

PRÍSPEVOK K PRÍPRAVE DINITROZOPENTAMETYLÉNTETRAMÍNU

K. ANTOŠ, Z. FORMAN, P. KRISTIÁN

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Dinitrozopentametyléntetramín (ďalej DNPT) sa podľa zahraničných údajov [1, 7] používa ako nadúvadlo v gumárenskom priemysle. Jeho použitie v zmesi s plnidlami a aktivátormi je patentované niekoľkými zahraničnými patentmi.

Predmetom tejto práce je stanovenie presných podmienok prípravy DNPT a faktorov, ktoré majú zásadný vplyv na jeho výťažky.

Príprava DNPT bola opísaná už dávnejšie, a to nitrozáciou hexametyléntetramínu (ďalej HMT) alebo priamo zmesi formaldehydu a amoniaku v pomere 6 : 4, ktorá odpovedá molárnemu pomeru týchto zložiek v samom HMT. Griess a Harrow [2] opisujú prípravu tým spôsobom, že sa k zmesi HMT (resp. formaldehydu a amoniaku) a NaNO_2 pridáva za chladenia zriedená HNO_3 . Duden a Scharf [4] používajú na uvoľnenie kyseliny dusitej zriedenú kyselinu octovú. F. Mayer [3] získal za určitých podmienok pôsobením zriedenej HCl na HMT aj DNPT, pričom však za určitých podmienok vzniká trinitrozotetrametyléntriámín (ďalej TNTT) alebo zmes obidvoch produktov. Záležalo na samom uskutočnení reakcie, ktorý z týchto produktov bol v prevahe, a ako neskoršie zistili Bachmann a Deno [5], reakcia nezávisí od množstva, prípadne od nadbytku použitého NaNO_2 , ale od pH prostredia, od ktorého závisí aj spôsob vzájomného zmiešania reakčných komponentov. Títo autori používali na uvoľnenie HNO_2 z NaNO_2 kyselinu octovú, ako aj kyselinu solnú. pH prostredia nastavovali priamo tlmivým roztokom. Zistili, že optimálne podmienky pre vznik TNTT sú pri pH 1, zatiaľ čo optimálne výťažky DNPT sú pri pH 3—4. Pre svoje pokusy však vo všetkých prípadoch používali nadbytok NaNO_2 a kyseliny, takže neurčili výťažok na ekvimolárne množstvá zložiek.

Na základe týchto údajov sme vyslovili predpoklad, že najlepšie výťažky pri príprave DNPT bolo by možné dosiahnuť pri takom uskutočňovaní reakcie, pri ktorom pH prostredia bude v optimálnom rozmedzí pH určenom spomenutými autormi. V dôsledku toho sme minerálnu kyselinu pridávali do roztoku $\text{HMT} + \text{NaNO}_2$, a nie opačne, ako to robili Bachmann a Deno [5]. Minerálna kyselina sa v priebehu reakcie neprejaví svojim silným znižovaním pH nepriaznivým pre vznik DNPT, ktoré by nastalo, keby sa roztok $\text{NaNO}_2 + \text{HMT}$ pridával do kyseliny postupne. V tomto prípade by nadbytok minerálnej kyseliny posunoval reakciu smerom k vzniku TNTT. To, pravda, neplatí pre kyselinu octovú, ktorá v dôsledku svojej slabej disociácie nedosahuje optimálne pH 3—4.

Aby sme si tieto predpoklady experimentálne overili, zamerali sme svoje

pokusy predovšetkým na zistenie optimálnych výťažkov DNPT za použitia rozličných kyselín (octovej, dusičnej, soľnej a sírovej) a za použitia týchto mólových pomerov: 1 mól HMT 2 mólom NaNO_2 , 2 mólom jednosýtnej (1 mólu dvojsýtnej) kyseliny.

Experimentálna časť

Nitrozácia

Do roztoku 14 g (0,1 mólu) HMT + 13,8 g (0,2 mólu) NaNO_2 + 70 ml vody v diazotačnej kadičke sme za stáleho miešania pripúšťali jednosýtnu kyselinu (0,2 mólu) o príslušnej koncentrácii pri teplote -3 až $+3$ °C. Kyselinu sme zavádzali na dno kadičky pod hladinu roztoku, aby sme takto zabránili rozkladu DNPT vylúčeného pôsobením kyseliny. Po pridaní kyseliny sme roztok nechali ustáť až do úplného vylúčenia zrazeniny, ktorú sme potom odsali a vysušili.

Zisťovali sme vplyv rýchlosti pridávania kyseliny, teploty, koncentrácie použitej kyseliny, ako aj roztoku HMT + NaNO_2 a napokon vplyv priebehu pH prostredia na výťažky DNPT.

Stanovenie pH

pH roztoku sme sledovali pomocou Multoskopu za použitia sklenej a kalomelovej elektródy (výrobky fy Zeiss Jena). Sklenú elektródu sme ponorili priamo do reakčného prostredia, mostíkom spojeného s nádobou, v ktorej bola ponorená kalomelová elektróda. Mostík i nádobu s kalomelovou elektródou sme naplnili nasýteným roztokom KCl. Vzhľadom na zníženú teplotu reakčného prostredia použili sme príslušnú teplotnú korekciu.

pH sme merali periodicky za postupného pridávania 5, 10 alebo 20 ml kyseliny (podľa koncentrácie) do reakčného prostredia.

DNPT sme analyzovali metódou Belliniho [6]. Produkt, ktorý sme dvakrát prekryštalovali z acetónu, obsahoval 0,02—0,09 % nečistôt.

Zhodnotenie výsledkov

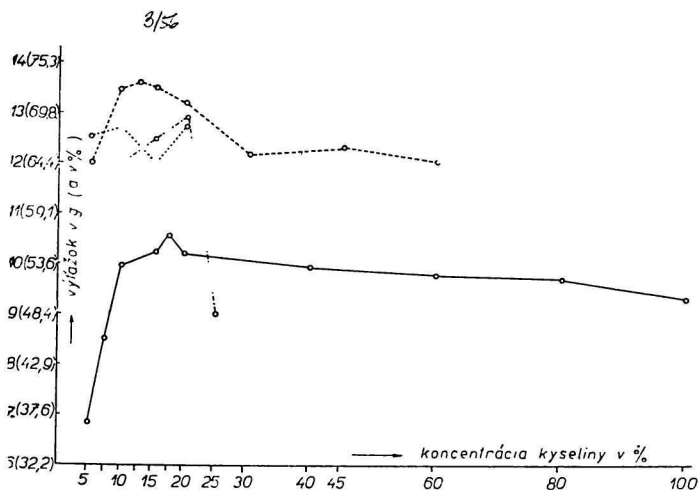
Sledovali sme vplyv rýchlosti pridávania kyselín na výťažky DNPT. Zistili sme, že v prípade použitia kyseliny octovej nemá rýchlosť pridávania pozoruhodnejší vplyv a že záleží len na tom, aby sa rýchlym pridávaním kyseliny neprekročila optimálna teplota. Jej optimálne rozmedzie je -5 až $+5$ °C, čo súhlasí s údajmi predchádzajúcich autorov.

Zriedovanie roztoku HMT + NaNO_2 malo za následok znižovanie výťažkov. Stúpajúca koncentrácia zmesi HMT + NaNO_2 bola prakticky obmedzená rozpustnosťou pri danej teplote.

Za použitia kyseliny octovej o rozličnej koncentrácii sme zistili, že pre optimálne výťažky najvhodnejšia je koncentrácia kyseliny octovej 17,5 %, pričom však výťažky i za týchto podmienok sú len 57 % teórie (graf 1). Reakčná rýchlosť je malá a úplné vylúčenie produktu nastáva až po pridaní celého množstva kyseliny octovej po dlhšej dobe.

Obdobne sme zisťovali výťažky za použitia zriedenej kyseliny dusičnej, pričom sme zistili, že sú oveľa vyššie ako v predchádzajúcom prípade. Optimálne výťažky sme dosiahli použitím 12,5 %-nej HNO_3 , a to až 73 % teórie (graf 1).

Znižovanie a zvyšovanie koncentrácie použitej kyseliny oproti optimu vedie k poklesu výťažkov.



Graf 1 Vplyv koncentrácie rozličných kyselín na výťažky DNPT.

———— kyselina octová - - - - - kyselina dusičná
 - . - . - . - kyselina solná kyselina sírová

Pri použití HNO_3 o optimálnej koncentrácii 12,5 % sme zisťovali vplyv zriedovania roztoku $\text{HMT} + \text{NaNO}_2$, pričom sa ukázalo, že podobne ako v predchádzajúcom prípade pri kyseline octovej výťažky sa znižujú.

Po použití nadbytku $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$ (namiesto ekvivalentného množstva) nastalo zvyšovanie výťažkov DNPT; maximálne zvýšenie výťažku, t. j. o 13 % sa dosahuje použitím 18,5 %-ného nadbytku $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$.

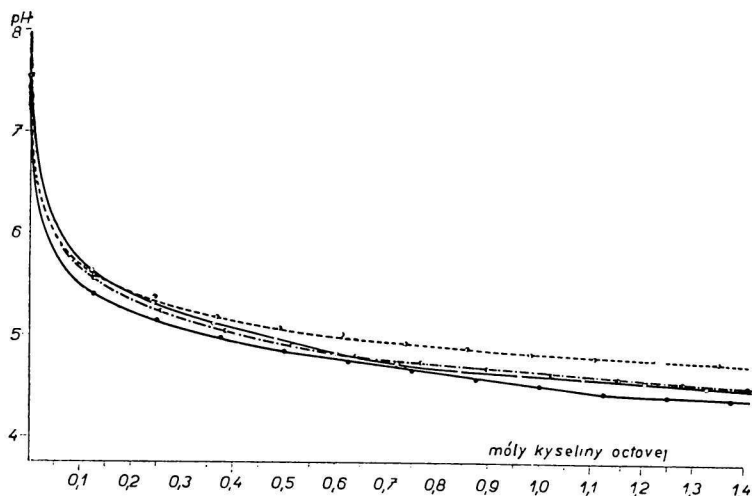
Pokusy s kyselinou solnou, ako aj s kyselinou sírovou (graf 1) poskytovali nižšie výťažky než s kyselinou dusičnou, pričom koncentrácie nad 20 % spôsobili silný rozklad vznikajúceho DNPT.

Pri priamom použití zmesi formaldehydu a amoniaku namiesto HMT boli výťažky s kyselinou dusičnou nižšie (okolo 40—50 %), preto sme od týchto pokusov upustili.

Z uvedeného sme došli k záveru, že minerálne kyseliny poskytujú vzhľadom na kyselinu octovú lepšie výťažky a že medzi týmito má kyselina dusičná prednostné postavenie. Preto sme sa zamerali na sledovanie priebehu pH pri jednotlivých pokusoch konaných s rozličnými kyselinami. Predpokladali sme, že pridávaním kyseliny sa prvý náhly pokles pH prostredia zmierni, čo je zapríčinené uvoľnením kyseliny dusitej, ktorá ako slabá kyselina bude pH prostredia udržiavať slabo kyslé. Ďalej sme predpokladali, že po rozklade celého

množstva dusitanu kyselinou nastane druhý náhly pokles pH do oblasti hodnôt, ktoré sú pre vznik DNPT nepriaznivé.

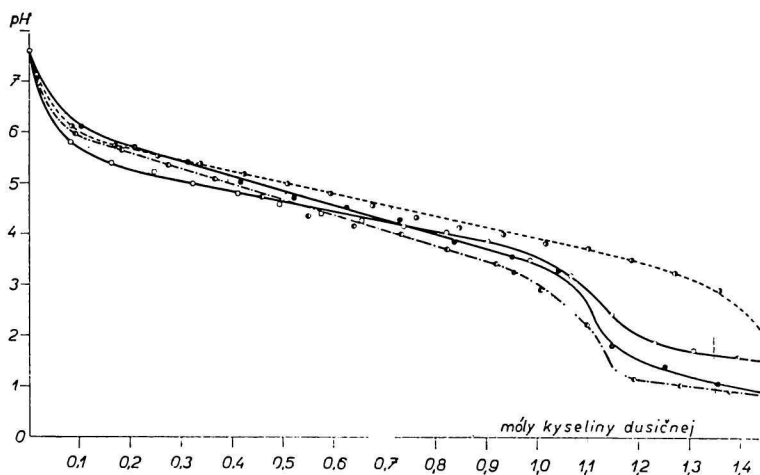
Pri kyseline octovej (graf 2) sa priebeh zmeny pH vyznačoval počiatočným náhlym poklesom a po ustálení ďalším rovnomerným veľmi nepatrným klesaním, ktoré neovplyvnil ani nadbytok kyseliny octovej, pretože vznikajúci octan sodný svojou tlmivou schopnosťou zabraňoval silnejšiemu poklesu hodnoty pH. Najmiernejší priebeh mala krivka prislúchajúca 18 % kyseline octovej, teda takej, ktorá dávala optimálne výťažky DNPT.



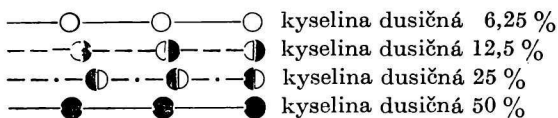
Graf 2. Vplyv koncentrácie kyseliny octovej na priebeh zmeny pH.

- kyselina octová 9 %
- kyselina octová 18 %
- kyselina octová 36 %
- kyselina octová 72 %

Pri kyseline dusičnej (graf 3) sa predpokladaný druhý skok v hodnote pH už prejavil a jeho strmosť závisela od koncentrácie použitej kyseliny. Koncentrovanejšie roztoky kyseliny dusičnej dávali náhly pokles pH už za pridania 80—90 % teoretického množstva. Krivka priebehu pH prostredia za použitia kyseliny o optimálnej koncentrácii (12,5 %) je najmiernejšia a jej druhý náhly pokles sa prejavuje až po pridaní 130 % teoreticky potrebného množstva kyseliny dusičnej. Príčinou toho je pôsobenie zriedenej kyseliny dusičnej, ktoré umožňuje počiatočný rozklad jedného kruhu HMT a tým uľahčenie ďalšej nitrozácie. Kyselina dusičná sa pritom redukuje vzniknutým formaldehydom na kyselinu dusitú, ktorá sa zúčastňuje nitrozácie a posúva reakčnú rovnováhu k vzniku dinitrozoderivátu.



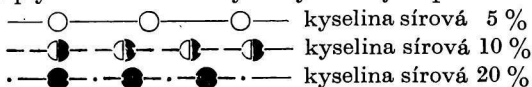
Graf 3. Vplyv koncentrácie kyseliny dusičnej na priebeh zmeny pH.



Priaznivé pôsobenie zriedenejšej kyseliny dusičnej (12,5 %-nej) súvisí pravdepodobne s jej prevládajúcim oxidačným účinkom. Pri veľmi zriedenej kyseline sa zasa znižuje celková rýchlosť reakcie.



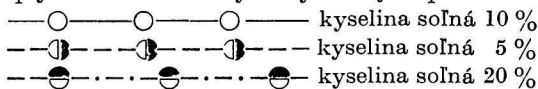
Graf 4. Vplyv koncentrácie kyseliny sírovej na priebeh zmeny pH.



Pri kyseline sírovej (graf 4) nastáva pre jej dvojsýtnosť dvojnásobný pokles, pričom druhý má strmší spád. Krivka hodnôt pH pre kyselinu o optimálnej koncentrácii (10 %) je najmiernejšia a jej druhý náhly pokles sa prejavuje po pridaní 90 % teoretického množstva kyseliny sírovej. Podobný priebeh má aj krivka kyseliny soľnej (graf 5).



Graf 5. Vplyv koncentrácie kyseliny soľnej na priebeh zmeny pH.



Je pozoruhodné, že vylučovanie DNPT z reakčného prostredia nastávalo pri pH 4,5—4,6, zatiaľ čo rozklad vzniknutého produktu začal už pri pH 3,5 až 3,8.

Súhrn

Skúmali sme vplyv teploty, rýchlosti pridávania, nadbytku nitrozačného činidla a pH prostredia na výťažky dinitrozopentametylétetramínu. Zistili sme, že optimálna teplota je v rozmedzí -5 až $+5$ °C a že nadbytkom nitrozačného činidla sa výťažky zvyšujú až o 13 %.

Zistili sme ďalej, že pri príprave dinitrozopentametylétetramínu z hexametylétetramínu a dusitanu sodného pôsobením rozličných kyselín sú optimálne výťažky vtedy, ak sa pH prostredia pohybuje v rozmedzí 3,5—4,5 na rozdiel od údajov predchádzajúcich autorov, ktorí udávajú rozmedzie 3—4 [5]. Vylučovanie dinitrozopentametylétetramínu nastáva v každom prípade pri pH asi 4,5—4,6.

Optimálne výťažky dinitrozopentametylétetramínu sú pri takých koncentráciách použitých kyselín, ktoré v čo najširšom rozmedzí vyvolávajú len mierny pokles hodnôt pH.

Kyselina octová v dôsledku svojej slabšej disociácie nedosahuje optimálne hodnoty pH roztoku. Výťažky sú preto malé.

Kyselina dusičná dáva spomedzi minerálnych kyselín najlepšie výťažky, a to pri koncentrácii 12,5 %. Kyselina solná a sírová v koncentrácii nad 20 % zapríčiňujú rýchly rozklad dinitrozopentametyléntetramínu.

ЗАМЕТКА

К ПРИГОТОВЛЕНИЮ ДИНИТРОЗОПЕНТАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

К. АНТОШ, З. ФОРМАН, П. КРИСТИАН

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Мы исследовали влияние температуры, скорости прибавления избытка нитрозирующего вещества и pH среды на выход динитрозопентаметилентетрамина. Мы нашли, что оптимальная температура находится в границах от -5 до $+5$ °C и что избытком нитрозирующего вещества увеличивается выход даже о 13 %.

Дальше мы нашли, что при приготовлении динитрозопентаметилентетрамина из гексаметилентетрамина и азотистокислого натрия действием различных кислот выход является оптимальным тогда, когда pH среды лежит в границах 3,5—4,5 в отличие от результатов предыдущих авторов, которые приводят границы 3—4 [5]. Выделение динитрозопентаметилентетрамина настает в каждом случае около pH 4,5—4,6.

Оптимальный выход динитрозопентаметилентетрамина бывает при таких концентрациях применяемых кислот, которые вызывают пока можно в широчайших границах очень мирное понижение значений pH.

Уксусная кислота вследствие своей слабой диссоциации не достигает оптимальных значений pH раствора. Выход поэтому является незначительным.

Азотная кислота дает из среды минеральных кислот наилучший выход а то при концентрации 12,5 %. Соляная кислота и серная при концентрации над 20 % вызывает быстрое разложение динитрозопентаметилентетрамина.

Поступило в редакцию 5. VII. 1955 г.

BEITRAG ZUR HERSTELLUNG VON DINITROSOPENTAMETHYLENTETRAMIN

K. ANTOŠ, Z. FORMAN, P. KRISTIÁN

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in
Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren untersuchten den Einfluss der Temperatur, der Dosierungsgeschwindigkeit, des Überschusses an Nitrosierreagens und des pH-Wertes des Milieus auf die Ausbeuten an Dinitrosopentamethylentetramin. Sie stellten dabei fest, dass die optimale Temperatur im Bereiche von -5 bis $+5$ °C liegt und dass durch einen Überschuss an Nitrosierreagens die Ausbeuten bis um 13 % gesteigert werden können.

Es wurde weiters festgestellt, dass bei der Herstellung von Dinitrosopentamethylentetramin aus Hexamethylentetramin und Natriumnitrit durch Einwirkung verschiedener Säuren optimale Ausbeuten nur dann erzielt werden, wenn sich das pH des Milieus in den Grenzen von 3,5—4,5 bewegt, zum Unterschied von den Angaben früherer Autoren, die einen pH-Bereich von 3—4 angeben [5]. Die Ausscheidung von Dinitrosopentamethylentetramin tritt in jedem Falle etwa bei einem pH von 4,5—4,6 ein.

Optimale Ausbeuten an Dinitrosopentamethylentetramin werden bei jenen Konzentrationen der verwendeten Säuren beobachtet, welche in einem möglichst breitesten Bereich nur ein mässiges Absinken der pH-Werte hervorrufen.

Essigsäure erzielt zufolge ihrer schwachen Dissoziation keine optimalen pH-Werte der Lösung. Die Ausbeuten sind deshalb nur geringe.

Unter den Mineralsäuren gibt Salpetersäure die besten Ausbeuten, und zwar bei einer Konzentration von 12,5 %. Salzsäure und Schwefelsäure in einer Konzentration von über 20 % verursachen eine rasche Zersetzung von Dinitrosopentamethylentetramin.

In die Redaktion eingelangt den 5. VII. 1955

LITERATÚRA

1. Lober, *Angew. Chem.* 3, 65 (1952).
2. Griess, Harrow, *Chem. Ber.* 21, 2737 (1888).
3. Mayer, *Chem. Ber.* 21, 2883 (1888).
4. Duden, Scharf, *Ann.* 288, 231 (1895).
5. Bachmann, Deno, *J. am. chem. Soc.* 73, 2777 (1951).
6. Bellini, *Ann. chim. applicata* 31, 125 (1941).
7. De Bell, *Ind. Eng. Chem.* 40, 651 (1948).

Došlo do redakcie 5. VII. 1955