

Н. Б. Березин, Т. Н. Березина, Ж. В. Межевич,  
В. В. Чевела, К. А. Сагдеев

### ПОВЕДЕНИЕ 2,6- БИС (ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛЕН) НИТРОЗОФЕНОЛ-4 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ключевые слова: 2,6 - бис (диметиламинометилен) нитрозофенол – 4, химическое поведение в водных растворах.

Получены данные по химическому поведению 2,6 - бис (диметиламинометилен) нитрозофенол – 4.

Keywords: 2,6-bis (dimetilaminometilen) nitrosofenol -4, chemical behaviour in aqueous solutions.

The obtained data the chemical behavior of 2,6-bis (dimetilaminometilen) nitrosofenol -4.

Использование органических соединений при электроосаждении металлов и сплавов позволяет придать определенные свойства не только самим электролитам, но и получаемым гальваническим покрытиям [1]. В зависимости от кислотности раствора некоторые органические соединения сочетают в себе различные электроно-донорные, мостиковые (медиаторные) и буферные свойства, а являясь бидентатными лигандами могут образовывать в объеме электролита и на поверхности электрода гетероядерные, гетеролигандные комплексы [2,3]. Учитывая, что при электролизе водных растворов электролитов прикатодный слой подщелачивается, а прианодный подкисляется актуальным является исследование поведения органических веществ в растворах с разным значением pH. В работе получены данные о поведении 2,6 - бис (диметиламинометилен) нитрозофенол – 4 в водных растворах, которое используется при электроосаждении сплава никель-фосфор, из электролитов, где в качестве донора фосфора применяется одна фосфорная кислота. В данной и опубликованных нами работах [4] 2,6 - бис (диметиламинометилен) нитрозофенол – 4 обозначено условно Д2. Вещество синтезировано О.Р. Ключниковым, ныне профессор Казанского энергетического университета, за что ему огромная благодарность.

В дальнейшем, для протонированной формы Д2 принято обозначение  $H_3A^+$ , а для депротонированной -  $HA^-$ .  $H_2A$  - гидратированная форма Д2. ( $D_2 \cdot H_2O$ ). Методика эксперимента приведена в работе [5].

#### Результаты и их обсуждение

Зависимость функции Бьеррума от pH для системы Д2 - вода имеет следующие особенности.

Во всем исследованном диапазоне значений pH  $\tilde{n}$  не зависит от концентрации Д2 в пределах 0,001...0,019 моль/л (рис.1, а). В кислой области pH функция Бьеррума имеет значения -1, а в щелочной 2 при концентрации Д2 0,005 и 0,019 моль/л. При концентрации Д2 0,116 моль/л функция Бьеррума принимает численное значение больше двух (рис.1, а; кривая 1). Особенности кислотно-основного поведения исследуемого соединения можно объяснить тем, что при взаимодействии его с водой образуется форма Д2·Н<sub>2</sub>О. Имеющиеся два протона могут быть оттитрованы, о чем свидетельствуют предельные

значения  $\tilde{n} = 2$ , достигаемые в ходе титрования; значение  $\tilde{n} = -1$  объясняется протонированием NO - группы [6,7].

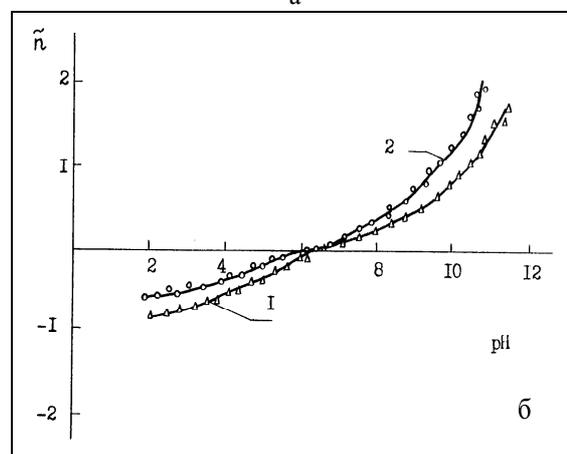
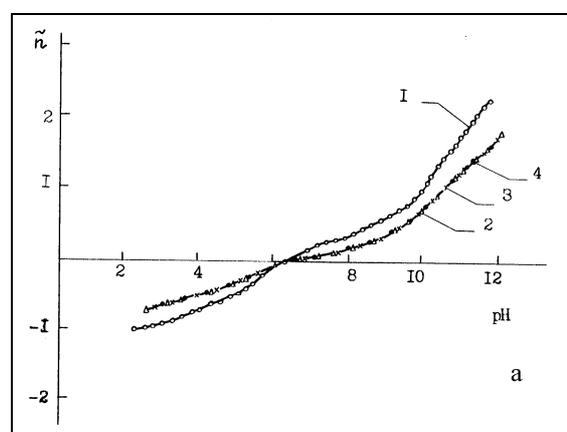


Рис. 1 - Зависимость функции Бьеррума ( $\tilde{n}$ ) от pH в системе Д2 - вода при концентрациях Д2 (моль/л): 1 - 0.116; 2 - 0.005; 3 - 0.001; 4 - 0.019. а - температура: 25°C б - Д2 (моль/л): 0.019. Температура, °С: 1 - 25; 2 - 70

Зависимости  $\tilde{n}$  - pH (рис.1, а; кривые 2,3,4) имеют достаточно выраженные изломы при  $\tilde{n} = 0$  и  $\tilde{n} = 0,5$ ; указывающие, что в кислотно-основных взаимодействиях участвуют формы содержания, по меньшей мере, две молекулы Д2. Действительно, математическая обработка зависимостей функции Бьеррума от pH при концентрациях Д2 0,001 и 0,005

моль/л показала, что при малых концентрациях в кислотно-основных взаимодействиях участвуют главным образом димеры  $H_xA_2$  различной протонизации. Изменение зависимости функции Бьеррума от pH при концентрации Д2 0,116 моль/л свидетельствует об образовании более сложных соединений. Математическая обработка зависимостей  $\tilde{n}$  от pH позволила определить состав и устойчивость форм Д2, образующихся в системе во всем исследованном диапазоне концентраций и pH.

Повышение температуры до 70°C приводит к изменениям в системе Д2 - вода (рис. 1, б). Данные по составу и устойчивости образующихся в растворе форм Д2 при температурах 25 и 70° С приведены в табл. 1.

Несмотря на это, можно полагать, что и в этом димере существуют те же стехиометрические соотношения, вследствие которых молекула  $H_2A$  (в димере) может быть оттитрована по двум протонам, образуя форму  $A_2^{4-}$ .

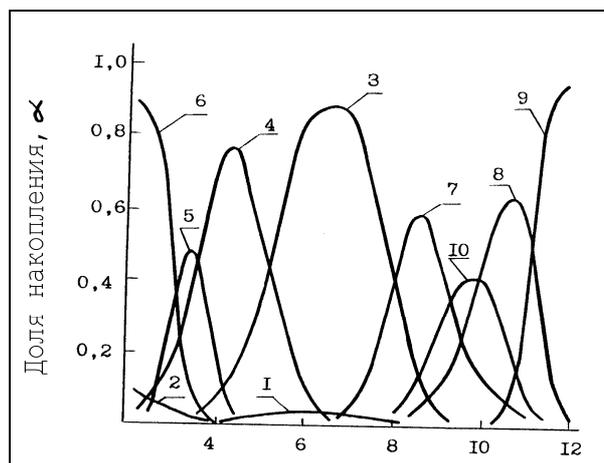
**Таблица 1 - Состав и устойчивость форм Д2**

№	Стехиометрия		lgβ		Форма Д2
			Температура, °С		
	$H_2A$	$H^+$	25	70	
1	1	-1	4.36 ± 0.18	4.36 ± 0.22	$H_3A^+$
2	2	0	4.57 ± 0.11	6.45 ± 0.13	$(H_2A)_2$
3	2	-1	9.67 ± 0.15	10.98 ± 0.18	$(H_2A)_2H^+$
4	12	-6	66.55 ± 0.19		$(H_2A)_{12} H_6^{6+}$
5	12	-9	79.84 ± 0.22	82.52 ± 0.21	$(H_2A)_{12} H_9^{9+}$
6	12	-12	89.04 ± 0.22	88.07 ± 0.28	$(H_3A)_{12}^{12+}$
7	2	1	-3.44 ± 0.25	1.09 ± 0.20	$H_3A_2^-$
8	2	2	-13.12 ± 0.24	10.10 ± 0.26	$(HA)_2^{2-}$
9	2	4	-35.52 ± 0.28	-30.52 ± 0.32	$A_2^{4-}$
10	4	3	-14.07 ± 0.31	-11.91 ± 0.36	$H_5A_4^{3-}$

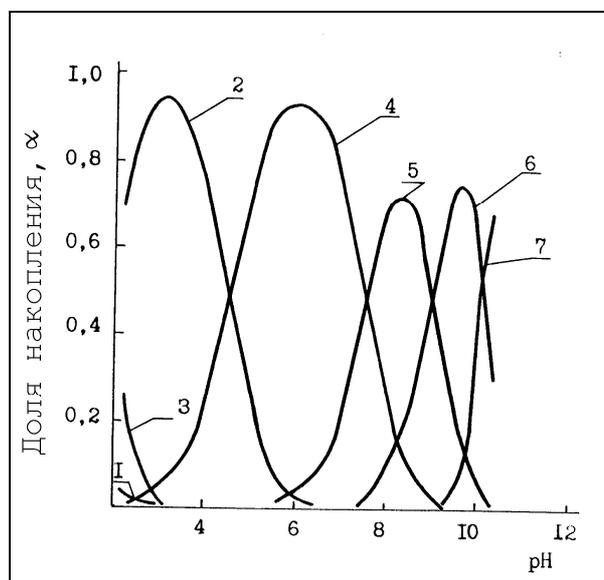
Диаграммы распределения форм Д2 в зависимости от pH приведены на рис. 2, 3.

При малых концентрациях Д2 в растворах доминируют димерные формы, при больших - образуются соединения из четырех и двенадцати молекул. Последние преобладают в кислой области. Можно отметить также, что Д2 практически не существует в мономолекулярной форме, а выступает преимущественно в виде димера  $(H_2A)_2$ , строение которого в данной работе не изучалось.

При температуре 70° С во всем исследованном диапазоне значений pH доминируют димерные формы Д2 (рис. 3). Доля накопления более сложных соединений при данной температуре значительно уменьшается (рис.3, кривая 3).



**Рис. 2 - Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,019 моль/л (температура 25°С): 1 -  $H_2A$ ; 2 -  $H_3A^+$ ; 3 -  $(H_2A)_2$ ; 4 -  $(H_2A)_2H^+$ ; 5 -  $(H_2A)_2H_9^{9+}$ ; 6 -  $(H_2A)_{12}H_{12}^{12+}$ ; 7 -  $(HA)_2H$ ; 8 -  $(HA)_2^{2-}$ ; 9 -  $A_2^{4-}$ ; 10 -  $H_5A_4^{3-}$**



**Рис. 3 - Диаграмма распределения форм Д2 при концентрации 0,0198 моль/л и температуре 70°С: 1 -  $H_3A^+$ ; 2 -  $(H_2A)_2H^+$ ; 3 -  $(H_2A)_{12}H_9^{9+}$ ; 4 -  $(H_2A)_2$ ; 5 -  $(HA)_2H$ ; 6 -  $(HA)_2^{2-}$ ; 7 -  $A_2^{4-}$**

Полученные данные представляют значительный интерес при обсуждении кинетики и механизма восстановления комплексов металлов из растворов, содержащих данное соединение.

### Литература

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - 352 с.
2. Березин Н.Б., Березина Т.Н. О возможности восстановления фосфат-иона в водных растворах электролитов // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - Т.14, № 17. - С. 258-261.
3. Березин Н.Б., Ахмеров О.И. Электрохимическое легирование цинковых покрытий хромом // Вестник Казанского технологического университета. 2001. - № 2. - С.56-62

4. Березин Н.Б., Гудин Н.В., Сагдеев К.А. Электроосаждение сплава никель - фосфор из фосфорнокислых электролитов импульсным током // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994.- Т.3, N4. - С. 18-21.
5. Березин Н.Б., Березина Т.Н., Межевич Ж.В. Носители зарядов в электролитах на основе соединений хрома (III). Система хром (III) – вода //Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- Т.15, № 19.- С.53-55.
6. Кумбс Р.Д. Нитрозосоединения // Общая органическая химия /Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. - М., 1982. - Т.7. - С. 386.
7. Неницеску К.Д. Органическая химия. Пер. с румынск./ Под ред. М.И. Кабачника. - М.: Иностранная литература, 1962. - Т. 1. -863 с.

---

© **Н. Б. Березин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru; **Т. Н. Березина** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **Ж. В. Межевич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; **В. В. Чевела** – д-р хим. наук., проф. каф. неорганической химии КФУ; **К. А. Сагдеев** – канд. хим. наук., ст. препод. каф. общей и органической химии КГМУ.