

SLEDOVANIE HYDROLÝZY A KONDENZÁCIE ESTEROV KYSELINY ORTOTITANIČITEJ

E. BIŠŤAN, I. GÖMÖRY

Výskumný ústav káblov a izolantov v Bratislave

Charakteristickou vlastnosťou esterov kyseliny ortotitaničitej je ich malá odolnosť voči pôsobeniu vlhkosti. Hydrolytickým účinkom vody postupne nastáva odštiepovanie alkoholu a vzniknuté hydroxyderiváty kondenzujú na polyortotitanáty. V konečnej fáze hydrolýzy prechádzajú polyortotitanáty na hydratovaný kysličník titaničitý.

Už pôsobením vzdušnej vlhkosti na estery kyseliny ortotitaničitej zvyšuje sa ich viskozita, postupne prechádzajú na gélovité látky, až po dostatočne dlhom čase sa premenia na tuhé, krehké produkty, ktorých obsah kysličníka titaničitého sa blíži k obsahu TiO_2 v hydratovanom kysličníku titaničitom $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1].

Ak sa estery kyseliny ortotitaničitej zahrievajú dlhý čas na teplotu 250 až 300 °C za neprístupu vzdušnej vlhkosti, odštiepujú sa prehavé podiely a obsah kysličníka titaničitého v esteroch stúpa. Tento postup vzniku polyortotitanátov sa sledoval pri butyltitanáte [1, 2].

Uvedenými spôsobmi nemožno však získať čisté produkty definovaného zloženia. Polyortotitanáty žiadaného kondenzačného stupňa možno pripraviť pridaním vypočítaného množstva vody do roztoku esterov kyseliny ortotitaničitej. Prakticky sa hydrolýza a kondenzácia robí pomalým pridávaním vody v alkohole do roztoku esteru v bezvodom rozpúšťadle miešateľnom s týmto alkoholom [3, 4, 5].

Boyd [3] a Winter [6] sa zaoberali hydrolýzou a kondenzáciou butyltitanátu uvedeným spôsobom a v sérii pokusov s rozličnými molárnymi pomermi vody k butyltitanátu zistili, že pri molárnych pomeroch vyšších ako 1,5 : 1 časť pridanej vody sa reakcie nezúčastňuje. Totálna hydrolýza na kysličník titaničitý nastáva až pri molárnom pomere 3 : 1, hoci by mala nastať pri pomere 2 : 1. Nezreagovaný podiel vody možno z reakčnej zmesi získať späť a kvantitatívne stanoviť.

Predpokladali sme, že pri hydrolýze rozličných esterov kyseliny ortotitaničitej za rovnakých podmienok (molárne pomery, teplota, čas) bude podiel nezreagovanej vody rozdielny podľa druhu esteru. Hodnoty získané stanovením nezreagovaného množstva vody v esteroch kondenzovaných za rovnakých podmienok sme chceli použiť ako kritérium na posúdenie jednotlivých esterov z hľadiska ich odolnosti voči hydrolýze.

Za tým účelom sme vybrali šesť druhov esterov kyseliny ortotitaničitej (*n*-butyltitanát, *n*-heptyltitanát, cetylitanát, benzyltitanát, fenyltitanát

a *m*-krezyltitanát), ktoré sme hydrolyzovali a kondenzovali v molárnych pomeroch H_2O/Ti 0,5 : 1; 1 : 1 a 2 : 1. Nezreagovanú vodu sme pri každom pokuse získali z reakčnej zmesi späť destiláciou a kvantitatívne stanovili. V polyortotitanátoch sme stanovili obsah TiO_2 a porovnali ho s teoretickým.

Experimentálna časť

Na všetky pokusy sme použili butyltitanát, pripravený amoniakovou metódou [5, 6, 7], ktorý mal b. v. $190^\circ C/15$ mm Hg, obsah $TiO_2 = 23,28\%$, obsah Cl = 0,01 %.

Ako príklad uvádzame postup pri hydrolyze a kondenzácii butyltitanátu v molárnych pomeroch H_2O/Ti 0,5 : 1.

V trojhrdlej 250 ml banke opatrenej spätným chladičom, miešadlom a oddeľovacím lievikom sa rozpustí 34 g (0,1 mólu) butyltitanátu v 50 ml benzénu. Za stáleho miešania sa z oddeľovacieho lievika pridáva po kvapkách roztok 0,9 g (0,05 mólu) vody v 25 ml butylalkoholu. Po pridaní celého množstva sa za normálneho tlaku oddestiluje benzén a butylalkohol (v destiláte sa stanoví obsah nezreagovanej vody). Potom sa obsah banky zahrieva na $200^\circ C$ vo vákuu 5 mm Hg po dobu 15 minút.

Rovnakým postupom sme robili hydrolyzu a kondenzáciu butyltitanátu v molárnych pomeroch 1 : 1 a 2 : 1.

Ostatné v tabulke uvedené estery sme pripravili z butyltitanátu preesterifikáciou. Prípravu, hydrolyzu a kondenzáciu týchto esterov sme robili v priebehu jedného pokusu. Najprv sme preesterifikáciou butyltitanátu príslušným alkoholom (10 % nadbytkom) pripravili roztok esteru v butylalkohole a potom sme pridaním vypočítaného množstva vody rozpustenej v butylalkohole uskutočnili hydrolyzu a kondenzáciu. Rovnako ako pri kondenzácii butyltitanátu polyméry sme izolovali oddestilovaním všetkých zložiek reakčnej zmesi prechádzajúcich do $200^\circ C$ pri 5 mm Hg.

Príkladom uvedeného postupu je hydrolyza a kondenzácia *n*-heptyltitanátu (molárne pomery $H_2O/Ti = 2 : 1$).

V 250 ml trojhrdlej banke opatrenej miešadlom, oddeľovacím lievikom a spätným chladičom sa rozpustí 37,5 g (0,32 mólu) *n*-heptylalkoholu v 25 ml butylalkoholu. Z oddeľovacieho lievika sa za stáleho miešania pridá roztok 25 g (0,075 mólu) butyltitanátu v 25 ml butylalkoholu. Po pridaní celého množstva sa zmes 15 minút zahrieva na teplotu b. v. butylalkoholu. (Týmto postupom sa uskutoční preesterifikácia.) Po ochladení na teplotu okolia sa za stáleho miešania pridá z oddeľovacieho lievika po kvapkách 2,64 g (0,15 mólu) vody rozpustenej v 25 ml butylalkoholu. Z reakčnej zmesi sa za normálneho tlaku oddestiluje butylalkohol a obsah banky sa zahrieva na $200^\circ C$ vo vákuu 5 mm Hg po dobu 15 minút. V destiláte sa stanoví obsah vody.

Podobne sme robili hydrolyzu a kondenzáciu cetylitanátu, benzyltitanátu, fenyltitanátu a *m*-krezyltitanátu.

Obsah kyslíčnika titaničitého sme stanovovali hydrolyzou vzorky esteru kyseliny ortotitaničitej zriedenou kyselinou dusičnou, odparením kyseliny a vyžíhaním do konštantnej váhy.

Obsah vody v destilátoch získaných z jednotlivých pokusov sme stanovili titračnou metódou K. Fischera.

Obsah chlóru v butyltitanáte sme stanovovali titračne podľa Votočka po hydrolyze esteru zriedeným lúhom. Hydrolyzou vylúčený kyslíčnik titaničitý sme pred titráciou odfiltrovali a premyli. Filtrát po zneutralizovaní (na fenoltaleín) a okyslení kyselinou dusičnou sme titrovali roztokom dusičnanu ortutnatého na difenylkarbazid.

Experimentálnym postupom získané hodnoty uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

ester	H ₂ O/Ti mól/mól			g H ₂ O		% TiO ₂	
	pridané	získané	spotrebované	pridané	získané	vypočítané	zistené
butyltitanát	0,5	—	0,5	0,66	—	29,03	29,97
	1	—	1	1,32	—	38,03	39,28
	2	0,47	1,53	2,64	0,62	100	57,37
heptyltitanát	0,5	0,04	0,46	0,66	0,05	19,65	20,58
	1	0,07	0,93	1,32	0,09	27,15	27,50
	2	0,52	1,48	2,64	0,69	100	38,15
cetyltitanát	0,5	0,07	0,43	0,66	0,09	10,24	10,51
	1	0,08	0,92	1,32	0,11	14,61	14,73
	2	0,55	1,45	2,64	0,72	100	17,98
benzyltitanát	0,5	0,04	0,46	0,66	0,05	21,18	21,92
	1	0,16	0,84	1,32	0,21	28,73	29,08
	2	0,69	1,31	2,64	0,91	100	30,96
fenyltitanát	0,5	0,12	0,38	0,66	0,16	23,84	23,64
	1	0,14	0,86	1,32	0,19	31,95	29,08
	2	0,83	1,17	2,64	1,10	100	33,28
<i>m</i> -krezyltitanát	0,5	0,09	0,41	0,66	0,12	21,18	19,94
	1	0,17	0,83	1,32	0,22	28,73	25,52
	2	0,82	1,18	2,64	1,08	100	27,13

Diskusia

Z hodnôt uvedených v tabuľke vyplýva:

1. Pri butyltitanáte sa spotrebuje všetka voda pridaním 0,5 a 1 mólu, avšak pri ostatných uvedených esteroch už pridaním 0,5 mólu časť vody nezreaguje.

2. Množstvo nezreagovanej vody je pri esteroch hydrolyzovaných za rovnakých molárnych pomerov rozličné podľa druhu esteru. Stúpa s dĺžkou reťazca alifatického alkoholu a pri aromatických esteroch je vyššie ako pri všetkých alifatických: napr. pri molárnych pomeroch 2 : 1 je pri alifatických esteroch množstvo nezreagovanej vody 0,47—0,55 mólu, zatiaľ čo pri aromatických esteroch približne 0,8 mólu.

3. Zistené obsahy kyslíčnika titaničitého pri všetkých alifatických esteroch kondenzovaných do rozličného stupňa sú vyššie než im odpovedajúce teoretické obsahy. Tento poznatok je v protiklade s javom opísaným v bode 2, pretože ak sa všetka pridaná voda nespotrebuje, mal by sa získať nižší kondenzačný stupeň, teda i nižší obsah kyslíčnika titaničitého než teoretický. Zvýšenie obsahu kyslíčnika titaničitého možno vysvetliť tepelnou kondenzáciou, ktorá nastáva pri izolácii kondenzovaných esterov. V každom prípade však dochádza

k zníženiu obsahu kysličníka titaničitého v dôsledku neúplného zreagovania pridanej vody, čoho dôkazom sú rozdiely medzi zisteným a teoretickým obsahom kysličníka titaničitého, ktoré s dĺžkou reťazca alifatického alkoholu sa zmenšujú. Pri aromatických esteroch zistené obsahy kysličníka titaničitého sú menšie než vypočítané a sú v súhlase s množstvom nezreagovanej vody. Pri hodnotení získaných výsledkov treba si teda uvedomiť, že ide o superpozíciu dvoch vplyvov, od ktorých závisí zistená hodnota kysličníka titaničitého. Pri alifatických esteroch prevláda vplyv tepelnej kondenzácie esteru, kým pri aromatických neúplné zreagovanie pridanej vody.

Z tabuľky vidieť, že odolnosť voči hydrolyze stúpa so stúpajúcou molekulovou váhou alkoholu pri alifatických esteroch, naproti tomu pri aromatických titanátoch je podstatne vyššia než pri všetkých alifatických.

Сúhrn

Opísané sú pokusy hydrolyzy a kondenzácie *n*-butyltitanátu, *n*-heptyltitanátu, cetylitanátu, benzyltitanátu, fenyltitanátu a *m*-krezyltitanátu v molárnych pomeroch $H_2O/Ti = 0,5 : 1; 1 : 1$ a $2 : 1$. Porovnaním pokusov hydrolyzy a kondenzácie uvedených esterov sa zistilo, že podiel nezreagovanej vody závisí od druhu esteru. Hodnoty získané stanovením nezreagovaného množstva vody sa použili na posúdenie jednotlivých esterov z hľadiska ich odolnosti voči hydrolyze. Pri alifatických esteroch stúpa odolnosť voči hydrolyze so zväčšujúcou sa dĺžkou reťazca alifatického alkoholu a pri aromatických je podstatne vyššia ako pri všetkých alifatických.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА И КОНДЕНСАЦИИ ЭСТЕРОВ ОРТОТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. БИШТЯН, И. ГЭМЭРИ

Исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов в Братиславе

Вызоды

В работе описываются опыты гидролиза и конденсации *n*-бутилтитаната, *n*-гептилтитаната, цетилтитаната, бензилтитаната, фенолититаната и *m*-крезилтитаната в молярных отношениях $H_2O/Ti = 0,5 : 1; 1 : 1$ и $2 : 1$. Сравнением опытов гидролиза и конденсации приведенных эстеров было найдено, что количество невыреагированной воды зависит от качества эстера. Величина, полученная определением невыреагированного количества воды, была применена для обсуждения отдельных эстеров с точки зрения их устойчивости по отношению к гидролизу. У алифатических эстеров устойчивость увеличивается по отношению к гидролизу с увеличивающейся длиной связи алифатического спирта а у ароматических значительно выше чем у всех алифатических.

Поступило в редакцию 29. VI. 1955 г.

BEOBACHTUNG DER HYDROLYSE UND KONDENSATION VON ESTERN DER ORTHOTITANSÄURE

E. BIŠŤAN, I. GÖMÖRY

Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe in Bratislava

Zusammenfassung

Es werden Versuche der Hydrolyse und Kondensation von *n*-Butyltitanat, *n*-Heptyltitanat, Cetyl titanat, Benzyltitanat, Phenyltitanat und *m*-Kresyltitanat in molaren Verhältnissen von $H_2O/Ti = 0,5 \quad 1; 1 \quad 1$ und $2 \quad 1$ beschrieben. Durch Vergleich der Versuche der Hydrolyse und Kondensation der angeführten Ester wurde festgestellt, dass der Anteil nichtreagierten Wassers von der Art des Esters abhängt. Die durch Bestimmung der nichtreagierten Wassermenge gewonnenen Werte wurden zur Beurteilung der einzelnen Ester vom Gesichtspunkt ihrer Widerstandsfähigkeit gegen die Hydrolyse benutzt. Bei aliphatischen Estern steigt die Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse mit der sich vergrößernden Kettenlänge des aliphatischen Alkohols an und bei aromatischen Estern ist sie wesentlich höher als bei allen aliphatischen.

In die Redaktion eingelangt den 29. VI. 1955

LITERATÚRA

1. Cullinane N. M., Chard S. J., Price G. F., Millward B. B., Langlois G., *Organic derivatives of titanium II. Preparation and properties of some ortho-esters*, J. Appl. Chem. 1, 400 (1951). 2. Kraitzer J., Austr. Dept. Munitions, Supply Paint Notes 5, 285 (1951); C. A. 45, 4059 (1951). 3. Boyd H., *Preparation and properties of esters of poly-ortotitanic acid*, J. Polymer Sci. 7, 591 (1951). 4. Nesmejanov A. N., Brajnina E. M., Frejdlina R. Ch., *Izučenie gidroliza i polikondenzacii etilortotitanata*, Dokl. Akad. Nauk SSSR 85, 571 (1952). 5. Bišťan E., Gömöry I., *Kondenzácia esterov kyseliny ortotitaničitej*, Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici, VI. časť, Bratislava 1954, 155. 6. Winter G., *Esters of titanium and their use in paint*, J. Oil. Col. Ass. 36, 689 (1953); *Chimija i chimičeskaja tehnologija*, č. 8, 205 (1954). 7. Nelles J., *Verfahren zur Herstellung von Titansäureestern*, DRP 720 080.

Došlo do redakcie 29. VI. 1955