

## K mechanizmu pôsobenia systému trietylén-tetramín—síran železnatý pri očkovaní

D. MIKULÁŠOVÁ, P. CITOVICKÝ

*Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

*Venované prof. dr. Juražovi Gašperíkovi k 60. narodeninám*

V práci sa potenciometrickou titráciou sleduje vznik chelátu z trietylén-tetramínu a síranu železnateho v prostredí emulgátora. Pribeh titračných kriviek sa porovnáva s výsledkami získanými za rovnakých podmienok pri očkovaní oxidovaného polypropylénu styrenom.

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sa zistila vhodnosť systému trietylén-tetramín—síran železnatý pre očkovanie oxidovaného polypropylénu styrenom v emulzii pri 35 °C. Zistilo sa pritom, že za prítomnosti len jednej zložky uvedeného systému vznikal iba homopolymér styrenu. Za prítomnosti oboch zložiek bola tvorba homopolyméru silne potlačená v prospech očkovaného kopolyméru. Preto sme sa pokúsili dať do súvisu tvorbu očkovaného kopolyméru so vznikom chelátu z trietylén-tetramínu a síranu železnateho.

G. Schwarzenbach [3—5] sledoval potenciometricky tvorbu chelátov niektorých polyetylénpolyamínov s kovmi. Zistil, že väčšina sledovaných dvojmocných katiónov vytvára s polyetylénpolyamínmi cheláty typu 1 1, 2 3 alebo 1 2.

Na sledovanie vzniku chelátu v našich podmienkach sme tiež použili potenciometrickú metódu, pričom sme využili skutočnosť, že sa za pridávania roztoku trietylén-tetramínu do roztoku síranu železnateho mení pH systému.

### Experimentálna časť

#### *Použité látky*

*Polypropylén* dodal Slovnaft, n. p., Bratislava. Izotaktický podiel sa z neho izoloval dvadsaťnásobnou extrakciou *n*-heptánom za varu (pomer polypropylénu k heptánu bol v každom cykle 1 5). Frakcia o zrnitosti 0,10—0,15 mm sa oxidovala podľa práce [1]. Stanovený obsah peroxidov bol  $9,5 \cdot 10^{-3}$  mol O<sub>2</sub>/kg polypropylénu.

*Styrén* sa zbavil stabilizátora pretrepaním s 10% roztokom NaOH, premytím vodou, vysušením s CaCl<sub>2</sub> a vákuovým predestilovaním pri 25 torr v dusikovej atmosfére.

*Destilovaná voda* sa druhý raz destilovala v sklenej aparatúre. Prevarila sa pod dusíkom a znovu destilovala v dusikovej atmosfére, pričom sa pary zavádzali pod hladinu studeného kondenzátu. Táto voda bola veľmi slabo alkalická (na jej zneutralizovanie bolo treba  $4 \cdot 10^{-5}$  mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l vody). Pre prípravu niektorých roztokov sa voda okyslovala zriedenou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p. a.

*Mersol H*, výrobok VEB, Leuna Werke, NDR. Spektrálnou analýzou sa v ňom stanovili stopové množstvá Mn, Co, Bi a Cu. Pred prípravou roztoku sa emulgátor 5 hodín evakuoval a vákuum sa zrušovalo dusíkom. Koncentrácia roztoku pripraveného z okyslenej vody bola 50 g/l.

Dusík žiarovkárenský sa dočistoval na medených pilinách pri 450 °C a na kolóne s náplňou  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  pri 170 °C.

*Trietylén-tetramín* (TETA) sa syntetizoval z etyléndiamínu a etylénchloridu ako v práci [1]. Na prípravu roztoku sa použila alkalická voda. Koncentrácia roztoku stanovená titračne bola  $6,65 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

*Síran železnatý, kryštalický, p. a.* Roztok sa pripravil z okyslenej vody. Jeho koncentrácia bola  $1,79 \cdot 10^{-2}$  mol Fe/l.

Ostatné použité soli kovov mali tiež čistotu p. a. Koncentrácie roztokov z nich pripravené boli rovnaké ako v prípade síranu železnatého. Všetky roztoky sa pripravovali v dusíkovej atmosfére a počas práce prišli do styku len so sklom.

### Pracovný postup

Pracovné metodiky sa delili na dve samostatné časti, a to na potenciometrické titrácie a očkovanie.

Na titrácie sa používala štvorhrdlová zábrusová banka ca 200 ml. Do otvorov boli zasunuté elektródy, teplomer a mikrobyreta na pridávanie roztoku trietylén-tetramínu so zvláštnym zábrusovým uzáverom pre prívod dusíka. Dusík odchádzal zábrusom pri sklenej elektróde cez kontrolnú prebublávačku.

Titrovaný roztok sa temperoval v kúpeli vodou z ultratermostatu na  $35 \pm 0,2$  °C. Po pridaní určitého podielu titračnej látky sa obsah premiešal elektromagnetickou miešačkou. Na meranie pH sa použila ako indikačná elektróda jenská nízkoohmová sklená elektróda SEN s vnútorným acetátovým tlmivým roztokom. Ako referentná sa použila kalomelová elektróda. Na indikáciu sa použil kompenzačný batérový milivoltmeter Ionoscop s rozsahom  $-100$  až  $+1200$  mV s presnosťou  $\pm 1$  mV.

Pri titracii sa sledoval vznik chelátu za neprítomnosti styrénu a polypropylénu.

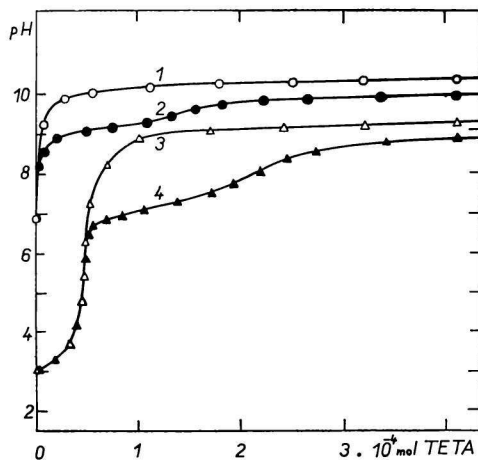
Pracovný postup pri očkovaní polypropylénu bol obdobný ako v práci [1]. Zložky polymerizačného systému sa dávkovali do ampuliek v nasledujúcom poradí a množstve:  $0,400 \pm 0,005$  g polypropylénu, 3 ml roztoku emulgátora, 10 ml okyslenej vody, 1 ml roztoku  $\text{FeSO}_4$ , 3 ml styrénu a 0–1,43 ml roztoku trietylén-tetramínu. Posledná zložka sa dávkovala do ampuliek v stále väčšom množstve tak, aby sa obsiahla celá predtým získaná titračná krivka. Pri očkovaní sa však pracovalo so sedemkrát menšími objemami roztokov ako pri stanovení titračných kriviek za inak nezmenených podmienok. Za predpokladu, že styrén a polypropylén neovplyvňujú pH systému, dostaneme pri sledovaní očkovania body zodpovedajúce bodom na titračnej krivke.

Po troch hodinách očkovania pri teplote 35 °C sa polymerizácia prerušila. Ďalší postup pri izolácii polyméru a extrakcii bol rovnaký ako v práci [1].

### Výsledky

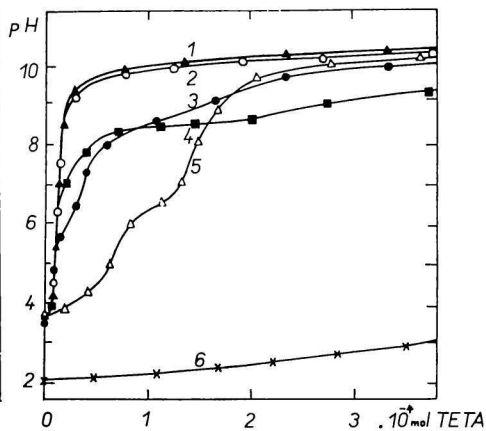
#### Vplyv počiatočného pH

Priebeh titračných kriviek okyslená voda—trietylén-tetramín pri rozdielnom počiatočnom pH za prítomnosti i neprítomnosti  $\text{FeSO}_4$  je znázornený na obr. 1. Kvôli prehľadnosti sú zakreslené len krivky, ktoré vychádzali od maximálneho a minimálneho počiatočného pH.



Obr. 1. Vplyv počiatočného pH na priebeh titračnej krivky.

1 a 3: 77 ml H<sub>2</sub>O + 21 ml roztoku emulgátora; 2 a 4: 70 ml H<sub>2</sub>O + 21 ml roztoku emulgátora + 7 ml roztoku FeSO<sub>4</sub> (1,255 · 10<sup>-4</sup> mol Fe).

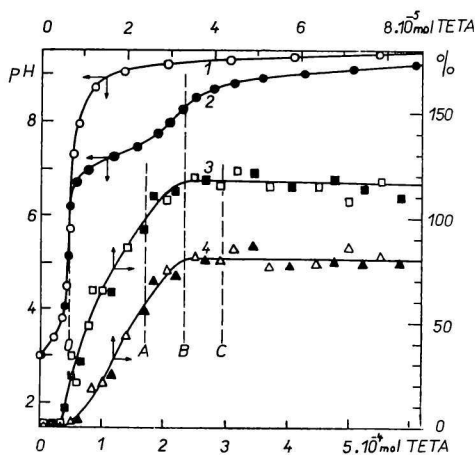


Obr. 2. Vplyv kationov na priebeh titračnej krivky.

1. MgSO<sub>4</sub>; 2. H<sub>2</sub>O; 3. CoSO<sub>4</sub>; 4. FeSO<sub>4</sub>; 5. CuSO<sub>4</sub>; 6. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Obr. 3. Porovnanie priebehu titračnej krivky a konverznej krivky pri očkovaní polypropylénu.

1. titrácia 77 ml H<sub>2</sub>O + 21 ml roztoku emulgátora; 2. titrácia 70 ml H<sub>2</sub>O + 21 ml roztoku emulgátora + 7 ml roztoku FeSO<sub>4</sub> (1,255 · 10<sup>-4</sup> mol Fe); 3. celkový novovzniknutý polymér, □, ■ paralelné merania; 4. naočkovaný polymér, △, ▲ paralelné merania. Konverzie počítané na návažok polypropylénu.



### Titrácia rozličných kationov s trietyléntetramínom

Pre porovnanie priebehu titračných kriviek s roztokom trietyléntetramínu za prítomnosti železnatých kationov sa urobili titrácie kationov železnatých, kobaltnatých, mednatých a horečnatých o koncentrácii 1,255 · 10<sup>-4</sup> mol v 98 ml vody s rovnakým pH. Priebeh titrácií je znázornený na obr. 2.

### Očkovanie polypropylénu

Aby sa mohli porovnať výsledky očkovania s priebehom titračnej krivky, pripravili sa roztoky emulgátora i síranu železnatého z vody s rovnakým pH. Priebeh očkovania sa overil dvoma samostatnými pokusmi. Výsledky titrácie i očkovania sú znázornené na spoločnom obr. 3.

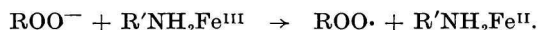
## Diskusia

Ako je známe, je potrebné chrániť roztoky železnatých solí pred hydrolyzou okyslením východiskovej zmesi. Stupeň okyslenia (pH) zmesi ovplyvňuje polohu titračnej krivky (obr. 1). Na základe toho možno povedať, že oblasť vzniku chelátu nemožno všeobecne pripísať určitej hodnote pH. Toto pH bude pravdepodobne závisieť od množstva soli trietyléntetramínu vytvoreného na začiatku titrácie.

Pre porovnanie so vznikom chelátu trietyléntetramín—síran železnatý titrovali sa aj soli iných katiónov pri rovnakej mólovej koncentrácii ako pri železnatej soli, a to vo forme síranov. Priebeh kriviek celkove zodpovedá údajom literatúry [5]. Výnimkou sú železité soli. V literatúre [7, 8] sa opisuje i chelát trietyléntetramín—síran železitý, ale jeho konštanta stability nie je uvedená ani v citovaných údajoch, ani v prehľade konštánt stability [9]. V našich podmienkach sa zistilo, že skôr ako by vznikol chelát, síran železitý hydrolyzuje. Nestálosť tohto chelátu sa potvrdzuje i tým, že systémy obsahujúce síran železnatý titrované s trietyléntetramínom sa po skončení titrácie na vzduchu okamžite oxidujú za vylúčenia hydroxidu železitého. To podporuje názory [10, 11], že trietyléntetramín nie je schopný redukovať  $\text{Fe}^{\text{III}}$  na  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a teda mechanizmus redoxného systému je iný.

Z titračných kriviek iných kovov vidieť, že cheláty s meďnatými a kobalt-natými katiónmi vznikajú pri podstatne nižšom pH ako v prípade síranu železnateho, čo je v súhlase s literatúrou [5, 9]. Predpokladaná neschopnosť horečnatého katiónu tvoriť stále cheláty s trietyléntetramínom sa potvrdila tým, že jeho titračná krivka bola prakticky totožná s titračnou krivkou vody.

Z uvedených výsledkov možno usudzovať, že mechanizmus pôsobenia chelátu trietyléntetramín—síran železnatý na rozklad peroxidov nie je založený na jednostrannej oxidácii  $\text{Fe}^{\text{II}}$  na  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , pretože železitý katión je v cheláte nestály a účinnosť systému by sa znížila (okrem toho by sa to prejavilo červenohnedým sfarbením). Skôr možno pripustiť, že ide o okamžité vratné reakcie, kde oxidáciu i redukcii spôsobuje peroxid. Takto vzniknutý  $\text{Fe}^{\text{III}}$  môže byť chránený v cheláte do okamžite nasledujúcej redukcie, ako to navrhujú R. J. Orr a H. L. Williams [11]:



Výsledky z porovnania titrácie a očkovania uvedené na obr. 3 sú v dobrom súhlase. Pretože sme v používanom systéme nemohli dodržať podmienku konštantnej iónovej sily, nedali sa urobiť kvantitatívne závery o konštantách stability chelátov trietyléntetramínu so síranom železnatým v danom systéme.

S dostatočnou presnosťou však možno určiť na titračnej krivke bod, od ktorého sa titračná krivka odchyľuje od referentnej krivky, kde je teda začiatok vzniku chelátu (bod *O*, obr. 3). Množstvo pridaného trietyléntetramínu od bodu *O* do bodu *B*, v ktorom sa ustáľuje konverzia celkového i naočkovaného polyméru, zodpovedá mólovému pomeru trietyléntetramín—síran železnatý 3 : 2. Na obr. 3 sú okrem toho vyznačené mólové pomery 1 : 1 (bod *A*) a 2 : 1 (bod *C*), ktoré ležia mimo oblasti ustálenia tvorby celkového i naočkovaného polyméru. Podľa [9] má chelát trietyléntetramín—síran železnatý v pomere 3 : 2 vyššiu konštantu stability ako chelát 1 : 1. Vyšší mólový pomer ako 3 : 2 nemá v podstate vplyv na priebeh očkovania.

V kyslom prostredí bez trietyléntetramínu, ako aj v oblasti, kde sa ešte netvorí chelát, nedochádza prakticky k žiadnej reakcii. Od bodu, kde začína vznikáť chelát, začína prebiehať aj polymerizácia, v dôsledku čoho vzniká jednak očkovaný kopolymér, jednak homopolymér, ktorého množstvo je však stále rovnaké bez ohľadu na podiel naočkovaného polyméru. Táto skutočnosť poukazuje na to, že zatiaľ čo vznik očkovaného kopolyméru možno dať do súvisu s tvorbou chelátu trietyléntetramínu so síranom železnatým, vznik homopolyméru je zrejme ovplyvnený inými faktormi v práci nesledovanými a jeho vysvetlenie si vyžiada ďalšie skúmanie.

#### К МЕХАНИЗМУ ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИН — — СЕРНОКИСЛОЕ ЗАКИСНОЕ ЖЕЛЕЗО ПРИ ПРИВИВКЕ

Д. Микулашова, П. Цитовицки

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Для изучения образования хелата триэтилентетрамина с серноокислым закисным железом применялся метод потенциометрического титрования. Ход титровальных кривых был сопоставлен с ходом зависимости общеобразующегося полимера и привитого полимера от количества прибавленного триэтилентетрамина. Определилось, что образование хелата является условием для образования привитого сополимера.

Хелат может образоваться только в присутствии свободного триэтилентетрамина, несоединенного в виде соли. Серноокислое окисное железо при данных условиях не образует с триэтилентетрамином устойчивые хелаты.

Точка, при которой молярное соотношение свободного триэтилентетрамина и серноокислого закисного железа достигает значения 3 : 2, совпадает с максимумом образования привитого полимера. Дальнейшее повышение количества триэтилентетрамина уже практически не оказывает влияния на количество образующегося полимера.

*Preložil M. Fedoroňko*

ZUM MECHANISMUS DER WIRKUNG DES SYSTEMS  
TRIÄTHYLENTETRAMIN—EISEN(II)-SULFAT BEI DER PFROPFUNG

D. Mikulášová, P. Citovický

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Zur Untersuchung der Entstehung des Chelats des Triäthylentetramins mit Eisen(II)-sulfat wurde die potentiometrische Titration herangezogen. Der Verlauf der Titrationskurven wurde mit dem Verlauf der Abhängigkeit des insgesamt entstehenden Polymers und des angepfropften Polymers von der Menge des zugegebenen Triäthylentetramins verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Entstehung des Chelats die Bedingung der Entstehung des Pfropfkopolymers ist.

Die Bildung des Chelats tritt nur in Gegenwart des freien Triäthylentetramins ein, das nicht in Salzform gebunden ist. Eisen(III)-sulfat bildet unter den gegebenen Bedingungen mit Triäthylentetramin keine beständigen Chelate.

Jener Punkt, bei dem das Molverhältnis des freien Triäthylentetramins und des Eisen(II)-sulfats einen Wert von 3 : 2 erreicht, deckt sich mit dem Maximum der Bildung des angepfropften Polymers. Eine weitere Erhöhung der Menge des Triäthylentetramins übt praktisch keinen Einfluß mehr auf die Menge des entstehenden Polymers aus.

Preložil K. Ullrich

## LITERATÚRA

1. Mikulášová D., Gheorghiu M., *Chem. zvesti* **18**, 614 (1964).
2. Šimek I., Mikulášová D., Gheorghiu M., *Chem. zvesti* **18**, 620 (1964).
3. Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **33**, 947 (1950).
4. Schwarzenbach G., Prue J., *Helv. Chim. Acta* **33**, 963, 985, 995 (1950).
5. Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **33**, 974 (1950).
6. Sýkora V., Zátka V., *Příruční tabulky pro chemiky*, 71. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1960.
7. Jarnagin R. C., Wang Jui R., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6477 (1958).
8. Razumovskij S. D., Medvedev S. S., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1958**, 973.
9. Martell A. E., Calvin M., *Chemie kovových chelátů*, 508. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
10. Orr R. J., Williams H. L., *Dis. Faraday Soc.* **14**, 170 (1953).
11. Orr R. J., Williams H. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 12, 3321 (1954).

Do redakcie došlo 23. 7. 1965

Adresa autorov:

Doc. inž. Darina Mikulášová, CSc., inž. Pavol Citovický, Bratislava, Jánska 1.