

PEREZ J.-J. .-

Constantes des réactions, en milieu cyclohexane, des laurylamines avec l'acide tétrabromophénolphtaléine

Magenta E.-

Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses (Hauts-de-Seine), 1966.-

27 cm, 15 p., 9 fig. h.-t.

CEA-R 3118 - PEREZ Jean-Jacques

CONSTANTES DES REACTIONS, EN MILIEU CYCLOHEXANE,
DES LAURYLAMINES AVEC L'ACIDE TETRABROMOPHENOLPHTALEINE,
MAGENTA E

Sommaire. - La trilaurylamine est un agent d'extraction utilisé pour la purification du plutonium. Son principal produit de dégradation est la dilaurylamine. Le dosage de cette impureté est fait par spectrophotométrie dans le milieu cyclohexane avec l'acide tétrabromophénolphtaléine Magenta E comme indicateur coloré.

Les valeurs des constantes de dissociations publiées pour les sels d'alcoylammoniums sont trop proches pour permettre une discrimination de l'amine secondaire dans l'amine tertiaire.

L'étude spectrophotométrique présentée montre que les rapports des diverses valeurs des constantes de dissociation pour les sels de l'acide tétrabromophénolphtaléine Magenta E sont notablement différents de ceux relatifs aux sels d'un acide coloré simple comme le dinitro 2,4- phénol. Les changements de structures qui accompagnent les colorations sont discutés afin d'expliquer ce phénomène.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France.

31 p.

CEA-R 3118 - PEREZ Jean-Jacques

REACTION CONSTANTS, IN CYCLOHEXANE, OF LAURYLAMINES
WITH BROMOPHTALEIN MAGENTA E ACID

Summary. - Trilauryl amine is an extracting agent used for plutonium purification. Its main degradation product is dilaurylamine. The titration of this impurity is carried out by spectrophotometry in cyclohexane using bromophtalein Magenta E as coloured acid indicator.

The reported dissociation constants for alcoylammonium salts are too closed to lead to a discrimination between secondary and tertiary amines.

The present spectrophotometric study shows that the ratios of various dissociation constants for bromophtalein Magenta E salts are notably different from those for salts of simple coloured acids like 2,4 dinitro phenol. The structural changes accompanying the colorations are discussed in order to explain this phenomenon.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

31 p.

**CONSTANTES DES REACTIONS , EN MILIEU CYCLOHEXANE ,
DES LAURLAMINES AVEC L'ACIDE TETRABROMOPHENOLPHTALEINE
MAGENTA E**

par

Jean-Jacques PEREZ

Rapport CEA - R 3118

Département de Chimie
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Section d'Etudes Chimiques et Radioactives

CONSTANTES DES REACTIONS, EN MILIEU CYCLOHEXANE,
DES LAURLAMINES AVEC L'ACIDE TETRABROMOPHENOLPHTALEINE
MAGENTA E

par

Jean- Jacques PEREZ

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200,
en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de
la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française,
Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron,
PARIS VIIIème.*

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
I - INTRODUCTION	1
II - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE.	3
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.	6
1 - Réaction de la trilaurylamine.	7
2 - " de la dilaurylamine	7
3 - " de la monolaurylamine	8
4 - " de l'oxyde de trilaurylamine.	9
5 - " de la tributylamine	10
IV - DISCUSSION	11
V - CONCLUSION	14
VI - BIBLIOGRAPHIE.	15

I - INTRODUCTION

Les problèmes posés par la dégradation chimique et radiolytique du solvant trilaurylamine nous ont conduit précédemment à mettre au point une méthode colorimétrique de dosage de la dilaurylamine qui est le produit principal des dégradations. [1][2].

Cette méthode repose sur les réactions des bases aminées avec un acide coloré de référence dans un milieu peu dissociant.

La limite de sensibilité vérifiée expérimentalement permet le dosage des solutions dodécaniques de TLA 0,3 M contenant $4 \cdot 10^{-4}$ Mòles de DLA. Cette sensibilité peut s'expliquer partiellement par le fait que les sels de TLA et de DLA avec l'acide choisi sont de colorations différentes. Cependant les valeurs publiées [3][4] qui concernent les basicités relatives en milieu peu dissociant des amines à longues chaînes alcoyles ne permettent pas de justifier le dosage de quantités équivalentes d'amine secondaire et tertiaire et donc, a fortiori, la sensibilité atteinte dans le dosage.

Pour expliquer cette anomalie il faut postuler que la nature de la réaction acide-base diffère selon que l'amine est de classe différente.

L'étude présentée a trait à la détermination expérimentale des valeurs des constantes apparentes qui régissent les équilibres de réaction des laurylamines avec l'acide coloré Magenta E en milieu cyclohexane.

En prenant comme base les travaux de M.M. DAVIS et ses collaborateurs [5][6][7][8] concernant l'étude du même acide coloré, nous avons ensuite avancé certaines hypothèses sur la structure des sels afin de justifier les valeurs de constantes mesurées.

II - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE

Le principe des réactions acide-base en milieu peu dissociant a fait l'objet de nombreux travaux de G. CHARLOT, B. TREMILLON et leurs collaborateurs. [9][10][11].

Nous ne décrivons pas les calculs et approximations qui conduisent aux fonctions utilisées, on se reportera pour cela à l'étude de R. RUMEAU et B. TREMILLON [11].

Nous ne donnerons que la définition des équilibres étudiés :

Si à un acide coloré HI nous ajoutons une base non chargée B, nous avons :



Le 2ème équilibre a une constante de l'ordre de 10^{-18} pour les sels d'ammoniums quaternaires qui sont les plus dissociés dans le benzène [12]. Nous pouvons donc le négliger puisque nous étudions des sels d'amines dans un milieu moins dissociant que le benzène (benzène = 2,2. cyclohexane = 2).

Nous voulons déterminer :

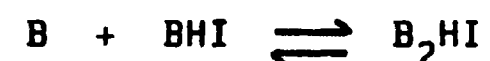
$$K_{BHI} = \frac{|B| \cdot |HI|}{|BHI|}$$

soit plus commodément :

$$pk_{BHI} = - \log K_{BHI}$$

L'existence d'un équilibre entre les formes colorées différentes relatives à HI libre et à BHI est mise en évidence expérimentalement par l'obtention d'un faisceau à point isobestique.

Des phénomènes de condensation :



peuvent intervenir dans un milieu comme le cyclohexane. Ils sont décelés par un glissement du maximum d'absorption. Nous en verrons un exemple avec l'oxyde de trilaurylamine.

L'équation de Beer-Lambert, applicable si la forme HI libre n'absorbe pas à la longueur d'onde d'absorption de la forme BHI, s'écrit :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot BHI$$

ϵ : coefficient d'extinction molaire du sel

l : épaisseur de solution traversée (1 cm dans toute l'étude).

- Dans le cas où le pK de la réaction est inférieur à 4, l'équation d'équilibre

$$K_{BHI} = \frac{\epsilon_B (C_{HI} - \frac{D}{\epsilon})}{\frac{D}{\epsilon}} \quad (1)$$

peut être mise sous la forme :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\epsilon \cdot C_{HI}} + \frac{K_{BHI}}{\epsilon \cdot C_{HI}} \times \frac{1}{C_B} \quad (2)$$

En portant graphiquement les valeurs de $\frac{1}{D}$ en fonction de $\frac{1}{C_B}$ nous devons obtenir une droite de pente $\frac{K_{BHI}}{\epsilon \cdot C_{HI}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{\epsilon \cdot C_{HI}}$, K_{BHI} s'en déduit.

- Dans le cas où le pK de la réaction se situe entre 4 et 6 l'équilibre (1) est mis sous la forme

$$\log \frac{D}{D_M - D} = pK_{BHI} + \log C_B \quad (3)$$

D_M est la densité optique de la solution lorsque la totalité de l'acide coloré a été salifié $[BHI] = C_{HI}$. La valeur de D_M n'est parfois pas aisément accessible, les solutions devenant colloïdales à partir d'une certaine concentration. Pour atteindre D_M il nous a fallu mesurer la valeur maximum de densité optique obtenue dans le cas d'une solution d'acide coloré très diluée (10^{-5} M) puis extrapoler cette valeur aux solutions plus concentrées d'acide utilisées.

En portant $\log \frac{D}{D_M - D}$ en fonction de $-\log C_B$ on obtient une droite de pente théorique - 1 qui coupe l'axe des concentrations au point d'abscisse pK_{BHI} .

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié successivement les réactions, en milieu cyclohexane, des bases suivantes :

- Trilaurylamine Rhône-Poulenc, traitée aux terres activées afin d'en éliminer les petites quantités de dilaurylamine présentes [13].

- Dilaurylamine Rhône-Poulenc cristallisée, produit de synthèse spéciale obtenu dans le cadre d'un contrat CEA-RHONE-POULENC.

- Monolaurylamine Fluka cristallisée pure.

- Oxyde de trilaurylamine Rhône-Poulenc, produit de synthèse spéciale.

- Tributylamine B.D.H. purifiée aux terres activées.

L'acide coloré utilisé était l'ester éthylique de la tétra-bromo - 3', 3'', 5', 5'' - phénolphtaléine Eastman-Kodak.

L'appareillage employé était un spectrophotomètre double faisceau Beckmann DK2-A.

Un porte-cuves thermostaté à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ était nécessaire, les réactions étant particulièrement thermosensibles. ([1] fig.14)

Les cuves de verre employées comportaient un bouchon rodé de téflon pour éviter l'évaporation du solvant.

1 - Réaction de la Trilaurylamine.

L'équation (2) s'applique : la constante de réaction est supérieure à 10^{-4} .

A partir du faisceau isobestique représenté fig. 1, la variation de $\frac{1}{D}$ en fonction de $\frac{1}{C_B}$ permet de déterminer le pK de la réaction TLA-BPM (fig. 2):

$$PK_{TLA,BPM} = 3,0$$

Par application de l'équation (3) nous confirmons ce résultat en opérant sur une solution d'acide coloré de titre faible ($C_{HI} = 10^{-5} \text{ M}$) où la densité optique à saturation est obtenue assez facilement avec une bonne précision. La valeur trouvée est :

$$PK_{TLA,BPM} = 3,0 \quad (\text{fig. 3}).$$

2 - Réaction de la dilaurylamine.

Par le moyen d'essais préalables nous préjugeons que la constante de réaction est inférieure à 10^{-4} , nous utilisons donc l'équation (3). Le faisceau expérimental (fig. 4) nous permet

d'atteindre la valeur de la constante

$$pK_{DLA, BPM} = 4,15 \quad (\text{fig. 3})$$

Nous constatons que la pente de la droite expérimentale s'écarte notablement de la valeur théorique - 1. Des phénomènes de condensation pouvant intervenir dans le cyclohexane, nous avons expérimenté une solution d'acide de titre plus faible afin d'augmenter la concentration en base libre de la solution et voir l'évolution du phénomène. Nous avons obtenu une droite, de pente identique à la précédente, conduisant à une valeur de pK égale à 4,0.

Nous admettons que la valeur de la constante apparente est voisine de 4,1.

3 - Réaction de la monolaurylamine.

L'étude de l'amine primaire est compliquée du fait que ses solutions se carbonatent très rapidement. Pour y pallier nous avons injecté les prises d'essais d'amine dans une cuve placée dans un porte-cuves balayé par un fort courant d'azote. Les spectres ont ensuite été enregistrés dans le minimum de temps. Malgré ces précautions les densités optiques diminuent assez rapidement.

Dans ces conditions le faisceau expérimental (fig. 5) nous conduit à une valeur approximative de la constante apparente :

$$pK_{MLA, BPM} \approx 4,4$$

4 - Réaction de l'oxyde de trilaurylamine.

Les oxydes d'amines tertiaires à longues chaînes alcoyles sont mal connus.

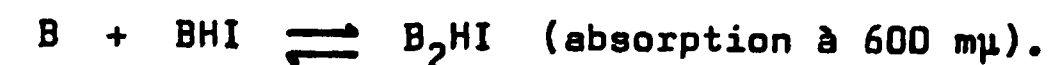
L'oxyde de trilaurylamine est un corps instable qui est décelé transitoirement dans les solutions de trilaurylamine dégradées. Il gêne le dosage de la dilaurylamine à cause de sa basicité élevée [1]. Pour des raisons analytiques nous avons voulu connaître sa constante apparente de réaction avec l'acide Magenta E.

Le spectre d'absorption de ces sels présente un aspect particulier.

Au dessous d'une concentration en base de 10^{-4} M ($C_{HI} \approx 4 \cdot 10^{-5}$) on a un maximum d'absorption à 512 m μ , proche de l'absorption du sel de trilaurylamine (522 m μ). (fig. 6)

Au delà de la concentration 10^{-4} M, on assiste à une déformation du spectre donnant une absorption croissante à 600 m μ .

Le temps intervient également; en cuve scellée on constate une lente évolution favorisant l'absorption à 600 m μ au détriment de celle à 512 m μ . Ce phénomène peut s'expliquer par une condensation du type



Pour des concentrations en base TLAO inférieures à $3 \cdot 10^{-5}$ en postulant que seule la réaction : $B + HI \rightleftharpoons BHI$ intervient,

nous obtenons (faisceau fig. 6)

$$pK_{TLAO, BPM} \approx 5$$

L'interférence au dosage de la dilaurylamine par des traces d'oxyde de TLA est ainsi justifiée.

5 - Réaction de la tributylamine.

Nous avons expérimenté la tributylamine dans le souci de voir l'influence éventuelle de la longueur des chaînes alcoyles sur la constante apparente de réaction.

Le faisceau expérimental (fig. 8) nous a permis d'atteindre la constante

$$pK_{TBA, BPM} = 2,7$$

Cette valeur est assez peu différente de celle obtenue pour la TLA.

IV - DISCUSSION

Récapitulons les constantes apparentes de réaction des lauryl-amines obtenues à 25°C avec l'acide Magenta E.

	p (Magenta E)
trilaurylamine	= 3,0 ± 0,1
dilaurylamine	= 4,1 ± 0,2
monolaurylamine	≈ 4,4
oxyde de trilaurylamine	≈ 5 (1° réaction)

Si nous voulions définir un ordre des basicités par rapport à l'acide de référence nous aurions :

oxyde d'amine > primaire > secondaire > tertiaire

Ceci est en contradiction avec les travaux précédemment publiés [3][4] concernant le milieu benzène. Ce solvant n'a pas une polarité tellement différente du cyclohexane pour que l'ordre des basicités puisse être notablement changé.

Il nous faut rechercher la cause de ce désaccord.

Comparons d'abord les acides de référence.

D'une part, nous avons l'acide Magenta E de structure complexe, d'autre part nous avons le dinitro 2,4 phénol qui est simple.

Ce dernier acide donne, quelle que soit la base réagissante, un spectre d'absorption unique.

Avec l'acide Magenta E il y a au contraire un spectre par classe d'amine réagissante.

Pour comprendre la différence de basicité trouvée entre la dilaurylamine et la trilaurylamine : $pK = 1,1$ alors que nous attendions : $pK = 0,1$, nous avons tout d'abord pensé à l'effet découlant de la longueur des chaînes alcoyles.

Le pK trouvé pour la trilaurylamine a montré que, conformément aux travaux publiés [3] la longueur des chaînes alcoyles n'avait qu'une influence mineure sur la force de l'amine.

Il nous faut donc envisager le rôle du solvant cyclohexane, c'est-à-dire les phénomènes d'association qui peuvent s'y produire.

Si nous nous référons aux travaux de M.M. DAVIS [5] [14] nous voyons que des hypothèses de structure en milieu benzène des sels d'amines avec l'acide Magenta E sont formulées; nous les reproduisons fig. 9.

- Le sel d'amine secondaire est supposé sous forme de dimère (V), les liaisons intermoléculaires étant assurées par des ponts hydrogène.

Le dimère de couleur bleue présente un maximum d'absorption à 575 $m\mu$ intermédiaire entre le sel d'ammonium quaternaire et le sel d'amine tertiaire.

On peut étayer cette hypothèse :

1°.- par le fait expérimental suivant : les solutions cyclohexaniques de DLA-BPM deviennent rapidement colloïdales lorsqu'on augmente leur concentration, contrairement aux solutions de TLA.

2°.- par la valeur de la constante trouvée.

Ceci indique une augmentation de la stabilité du sel.

- En ce qui concerne maintenant le sel d'amine tertiaire, nous voyons: fig. 9, qu'il peut prendre les structures : monomère (forme III), condensée (forme IV), ou dimère (forme VI).

D'après le spectre d'absorption des sels de tributyl et de trilaurylamine (maximum à 522 $m\mu$) la structure monomère paraît seule envisageable. On n'observe pas, par ailleurs, d'effet Tyndall sur la solution concentrée du sel.

- L'oxyde de trilaurylamine présente le phénomène de condensation (forme IV), un glissement du maximum d'absorption vers l'infra-rouge en rend compte. La basicité apparente de la base oxyde est plus grande que celle de l'amine tertiaire.

- La structure du sel d'amine primaire est plus difficile à définir. L'hydrogène disponible sur l'azote peut participer à des ponts supplémentaires.

Ceci renforce la basicité apparente de l'amine primaire.

V - CONCLUSION

Malgré les difficultés d'interprétation qu'entraînent les associations par ponts hydrogène en milieu cyclohexane, l'étude a permis de déterminer quelques constantes apparentes des amines à longues chaînes alcoyles avec un acide coloré de structure complexe.

Nous avons vu que les phénomènes d'association pouvaient :

- d'une part, augmenter d'un facteur 7 la différence apparente des basicités du couple amine tertiaire/amine secondaire,
- d'autre part, améliorer la différenciation de ces mêmes amines par l'effet du déplacement spectral entre structures monomère et dimère.

Ainsi se justifie la possibilité du dosage de quelques microgrammes de dilaurylamine en présence de trilaurylamine mille fois plus concentrée.

VI - BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.J. PEREZ - Rapport CEA R.2860
- [2] Cahier des méthodes d'analyses CACTUS
Méthodes n° 59 et 60
- [3] A. RIEUX, M. RUMEAU, B. TREMILLON -
Bull. soc. chim. 1053-1057 (1964)
- [4] B. TREMILLON - Bull. soc. chim. 1057-1060 (1964)
- [5] M.M. DAVIS, P.J. SCHUMANN -
J. Res. Nat. Bur. stand. 39, 221 (1947)
- [6] M.M. DAVIS, P.J. SCHUMANN, M.E. LOVELACE -
ibid, 41, 27 (1948)
- [7] M.M. DAVIS, H.B. HETZER - ibid, 48, 981 (1952)
- [8] ibid - " 76, 4247 (1954)
- [9] B. TREMILLON - Bull. soc. chim. 1940-1948 (1960)
- [10] G. CHARLOT, B. TREMILLON -
Les réactions dans les solvants et les sels
fondus - Gauthier Villars (1963)
- [11] M. RUMEAU, B. TREMILLON -
Bull. soc. chim. 1049-1053 (1964)
- [12] C.A. KRAUS - J. Phys. chem. 60, 129 (1956)
- [13] Procédé de purification et de décontamination de
solvant organique - Brevet CEA 985 363
- [14] M.M. DAVIS, H.B. HETZER -
J. Res. Nat. Bur. Stand. 46, 496 (1951)

Manuscrit reçu le 25 octobre 1966.

Abréviations utilisées dans le texte

TLA	:	Trilaurylamine
TLAO	:	Oxyde de trilaurylamine
DLA	:	Dilaurylamine
MLA	:	Monolaurylamine
TBA	:	Tributylamine
Magenta E ou BPME	:	Ester éthylique de la tétrabromo - 3', 3'', 5', 5'' - phénolphtaléine
C_{HI}	:	Concentration en acide initial
C_B	-	base initiale
$ HI $:	- acide à l'équilibre
$ B $:	- base -
$ BHI $:	- sel -

Fig 1 — Réaction de la Trilaurylamine
avec l'acide magenta E

Faisceau Lambertique

CH₂ = 29.16 F
C₂ = 1.017356 F

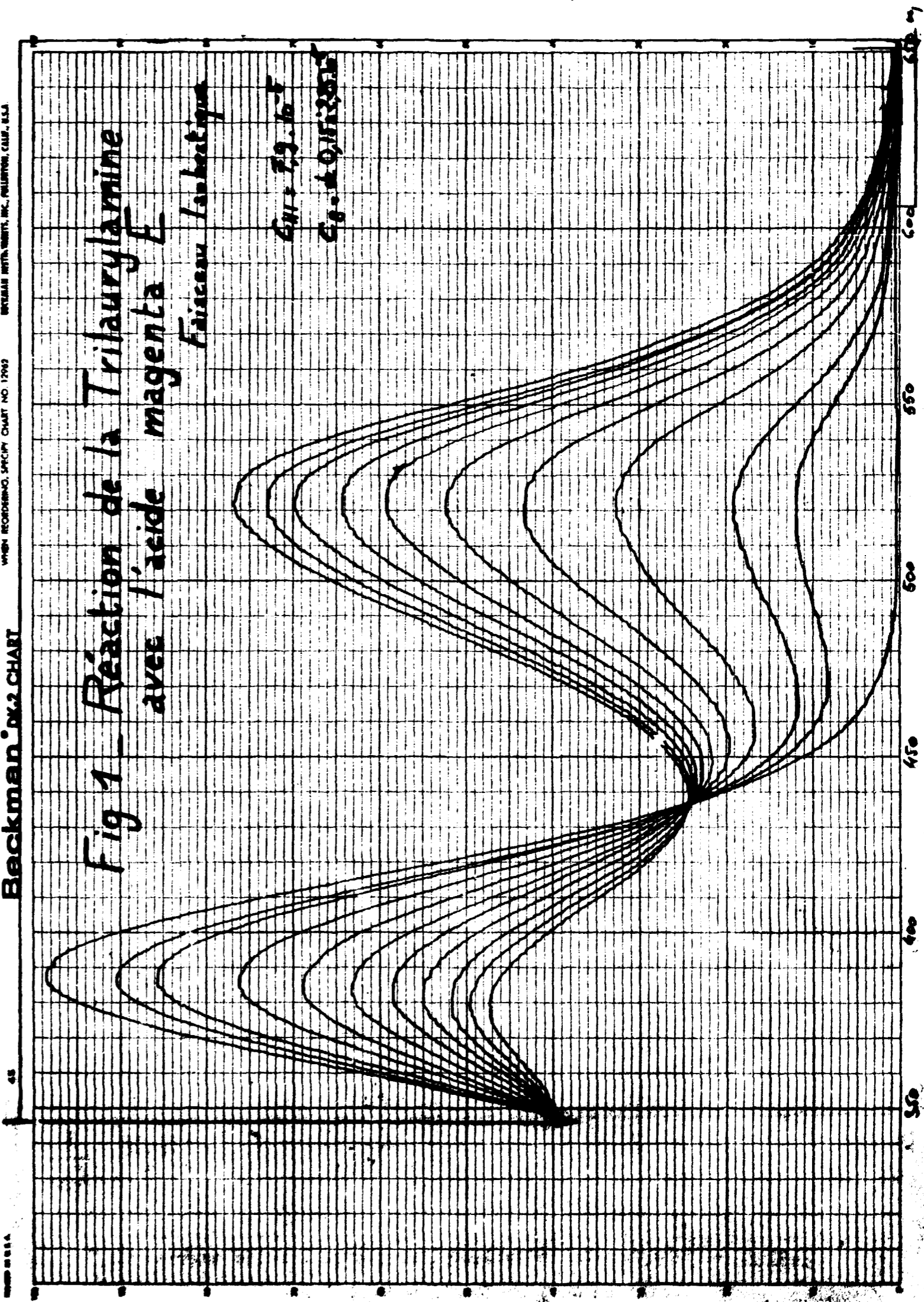


Fig. 2 - Réaction de la triéthylamine avec l'acide magenta E.
Variation de $\frac{1}{D}$ en fonction de $\frac{1}{C_B}$

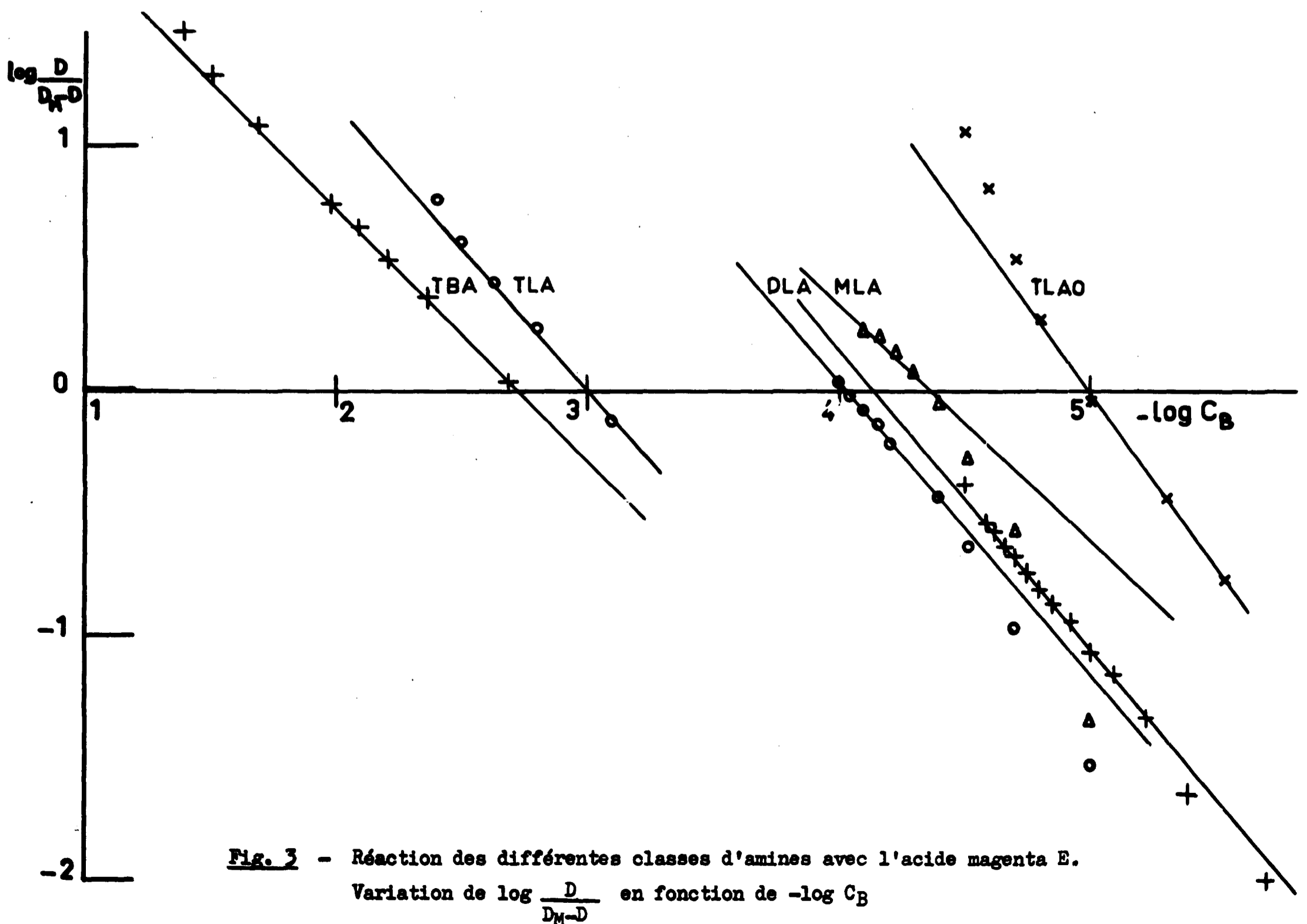
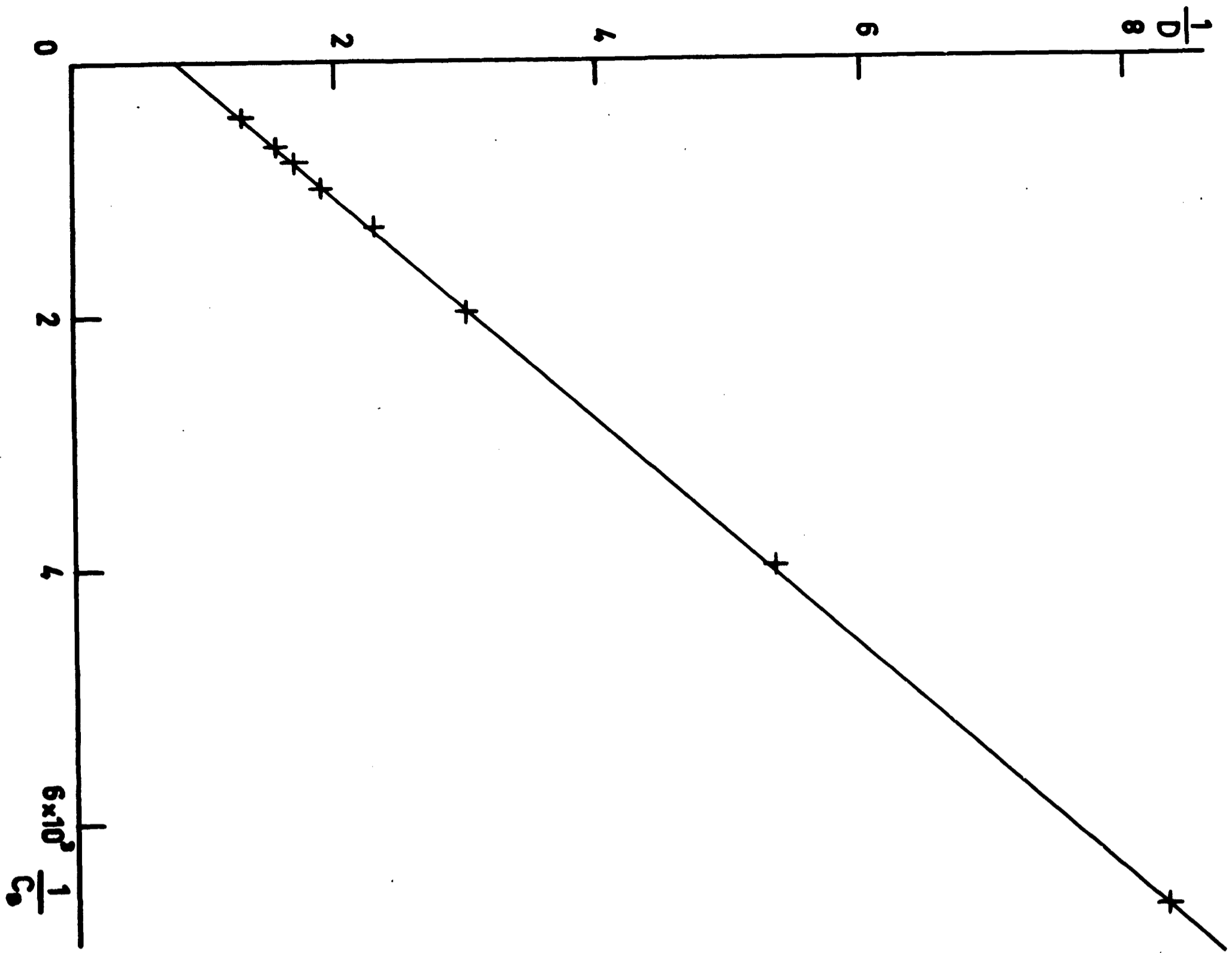
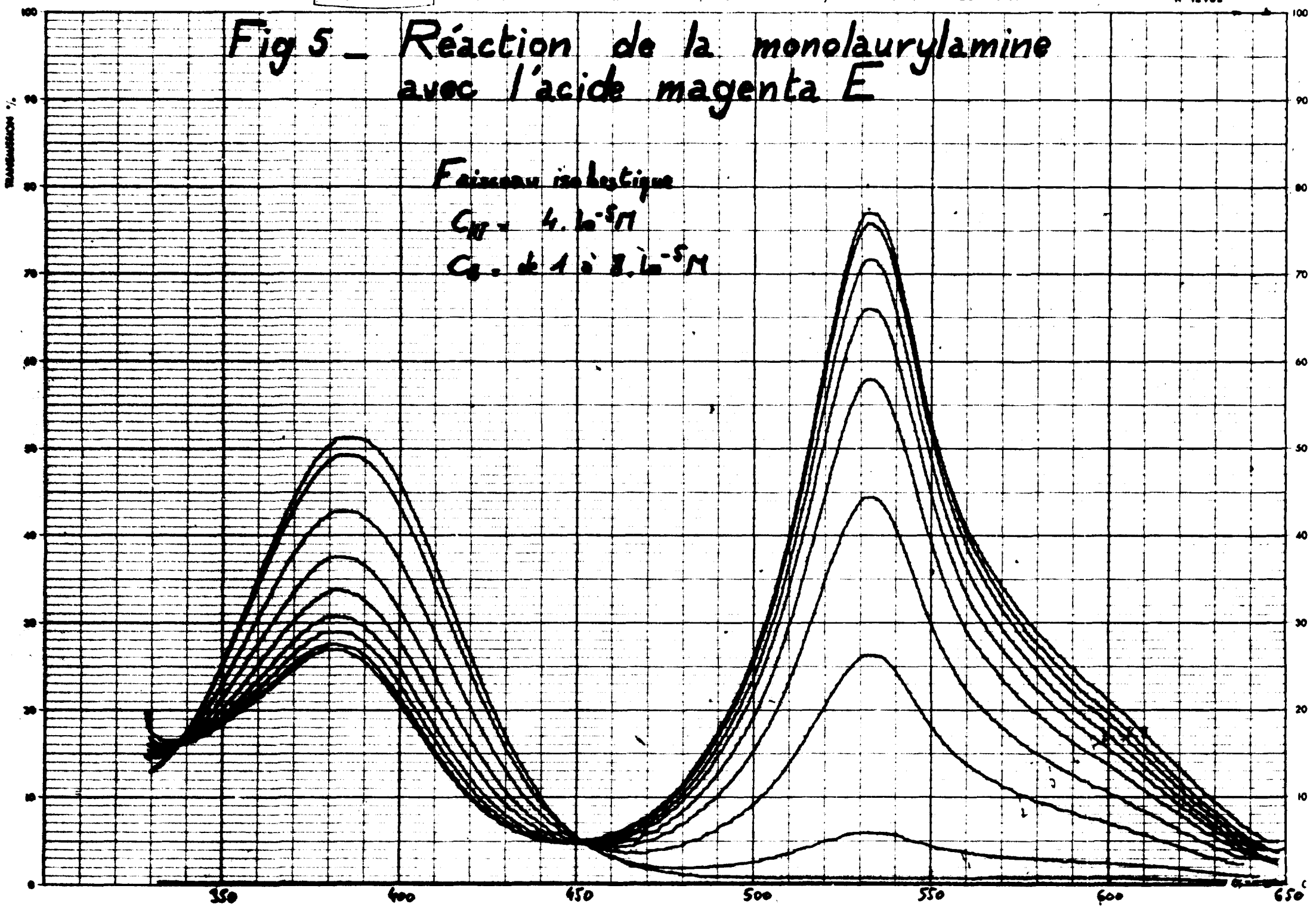
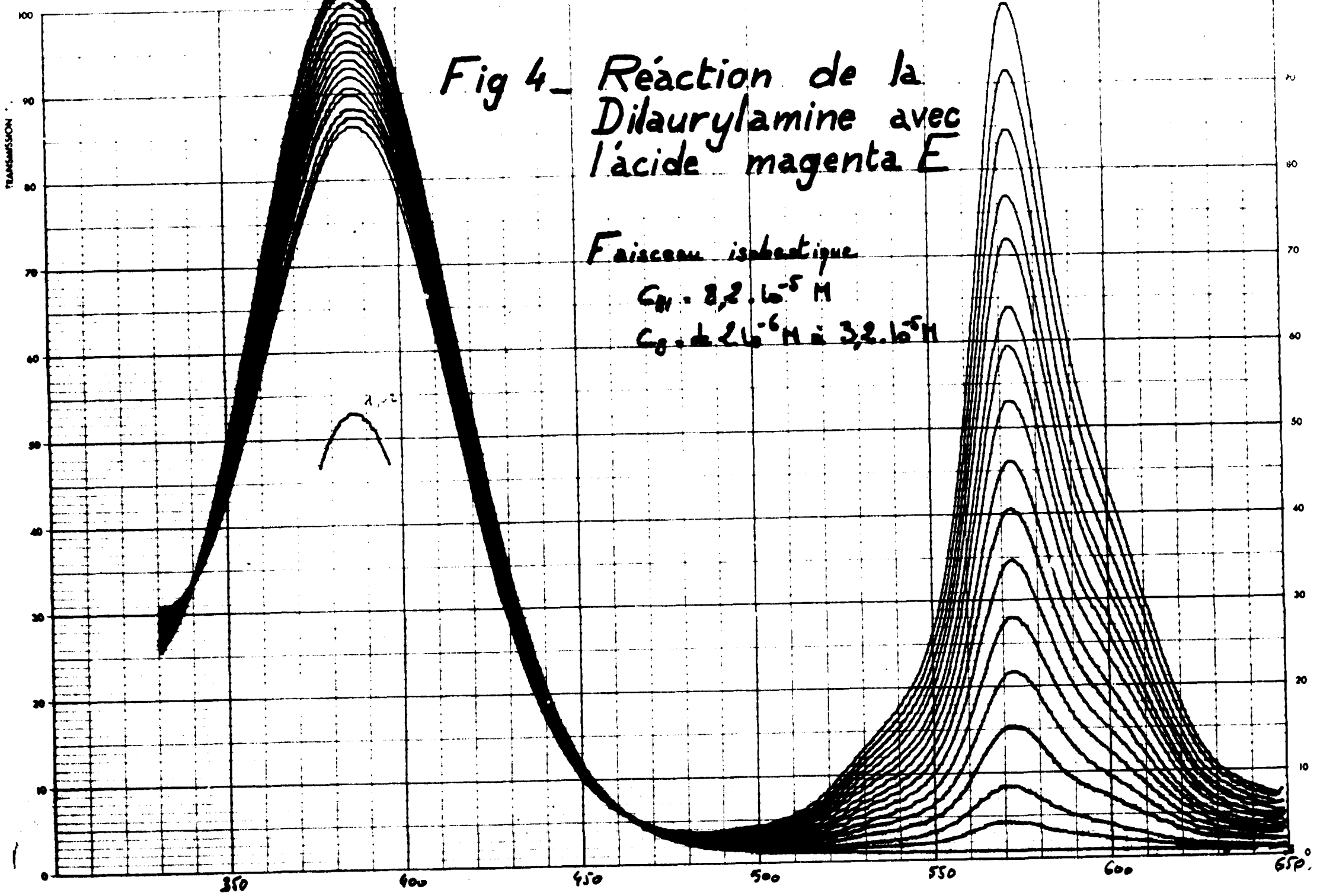


Fig. 3 - Réaction des différentes classes d'amines avec l'acide magenta E.
Variation de $\log \frac{D}{D_M - D}$ en fonction de $-\log C_B$



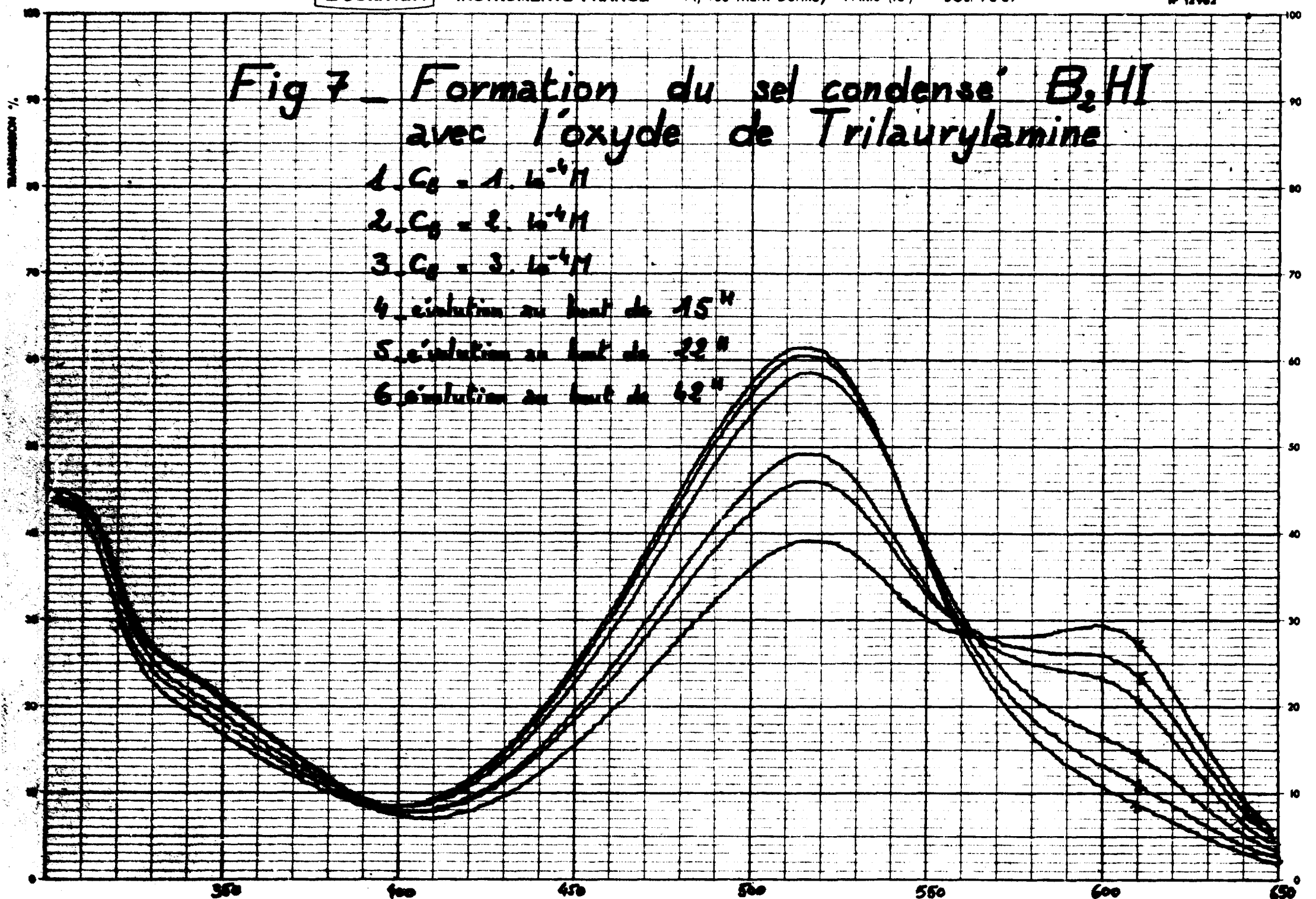
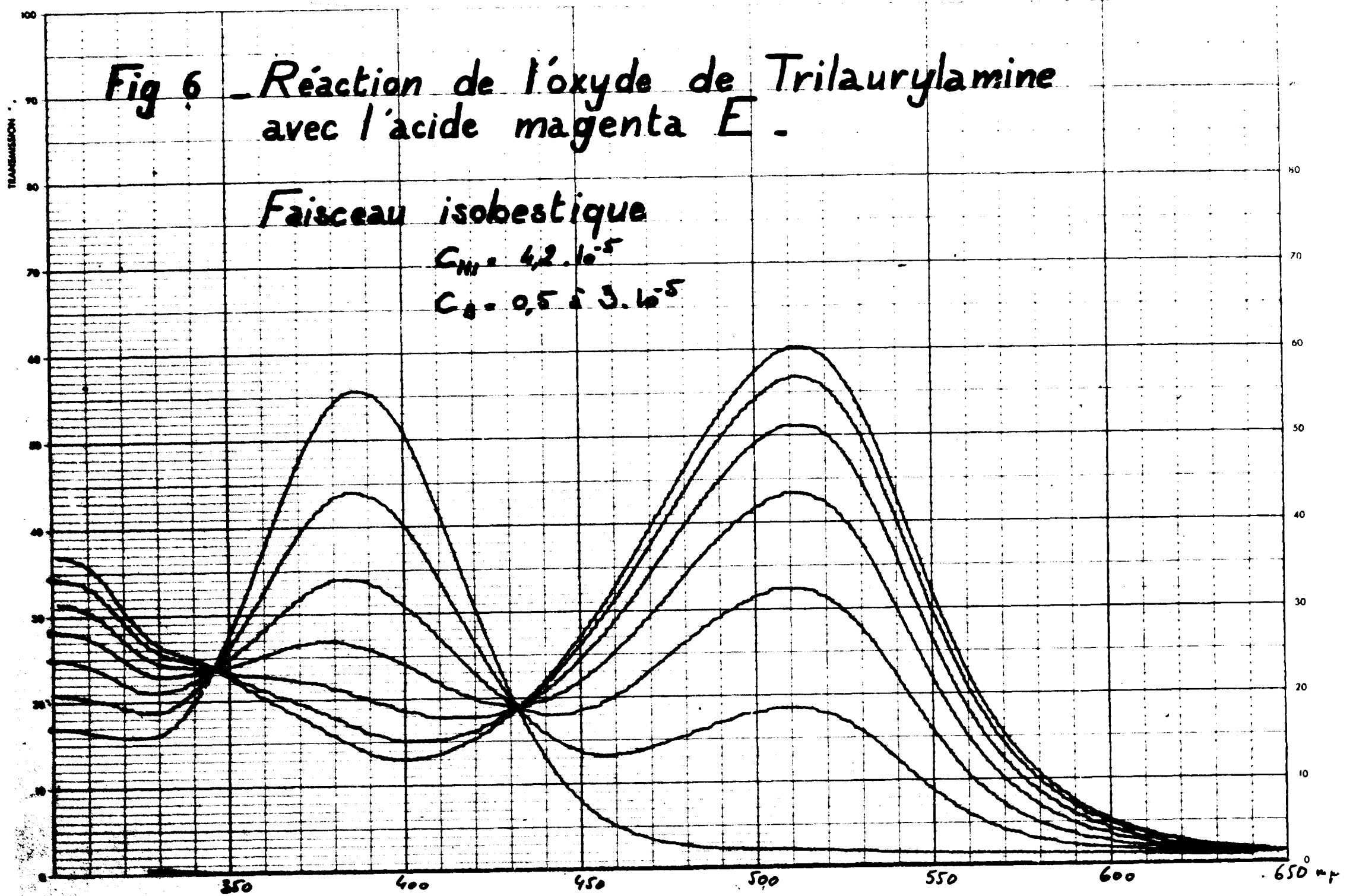
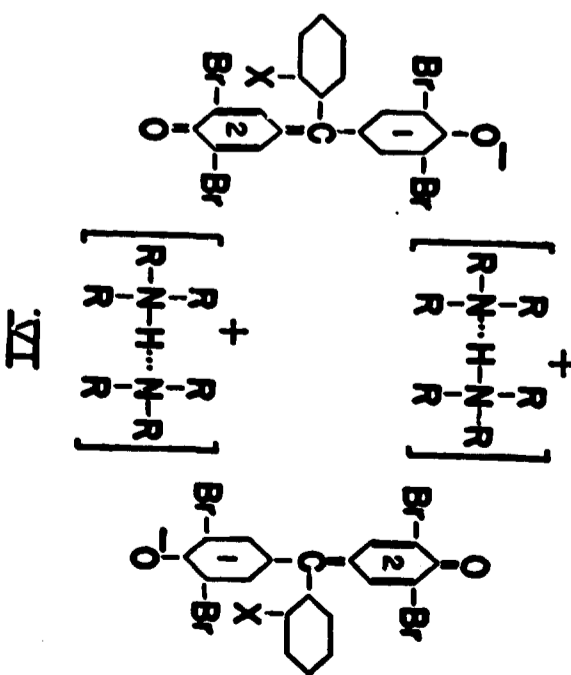
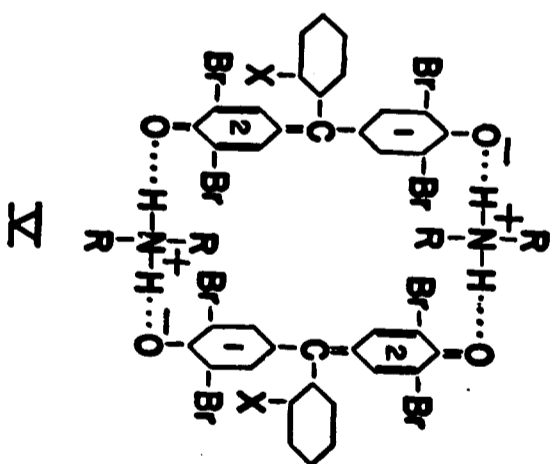
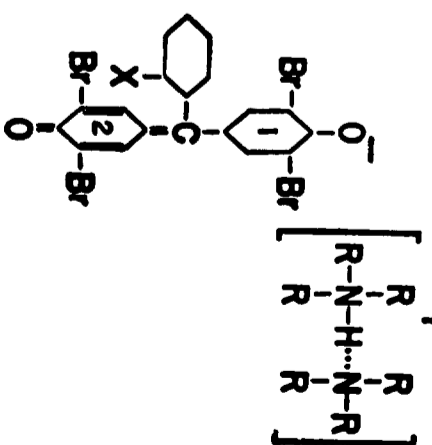
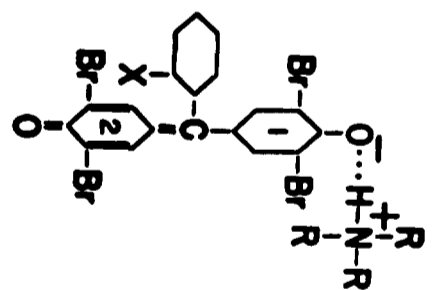
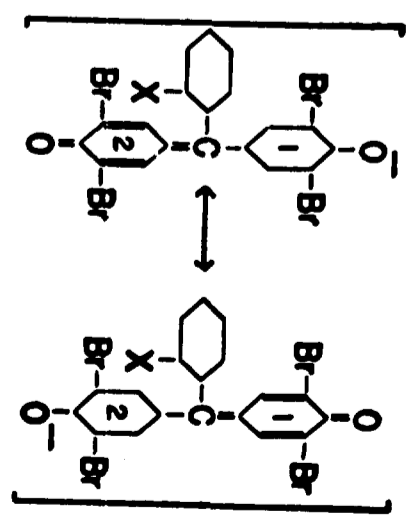
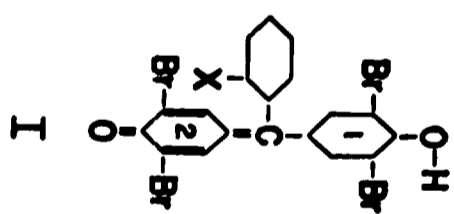
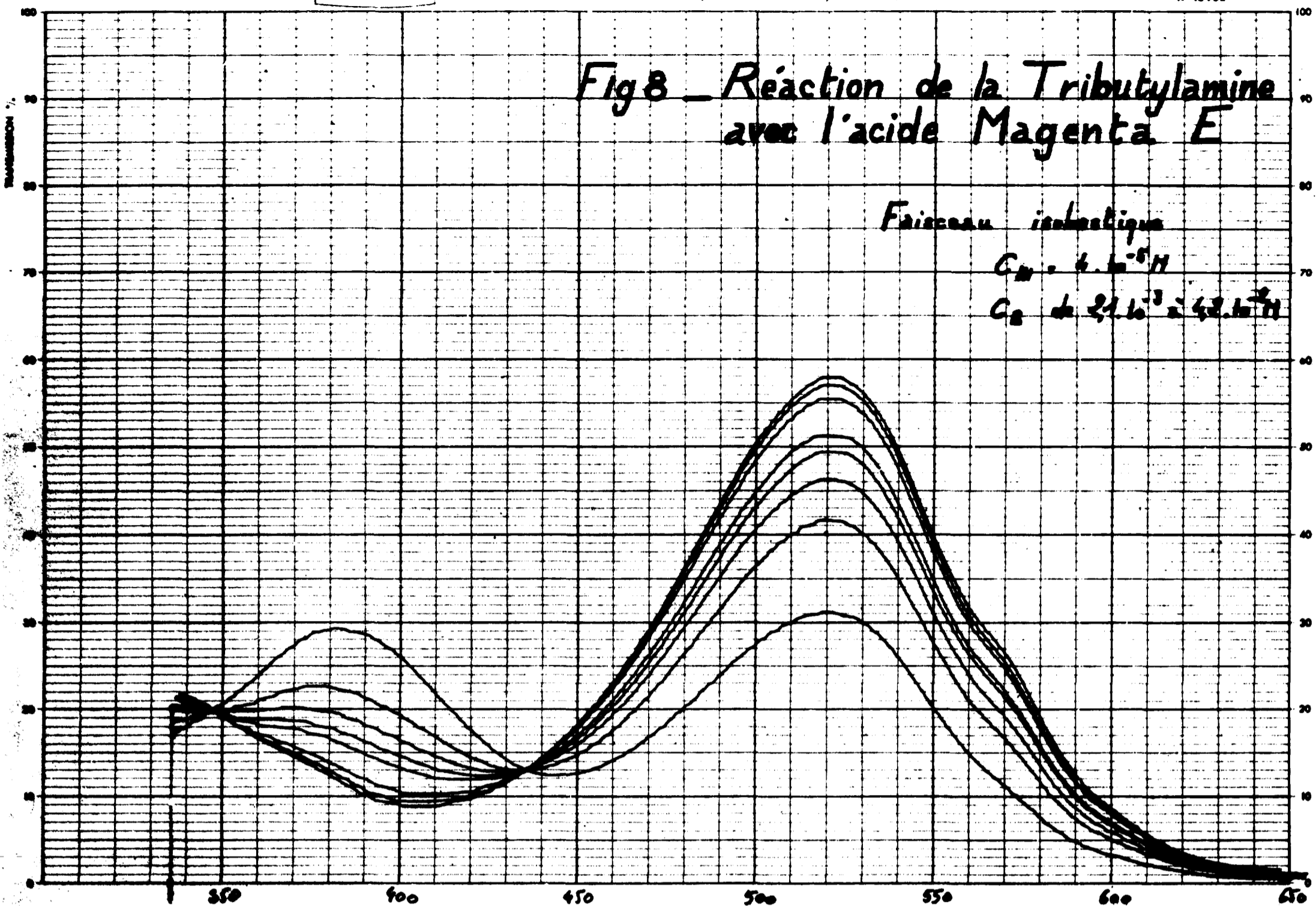


Fig 8 Réaction de la Tributylamine avec l'acide Magenta E

Faisceau isotropique

$C_{20} = 4.10^{-5} M$

$C_{21} = 2.1.10^{-3} \text{ à } 4.2.10^{-3} M$



Structures of bromophthalate magenta E and various of its salts.

I. Bromophthalate magenta E; X = COOC₂H₅; II. Anion of bromophthalate magenta E, showing the two structures that contribute chiefly to the isomerism; III. Primary salt of bromophthalate magenta E with a tertiary amine; IV. Secondary salt of bromophthalate magenta E with a tertiary amine (monocationic structure); V. Salt of bromophthalate magenta E with a secondary amine (dicationic structure); VI. Secondary salt of bromophthalate magenta E with a tertiary amine (dicationic structure).

Plac. 9 - Extrait de J. Res. Nat. Bur. Stand. 46, 496 (1951)