

橡膠硫化促進劑雙二甲氮硫羰(T. M. T. D.) 的分析新方法

李曼孚 李考錚

一、引言

1839年人類開始知道將橡膠與硫黃一同加熱來改變橡膠的性質，但這樣加熱硫化需要時間較長，同時要用過量的硫黃，因此，對橡膠成品也產生了不良的影響，因此化學家們着手在硫化過程中加一些化學藥品以縮短硫化時間和減少硫黃的用量。最初採用的化學藥品只是一些無機化合物，如氧化鋅、石灰等。這些化合物被稱為硫化促進劑。到了這個世紀初葉，又更進一步利用了有機化合物為硫化促進劑。有機硫化促進劑用量少，效力高，硫化時間短，硫化溫度低，硫黃用量也少。同時製成品的各種性質都比無機硫化促進劑好。因此近數十年，關於有機硫化促進劑的專利不下有數千種。其中最有效和在我國常用的約有十餘種。

雙二甲氮硫羰(Tetramethylthiuram Disulfide)，簡稱T. M. T. D.或T. T.，它是橡膠工業上一種超硫化促進劑，在農業上亦用作殺菌劑，是我國目前最常用和較重要的促進劑之一。T. M. T. D.的製造方法在國外都是專利的，因此分析方法在文獻上，也多不詳列，有些方法的裝置和操作都很麻煩，不適合於工業生產上的要求。因此我們希望研究一種簡而易行，同時又很準確的分析方法，以解決橡膠工廠關於T. M. T. D.分析上的困難，這是我們進行這項研究的目的。

二、前人的分析方法略述

1950年費里拉^①(Carvalho Ferreira)用溴將T. M. T. D.的硫氧化為硫酸根($\text{SO}_4^{=}$)，然後測定硫酸根多少。

1953年舍勒^②(Walter Scheele)曾在氫醌和 CuSO_4 存在下用電導法進行測定。

1953年閻常倫^③曾用鎂和硫酸將T. M. T. D.還原，然後將二硫化碳蒸餾出來，并用氫氧化鉀的醇液吸收，使成黃原酸鉀，後者再用碘滴定。這個方法缺點很多，不適合工業生產要求。

1956年杜作棟、呂振綸^④也提出了一個分析方法，他們將T. M. T. D.用稀硫酸分解為二甲基氮硫酸鹽 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4]$ 然後加鹼鹼化，再用凱氏定氮法測定二甲基氮 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ 的量，這個方法比較好，但是在裝置和操作上仍嫌麻煩，因此法須先

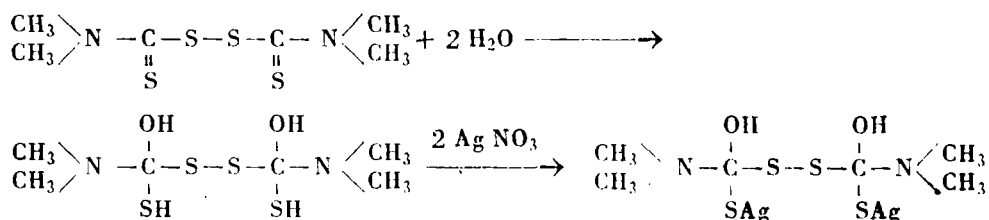
分解再蒸馏, 經两重手續, 時間較长, 同时样品不溶于稀硫酸, 要分次加入, 还得設法將殘在器壁上的T.M.T.D.弄下来, 否則会影响結果。

由此可见, 直到目前为止, 还没有一个非常令人滿意的T.M.T.D.的分析方法。

三、我們的分析方法

(1) 分析原理: 我們的方法可称为成盐法。其原理很简单, 即將T.M.T.D.直接与过量硝酸銀作用, 使成銀盐, 然后用硫氰酸鉀測定过量的硝酸銀。根据我們的实验結果, 知道一分子T.M.T.D.和两分子硝酸銀作用, 产生淡黄色銀盐沉淀, 它不溶解于水和各种有机溶剂。

我們提出下列反应式, 由于時間关系, 尚未加以証实, 打算今后再繼續研究:



(2) 实验操作:

样品: 在进行分析实验之前, 我們將工业上用的T.M.T.D.用氯仿醇液进行多次重結晶, 待測定的融点与文献一致为止。然后以此重結晶后的样品进行試驗。

試剂: (1) 1,4-二氧六环

(2) 0.1N硝酸銀溶液

(3) 0.1N硫氰酸鉀溶液

(4) 饱和鉄铵矾溶液

实验手續: 称取一定量样品(0.03—0.07克)溶在10—50毫升1,4-二氧六环中, 用滴管加入过量0.1N AgNO_3 液, 放在50°—70°C水浴上加热并搅拌15—20分钟, 使沉淀凝成較大顆粒。然后用双层滤紙过滤, 并用50—60°C温水將沉淀洗滌三、四次, 必須將附在沉淀与滤紙上的硝酸銀全部洗入滤液中(可用稀盐酸检查是否洗滌干净), 加入10毫升稀硝酸和5毫升饱和鉄铵矾溶液, 并用0.1N硫氰酸鉀滴至溶液轉为浅赭紅色为止。最后由硝酸銀的用量計算样品中的T.M.T.D.的含量。

計算

$$\% = \frac{M}{V \cdot N \cdot 2000} \times 100$$

V = 与T.M.T.D.起反应的 AgNO_3 的毫升数

N = AgNO_3 的浓度

M = T.M.T.D.的分子量

W = 样品重量

四、實驗結果

編號	样品重量(克)	測得的T.M.T.D.的 重量(克)	測得T.M.T.D.在样 品中的百分含量(%)	誤差(%)
1	0.0210	0.0207	98.57	1.42
2	0.0349	0.0348	99.71	0.29
3	0.0439	0.0438	99.77	0.23
4	0.0666	0.0666	99.70	0.30
5	0.0730	0.0728	99.72	0.28

五、結 論

(1) 提出了一個測定T.M.T.D.的新的簡而易行的方法: 利用T.M.T.D. 与硝酸銀能生成不溶性的銀鹽沉淀, 然后過濾, 再以硫氰酸鉀滴定剩余的硝酸銀。結果甚為滿意, 如果样品不少於0.03克, 并用半微量滴定管滴定时, 誤差在0.3%以下。

(2) 提出了一個T.M.T.D.的新溶劑1,4-二氧六環, 它比乙醇溶解度大, 同時可以和水相混合, 因此, 可以直接採用 AgNO_3 的水溶液進行分析。

參 考 文 獻

1. C. A. 70 e (1951)
2. C. A. 3057 i (1954)
3. 橡膠技術第三期 (1953)
4. 化學世界11卷第一期 (1956)
5. Welcher: Organic Analytical Reagents, Vol IV. P83.
6. Scott's Standard methods of chemical Analysis, fifth edition, Vol I. P271.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСКОРИТЕЛЯ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА ДИСУЛЬФИДА ТЕТРАМЕТИУРАМА(T.M.T.D.)

Ли Ман-фу и Ли Као-чжэн

РЕЗЮМЕ

Разработан новый и простой метод определения ускорителя вулканизации каучука (ТМТД), основанный на осаждении его малорастворимой соли серебра, затем титровать избыток нитрата серебра по методу Volhard,