

PRÍPRAVA CHEMICKY ČISTÉHO KRYŠTALICKÉHO 2-MERKAPTOBENZOTIAZOLU (MBT) Z TECHNICKÉHO PRODUKTU (KAPTAXU)

GEJZA BLÖCKINGER

Katedra chémie Vysokej školy pedagogickej v Bratislave

Podľa literatúry [1] 2-merkaptobenzotiazol (MBT) tvorí jednoklonné kryštály. Technické výrobky domáce i cudzie aj po starostlivom prečistení a kryštalizácii obvyklými metódami dávali žlté kryštály. Pri jodometrickom stanovení obsahu MBT v technickom produkte (kaptaxe) sa podľa vyšetrených optimálnych podmienok prevedenia kaptaxu do roztoku pozorovalo vždy objavenie sa striebrolesklých kryštálov. Tieto kryštály po izolácii boli biele a medzi skríženými nikolmi polarizačného mikroskopu mali tie isté optické vlastnosti ako kryštály MBT opísané v uvedenom časopise.

Prvé pokusy smerovali k tomu, aby sa zistili príčiny žltého sfarbenia kryštálov MBT. Pripravili sa kryštály MBT od najsytejšie žlto sfarbených po najjasnejšie. Vykonali sa pokusy s rozličnými organickými rozpúšťadlami, aby sa našiel najoptimálnejší rozdeľovací pomer medzi rozpúšťadlami pre MBT a nečistoty, o ktorých sme predpokladali, že sú to živice. Hľadali sme optimálne pomery zmesí organických rozpúšťadiel vzhľadom na kaptax, ako aj v spojitosti s vodou, lúhom sodným a so čpavkom. Robili sa pokusy s hydroxydmi kovov, najmä s haseným vápnom na odstránenie nečistôt. Zistil sa vplyv teploty a pH na odstránenie nečistôt.

Experimentálna časť

Na základe mnohých pokusov a z nich získaných hodnôt čistenie kaptaxu prebieha v dvoch stupňoch.

1. Príprava 99,5 %-ného MBT aj z najhorších tavenín kaptaxu

10 g taveniny kaptaxu rozpustíme v 150 ml 96 % alkoholu (zo slabšieho alkoholu berieme primerane viac) a filtrujeme do jednolitrovej destilačnej banky so zábrusom. K obsahu v banke pridáme 60 ml benzénu a 500 ml teplej vody (60 °C), do ktorej prilejeme 5—7 ml 25 % čpavku. Potom nasadíme Liebigov chladič s teplomerom a destilujeme. Najprv prechádza azeotropická zmes benzén-alkohol-voda pri konštantnej teplote 65 °C. Po odstránení azeotropickej zmesi pokračujeme v destilácii do 85 °C, keď sa živice dokonale oddelia. Roztok prefiltrujeme a filtrát zbavený živíc destilujeme ďalej do 98 °C, aby sme použiteľný alkohol získali späť. Úbytok alkoholu nahrádza ekvivalentné množstvo čpavku, ktorý MBT udržiava v roztoku. Čpavok však destiláciou alkoholu tak isto prechádza, čím rozpustnosť MBT klesá a MBT sa vylučuje. Pridaním niekoľkých kvapiek čpavku sa vylúčené chumáče MBT znovu rozpustia. Roztok necháme vychladnúť a potom zrážame zriedenou (2 %) kyselinou sírovou. MBT necháme usadiť a kvapkou kyseliny sírovej skúsime, či sa z roztoku nezráža ďalší MBT. Potom filtrujeme a sušíme MBT pri 60 °C. Množstvo použitého alkoholu možno pre poloprevádzkové a prevádzkové účely znížiť v pomere 10 g kaptaxu na 20—30 ml alkoholu, avšak na úkor kvality produktu.

2. Príprava úplne čistého kryštalického MBT

Z MBT prečisteného predchádzajúcim spôsobom navážime 10 g, pridáme 250 ml alkoholu (96 %) denaturovaného benzénom, za tepla rozpustíme a filtrujeme obyčajným filtračným papierom do dvojhrdej banky opatrenej zábrusom pre spätný chladič. Druhý otvor zazátkujeme. K obsahu v banke pridáme 50 ml benzénu a 1000 ml teplej vody (60 °C). Nasadíme spätný chladič a necháme 10—15 minút stáť, aby sa vrstvy dobre oddelili. Sklenenou rúrkou za pomoci vodnej výevy vysajeme spodnú alkoholickú vrstvu, ktorá obsahuje takmer všetok MBT, a necháme kryštalovať. Vylúčené biele kryštály odfiltrujeme a sušíme pri 60 °C.

Diskusia

Čistením a kryštalizáciou pripravené žlté kryštály MBT medzi skríženými nikolmi polarizačného mikroskopu mali rôzny vzhľad, hoci analyticky boli takmer stopercentné a mali aj vysoký bod topenia (181 °C) v porovnaní s nečisteným kaptaxom (80 %, b. t. 170 °C i menej). Niektoré žlté kryštály mali menšie alebo väčšie časti nezakryté živicami a javili jasné nízke interferenčné farby v diagonálnych polohách s rovnobežným zhášaním. Iné kryštály mali celú plochu pokrytú živicami a vyzerali odlišne vplyvom živíc. Tento rozdiel bol markantný až vtedy, keď boli izolované živice a čisté kryštály MBT. Čisté kryštály vykázali medzi skríženými nikolmi anizotropiu s veľmi živými interferenčnými farbami, kým živice sa chovali ako opticky izotropné látky.

Z tab. 1 vidieť, že pri rovnakých pomeroch kaptaxu — benzénu — vody rozpustnosť kaptaxu úmerne rastie so zväčšením množstva alkoholu, čo dokazuje spotreba 0,1 N-NaOH na fenolftaleín.

Tabuľka 1

Vplyv množstva etanolu na rozpustnosť kaptaxu pri nezmenenom množstve kaptaxu — benzénu — vody podľa spotreby 0,1 N-NaOH v rovnakých objemoch roztokov

Kaptax g	Benzén ml	Etanol ml	Voda ml	Odpipetované množstvo roztoku ml	Spotreba 0,1 N-NaOH ml
0,3	3	3	70	5	0,1
0,3	3	6	70	5	0,15
0,3	3	9	70	5	0,20
0,3	3	12	70	5	0,20
0,3	3	24	70	5	0,25
0,3	3	27	70	5	0,30

Z tab. 2 vyplýva, že pri rovnakých pomeroch kaptaxu — benzénu — etanolu pridaním vody v rôznych množstvách klesá rozpustnosť kaptaxu, čo dokazuje spotreba 0,1 N-NaOH na fenolftaleín.

Tabuľka 2

Vplyv vody na rozpustnosť kaptaxu pri nezmenenom množstve kaptaxu — benzénu — etanolu, čo sa javí zo spotreby 0,1 N-NaOH v rovnakých objemoch roztokov

Kaptax g	Benzén ml	Etanol ml	Voda ml	Odpipetované množstvo ml	Spotreba 0,1 N-NaOH ml
0,1	1	10	10	5	1,2
0,1	1	10	15	5	0,6
0,1	1	10	25	5	0,25
0,1	1	10	40	5	0,1
0,1	1	10	90	5	0,1

Tab. 3 ukazuje, že pridané trojnásobné množstvo vody dobre rozdelí homogénne prostredie na dve vrstvy. Horná benzénová vrstva sfarbená od žltá do červena podľa obsahu živíc a dolná bezfarebná vrstva (niekedy mliekovito biele zakalená) zriedeného alkoholu s rôznym obsahom MBT obsahujú len toľko živíc, koľko vnesie do nich benzén rozpustný v zriedenom alkohole.

Tabuľka 3

Vytvorenie dvoch vrstiev z homogénneho roztoku kaptaxu v zmesi alkohol-benzén v konštantnom pomere účinkom rôzneho množstva teplej vody

Kaptax g	Benzén ml	Alkohol ml	Teplá voda ml	Horná vrstva (benzén + živica)	Dolná vrstva (etanol + MBT)
10	50	100	50	————	————
10	50	100	100	————	————
10	50	100	200	slabo oddelená	slabo oddelená
10	50	100	300	dobre oddelená	dobre oddelená

Z tab. 4 vyplýva, že rozdeľovacie optimum v tejto komplikovanej heterogénnej sústave (MBT — živice — alkohol — benzén — voda) sa riadi kvalitou kaptaxu. Podľa mnohých pokusov ako najlepší priemerný pomer sa ukázal tento:

kaptax g	benzén ml	alkohol ml	voda ml
1	10	100	300

Tabuľka 4

Obsah MBT v rozdelených vrstvách (benzénová a alkoholická) pri rovnakom množstve kaptaxu a vody. Obsah MBT ukáže spotreba 0,1 N-NaOH na fenolftaleín v rovnakých množstvách odpipetovaných z alkoholickéj vrstvy

Kaptax g	Benzén ml	Etanol ml	Voda ml	Množstvo odpipe- tované z alkoholíc- kej vrstvy ml	0,1 N-NaOH ml
1	10	10	300	10	20
1	10	25	300	10	32
1	10	50	300	10	43
1	10	75	300	10	50
1	10	90	300	10	52
1	10	100	300	10	52

Z uvedených pokusov vidieť, že úplne čistý MBT pripravíme dokonalým odstránením živíc. Keďže i pri najstarostlivejšej príprave prejde do alkoholickéj vrstvy so živicami aj niečo benzénu, robili sa pokusy na odstránenie týchto malých zvyškov živíc. Osvedčilo sa pridávanie ekvivalentného množstva líhu sodného vo forme 10 %-ného roztoku k oddelenej alkoholickéj vrstve obsahujúcej MBT s malým zvyškom živíc. Tieto zvyšky živíc pridaním 10 %-ného NaOH do pH = 10 sa veľmi dobre oddelili a postupne sa usadzovali na dne nádoby. Po oddelení číreho bezfarebného roztoku od usadeniny sa roztok za studena zrážal zriedenou kyselinou sírovou (2 %) do pH = 6. Získala sa úplne biela amorfná látka MBT.

Pokusy so zriedeným čpavkom dávali tie isté výsledky. So samotným haseným vápnom varený kaptax sa vo vodnom prostredí dobre rozpúšťa, ale usadzujúci sa vápenný kal strhuje okrem živíc aj mnoho MBT. Filtrácia je zdĺhavá a získaný roztok MBT obsahuje veľa iónov vápnika, hoci roztok vápenatého MBT sme zrážali nadbytkom kyseliny soľnej. Pri veľkej strate MBT idú nazmar aj cenné živice, ktorých množstvo v kaptaxe dosahuje až 10 %, v taveninách i viacej.

Súhrn

Vypracovala sa metóda prípravy čistého kryštalického 2-merkaptobenzotiazolu (MBT) z technického produktu (kaptaxu). Zistili sa optimá pomerov rozpúšťadiel a rozdeľovacie optimum za účelom oddelenia nečistôt. Touto metódou získané čisté biele kryštály sa výborne hodia pre rozličné vedecké účely ako látka čistoty p. a.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА (МВТ) ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО
ПРОДУКТА (КАПТАКСА)

ГЕИЗА БЛЕКИНГЕР

Кафедра химии Высшей педагогической школы в Братиславе

Выводы

Был проработан метод приготовления чистого кристаллического 2-меркаптобензтиазола (МВТ) из технического продукта (каптакса). Были найдены оптимума отношений растворителей, оптимум разделения к цели отделения нечистот. При помощи этого метода были получены чистые белые кристаллы, которые являются весьма пригодными для различных научных целей как препараты чистоты д. а.

Поступило в редакцию 31. 10. 1955 г.

HERSTELLUNG CHEMISCH REINEN KRISTALLINEN
2-MERCAPTOBENZTHIAZOLS (MBT)
AUS DEM TECHNISCHEN PRODUKT (CAPTAX)

GEJZA BLÖCKINGER

Lehrstuhl für Chemie an der Pädagogischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode der Herstellung chemisch reinen kristallinen 2-Mercaptobenzthiazols aus dem technischen Produkt (Captax) ausgearbeitet. Dabei wurden die Optima der Verhältnisse der Lösungsmittel aufgefunden, ferner das Trennungsoptimum zum Zwecke der Abtrennung der Verunreinigungen. Die nach dieser Methode erhaltenen reinen weissen Kristalle eignen sich ausgezeichnet für verschiedene wissenschaftliche Zwecke als ein Stoff der Reinheitsklasse p. a.

In die Redaktion eingelangt den 31. 10. 1955

LITERATÚRA

I. Mc Crone W. C., Whitney J., Corvin I., Anal. Chem. 21, 757—758 (1949).

Došlo do redakcie 31. 10. 1955