

Илле ИОХАННЕС, Л. МЕЛЬДЕР

ОСАЖДЕНИЕ ДИНИТРОЗОМЕТИЛРЕЗОРЦИНА АЛКИЛАМИНАМИ

(Представил Ю. Канн)

Ранее нами получено уравнение для описания степени осаждения тройных комплексов трехвалентных катионов с анионным лигандом и катионным поверхностно-активным веществом в зависимости от рН и исходных концентраций реагентов [1]. Установлено хорошее согласие экспериментальных данных с теоретической моделью в случае осаждения ионов кобальта 4-нитрозо-2,5-диметилрезорцином и додециламинол. Предположена возможность синтеза из 5-метилрезорцина, выделенного из сланцевых водорастворимых фенолов, нового типа комплексобразователя — 2,4-динитрозо-5-метилрезорцина [2]. Но наши опыты показали, что осаждение динитрозорезорцината кобальта додециламинол не подчиняется выведенному в [1] уравнению. Выявилось, что кобальт выпадает в осадок только начиная с определенной концентрации амина, зависящей от величины рН среды. Это явление можно объяснить предварительным осаждением динитрозорезорцината алкиламмония. Данные о структуре и растворимости последнего типа соединений в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы — изучение влияния длины алкильного радикала амина, величины рН и исходных концентраций реагентов на степень осаждения 2,4-динитрозо-5-метилрезорцината алкиламмония в слабкокислой среде.

Характеристика осадка

При смешивании растворов алкиламина (Am) и 2,4-динитрозо-5-метилрезорцина (АН₂) начиная с концентраций порядка 1 моль/м³ в слабкокислой среде образуется светло-зеленый аморфный осадок. Соотношение [АН₂]:[Am] в осадке равно 1:1. На основании этого осадку можно присписать формулу АНАм. По инфракрасным спектрам* (SPECORD 75 IR) проб, содержащих 0,24—0,25% 5-метилрезорцина, АН₂ или АНАм в таблетке КВг (рис. 1), видно, что свойственная резорцину (кривая 1) широкая полоса поглощения валентных колебаний полимерной ОН-группы при 3300 см⁻¹ [3] в динитрозированном продукте АН₂ (кривая 2) распределяется между полосами поглощения при 3510, 3400 и 3170 см⁻¹, свидетельствующими о наличии колебаний ОН-группы в форме оксима, полимеров и внутримолекулярных комплексов. Дополнительно в спектре АН₂ появляется пик поглощения валентного колебания карбонильной группы при 1700 см⁻¹, подтверждающий равновесный переход водорода от гидроксильной группы к нитрозогруппе, т. е. образование оксима. На основании исчезновения поглощения при 1700 см⁻¹ в спектре АНАм (кривая 3) можно заключить, что катионы Am заменяют водород в гидроксильной группе АН₂. Кроме того, из трех полос поглощения ОН-группы, характерных АН₂, у АНАм сохраняется лишь широкая полоса поглощения полимерной ОН-группы при 3420 см⁻¹, т. е. второй гидроксильной группы АН₂, недиссоциированной в слабкокислой среде осаждения АНАм ($pK_{a2} = 9,48$ [2]).

* Авторы выражают благодарность Лиле Лахе за снятие инфракрасных спектров.

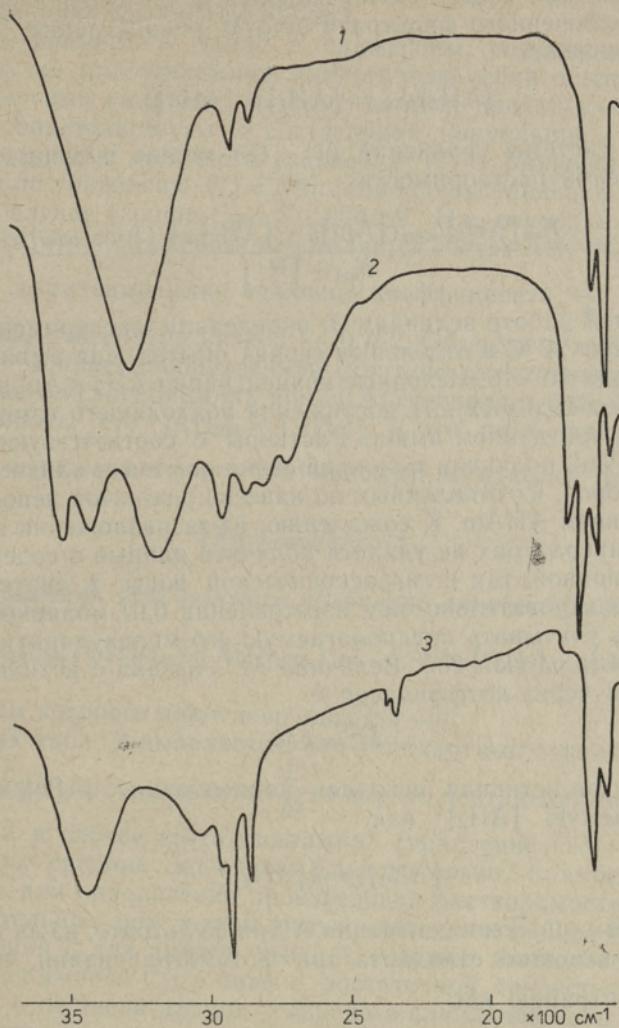


Рис. 1. Инфракрасные спектры 5-метилрезорцина (1), 2,4-динитро-5-метилрезорцина (2) и 2,4-динитро-5-метилрезорцината додециламмония (3).

Определение произведения растворимости АНАм и зависимости степени осаждения АН₂ от исходных условий

В кислой среде равновесия образования осадка АНАм и кислотной диссоциации АН₂ определяются произведением растворимости

$$L = [\text{АН}^-][\text{Ам}^+] \quad (1)$$

и константой кислотной диссоциации

$$K_{a1} = \frac{[\text{АН}^-][\text{H}^+]}{[\text{АН}_2]} \quad (2)$$

Материальные балансы исходных реагентов выражаются уравнениями

$$[\text{АН}_2]_0 = [\text{АН}_2] + [\text{АН}^-] + [\text{АНАм}] \quad (3)$$

и

$$[\text{Ам}]_0 = [\text{Ам}^+] + [\text{АНАм}]. \quad (4)$$

После отделения осадка легко определить по интенсивности желтой окраски подщелоченного фильтрата общую концентрацию оставшегося динитрозосоединения

$$[\text{АН}_2]_{\text{общ}} = [\text{АН}_2] + [\text{АН}^-]. \quad (5)$$

Решением системы уравнений (1) — (5) можно получить выражение для произведения растворимости

$$L = \frac{K_{a1}[\text{АН}_2]_{\text{общ}}([\text{Am}]_0 - [\text{АН}_2]_0 + [\text{АН}_2]_{\text{общ}})}{K_{a1} + [\text{H}^+]}. \quad (6)$$

В настоящей работе величину L определяли экспериментально при температуре 20—22°C в отдельных сериях опытов для аминов с числом атомов углерода 10—16. Исходные концентрации АН_2 и Am варьировали в пределах, необходимых для достижения подходящего изменения величины $[\text{АН}_2]_{\text{общ}}$ при данном амине. Растворы с соответствующей величиной $[\text{АН}_2]_0$ и $[\text{Am}]_0$ получили в каждой серии опытов из аликвотов 0,01-молярных растворов, изготовленных по навеске реагентов непосредственно перед осаждением АНAm . К сожалению, из-за разложения АН_2 при повышенных температурах не удалось получить данные о содержании как кристаллизационной, так и гигроскопической воды в синтезированном нами АН_2 [2]. Следовательно, при изготовлении 0,01-молярного раствора АН_2 пришлось учитывать предполагаемую его молекулярную массу M^* , которую считали равной 200. Величина M^* связана с истинной молекулярной массой через коэффициент k :

$$M^* = kM. \quad (7)$$

В этом случае истинная исходная концентрация $[\text{АН}_2]_0$ выражается через учитываемую $[\text{АН}_2]_0^*$ как

$$[\text{АН}_2]_0 = k[\text{АН}_2]_0^*, \quad (8)$$

а истинная суммарная концентрация АН_2 в фильтрате, из-за использования $[\text{АН}_2]_0^*$ в качестве стандарта при фотометрировании, через учитываемую концентрацию как

$$[\text{АН}_2]_{\text{общ}} = k[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*. \quad (9)$$

Обозначая степень диссоциации АН_2 через

$$\alpha = \frac{K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}^+]}. \quad (10)$$

и используя уравнения (8) и (9), можем представить уравнение (6) в виде

$$\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*([\text{АН}_2]_0^* - [\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*) = -\frac{L}{k^2} + \frac{\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*[\text{Am}]_0}{k}, \quad (11)$$

откуда легко определить $\frac{1}{k}$ и $-\frac{L}{k^2}$ как коэффициенты линейной зависимости $\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*([\text{АН}_2]_0^* - [\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*)$ от $\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*[\text{Am}]_0$.

В данной работе величины $[\text{АН}_2]_{\text{общ}}^*$ определяли на фотометре SPEKOL в среде 0,1 моль/дм³ NaOH в смеси этиловый спирт: вода 1:1. Для вычисления α использовали значение $K_{a1} = 2,82 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, полученное корректированием термодинамической величины K_{a1} из [2] в соответствии

с ионной силой раствора 0,01 [4]. Величину рН регулировали ацетатным буфером и измеряли на приборе рН-262.

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты измерения $[\text{АН}_2]_{\text{общ}}$ в случае тридециламина. Аналогичные серии опытов были проведены и с другими аминами, сводные данные представлены в табл. 2. Эти данные свидетельствуют о достаточной корреляции ($r \geq 0,996$) результатов с помощью линейного уравнения (11). Молекулярная масса, вычисляемая по уравнению (7) с использованием найденных значений k , составляет в случае аминов C_{10} — C_{15} 200 ± 9 . На основании последнего можно считать, что более вероятным является состав $\text{АН}_2 \cdot \text{Н}_2\text{О}$ ($M = 200$).

В случае гексадециламина величина коэффициента $\frac{1}{k}$ в уравнении (11) оказалась невероятно низкой — 0,762. Объяснить это можно падением $[\text{Am}]_0$ из-за мицеллообразования (критическая концентрация мицеллообразования гексадециламина при 50°C составляет $0,86 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ [5]). Если принять, что $[\text{АН}_2]_0 = [\text{АН}_2]_0^*$ и что реальная концентрация амина $[\text{Am}]_0$ выражается через учитываемую по навеске $[\text{Am}]_0^*$ как

$$[\text{Am}]_0 = k[\text{Am}]_0^*, \quad (12)$$

то вместо уравнения (11) получим уравнение линейной зависимости

$$\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}([\text{АН}_2]_0 - [\text{АН}_2]_{\text{общ}}) = -L + k\alpha[\text{АН}_2]_{\text{общ}}[\text{Am}]_0^*, \quad (13)$$

коэффициенты которого дают величины k и $-L$.

Из данных табл. 2 выявляется, что стандартные отклонения свободного члена линейного уравнения $\frac{L}{k^2}$ в случае пентадециламина (уравнение (11)) и L в случае гексадециламина (уравнение (13)) значительно превышают их средние значения. Следовательно, прямое применение этого метода для определения произведения растворимости АНАм дает удовлетворительные результаты только для аминов C_{10} — C_{13} . Но более низкие значения L для аминов выше C_{13} можно вычислить экстраполяцией, если для аминов C_{13} и ниже с достаточной точностью определена зависимость L от числа атомов углерода в алкильной цепи.

Выявляется, что экспериментальные данные L_{10} — L_{13} хорошо ($r = 0,9998$) коррелируются с помощью уравнения

$$\lg L_N = (8,17 \pm 0,13) - (0,749 \pm 0,011)N. \quad (14)$$

Найденные по уравнению (14) значения L приведены в последней графе табл. 2. Зная величину L , можно вычислить из уравнения (6) степень связывания АН_2 в осадок АНАм

$$\varepsilon = \frac{[\text{АН}_2]_0 - [\text{АН}_2]_{\text{общ}}}{[\text{АН}_2]_0} \quad (15)$$

в зависимости от исходной концентрации реагентов и кислотности раствора:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} + \frac{[\text{Am}]_0}{2[\text{АН}_2]_0} - \frac{1}{[\text{АН}_2]_0} \left[\frac{([\text{АН}_2]_0 - [\text{Am}]_0)^2}{2} + \frac{L(K_{a1} + [\text{H}^+])}{K_{a1}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Таблица 1

Содержание в фильтрате (AN_2)_{общ}
при осаждении АНАм (Ам—тридециламин)

[Ам] ₀ , моль/м ³	[AN ₂] ₀ *, моль/м ³			
	1,00	1,10	1,20	1,30
0,60	0,479 (4,59)*	0,555 (4,60)	0,647 (4,61)	0,740 (4,61)
0,70	0,395 (4,59)	0,479 (4,59)	0,555 (4,60)	0,647 (4,61)
0,80	0,328 (4,59)	0,403 (4,59)	0,487 (4,60)	0,580 (4,61)
0,90	0,269 (4,60)	0,336 (4,60)	0,395 (4,60)	0,471 (4,61)
1,00	0,218 (4,61)	0,269 (4,61)	0,345 (4,61)	0,403 (4,61)

* Величина рН фильтрата.

Таблица 2

Результаты опытов по определению молекулярной массы AN₂ (M) и произведения растворимости АНАм (L, моль²/м⁶)

Амин	Пределы варьирования					Уравнение (11)			L (по уравне- нию (14))
	[AN ₂] ₀ *, моль/м ³	[Ам] ₀ , моль/м ³	рН	L/k ²	1/k	коэф- фициент корре- ляции	M	L	
C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	5,0—9,0	5,0—9,0	4,47—4,56	5,31 ± 0,21	1,029 ± 0,022	0,9959	206	5,01	4,79
C ₁₁ H ₂₃ NH ₂	2,0—4,0	2,5—5,0	4,65—4,78	0,868 ± 0,041	0,965 ± 0,019	0,9957	193	0,808	0,853
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	1,0—1,4	1,0—1,4	4,99—5,01	1,016 ± 0,004	0,990 ± 0,010	0,9988	198	0,158	0,152
C ₁₃ H ₂₇ NH ₂	1,0—1,4	0,6—1,0	4,59—4,61	0,0309 ± 0,0032	1,057 ± 0,016	0,9975	211	0,0278	0,0270
C ₁₅ H ₃₁ NH ₂	1,0—1,4	0,2—0,8	4,57—4,61	0,0000 ± 0,0057	1,010 ± 0,034	0,9978	202	?	8,61 · 10 ⁻⁴
C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	1,0—1,4	0,8—1,2	4,43—4,47	(0,0031 ± 0,0086)	(0,762 ± 0,038)	0,995	202	?	1,53 · 10 ⁻⁴

Из последнего уравнения вытекает, что начало осаждения АНАм соответствует величине рН:

$$pH_0 = pK_{a1} - \lg \left(\frac{[AN_2]_0 [Am]_0}{L} - 1 \right). \quad (17)$$

Экспериментальная проверка модели

Для проверки модели процесса осаждения АНАм варьировали величину рН раствора, содержащего 1,0 моль/м³ АН₂ и 1,0 или 2,0 моль/м³ тридециламина. Ионная сила раствора составляла 0,05 моль/дм³, ей соответствует величина $pK_{a1} = 4,51$ [2, 4]. Величину L брали из табл. 2. Степень осаждения АН₂ рассчитывали с помощью уравнения (16) и определяли экспериментально по фотометрическим измерениям $[AN_2]_{\text{общ}}$ в фильтрате. Результаты свидетельствуют о хорошем согласии теоретических кривых с экспериментальными данными (рис. 2).

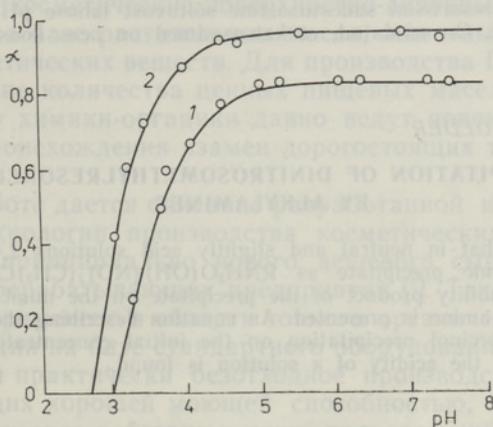


Рис. 2. Расчетные кривые и экспериментальные результаты зависимости степени осаждения 2,4-динитрозо-5-метилрезорцината тридециламина от рН: 1 — $[AN_2]_0 = [Am]_0 = 1,0$ моль/м³; 2 — $[AN_2]_0 = 1,0$ моль/м³, $[Am]_0 = 2,0$ моль/м³.

Выводы

1. Установлено, что 2,4-динитрозо-5-метилрезорцин (АН₂) и алкиламины (Ам) С₁₀—С₁₆ образуют в слабокислых и нейтральных растворах осадок АНАм, в котором катион амина заменяет водород гидроксильной группы АН₂.
2. Определены величины произведения растворимости АНАм для аминов С₁₀—С₁₃.
3. Найдена функциональная зависимость произведения растворимости АНАм от длины алкильного радикала в молекуле амина.
4. Получено уравнение, описывающее зависимость степени осаждения АН₂ в слабокислых и нейтральных растворах от величины рН среды и исходных концентраций компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоханнес И., Мельдер Л. Осаждение нитрозорезорциновых комплексов кобальта с помощью алкиламинов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, **37**, № 3, 175—179.
2. Иоханнес И., Мельдер Л. Некоторые свойства нитрозорезорцинов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, **38**, № 1, 17—20.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
4. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
5. Gerrens, H., Hirsch, G. Critical Micelle Concentration // Polymer Handbook. New York, 1975, 483—497.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/II 1989

Ille JOHANNES, L. MÖLDER

DINITROSOMETUÜLRESORTSIINI SADESTAMINE ALKÜÜLAMIINIDEGA

2,4-dinitroso-5-metüülresortsiiin ja alküülamiinid C_{10} — C_{16} moodustavad neutraalses ja nõrgalt happelises lahuses sademe moolisuhtega 1:1. On määratud selle ühendi lahustuvuskorrutise sõltuvus süsinikuaatomite arvust amiini molekulis ning tuletatud võrrand, mis kirjeldab dinitrosoresortsiiini sadestusastme sõltuvust lahuse pH-st ja komponentide lähtekontsentratsioonist. On näidatud, et katseandmed on heas kooskõlas selle võrrandi abil prognoositutega.

Ille JOHANNES, L. MÖLDER

PRECIPITATION OF DINITROSOMETHYLRESORCINOL BY ALKYLAMINES

It is ascertained that in neutral and slightly acid solutions 2,4-dinitroso-5-methylresorcinol and alkylamine precipitate as $RNH_3O(OH)(NO)_2(CH_2)_nC_6H_5$. The functional dependence of the solubility product of the precipitate on the number of carbon atoms in the molecule of the amine is presented. An equation describing the dependence of the degree of dinitrosoresorcinol precipitation on the initial concentrations of nitroso and amine components and the acidity of a solution is found.