DŮLKU

(54) Způsob paralelního stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny a jejího chloridu

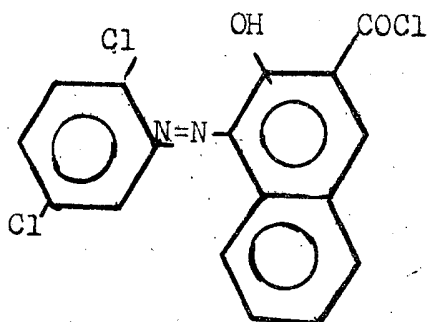
1

2

Vynález se týká způsobu paralelního stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny a jejího chloridu v nevodných roztocích, které se používají jako meziprodukt při přípravě červených azokondenzačních pigmentů. Obě uvedené látky jsou si po chemické stránce strukturně velmi podobné a po analytické stránce jsou poměrně složité. Jde o analytické stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny



vedle 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridu



ve směsích v dichlorbenzenových suspenzích, pastách nebo roztocích, zvláště pak ve vzorcích, kde mimo dichlorbenzen bývá přítomna ještě kyselina chlorovodíková, thionylchlorid nebo fosgen a vedlejší reakční zplodiny, které vznikají v průběhu chloridace nebo i kondenzace se substituovanými p-fenylendiaminy. Obě látky, jako azosloučeniny, jsou intenzivně zbarvené, málo rozpustné v organických rozpouštědlech a jejich absorpční křivky v aromatických roztocích jsou v blízké UV oblasti a ve viditelné oblasti velmi podobné.

Přípravou barviva obchodního názvu „versalová stálá červeň BRN“ se zabývají např. čs. pat. 145 241; čs. pat. 146 444; čs. AO 154 505 aj.

Dosavadní stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny vedle jejího chloridu bylo jen nepřímé, založeno na stanovení hydrolyticky odštěpitelného halogenu po korekcích na iontově vázané halogeny (HCl, SOCl₂ po hydrolyze), které se stanovují současně. Množství 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny se pak dopočítalo do hodnoty získané ze sušiny analyzovaného vzorku. Analýza byla zdůluhavá, málo přesná, odštěpení halogenu z 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridu je časově náročné a hlavně nepostihuje citovanou karboxylovou kyselinu (2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoovou), pro kterou ve směsích s 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridem nebyla analytika k dispozici. Proto také např. sledování průběhu chloridace 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny bylo obtížné a provádělo se nepřímo.

Nyní bylo zjištěno, že obě uvedené látky reagují rozdílně v nevodném prostředí aromatických uhlovodíků s alifatickými a hydroaromatickými aminy, s výhodou s ethylendiaminem. Zatím co 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoová kyselina vytváří s aminy aminovou sůl, její chlorid kondenzuje na pigment. Tohoto poznatku bylo využito pro analytické účely při stanovení těchto látek vedle sebe.

Působíme-li totiž na dichlorbenzenový roztok 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny nevodným alifatickým nebo hydroaromatickým aminem, dochází k neutralizaci volného karboxylu na aminovou sůl, která je v aromatických uhlovodících dostatečně rozpustná, ale maximum absorpce dichlorbenzenového roztoku této kyseliny po reakci s primárními a sekundárními aminy je posunuto do UV oblasti.

2,5-Dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchlorid reaguje rovněž s uvedenými aminy za odštěpení karbamoylového halogenu za současné kondenzace na rozpustné karmínové barvivo, jehož maximum absorpce v dichlorbenzenovém roztoku zůstává ve viditelné oblasti spektra při 510 nm.

Lze proto z rozdílu intenzity zabarvení vzniklých roztoků ze směsných vzorků před reakcí s aminy a po ní vypočíst obsahy obou látek.

Na přiložených grafech 1 a 2 jsou znázorněny absorpční křivky 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny a jejího chloridu v o-dichlorbenzenu. Na grafu 1 jsou znázorněny křivky čistých látek, na grafu 2 absorpční křivky po reakci s ethylendiaminem.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení analýz podle vynálezu.

a) Sestrojení cejchovních křivek:

Základní roztoky se připraví jednak navážením 0,2 mmolu 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny (připravené kopulací 2,5-dichlorbenzendiazonium chloridu s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou) do 100 ml odměrné baňky a rozpuštěním v dichlorbenzenu, dále navážením 0,2 mmolu 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridu (připraveného chloridací výše uvedené kyseliny thionylchloridem nebo fosgenem) do jiné 100 ml odměrné baňky a po rozpuštění v dichlorbenzenu objemy v obou odměrných baňkách upraveny o-dichlorbenzenem po známku.

Ze základního roztoku 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny se semimikrobyretou odměří do řady 25 ml odměr. baňek alikvotní část (0,1–2,5 ml) (a po doplnění o-dichlorbenzenem po známku se změří absorpance vzniklých roztoků při 510 nm vlnové délky (v 1 cm kyvetách) proti o-dichlorbenzenu. Místo o-dichlorbenzenu lze se stejným účinkem použít benzen, cyklohexan, toluen, xylenu nebo chlorbenzen.

Ve druhé sérii, ke stejným objemům základního roztoku cit. kyseliny ve 25 ml odměrných baňkách se odpipetuje vždy po 2 ml ethylendiaminu a po 15 min stání při teplotě místnosti se objemy doplní na 25 ml o-dichlorbenzenem a změří se jednotlivé absorpance při 510 nm.

Stejného účinku se dosáhne za použití etyl-, propyl- nebo butylaminu, etylendiaminu nebo dietylaminu nebo cyklohexylaminu.

Závislost absorbancí (bez přítomnosti aminu a s aminem) na koncentraci přítomné kyseliny se vyhodnotí graficky.

Stejným způsobem se sestrojí cejchovní křivky ze základního roztoku 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridu.

Závislost koncentrace na absorbancích byla u obou látek lineární od 0 do 0,4 mg/ml.

b) Analýza vzorků:

Asi 100 mg vzorku pasty nebo suspenze nebo 500 mg filtrátu po chloridaci nebo kondenzaci se naváží do 100 ml odměrné baňky a po rozpuštění v dichlorbenzenu se objem upraví po známku. Z tohoto základního roztoku se odměří (nebo lépe naváží) jeden nebo více ml do 25 ml odměrné baňky a tam zředí na 25 ml. Změří se absorpance vzniklého roztoku při 510 nm. Absorbance A.

Do druhé 25 ml odměrné baňky se přenese přibližně stejný objem základního roztoku vzorku, z roztoku se zahřátím odstraní přítomný thionylchlorid (nebo fosgen), přidá se 2 ml ethylendiaminu a po 15 min stání se objem upraví na 25 ml dichlorbenzenem. Změří se absorpance opět při 510 nm vlnové délky. Absorbance B.

Z rozdílu absorbancí A–B se z cejchovních křivek vyhodnotí obsahy obou sledovaných látek v dané navážce vzorku (po korekci na absorbanci přítomné 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny s ethylendiaminem při 510 nm.) Výpočet se provede běžným postupem pro fotometrická stanovení.

Příklady stanovení:

1. Připravena směs složená z 0,124 mg kyseliny a 0,368 mg chloridu kyseliny. Nalezeno fotometricky 0,14 mg kyseliny a 0,38 mg chloridu.

2. Připravena směs z 0,25 mg kyseliny a 0,25 mg chloridu kyseliny. Nalezeno 0,26 mg kyseliny a 0,25 mg chloridu kyseliny.

3. V samostatných roztocích o koncentraci 0,49 mg kyseliny a stejného množství chloridu kyseliny nalezeno 0,49 mg kyseliny a 0 mg chloridu kyseliny, resp. 0,48 mg chloridu kyseliny a jen nepatrné množství kyseliny.

4. Ve filtrátech po chloridaci 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny na odpovídající chlorid nalezeno:

ozn. vzorku	mg kyseliny/g	mg chloridu kys./g
20/5	7,1	35,6
21/5	4,3	39,0
22/5	5,2	40,1

5. Ve filtrátech po kondenzaci 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoylchloridu na pigment VŠČ BRN bylo nalezeno:

ozn. vzorku	mg kyseliny/g	mg chloridu/g
K 29	3,9	0
K 31	1,6	0
K 33	0,08	0
K X	0,88	2,38

Bylo ověřeno, že přítomnost červeného azokondenzačního pigmentu ve filtrátech neinter-

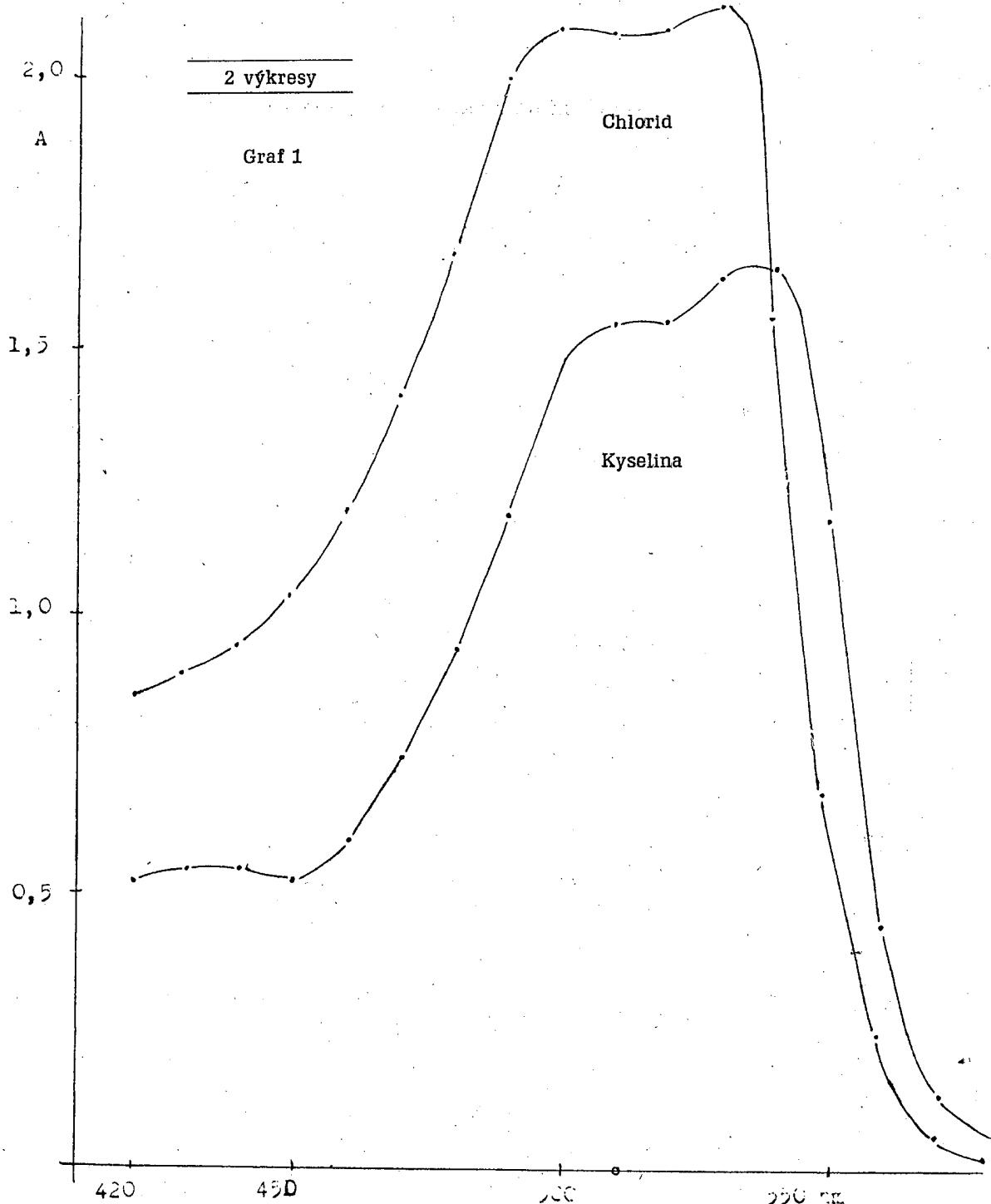
feruje, protože tento je v dichlorbenzenu nerozpustný, a lze jej opětým přefiltrováním vzorku z roztoku odstranit. Při stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny nevadí ani přítomnost vedlejších reakčních zplodin polymerního charakteru, protože tyto produkty, i když jsou v dichlorbenzenu rozpustné, se zpra-

vidla reakce s aminy nezúčastní. Nevadí ani přítomnost aromatických aminů, dále přítomnost kyseliny 2-hydroxy-3-naftoové a chlorovaného anilinu. Reakci zpomaluje přítomnost alkoholu a vody, které současně převádějí chlorid na kyselinu. Volný thionylchlorid reaguje s alifatickými aminy a proto byl ze vzorku odstraňován.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob paralelního stanovení 2,5-dichlorbenzenazo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny a jejího chloridu spektrofotometrickou analýzou v nevodných roztocích vedle kyseliny chlorovodíkové, thionylchloridu, popřípadě fosgenu nebo různě substituovaných p-fenylendiaminů, vyznačený tím, že se ke směsi uvedených látek v nevod-

ném prostředí, jako je benzen, cyklohexan, toluen, xyleny, chlor- nebo dichlorbenzen, přidá primární nebo sekundární alifatický nebo cykloalifatický amin ze souboru zahrnujícího etyl-, propyl-, butylamin, etyléndiamin, diethylamin nebo cyklohexylamin v množství 10 % nadbytku na celkový objem analyzovaného roztoku.



205676

Graf 2

