

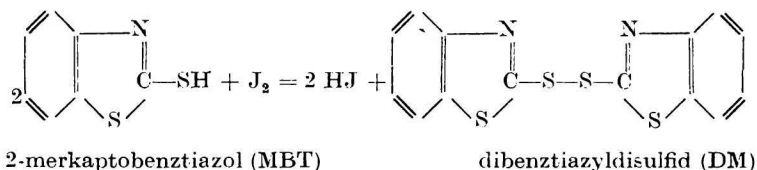
STANOVENIE MERKAPTOBENZTIAZOLU (MBT) V TECHNICKOM PRODUKTE KAPTAXE A ALTAXE

GEJZA BLÖCKINGER

Katedra chémie Vysokiej školy pedagogickej v Bratislave

Doteraz boli vypracované tieto metódy na stanovenie merkaptobenzthiazolu: acidimetrické stanovenie, vážková metóda, titračná metóda podľa Volharda a Fajansa v modifikácii M. I. Ušakova a A. S. Galanova [1], polarografické metódy [2, 3].

Teoretický podklad novej jodometrickej metódy sa zakladá na skutočnosti, že MBT sa oxydáciou mení na dibenzthiazyldisulfid. Oxydácia jódou prebieha podľa rovnice



Z rovnice v krátkosti vyplýva tento postup stanovenia: K odváženému technickému produktu kaptaxu (a obdobne k altaxu) v Erlenmeyerovej banke pridáme čistý alkohol (etanol, metanol), za varu rozpustíme, zriedime vodou a po pridaní octanu sodného titrujeme roztokom 0,01 N jódu. Ekvi- valentný bod indikujeme pomocou škrobového mazu.

Experimentálna časť

Vzhľadom na možnosť vzniku rozličných iných látok pri výrobe MBT zo základných surovín [4], ktoré by mohli ovplyvniť výsledky jodometrického stanovenia MBT, vykonali sa tieto pokusy:

1. Paralelne sa urobili jodometrické stanovenia obsahu MBT v rozličných technických vzorkách.
2. Paralelne sa vykonali acidimetrické a jodometrické stanovenia vzoriek za účelom porovnania výsledkov.
3. Robili sa pokusy so samotným tiokarbanilidom a so známou zmesou kaptaxu s tiokarbanilidom.
4. Paralelne sa vykonali jodometrické stanovenia málo kvalitného kaptaxu s malým obsahom MBT.
5. Robili sa pokusy so samotným trifenyguanidínom, ako aj s jeho zmesou s kaptaxom o známom obsahu MBT.

V ďalších pokusoch boli izolované nečistoty kaptaxu, živice, ktoré sú v alkalických hydroxydoch i v hydroxyde amónnom veľmi dobre rozpustné.

Diskusia

V tab. 1 uvádzame výsledky jodometrických stanovení rozličných vzoriek o rozličných návažkoch. Paralelné výsledky stanovení sú v medziach prípustných experimentálnych chýb.

Tabuľka 1

Paralelné jodometrické stanovenia obsahu merkaptobenzthiazolu (MBT) v rozličných technických vzorkách

Vzorka	Návažok (g)	Spotreba titrovaného roztoku (ml) 0,01 N-J $f = 0,9864$	MBT (%)
I	a) 0,0747 b) 0,1085	33,2 48,4	73,30 73,57
tavenina	a) 0,0826 b) 0,1744	39,7 83,6	79,26 79,06
prečistený kaptax	a) 0,0664 b) 0,0784 c) 0,1486 d) 0,2504	39,7 46,9 88,9 149,7	98,61 98,66 98,67 98,60
III	a) 0,0499 b) 0,0552	28,7 31,7	94,86 94,72

Z tab. 2 vyplýva, že tiokarbanilid sám spotrebuje jód v značnom množstve, pričom spotreba jódu závisí od času. Po zdanlivom dotitrovaní jódom na škrobový maz sa stráca modré sfarbenie a javí sa ďalšia spotreba titračného

Tabuľka 2

Pôsobenie roztoku jódu na tiokarbanilid

Vzorka	Návažok (g)	Spotreba titrovaného roztoku (ml) 0,01 N-J $f = 0,9864$	Doba odfarbenia (min.)
tiokarbanilid	0,0212	10,0 3,3 2,1 2,3	1 3 5 10

roztoku jódu. Doba odfarbenia sa viacej predĺži silnejším zriedením, to znamená, že prítomnosť menšieho množstva tiokarbanilidu pri rýchlom usku-točnení nie je jodometrickému stanoveniu na prekážku. Prítomnosť tiokarba-nilidu sa v dodaných vzorkách nezistila, pretože ani vo vzorkách najslabších tavenín kaptaxu o rozličných návažkoch neboli uvedené rozdiely v spotrebe jódu. Pri veľkom zriedení a rýchlom vykonaní titrácie nie je jodometrickému stanoveniu na závalu prítomnosť tiokarbanilidu v malom množstve, ak by sa tiokarbanilid pri vysokej teplote vzniku kaptaxu nerozložil alebo by sa ne-premenil na iné látky [4].

Tabuľka 3

Vplyv tiokarbanilidu primiešaného ku kaptaxu o známom obsahu MBT

Vzorka	Návažok (g)	Spotreba titrovaného roztoku (ml) 0,01 N-J $f = 0,9864$	MBT (%)
tavenina (79,65 %) tiokarbanilid	<u>0,0931</u> 0,0252		
zmes	0,1183	65,1	90,76
zo sušiarne (83,75 %) tiokarbanilid	<u>0,0959</u> 0,0205		
zmes	0,1164	62,6	92,84

Tabuľka 4

Chovanie trifenyguanidínu samotného, ako aj v zmesi s kaptaxom o známom obsahu MBT voči jódu

Vzorka	Návažok (g)	Spotreba titrovaného roztoku (ml) 0,01 N-J $f = 0,9864$	Etanol	Voda
trifenyguanidín	a) 0,1726 b) 0,1683 c) 0,1572	0,3 0,3 1,8	20 ml 20 ml 20 ml	50 ml horúca (100°C) 50 ml horúca (100°C) 50 ml studená (20°C)
tavenina 75,40 %-ná trifenyguanidín	<u>0,0862</u> 0,1853			
zmes	0,2715	38,5		75,55 % MBT počítané na návažok taveniny kaptaxu

V tab. 4 sú výsledky pokusov so samotným trifenyguanidínom, ako aj s jeho zmesou s kaptaxom. Trifenyguanidín vzniká z tiokarbanilidu [4] reakciou s anilínom, ako aj z tiokarbanilidu reakciou s jódom v alkoholickom prostredí. Prítomnosť trifenyguanidínu neovplyvňuje spotrebu jódu.

Tab. 5 zachycuje výsledky jodometrických stanovení obsahu MBT v dibenzotiazylidisulfide (v altaxe). Dibenzotiazylidisulfid jodometrické stanovenie

Tabuľka 5

Paralelné jodometrické stanovenia obsahu MBT vo vzorkách dibenzotiazylidisulfidu (DM), technický názov altax

Vzorka	Návažok (g)	Spotreba titrovaného roztoku (ml)		MBT (%)
		0,01 N-J	f = 0,9864	
DM 1	a) 0,1733	24,6		23,41
	b) 0,1617	22,9		23,36
DM 2	a) 0,2078	2,3		1,82
	b) 0,2776	3,0		1,78
DM 3	a) 0,1848	1,6		1,55
	b) 0,2037	1,9		1,54
DM angl.	a) 0,3111	1,0		0,53
	b) 0,3271	1,05		0,53

neruší, kým acidimetrické stanovenie MBT v prítomnosti dibenzotiazylidisulfidu (DM) je nevhodné, pretože DM v styku s roztokom NaOH sa mení na MBT, resp. na jeho sodnú soľ. Rýchlosť tejto reakcie závisí od teploty, koncentrácie lúhu a od reakčnej doby.

Experimentálne sa zistilo, že úplne čistý MBT, tiokarbanilid a trifenyguanidín sa v etanole dokonale rozpúšťajú bez zvyšku na číry bezfarebný roztok. Naproti tomu technický produkt kaptax sa dokonale nerozpúšťa a jeho roztok v etanole je rozlične intenzívne sfarbený na žltó.

Zistilo sa, že izolované prímеси v kaptaxe sú živice, a to kyslé a zásadité. Pokusy ukázali, že roztoky kaptaxu sa sfarbuje na žltó vplyvom živíc. Z uvedených pokusov sa ako najvhodnejší osvedčil nasledujúci postup jodometrického stanovenia obsahu merkaptobenzotiazolu (MBT) v kaptaxe a altaxe:

Odvážime 0,01—0,1 g kaptaxu (0,1—0,5 g altaxu), v 500 ml Erlenmeyerovej banke pridáme k odváženej látke čistý 96 % etanol, a to 10 ml na každých

0,01 g kaptaxu (20 ml na každých 0,1 g altaxu). Za varu rozpúšťame najlepšie na elektrickej platničke. Po rozpustení varíme ešte 1 minútu. Súčasne v druhej nádobke prevaríme destilovanú vodu a ešte horúcu ju pridáme k obsahu Erlenmeyerovej banky, a to na každých 0,01 g kaptaxu 100 ml (200 ml na každých 0,1 g altaxu). Rýchlo ochladíme vodou. K vychladnutému obsahu Erlenmeyerovej banky pridáme 10 ml roztoku octanu sodného (1 %) na otupenie vzniknutej acidity, pridáme 5 ml škrobového mazu (2 g škrobu na 500 ml vody + 5 mg HgJ_2) ako indikátora a ihneď titrujeme 0,01 N-J do zmeny sfarbenia na modro.

1 ml 0,01 N-J odpovedá 0,001672 g MBT.

Na základe najnovších pokusov čistenia kaptaxu môžeme obsah MBT v technickom produkte kaptaxe presne stanoviť takto:

Odvážime 10—20 g kaptaxu a na každých 10 g pridáme 200 ml 96 % alkoholu. Kaptax za tepla rozpustíme a po rozpustení v 2 l destilačnej banke so zábrusom na každých 10 g kaptaxu pridáme 50 ml benzénu, pripravíme si trojnásobné množstvo teplej vody (50 °C), a to na 10 g kaptaxu 750 ml vody, do ktorej pridáme 5 ml 25 % NH_4OH . Túto vodu pridáme k obsahu v destilačnej banke. Hneď potom nasadíme Liebigov chladič so zábrusom a destilujeme na elektrickej platničke. Najprv prejde azeotropická zmes pri konštantnej teplote 65 °C, potom sa teplota postupne zvýši, až dosiahne 86 °C. Pri tejto teplote sa živice oddelia vo forme čiernej troskovitej látky, ktorá je veľmi dobre filtrovateľná. Ak neprekročíme alebo len málo prekročíme teplotu 65 °C, živice sú lepkavé, nefiltrovateľné. Na stanovenie obsahu MBT sa používajú dva spôsoby:

1. Percento živíc určíme tak, že filtráciou kvantitatívne zachytíme živice na filtri, sušíme pri 50 °C alebo medzi filtračným papierom. Kvantitatívne prenesieme veľmi ľahko do odvažovačky a zvážíme množstvo živíc. Chyba je najviac 0,5 %, pretože toľko živíc ostane v alkohole rozpustených.

Uvedeným spôsobom analyzovaná vzorka kaptaxu dala tieto paralelné výsledky:

Z návažku kaptaxu 50,00 g sme dostali 5,4890 g živíc = 10,98 % = 89,02 % MBT.

Z návažku kaptaxu 100,00 g sme dostali 11,0500 g živíc = 11,00 % = 89,00 % MBT.

2. Po destilácii doplníme roztok alkoholom na určitý objem, z toho odpipe-tujeme alikvotnú časť, ktorú titrujeme jodometricky.

Súhrn

Bola vypracovaná jodometrická metóda kvantitatívneho stanovenia 2-merkaptobenzotiazolu (MBT) v technickom produkte kaptaxe a altaxe. Zistil sa vplyv rozličných iných látok, ktoré pri výrobe kaptaxu zo základných su-

rovín by mohli vzniknúť a ovplyvniť výsledky jodometrického stanovenia. Sú to: tiokarbanilid, trifenylguanidín, živice a dibenzthiazyl-disulfid. Z uvedených látok len tiokarbanilid môže skresľovať výsledky metódy. Toto sa však eliminuje veľkým zriedením a rýchlym vykonaním práce.

Prednosťou metódy v porovnaní s predchádzajúcimi metódami okrem lacného a rýchleho uskutočnenia je najmä to, že výsledky nie sú skreslené živcami prítomnými v látke, keďže tieto najviac skresľujú výsledky iných stanovení. Kombinovaním jodometrického stanovenia s izoláciou živíc je presnosť stanovenia MBT dobre kontrolovateľná.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА (МБТ) В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРОДУКТЕ КАПТАКСА И АЛЬТАКСА

ГЕИЗА БЛЕКИНГЕР

Кафедра химии Педагогического института в Братиславе

Выводы

Описывается иодометрический метод количественного определения 2-меркаптобензотиазола (МБТ) в техническом продукте каптакса и альтакса. Установлено влияние различных других веществ, которые при производстве каптакса из основного сырья могут возникать и могут влиять на результаты иодометрического определения. Такими веществами могут быть: тиокарбанилид, трифенилгуанидин, смолы и дибензотиазил-дисульфид. Из перечисленных веществ только тиокарбанилид может исказить результаты этого метода, но это элиминируется большим разбавлением и быстрым проведением работы. Преимущество этого метода по сравнению с имеющимися методами заключается кроме дешевого и быстрого проведения, главным образом, в том, что в продукте присутствующие смолы не влияют на результаты, которые (смолы) искажают наиболее результаты других определений. Комбинированием иодометрического определения с изоляцией смол, можно хорошо контролировать точность определения МБТ.

Поступило в редакцию 31. 10. 1955 г.

BESTIMMUNG VON MERCAPTOBENZTHIAZOL (MBT) IN DEN TECHNISCHEN PRODUKTEN CAPTAX UND ALTAX

GEJZA BLÖCKINGER

Lehrstuhl für Chemie an der Pädagogischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von 2-Mercapto-benzthiazol (MBT) in den technischen Produkten Captax und Altax ausgearbeitet. Dabei wurde der Einfluss verschiedener anderer Stoffe festgestellt, welche bei der Erzeugung von Captax aus den Grundstoffen entstehen und die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung beeinflussen können. Es sind dies: Thiocarbanilid, Triphenylguanidin, Harze und Dibenzthiazyl-disulfid. Von den angeführten Stoffen kann nur Thiocarbanilid die Ergebnisse dieser Methode verzeichnen, jedoch diese Möglichkeit wird durch eine starke Verdünnung und eine rasche Durchführung der Arbeit eliminiert.

Der Vorzug dieser Methode gegenüber bisher bekannten beruht ausser in der billigen und raschen Durchführung hauptsächlich darin, dass im Stoff anwesende Harze die Ergebnisse nicht beeinflussen, wogegen bei anderen Bestimmungen diese Harze am meisten störend in die Erscheinung treten. Durch Kombination der jodometrischen Bestimmung mit der Isolierung der Harze kann die Genauigkeit dieser Bestimmung gut kontrolliert werden.

In die Redaktion eingelangt den 31. 10. 1955

LITERATÚRA

1. Uschakow M. I., Galanow A. S., *Z. anal. Chem.* 99, 185 (1934). — 2. Sartori G., Liberti A., *J. electrochem. Soc.* 97, 20 (1950). — 3. Fedoroňko M., Zuman P., *Chem. Listy* 49, 1484 (1955). — 4. *Beilstein XII*, Berlin 1929, 451.

Došlo do redakcie 31. 10. 1955