

Матеріали до лекції
ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОГЕНОВМІСНИХ СПОЛУК
Частина I. Аналіз амінів
ЗМІСТ

Розділ 1. Виявлення нітрогену в органічних сполуках.....	3
1.1. Розкладання органічних сполук для виявлення нітрогену.	3
1.2. Виявлення нітрогену	6
1.2.1. Утворення берлінської блакиті.....	6
1.2.2. Утворення роданіду.....	7
1.2.3. Виявлення у вигляді гідрогенціаніду в речовинах, що не містять сульфору	8
1.2.4. Утворення поліметинового барвника	9
Розділ 2. Кількісне визначення нітрогену в органічних сполуках	10
2.1. Мікровизначення нітрогену за методом Дюма.....	11
2.1.1. Спосіб Прегля	12
2.2. Об'ємне визначення нітрогену.....	20
2.2.1. Метод К'ельдаля.....	20
2.2.2. Макровизначення нітрогену гідруванням за Тер-Мейлером і Реслінгом	25
Розділ 3. Методи виявлення аміногрупи.....	30
3.1. Реакції, придатні для виявлення будь-яких амінів	33
3.2. Виявлення первинних аліфатичних амінів.....	35
3.3. Реакції, що дозволяють розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни	37
3.4. Виявлення вторинних аліфатичних амінів.....	38
3.5. Виявлення третинних аліфатичних амінів	39
3.6. Виявлення первинних ароматичних амінів.....	40
3.7. Виявлення вторинних ароматичних амінів.....	41
3.8. Виявлення третинних ароматичних амінів.....	42

Розділ 4 Кількісне визначення аміногрупи.....	43
4.1. Пряме титрометричне визначення.....	45
4.2. Визначення аліфатичних аміногруп методом Ван-Слайка.....	53
4.3. Методи, які ґрунтуються на утворенні основ Шиффа.....	55
4.4. Визначення ароматичних амінів.....	63
Розділ 5 Кількісне визначення амінів у сумішах.....	71
5.1. Аналіз сумішей первинних, вторинних і третинних амінів	71
5.2. Визначення первинних і вторинних аліфатичних амінів у присутності третинних.....	75
5.3. Аналіз сумішей амоніаку з первинними, вторинними і третинними аліфатичними амінами.....	78
5.4. Визначення первинних амінів у присутності вторинних і третинних амінів.....	81
5.5. Визначення вторинних амінів у присутності первинних і третинних амінів.....	88
5.6. Визначення третинних амінів у присутності первинних і вторинних амінів.....	91
5.7. Визначення первинних і вторинних амінів окремо і в сумішах з третинними амінами за реакцією з ізотіоціанатом.....	94
5.8. Методи визначення слідів амінів.....	96
Рекомендована література.....	104

Розділ 1

ВИЯВЛЕННЯ НІТРОГЕНУ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ

Визначення елементів в органічних сполуках має велике значення для отримання первинної інформації про природу органічної речовини і вибору методів її подальшого аналізу. Якісний аналіз органічних сполук зазвичай розділяють на елементарний якісний аналіз (якісне визначення елементів) і функціональний якісний аналіз (якісне визначення окремих функціональних груп).

1.1. Розкладання органічних сполук для виявлення нітрогену

Нітроген у разі повного розкладу нітрогеновмісних органічних сполук може виділятися у вигляді амоніаку, оксидів нітрогену, диціану і азоту. Утворення цих речовин залежить від методів руйнування і від характеру зв'язку нітрогену в молекулі. Використовують різні методи розкладу нітрогеновмісних речовин, які ґрунтуються як на відновленні, так і на окисненні сполук. Відновлювальна деструкція може бути проведена гідруванням, можна також реалізувати розклад сполуки взаємодією з гарячою сульфатною кислотою. Ці методи призводять до утворення амоніаку. Але поряд з цим в багатьох випадках утворюється і азот. Окиснення сульфатною кислотою в суміші з сильними окисниками або гарячим киснем в основному призводить до утворення оксидів азоту, але і в цьому випадку як домішка утворюється азот. Окиснення твердими окисниками в струмені інертного газу призводить в основному до утворення азоту, але теж можуть утворюватися оксиди нітрогену і інші прості сполуки.

Сам азот настільки інертний, що кількісно окиснити або відновити його неможливо. Значно простіше відразу перевести весь нітроген в азот. Саме тому метод газометричного визначення азоту (за якого весь нітроген переходить в азот) достатньо універсальний.

Існує значний перелік методів виявлення наявності нітрогену в органічних сполуках, але найбільш простим і багатофункціональним виявився метод Лассеня.

У 1843 р. Лассень описав спосіб відкриття нітрогену, галогенів і сульфуру шляхом розкладання речовини стоплення з металічним калієм.

У процесі взаємодії органічних речовин з розтопленим калієм (натрій менш придатний) можуть утворюватися: ціанід, роданід, сульфід, флуорид, хлориди, бромід і йодид калію. У більшості випадків при цьому спостерігається також виділення пеку (одночасний доказ присутності карбону).

Спочатку сплавляння з калієм проводили тільки у відкритих пробірках, причому для летких речовин застосовували пробірки з конічним дном. Недавно було показано, що стоплення з калієм можна також безпечно проводити в товстостінній запаяній трубці за умови, що кількість узяті речовини не перевищує 10 мг, а кількість калію – 100-200 мг. Перевага цього методу, що дає можливість розкласти без втрат досить леткі речовини, не вимагає доказів. Універсальну бомбу Вурцшмітта, у якій дуже зручно розкласти речовини пероксидом натрію й етиленгліколем, можна використовувати також для аналізу речовин, що містять, макрокількості (не менш 0,01 мг) хлору або сульфуру, тому що в самому пероксиді натрію залишається невелика кількість хлору й сульфуру.

Дослід показав, що у випадку розкладу більшості речовин у відкритих пробірках за методом Лассеня були отримані гарні результати. Цей спосіб не вимагає спеціальної апаратури, легко реалізується в будь-якій лабораторії й тому буде описаний ретельно. В окремих випадках і при серійних аналізах (у бомбі) слід користуватися іншими згаданими вище методами.

Методика розкладання

Реактиви: калій металічний, метиловий спирт

Проведення аналізу: Для проведення досліду потрібні трубки для прожарювання двох типів із внутрішнім діаметром близько 5 мм. У разі аналізу твердих речовин користуються трубками з заокругленим дном. Для аналізу рідин і твердих речовин з низькою температурою топлення краще використовувати трубки для прожарювання з відтягнутим, трохи звуженим дном, щоб пари речовини, що утворюються під час нагрівання, проходили через шар розтопленого калію.

У трубку для прожарювання спочатку поміщають 20-50 мг речовини й потім шматочок ретельно очищеного металічного калію завбільшки з горошину (можна також застосовувати сплав калію й натрію). Починають нагрівати спочатку верхню частину трубки, а потім поступово переміщують полум'я до нижньої її частини, причому найкраще користуватися маленьким полум'ям. Коли калій, почне розтоплюватися, трубку обережно нагрівають ненабагато сильніше, одночасно обертаючи її так, щоб на стінках утворювалося кільце розплавленого калію. Реакція починається, як тільки рідкий калій увійде в зіткнення з речовиною, і протікає по-різному залежно від характеру речовини. Після закінчення реакції трубку добре прожарюють знизу доверху, установлюють над порцеляною чашкою в похилому положенні відкритим отвором вверху й, охолодивши, дають краплю метилового спирту {окуляри!}. Розчин змивають у порцелянову чашку, використовуючи приблизно 15 мл води (іноді користуються скляною паличкою), нагрівають на водяній ванні для видалення метилового спирту й фільтрують для відділення часток коксу. Аліквотні частини розчину використовують потім для виявлення галогенів, сульфурі і нітрогену.

Описаний також мікрометод відкриття цих елементів. Речовину розкладають, додаючи декстрозу і карбонат натрію. Для окремих випробувань відбирають капілярними піпетками краплі водного розчину. Для відкриття нітрогену використовують реакцію утворення берлінської блакиті, а для відкриття галогенів – реакцію з нітратом аргентуму. У разі дуже малих кількостей речовини ці якісні реакції виконують на краплинній пластинці або на предметному склі.

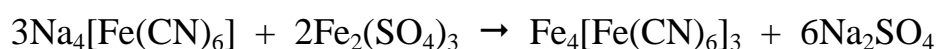
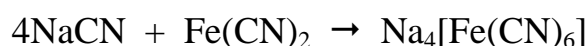
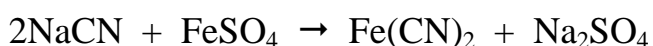
Позитивні результати проби Лассеня є доказом присутності нітрогену, галогенів і сульфуру. Іноді ця проба виявляється непридатною. У цих випадках треба спробувати використовувати інші реакції, описані нижче.

Якщо досліджувану речовину важко синтезувати й у розпорядженні дослідника є тільки кілька міліграмів її, то доцільно відразу проводити кількісне визначення або ж користуватися краплинними реакціями.

1.2. Виявлення нітрогену

1.2.1. Утворення берлінської блакиті

Наявність ціанідів легко визначити за утворенням берлінської блакиті:



Методика виявлення

Проведення аналізу: Переносять у пробірку 3-5 мл розчину, отриманого після розкладання досліджуваної речовини за Лассенем, і додають по 2-3 краплі 10%-их розчинів сульфату феруму(II) і хлориду феруму(III). Використовуючи лакмусовий папір переконуються, що середовище розчину лужне, якщо ні, то додають ще трохи лугу. Впродовж 1 хв. доводять розчин до кипіння й після охолодження підкисляють розведеною хлоридною кислотою. У присутності нітрогену утворюється фероціанід калію, який із хлоридом феруму(III)

утворює берлінську блакить. Якщо речовина містить багато нітрогену, випадає пластівчастий осад берлінської блакиті. У присутності слідів нітрогену розчин забарвлюється в зеленувато-синій колір тільки після тривалого зберігання; жовте забарвлення розчину свідчить про відсутність нітрогену.

Описана проба на нітроген у деяких випадках може виявитися непридатною, наприклад у випадку діазосполук, з яких у разі розкладу досліджуваної речовини азот відщеплюється за низької температури, тобто ще до початку утворення ціаніду калію. З речовин, що містять багато сульфур, утворюється головним чином роданід калію, внаслідок чого берлінська блакить може не утворитися. Якщо відомо, що досліджувана речовина містить сульфур, повторюють це ж випробування на нітроген, застосовуючи для розкладання подвоєну кількість калію, або використовують описані нижче реакції утворення й виявлення роданіду.

Описаний спеціальний метод виявлення нітрогену в дуже малих кількостях речовини або у вибухових речовинах. Розчином речовини просочують шматочок нафталіну а потім проводять розкладання проби з металічним калієм. Цей спосіб дозволяє виявляти нітроген у пробах менших 1 мг.

1.2.2. Утворення роданіду

Методика виявлення

Проведення аналізу: Пробу досліджуваної речовини (50 мг) змішують у маленькому порцеляновому тиглі з п'ятикратною кількістю сульфур й карбонату натрію й нагрівають тигель. Охолоджений стоп розчиняють у розведеній сульфатній кислоті й після припинення виділення гідрогенсульфіду (продування!) фільтрують. Доказом присутності нітрогену вважається поява червоного роданіду феруму

після додавання до розчину хлориду феруму(III). Іноді реакція не дає позитивного результату.

Якщо результат випробування негативний, але проте є підстава припускати присутність нітрогену в досліджуваній речовині, її спалюють і визначають нітроген мікрометодом Дюма.

1.2.3. Виявлення у вигляді гідрогенціаніду в речовинах, що не містять сульфур

Під час підкислення розчину, отриманого розкладанням досліджуваного речовини, виділяється гідрогенціанід, що забарвлює в темно-синій колір фільтрувальний папір, насичений гваяковою смолою і дуже розведеним розчином сульфату купруму(II). Синє забарвлення з'являється також у присутності вільних хлору, бромиду й йоду (нітриту, озону). За іншим методом забарвлений в жовтий колір папір, просочений пікриновою кислотою (пікриновий папір), змінює своє забарвлення до коричневого.

Методика виявлення

Реактив: пікриновий папір (До теплого розчину 0,1 г пікринової кислоти в 10 мл води додають 1 г кристалічної соди й занурюють у цей розчин смуги фільтрувального паперу. Папір сушать на повітрі.

Проведення аналізу: Наливають у пробірку розчин досліджуваної речовини й додають винну кислоту до кислої реакції. Потім закривають пробірку корком, на внутрішній поверхні якого прикріплена смуга пікринового паперу. Через якийсь час (іноді через кілька годин) папір забарвлюється гідрогенціанідом у темно-коричневий колір. Поява забарвлення може бути прискорена нагріванням проби до 50-60°C.

Іон ціаніду реагує також з нефлуоресцентною сіллю 8-оксихінолілату купруму(II), причому утворюються ціанід купруму(I) і вільний оксихінолін, який під дією йонів алюмінію перетворюється у флуоресцентний оксихінолілат алюмінію.

1.2.4. Утворення поліметинового барвника

Методика виявлення

Проведення аналізу: До 1 мл фільтрату, який отримано за методом Лассеня додають 1 мл 1%-ого розчину хлораміну Т і підкислюють 1 н хлоридною кислотою. Пробірку закривають і перемішують впродовж 1 хв., додають 3 мл 3%-ого розчину дімедону в 30%-ому піридині. Якщо в пробі міститься нітроген, утворюється фіолетовий поліметиновий барвник.

Розділ 2

**КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОГЕНУ В ОРГАНІЧНИХ
СПОЛУКАХ**

Для визначення нітрогену зазвичай застосовуються тільки два методи – метод Дюма і метод К'ельдаля. У разі аналізу за методом Дюма нітроген перетворюють незалежно від того, в якій формі він знаходиться в органічній сполуці, в елементарний азот і визначають його об'єм.

Метод Дюма вважається абсолютно надійним для аналізу нітрогену з різними типами зв'язку. Особливі умови аналізу необхідні тільки для речовин, схильних до утворення стійких сполук карбону з нітрогеном.

За методом Дюма речовину, змішану з оксидом купруму, спалюють в трубці, з якої попередньо повністю витісняють повітря вуглекислим газом. Азот, який виділився, збирають у вимірювальній трубці (азотометрі) над розчином їдкого калі. Поряд з азотом і оксидами нітрогену утворюються такі продукти розпаду: моно- і діоксид карбону, кисень і вода. Крім того, в газоподібних продуктах спалення можуть перебувати галогени, гідрогенгалогеніди, ди- та триоксид сульфур. Всі ці гази проходять через розпечені металеву мідь і оксид купруму. Оксиди нітрогену розкладаються міддю на азот і кисень, при цьому останній разом з киснем, що знаходиться в газах спалення, утворює з металічною міддю оксид купруму. Монооксид карбону на своєму подальшому шляху через розігрітий оксид купруму окиснюється до карбон діоксиду, для чого необхідна певна тривалість контакту з окисником. Вода та продукти спалення, які утворюються з сполук, що містять галогени і сульфур, оскільки вони не реагують з наповнювачем трубки, потрапляють у розчин лугу, що знаходиться в азотометрі і поглинаються лугом.

За методом К'ельдаля нітроген перетворюють на амоніак, причому речовину розкладають сульфатною кислотою в присутності каталізаторів і в деяких випадках у присутності відновника. Отриманий амоніак визначають ацидиметрично, а за малої кількості – колориметрично.

Термейл і Геслінг відновлювали нітроген до амоніаку в струмені водню над нікелем, активованим оксидом торію. Цей метод застосовується іноді у дослідницьких лабораторіях для визначень мікрококілкости нітрогену.

Метод К'ельдаля дає хороші результати під час аналізу сполук з нітрогеновмісними групами, які легко утворюють амоніак, а також у присутності великих кількостей відновників (рослинні матеріали). Цим способом можна досліджувати будь-які кількості речовини, він також зручний для швидких визначень у серійних аналізах. Метод К'ельдаля для визначення нітрогену в біологічних матеріалах, недостатньо надійний, тому що окремі групи, що містять нітроген, у разі звичайних методів розкладання не переходить кількісно в амоніак.

2.1. Мікрівизначення нітрогену за методом Дюма

2.1.1. Спосіб Прегля з ручним регулюванням процесів спалювання і витіснення

У разі застосування методу Дюма до дослідження малих кількостей речовини особливо важливо створити такі умови, за яких оксиди нітрогену кількісно перетворюються на азот, а гази, які не поглинаються розчином їдкого калі (наприклад, кисень і монооксид карбону), цілком видаляються до того, як газова суміш надходить у приймач з розчином лугу. Це вдалося виконати Преглю, який запропонував проводити спалення в трубці з розпеченим наповнювачем, що складається з розжареною оксиду купруму(I) – оксиду купруму(II). Тривалість контакту газів спалення з розжареним наповнювачем трубки встановлена Преглем ґрунтуючись на численних дослідах.

За способом Прегля спалення проводять в трубці, яку з'єднано з джерелом діоксиду карбону. Спалення регулюють вручну так, щоб в азотометр надходили бульбашки газу зі швидкістю 1 бульбашка за $\frac{1}{2}$ с. Наступне за спаленням витіснення азоту діоксидом карбону, принаймні в перший період, проводять за такою ж швидкістю газу.

Методика визначення

Реактиви: Їдке калі, 50%-ний розчин. Розчиняють 200 г гідроксиду калію в лусці або у вигляді таблеток в 200 мл води і додають 5 г тонко розтертої гідроксиду барію для того, щоб видалити підвішені часточки, що зумовлюють вспінення розчину і перешкоджають підняттю вгору мікробульбашок. Розчин збовтують і залишають стояти 15 хв. для того, щоб осіла основна маса каламуті утвореного осаду. Потім розчин зливають через лійку зі звичайною сухим фільтрувальним папером в склянку для зберігання і закривають її гумовим корком.

Запропоновано також видалити підвішені частки, відсмоктуючи ще гарячий розчин луґу через шар вугільного порошку висотою 1 см, або фільтрувати теплий розчину луґу через скляний фільтр і після охолодження декантувати його від осаду, який випав на дно.

Металічну мідь отримують відновленням оксиду купруму воднем під час кожного наповнення трубки.

Мармур. Можна користуватися будь-яким, не надто грубозернистим мармуром.

Оксид купруму. Для наповнення трубки для спалення вживають два види оксиду купруму, які зберігають в банках з прішліфованими корками.

Дріт оксиду купруму перед використанням розтирають у ступці так, щоб вийшли шматочки з середньою довжиною 4-5 мм.

Дрібний оксид купруму отримують з дроту оксиду купруму розтиранням у фарфоровій чашці і відсіювання її від шматочків, ще мають форму дроту. Оксид купруму у вигляді тонкого порошку, який отримано осадженням, абсолютно непригодний.

Прилад. Прилад, який використовують для визначення нітрогену за методом Дюма, складається з джерела діоксиду карбону, трубки для спалення і азотометра.

Точність аналізу не залежить від того, чи отримують діоксид карбону в апараті Кіппа або з посудини Дьюра, яку наповнено твердою

вуглекислою у вигляді снігу. У випадку постійної роботи краще користуватися твердою вуглекислою, так як однієї посудини Дьюара ємністю 750 мл вистачає приблизно на 5 днів роботи. Якщо прилад застосовується тільки для епізодичних визначень нітрогену і, крім того, у розпорядженні експериментатора ще немає твердої вуглекислоти, діоксид карбону можна з успіхом отримувати з апарату Кіппа. Такий апарат, якщо тільки він вже був у вжитку, відразу ж дає мікропухирці потрібних розмірів після 3-5-кратного видалення повітря. Отриманий діоксид карбону практично не повинен містити повітря і повинен поглинатися 50%-им розчином їдкого калі майже повністю (утворення ледь помітних мікробульбашок). Цій обставині слід приділяти особливу увагу як під час наповнення, так і у процесі використання апарату Кіппа.

Середню кулю апарату наповнюють обробленим мармуром до тубуса. Для того щоб у нижній шар не просипалися дрібні шматки мамору, на дно середнього кулі поміщають коротко нарізані скляні палички (не рекомендується застосовувати для цієї мети шкіряні або прокладки). Потім щільно вставляють в тубус гумовий корок, змащений гліцерином, зі скляною трубкою яка проходить через неї. Корок закріплюють дротом.

До апарату наливають 1,5 л димлячої хлоридної кислоти і такий же об'єм води. Кислотою повинні бути наповнені весь нижній шар і приблизно одна третина верхньої кулі.

Діоксид карбону надходить в трубку для спалення через вивідну скляну трубку з краном. На цій трубці після скляного крана зроблено невелике кулясте розширення (на рисунки не показано), що переходить знову в трубку того ж діаметру. Кулю наповнюють ватою, щоб затримати пари хлоридної кислоти, що захоплюються потоком діоксиду карбону. Кінець товстостінного капіляра (термометричної трубки) приєднують в стик до вивідної трубки апарату Кіппа за допомогою туго натягнутої, змащеної гліцерином вакуумної гумової трубки довжиною близько 100 мм. Обидві скляні трубки в місці з'єднання повинні мати по можливості однаковий

діаметр. Інший кінець термометричної трубки, витягнутий в конус, вставляють за допомогою гумового корка в трубку для спалення.

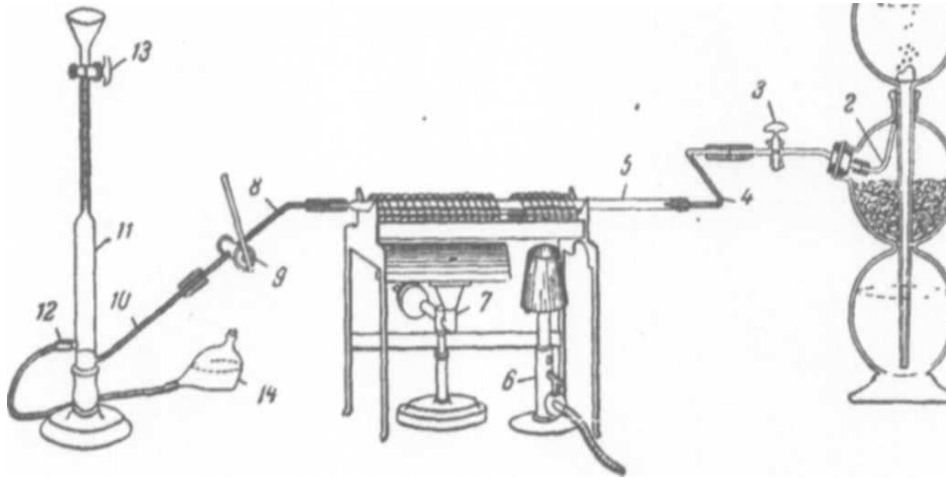


Рис. 1. Прилад для визначення нітрогену мікрометодом Дюма:

1 - Апарат Кіппа; 2 - вигнута трубка; 3, 9, 13 – крани; 4 - Z-подібна трубка, що з'єднує апарат Кіппа з трубкою для спалення; 5 - трубка для спалювання; 6 - рухомий пальник; 7 - стаціонарний пальник печі ; 8 - проміжна трубка; 10 - вхідна трубка; 11 - прецизійний мікроазотометр; 12 - відросток для приєднання гумової трубки; 14 - зрівняльний балон.

Для видалення повітря з свіжозарядженого апарату Кіппа відкривають кран 3. Повітря витісняється з середнього кулі, і починається виділення діоксиду карбону. Спочатку цей газ не задовольняє вимогам до діоксиду карбону, що необхідні під час визначення азоту, так як хлоридна кислота завжди містить розчинине повітря, як домішку до діоксиду карбону. Для того щоб по можливості швидше наситити кислоту вуглекислим газом, у верхній шар кидають 2-3 шматка мармуру завбільшки з горіх, які потрапляють в спадну трубку і, застряє там, виділяють достатню кількість вуглекислого газу. При цьому розчинений в хлоридній кислоті повітря віддається повністю тільки після багаторазового і повторного відкривання і закривання крана, і в верхній шар весь час піднімаються нові порції кислоти.

Для наповнення і підготовки трубки для спалення довжиною 500 мм, що не має бокового відростка, просувають скляною паличкою до відтянутого кінця трубки трохи прокаленого азбесту і помірно ущільнюють його,

утворюючи корок товщиною 5-6 мм. Потім насипають шар (130 мм) дроту оксиду купруму і це постійне наповнення закріплюють азбестовим корком (довжиною 2-3 мм).

Після цього на трубку насувають коротку муфту довжиною 40 мм з дротяної сітки, кладуть трубку на підставку і починають нагрівати шар оксиду купруму, пропускаючи з широкого кінця трубки з корком водень, що проходить попередньо через промивалку з кислим розчином перманганату калію. При цьому шар оксиду купруму завдовжки близько 40 мм відновлюється до металічної міді. Нагрівання шару оксиду купруму починають з кінця, протилежного відтягнутого кінця трубки, і повільно пересувають пальник.

Замість довгого пальника 7 для нагрівання наповнення трубки використовують електричні печі тих же розмірів, що і довгі печі для визначення карбону і гідрогену, що нагріваються до 650-700°C. Особливо придатні роз'ємні печі, які можна відсувати назад для більш швидкого охолодження трубки для спалення.

Як видно з рисунка мікроазотометр 11 складається з поглинальної частини, призначеної для поглинання діоксиду карбону, і каліброваної вузької вимірювальної трубки, що закривається скляним краном 13. До основи азотометра з одного боку підводить газ трубка 10, поєднана з проміжною трубкою 8, а з іншого (дещо вище) - трубка для приєднання зрівняльного балона 14. У нових азотометрах отвір у місці приєднання підводної трубки має діаметр не більше 0,8-1 мм, так як інакше виділяються дуже великі бульбашки, які легко застрягають у вимірювальній трубці.

Поділki на вимірювальній трубці нанесені так, що нульова точка знаходиться біля крана. Шкала починається тільки з 0,05 мл і закінчується 1,2 мл, іноді 1,5 мл. Так як ціна ділення бюретки дорівнює 0,01 мл, то, користуючись лупою, можна робити відліки з точністю до 0,001 мл.

Мікроазотометри калібрують в перевернутому положенні від крана до нижнього краю шкали, заповнюючи весь об'єм ртуттю. Опуклий меніск ртуті і увігнутий меніск розчину луку майже збігається.

Виконання аналізу: Тверді речовини зважують у трубках для зважування з довгою ручкою. Маслянисті і сиропобразні речовини зважують в порцелянових або платинових човниках і поверх речовини насипають дрібний оксид купруму. Рідини зважують в капілярі, розплавляють кристал хлорату калію і заплавляються капіляр. Низькокиплячі рідини зважують в невеликих капілярах щоб уникнути включень повітря.

Зазвичай для аналізу беруть 2-5 мг речовини, враховуючи, що вона має виділити від 0,3 до 0,5 мл азоту. У випадку дослідження речовин, що містять багато азоту, наважка повинна бути зменшена приблизно до 1,5 мг і зважування повинно проводитися з максимально можливою точністю. Речовини, що містять менше 2% нітрогену, і ті, в яких повинні визначатися сліди нітрогену, відносяться до виключень. Для того щоб і в цих випадках також не виходити за межі помилок в 0,2%, наважку збільшують не більше ніж до 8-10 мг.

Тверді речовини (після запису сумарної ваги речовини і трубки для зважування) всипають в «змішувальну трубку». Змішувальну трубку найкраще виготовляти з тугоплавкої мікротрубки, яку обрізають на відстані 70-80 мм від дна, округло шліфують гострі краї дрібним скляним папером і оплавляються.

Для пересипання речовини трубку для зважування беруть в ліву руку і всувають її в змішувальну трубку, попередньо протерту ватою від пилу оксиду купруму, на відстані однієї третини від верхнього краю. Після цього обидві трубки нахиляють до тих пір, поки речовина не пересиплеться в змішувальну трубку. Через 5 хв. порожню трубку, в якій була взята наважка, зважують для визначення маси наважки

Підготовку трубки для спалення починають з того, що спочатку з її відтягнутого кінця знімають гумову трубку. Виймають з неї корок з

підводить трубкою 4 від апарата Кіппа або посудини Дьюара. Після цього висипають змінювані частини наповнення від попереднього визначення в склянку для зберігання, а з іншої банки черпають трубкою для спалення свіжу дрiт оксиду купруму, щоб в трубці вийшов шар оксиду купруму завдовжки 90-100 мм. Якщо в постійному наповненні на шар відновленої міді вже була насипаний грубозернистий оксид купруму, його більше не додають. Поверх насипають шар дрібного оксиду купруму завдовжки 5-10 мм так, щоб частинки досліджуваної речовини, що розміщується слідом за цим шаром, не могли потрапити в шар крупнозернистого оксиду купруму і передчасно згоріти в ньому.

Сильним струшуванням змішують досліджувану речовину в трубці для змішування з оксидом купруму. Потім виймають корок, повільно повертаючи його і поступово постукуючи по ньому, висипають суміш у підготовлену трубку для спалювання через спеціальну лійку.

Якщо речовина була зважена в платиновому або фарфоровому човнику, то на шар великозернистого оксиду купруму відразу насипають шар 50 мм оксиду купруму. На цей шар опускають по стінці трубки човник і слідом за ним висипають дрібний (40-50 мм) і, нарешті, великозернистий (10-20 мм) оксид купруму.

У випадку введення в трубку для спалювання капілярів з досліджуваною рідиною, наповнених за методом Прегля і Пірша, їх поміщають там, де зазвичай знаходиться досліджувана речовина, змішана з дрібним оксидом купруму, і захищають циліндричної спіраллю з свіжокиненої мідної дротяної сітки; довжина спіралі близько 40 мм, внутрішній діаметр 5 мм.

Після цього на трубку для спалювання насувають дротяну муфту довжиною 40 мм для рухомого пальника і кладуть трубку в електричну піч (або у разі застосування довгого пальника кладуть її на підставку) так, щоб вона з боку відтягнутого кінця виступала з печі на 40 мм (не рахуючи відтягнутого кінця). Потім трубку для спалювання закривають

просвердленим гумовим корком, в отвір якого вставляють трубку, з'єднану з джерелом діоксиду карбону.

Щоб витіснити повітря, що потрапило в трубку під час її наповнення, відкривають повністю кран 3 або кран на Т-подібній трубці посудини Дьюара і пропускають через трубку діоксид карбону впродовж 3 хв. (за відключеного азотометра). Потім за відкритих кранів 9 і 13 з'єднують пов'язану з азотометром проміжну трубку 8 з трубкою для спалювання. Закривають кран 9 і наповнюють азотометр розчином лугу, піднімаючи зрівняльний балон до крана 13. Коли розчин лугу витіснить через кран 13 все повітря, кран закривають, зрівняльний балон опускають і, повільно відкриваючи кран 9, встановлюють швидкість проходження газу в 3-4 бульбашки в секунду. Потім запалюють довгий пальник 7 (або включають піч) і нагрівають трубку для спалювання до червоного розжарювання.

Для витіснення азоту з азотометру закривають кран 9 і відкривають кран 3. Після цього обережно встановлюють кран 9, користуючись витягим у важіль ручкою так, щоб у азотометр знову надходило по 2 бульбашки впродовж 3 с. Регулювання положення крана 9 є єдиною операцією під час визначення нітрогену, яка вимагає деякого досвіду. Трубку під час подальшого витіснення азоту ще раз прожарюють полум'ям рухомим пальником впродовж 10 хв. При цьому достатньо, щоб у всій зоні прожарювання (від кінця наповнення до довгого пальника) трубка була нагріта приблизно в чотирьох різних місцях. Після цього нагрівання припиняють, і як тільки бульбашок стане менше, збільшують швидкість витіснення азоту.

Залежно від вмісту нітрогену в речовині від початку визначення до його закінчення проходить близько 30-40 хв. Після закінчення витіснення азоту вішають зрівняльний балон у металеве кільце з прорізом нижче воронки, закривають кран 9 і відключають азотометр з трубкою 8 від трубки для спалювання. Потім закривають гумовою кришкою ще теплу трубку для спалювання і дають їй охолонути під тиском діоксиду карбону.

Якщо меніск розчину їдкою калі оточений бульбашками або піною, треба, не відкриваючи крана 9, затиснути великим і вказівним пальцями посередині гумову трубку, яка з'єднує азотометр зі зрівнюючим балоном, а іншою рукою наносити короткі удари по частині трубки, що лежить на робочому столі, яка веде до азотометру; при цьому розчин лугу проникає в атмосферу азоту і бульбашки лопаються. Тільки після цього відкривають кран 9.

Вирівнювання температури закінчується через 15 хв., після чого записують температуру ($\pm 0,5^\circ\text{C}$), барометричний тиск (± 1 мм рт. ст.) і обсяг газу ($\pm 0,001$ мл) в азотометрі. Для вимірювання обсягу азоту пересувають лупу на висоту меніска, тримають азотометр правою рукою за лійку, лівою рукою встановлюють рівень розчину лугу в зрівнювальному балоні на висоті меніска в азотометре і відчитують в піднятому в повітря азотометрі об'єм азоту.

Обчислення результатів. Беручи до уваги, що «постійна газова помилка» становить 1-1,2%, поправка на капілярні властивості розчину лугу 0,5%, а поправка на тиск пари над ним 0,3%, виміряну величину об'єму зменшують на 2% Обчислений таким чином об'єм є істинним об'ємом азоту в мілілітрах за атмосферних умов. За таблицею для приведення об'єму газу до нормальних умов знаходять логарифм a - масу 1 мл азоту (за даної температури і барометричного тиску). Вміст нітрогену (w) у відсотках обчислюють за формулою

$$w = \frac{a \cdot (V - n) \cdot 100}{m}$$

Де: a – маса 1 мл азоту за даної температури (t) і виправленого тиску; V - об'єм азоту, в мл; n - поправка, яку отримують для даного об'єму під час калібрування азотометра, в мл; m – наважка проби, в мг.

2.2. Об'ємне визначення нітрогену

2.2.1. Метод К'ельдаля

За методом К'ельдаля речовину піддають мокрому спалюванню за допомогою сульфатної кислоти в присутності каталізаторів, а в деяких випадках з додаванням відновників. Нітроген при цьому переходить в амоніак, який в кислому розчині утворює сульфат амонію. Після подлужнення розчину амоніак переганяють з водяною парою і поглинають відомою кількістю 0,01 н розчину кислоти. Надлишок кислоти визначають зворотним титруванням лугом. Мізерно малі кількості амоніаку визначають іодометрично за допомогою 0,005 н розчинів або колориметрично реагентом Несслера.

Як вже було зазначено, методом К'ельдаля не вдається точно визначати нітроген в деяких речовинах. Уже той факт, що в літературі весь час з'являються роботи, присвячені створенню універсального методу розкладання, говорить про те, що спосіб К'ельдаля не можна вважати надійним для аналізу будь-яких сполук.

Зазвичай речовину розкладають сульфатною кислотою, до якої додають сульфат калію (для підвищення температури кипіння суміші) і ртуть. Після ґрунтовних досліджень було зроблено висновок, що найбільш придатним каталізатором є ртуть. Велике значення мають також концентрація сульфату калію, температура (340°C) і тривалість розкладання (4 год.). За методом Прегля речовину розкладають сульфатною кислотою, сульфатом калію і повторно додають пергідроль. У деяких випадках добрі результати дає додавання відновників або відновників в суміші з каталізаторами (залізо, селен, глюкоза та ін.) Найкращим способом розкладання є метод Фрідріха, за яким речовина спочатку відновлюється йодидною кислотою, а після цього розкладають сульфатною кислотою. Цим методом з великою точністю визначають нітро-, нітрузо- і азосполуки, а також гідразини, дінитрогідразони, оазони, оксими та інші сполуки і навіть деякі діазосполуки, тому цей метод буде описаний докладно.

Однак слід підкреслити, що і у разі вживання йодидної кислоти, мікромодифікації методу К'ельдаля все ж не можна вважати такими ж універсальними, як спосіб Дюма. Наприклад, йодидна кислота абсолютно непридатна для аналізу діазокетонів $R-CO-CHN_2$, від яких вже на холоді під дією йодидної кислоти відщеплюється азот.

За новим способом Цінеке речовину розкладають сульфатною кислотою в присутності платинової черні і азот, який виділився, збирають в азотометрі.

Користуючись кількома приладами, можна приєднувати їх до одного джерела повітря; це дозволяє виконати впродовж робочого дня велику кількість аналізів.

Методика визначення

Реактиви: Ацетат меркурію, ч. д. а.; їдкий натр, 0,01 н розчин, його титр перевіряють, застосовуючи як індикатор метиловий червоний; їдке калі, 30%-ий розчин, який містить 5% тіосульфату натрію (Готують, розчиняючи 60 г гідроксиду калію (в таблетках) в 200 г води і додаючи до розчину луку 10 г тіосульфату натрію для руйнування амонійних сполук гідраргіриму, які утворюються під час розкладання речовини. Якщо для розкладання речовини не користуються сполуками гідраргіриму, додавати тіосульфат не потрібно); йодидна кислота, d 1,7; метиловий червоний, 0,1%-ий розчин в метиловому спирті; сульфатна кислота, d 1,4; хлоридна кислота, 0,01 н розчин; сульфат калію, ч. д. а.; фосфор червоний.

Прилад для визначення нітрогену за методом К'ельдаля виготовлений з термостійкого скла і складається з колби 1 для розкладання і перегонки ємністю 45-50 мл. Довжина горла колби разом зі шліфами 9,5 см. Насадка для відгонки з'єднана з лійкою 2, бризковловлювачем 4 і приплавленим спіральним холодильником 5. Вище шліфа вона має кулясте розширення, в яке впаяна скляна трубка з внутрішнім діаметром 0,3-0,4 см, яка є продовженням трубки лійки. Кінець трубки повинен відстояти від дна колби приблизно на 0,3-0,4 см для того, щоб бульбашки повітря перешкождали

припиненню кипіння. З'єднання на шліфі закріплюють двома сталевими пружинками. Лійка 2 складається з широкої скляної трубки діаметром близько 2,8 см і висотою 7 см і більш вузькою сполучної трубки, яка починається нижче внутрішнього шліфа, і в яку впаяна трубка для підведення повітря. Притерта до ніжнього шліфа воронки скляна паличка 3 розширюється в шліфі і закріплюється вгорі гумовою стрічкою, простягається через верх палички й зачіпається за гачки на краях воронки.

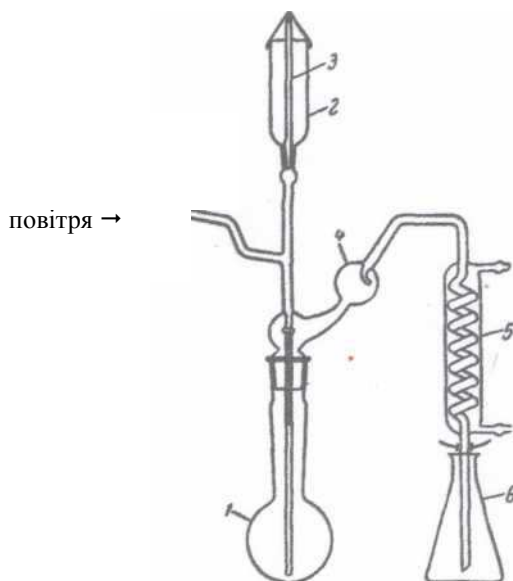


Рис. 2. Прилад для визначення нітрогену за методом К'ельдаля.

Як приймач 6 застосовують конічну колбу з кварцу ємністю 100 мл. Для того щоб можна було затиснути прилад в лапку штатива, на горизонтальну частину трубки між бризгоуловлювачем і холодильником надягають просвердлений і потім розрізаний навпіл корковий корок, який обв'язують дротом.

Колбу для перегонки найкраще нагрівати на маленькій ванні Бабо.

Виконання аналізу: Щоб уникнути невдачі дуже бажано знати, який характер зв'язків нітрогену, чи летка ця речовина нижче температури кипіння йодидної кислоти і чи не утворює вона з цієї кислотою летких продуктів розкладання. Мінералізацію деяких гетероциклічних (антипірин) та летких речовин треба проводити в запаяній трубці. Діазосполуки, легко відщеплюють елементарний азот, іноді можна перетворити на речовини, придатні для визначення в них нітрогену методом К'ельдаля, шляхом їх

азосполучення з фенолом (утворення стійких азосполук). Для цього речовину розчиняють в 3-4-кратній кількості фенолу на водяній ванні і після охолодження розкладають азосполуку як звичайно. Всі інші речовини можна розкласти без попередньої обробки, нагріваючи їх в колбі К'ельдаля.

Тверді речовини, що розкладаються в запаяній трубці або безпосередньо в колбі К'ельдаля, зважують в трубці для зважування з довгою ручкою. В'язкі рідкі речовини зважують у фарфоровому човнику, який опускають в колбу по стінці. Рідини зважують в капілярах. Капіляри проштовхують відкритим кінцем вниз в йодидну кислоту, попередньо налиту в тугоплавку мікротрубку, і разчавлюють в ній. Якщо рідина дуже летка, трубку під час запаювання необхідно охолоджувати льодом. Розчавлювати капіляр в даному випадку не треба, так як речовина у разі нагрівання повністю переганяється в розчин для розкладання.

Для розкладання наважку речовини, що знаходиться в колбі К'ельдаля, змішують з кількома крупинками червоного фосфору і 1 мл йодидної кислоти. Якщо речовина піддавалося попередній обробці, додають тільки фосфор. Потім встановлюють колбу на підставку для розкладання, з'єднують витяжну трубу з водоструменевим насосом і нагрівають колбу над маленьким полум'ям пальника до тих пір, поки не закипить йодидна кислота. Після 30 хв. спокійного кипіння в колбу уздовж стінок горла з промивалки наливають тонким струменем воду, заповнюючи колбу приблизно до половини. Під час додавання з піпетки 2 мл концентрованої сульфатної кислоти, струшують і починають нагрівати сильним полум'ям до енергійного кипіння, щоб відігнати воду і йодидну кислоту. Приблизно через годину з розчину відганяється весь йод і велика частина йодидної кислоти та розчин стає абсолютно світлим. Коли горло колби також очиститься від відгону йоду, в неї вносять щіпку ацетату меркурію і в 2-3 рази більшу кількість сульфату калію; знову встановлюють колбу на підставку для розкладання і нагрівають до кипіння впродовж ще 30 хв. Потім гасять пальник, дають

рідини охолоджують і обережно розбавляють дистильованою водою (порціями по 2-3 мл) до об'єму 15-20 мл.

Як тільки розкладання речовини закінчено, складають прилад для перегонки. Одночасно встановлюють швидкість проходження повітря, що надходить із сталевого балону або по трубопроводу для стисненого повітря, так, щоб через колбу для перегонки проходило близько 2 бульбашок в секунду. Повітря очищають, пропускаючи його через промивалку, наповнену розведеною сульфатною кислотою (1:1). Перш ніж приєднати до приладу колбу, внутрішні стінки колби обмивають з промивалки тонким струменем дистильованої води, починаючи зверху і добре змочуючи шліф, до тих пір, поки в колбі не збереться близько 20-25 мл рідини. Потім приєднують колбу з розкладеним розчином до приладу, зачіпають за гачки запобіжні пружинки і підставляють під колбу ванну Бабо.

У конічну колбу ємністю 100 мл, що служить приймачем, вводять 8 мл точно 0,01 н. розчину хлоридної кислоти і вносять скляним волоском трохи індикатора - метилового червоного. Колбу установлюють під холодильником з невеликим нахилом так, щоб кінець холодильника занурився у розчин.

Потім вливають мірним циліндром у воронку 18 мл 30%-ого розчину луку і, обережно піднімаючи скляну паличку, припливають до розчину в колбі для перегонки близько 15 мл цього розчину. Не звертаючи уваги на те, що відбувається при цьому розігрівання, негайно ж починають нагрівати колбу. Вміст колби закипає через 1-2 хв. Відгонку ведуть впродовж 4 хв., рахуючи з моменту появи в холодильнику конденсату. Залежно від інтенсивності нагрівання за цей час відганяється 7-10 мл дистилату. Дотримання зазначеного вище розведення має істотне значення з тієї причини, що до кінця перегонки, у разі підвищення концентрації солі, кипіння, яке спочатку було рівномірним, починає проходити з поштовхами.

Після закінчення відгонки приймач опускають настільки, щоб кінець холодильника опинився на 2 см вище поверхні кислоти, потім ополіскують кінець холодильника струменем води з промивалки (2-3 мл) і відставляють

приймач. Перш ніж приступити до титрування, прибирають пальник з-під ванни Бабо.

Кислий розчин, до якого для точного визначення кінця титрування додано трохи індикатора, кип'ятять впродовж нетривалого часу і титрують 0,01 н розчином лугу до переходу червоного забарвлення в канарково-жовте. Забарвлення повинна зберігатися впродовж 2 хв. Різниця між кількостями залитої і відтитрованої кислоти відповідає кількості нітрогену, перетвореного на амоніак.

Для підготовки апарату до наступного визначення знімають колбу К'ельдаля. За час титрування шліф дистиляційної насадки встигає охолонути приблизно до 30-40°C. Обполіскують стержень лійки з зовнішнього боку, вводять у лійку з внутрішнім шліфом 15 мл 30%-ого розчину лугу і приєднують для перегонки іншу колбу К'ельдаля з наступною розкладеною пробєю речовини.

Обчислення результатів: Вміст нітрогену (w) у відсотках обчислюють за формулою:

$$w = \frac{E_N \cdot (K \cdot N \cdot V_{\text{HCl}} - K \cdot N \cdot V_{\text{NaOH}}) \cdot 100}{m}$$

де $E_N = 0,01401$.

Встановлено, що під час аналізу за методом К'ельдаля сполук типу фолієвої кислоти з конденсованими піримідивими і піразиновими кільцями в молекулі виходять кращі результати, ніж у разі аналізу за методом Дюма. Точно так само в сполуках, що містять кілька N-метильних груп, зазвичай за методом Дюма визначається не весь нітроген, у той час як за методом К'ельдаля отримують правильні результати. Отримання занижених результатів пояснюється тим, що метиламін, проходячи через наповнення трубки, розкладається не повністю.

2.2.2. Макровизначення нітрогену гідруванням за Тер-Мейлером і Реслінгом

Органічну речовину нагрівають в струмені водню приблизно за 200°C в присутності дрібно подрібненого нікелю, який активовано діоксидом торію.

Нітроген при цьому кількісно переходить в амоніак. Останній вловлюють кислотою, надлишок якої титрують. Метод застосовують досить широко, особливо в заводських лабораторіях під час визначенні малих кількостей нітрогену в бензині і т. п. Труднощі зустрічаються тільки під час аналізу амінокислот і речовин, що утворюють за нагрівання пек. Цим способом можна визначати нітроген також у сполуках, що містять галогени і сульфур; при цьому необхідно лише помістити перед гідруючим контактом гранульоване натронним вапно.

Реактиви: азбест, коротко волокнистий; водень із сталевого баллону; їдкий натр, 0,02 н розчин (Титри розчинів кислоти і лугу визначають в присутності метилового червоного); метиловий червоний, 0,1%-ий розчин в метиловому спиртї; натронне вапно, гранульоване; нітрат торію; оксид ніколу (дрібнодисперсний); сульфатна кислота, 0,02 н розчин.

Прилад: Для очищення водню використовують дві звичайні промивні склянки ємністю 100 мл. В одній склянці міститься лужний розчин, а в іншій - сульфатнокислий 5%-ий розчин перманганату калію. До них приєднують реакційну трубку з прозорого кварцу або дуже тугоплавкого скла (внутрішній діаметр трубки 10 мм, довжина разом з приплавленим відтягнутим кінцем 400 мм). У трубку поміщають каталізатор і з'єднують її за допомогою шматка гумової трубки з маленькою подовженою промивною склянкою (довжина 150 мм, внутрішній діаметр 15 мм, ємність – 20 мл), наповненою кислотою.

Частину трубки, де знаходиться каталізатор, поміщають в алюмінієвий блок і нагрівають до 250°C за допомогою довгої мікрогрїлки. Алюмінієвий блок довжиною 200 мм, шириною 60 мм і висотою 40 мм має два канали, один діаметром 18 мм – для трубки, другий для змінного термометра. Блок поміщають на спеціальну сталеву підставку і для теплоізоляції покривають зовні азбестовим картоном. Наважку речовини беруть у фарфоровому або, краще, нікелевому човнику (40×5×6 мм).

Виконання аналізу: Каталізатор гідрування готують шляхом змішування в порцеляновій чашці оксиду нікелю з нітратом торію (10% за вагою). У чашку додають воду в кількості, необхідній для розчинення нітрату торію, і випарюють суміш насухо на водяній ванні. Далі розтирають суміш в тонкий порошок, вносять її у звичайну трубку для спалювання і відновлюють в електричній печі в струмені водню за 250-300°C. Відновлення вважається закінченим, як тільки припиниться виділення амоніаку з нітрату торію. При цьому торій не відновлюється, а переходить в діоксид торію. Після охолодження маси в струмені водню її поміщають у склянку зі скляним корком, заповнену вуглекислим газом. Впродовж декількох днів маса втрачає свої пірофорні властивості. Для отримання каталізатора змішують (шляхом енергійного струшування у відносно великій склянці для порошоків) приблизно 1 частина коротковолокнистого азбесту з 2 частинами відновленої суміші оксиду нікелю з нітратом торію.

Для наповнення трубки в неї насамперед вводять пухкий корок з азбестового волокна, який щільно притискають скляною паличкою до відтягнутою кінця. На цей корок насипають шар каталізатора довжиною ~200 мм і злегка ущільнюють. За ним поміщають шар натронного вапна довжиною 20 мм і впритул до цього шару знову створюють азбестовий корок.

Після цього трубку поміщають в алюмінієвий блок і приєднують її відтягнутою частиною як приймача до промивної склянки. Потім трубку закривають гумовим корком, через який проходить скляна трубка, сполучена за допомогою пропареної гумової трубки з промивалкою, що містять розчин перманганату калію. Промивалки приєднані до балона з воднем через регулятор тиску.

Для початку проводять контрольний дослід, для чого через прилад пропускають водень зі швидкістю 2 бульбашки в секунду, контакт нагрівають приблизно до 250°C, а в промивну склянку вливають 10,00 мл

0,02 н розчину сульфатної кислоти. Контрольний досвід після пропускання водню впродовж 1 год. повинен дати практично нульовий результат.

У порцеляновому або нікелевому човнику зважують 5-10 мг тонко подрібненої досліджуваної речовини, додають щіпку (приблизно 0,5 г) каталізатора (діоксид торію і нікель) і добре перемішують платиновим дротом. Для того щоб дуже добре змішати речовина з каталізатором рекомендується розчинити речовину в човнику в декількох краплях відповідного розчинника (вода, етиловий спирт, ацетон) і потім змішати з каталізатором. Рідини зважують в капілярах і відкриті капіляри кладуть у човник так, щоб рідина під час витікання вбиралася порошком нікелю.

Після цього човник засовують в підготовлену для проведення визначення трубку (приблизно на відстані 30 мм перед шаром натронного вапна) і закривають трубку гумовою корком. У приймач вливають, залежно від очікуваної кількості нітрогену, до 20 мл 0,02 н розчину сульфатної кислоти, що містить мізерно малу кількість метилового червоного, приєднують його до трубки і починають гідрування. Встановлюють знову швидкість проходження водню 2 бульбашки в секунду і починають нагрівати речовину маленьким полум'ям, користуючись при цьому муфтою з дротяної сітки. Якщо в трубці між човником і натронним вапном конденсується рідина або осідає тверда речовина, їх не можна видалити нагріванням, тому що може статися, що внаслідок занадто швидкого утворення газу наявного водню може не вистачити для повного гідрування. Щоб уникнути цього треба дати можливість нагрітому водню спокійно захоплювати за собою речовину, що виділилася. В кінці процесу гідрування човник сильно нагрівають повним полум'ям пальника Бунзена, а потім прожарюють також і шар натронного вапна, щоб видалити осілі в ньому сліди досліджуваної речовини. Весь процес гідрування триває 20 хв. Після закінчення гідрування роз'єднують приймач, змивають його вміст в конічну колбу, кип'ятять і титрують 0,02 н розчином лугу так само як під час визначення нітрогену за мікрометодом

К'єльдаля. Для титрування амоніаку, отриманого під час гідрування, застосовують також буру і бійодат калію

Обчислення результатів: Вміст нітрогену (w) у відсотках обчислюють за формулою:

$$w = \frac{E_N \cdot (K \cdot N \cdot V_{H_2SO_4} - K \cdot N \cdot V_{NaOH}) \cdot 100}{m}$$

де $E_N = 0,01401$.

Розділ 3

МЕТОДИ ВИЯВЛЕННЯ АМІНОГРУПИ**3.1. Реакції, придатні для виявлення будь-яких амінів**

3.1.1. Методика виявлення основ за Файглем

Методика виявлення

Реактив. 1 мл розчину сульфату нікелю (7,7 мг/мл) добре перемішують з 1 мл спиртного розчину диметилглюксиму. Суміші дають трохи постояти, потім фільтрують, осад відкидають. Отримують зеленуватий розчин, в закритій склянці стійкий протягом довгого часу.

Проведення аналізу. Дві краплі розчину проби або декілька міліграм твердої речовини поміщають на пластинку для краплинної проби. У присутності основи під час додавання двох крапель реактиву з'являється червоне забарвлення або випадає осад червоного кольору (інколи лише через деякий час).

Основи внаслідок зміщення рівноваги осаджують з отриманого насиченого розчину комплексну сполуку ніколу червоного кольору. Дуже слабкі основи (наприклад, солі, що дають при гідролізі лужну реакцію) виявляються цією реакцією і в тому випадку, коли вони не проявляють виразної лужної реакції на індикаторний папір. Проте вказана реакція не дозволяє виявити дуже слабкі основи, такі, як дифеніламін або нітроаніліни.

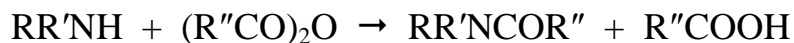
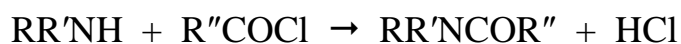
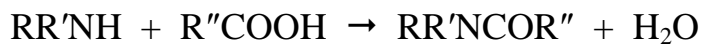
3.1.2. Утворення солей.

Для виявлення амінів можна використовувати їх здатність до утворення характерних солей, що добре кристалізуються, з багатьма мінеральними і органічними кислотами. Як кислоти найкраще використовувати 2,4- або 3,5-динітробензойну кислоту, пікринову кислоту і сухий гідрогенхлорид.

3.1.3. Ацилювання.

Реакції ацилювання можуть зазнавати первинні і вторинні аміни, що містять в групах NH_2 і NH гідроген, здатний заміщатися кислотним залишком.

Найчастіше ацилюють оцтовою або бензойною кислотою, проте зручніше застосовувати інші кислоти.



Ацетилювання

В більшості випадків ацетилювання амінів протікає дуже легко. В аніліну один з атомів гідрогену аміногрупи вдається замінити ацетилом просто за тривалого кип'ятіння з оцтовою кислотою. Проте, як правило, аміни ацетилюють ацетилхлоридом або оцтовим ангідридом. Швидкість реакції різна залежно від будови аміну. Бувають випадки, коли ацетилювання досягається вже за кімнатної температури, але найчастіше потрібне нагрівання.

Інколи не обов'язково застосовувати вільну основу, можна ацетилювати і гідрохлориди амінів, додавши до реакційної суміші ацетат натрію для зв'язування хлоридної кислоти.

Перевага методу ацетилювання полягає і в тому, що ацетильний залишок можна потім видалити гідролізом у вигляді оцтової кислоти. Останню відганяють, і визначають її вміст в дистиляті титруванням (за відсутності летких амінів).

Ацетилювання ацетилхлоридом проводиться або без розчинника, або в ефірному або бензеновому розчині. Інколи використовують як розчинник і розбавлену оцтову кислоту.

Методика виявлення аніліну

До кількох крапель аніліну додають кілька крапель ацетилхлориду, що викликає бурхливу реакцію, яка надалі протікає спокійно. Після закінчення реакції суміш виливають у воду, під час цього виділяється кристалічний ацетанлід.

До реакційної суміші додають ацетат натрію для зв'язування хлоридної кислоти, що утворюється.

Аналогічно здійснюється і ацетилювання оцтовим ангідридом. Якщо реакцію необхідно вести в розчиннику, то як останній застосовують індиферентні розчинники, а також воду, водні розчини лугів, спирт і, нарешті, піридин (див. таблицю 1).

Бензоїлування

Бензоїлування амінів бензоїлхлоридом проводиться переважно в розчині бензену. Для скріплення хлоридної кислоти, що утворюється, були запропоновані різні речовини: кристалічний гідроксид барію, розчин їдкового калію, карбонат калію, ацетат натрію і так далі. Інколи вдається провести бензоїлування амінів бензойним ангідридом або навіть бензойною кислотою.

Методика утворення бензоїламінів

У невелику склянку з притертим корком вносять 5 мл етанолу, 10 мл води і 2 мл бензоїлхлориду. До цієї суміші додають порціями за інтенсивного перемішування 10 мл 20%-ного розчину гідроксиду натрію. Суміш перемішують кілька хвилин і перевіряють лакмусовим папірцем відсутність кислоти. Бензоїламін відфільтровують.

Методика бензоїлуванням аніліну

1,8 г аніліну розчиняють в 20 мл безводного ефіру, додають 4,2 г тонкоподрібненого карбонату калію і нагрівають із зворотним холодильником на водяній ванні. Поступово з крапельної лійки підливають 2,8 г свіжоперегнаного бензоїлхлориду і кип'ятять ще 2 год. Ефір відганяють, залишок промивають водою, кристалічний осад відфільтровують. Після перекристалізації бензанлід топиться за 163°C.

Ацилювання бензенсульфохлоридом

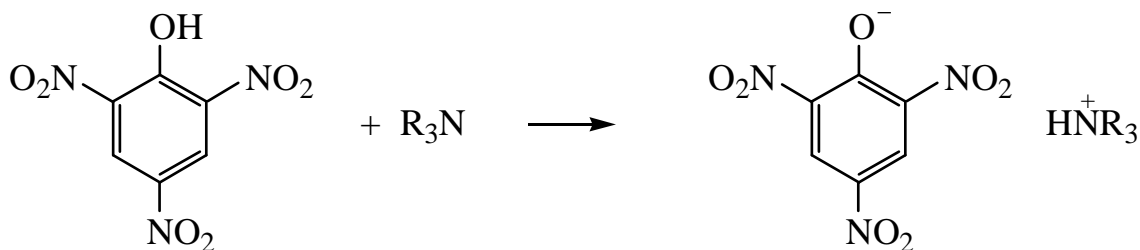
Ацилювання проводять у присутності лугів. При цьому первинні і вторинні аміни дають відповідні сульфаміди $C_6H_5SO_2NHR$ і $C_6H_5SO_2NR_2$, з яких лише перші розчиняються в надлишку лугу. Третинні аміни з сульфохлоридами не реагують. Ця реакція дозволяє розділити суміші основ.

Сульфаміди з первинних амінів можуть бути виділені незміненими з лужних розчинів після підкислення.

Методика утворення сульфамідів

Амін, розчинений або суспендований приблизно в 10% розчині їдкого калію або натрію, струшують з бензенсульфохлоридом, що вноситься невеликими порціями. При нагріванні бензенсульфохлорид досить швидко вступає в реакцію. Вкінці реакційну суміш нагрівають до зникнення запаху сульфохлориду, причому реакційна маса повинна до кінця зберігати лужну реакцію. Сульфаміди вторинних амінів виділяються в твердому вигляді або у вигляді оливи. Сульфаміди первинних амінів можна виділити після підкислення, як правило, в кристалічному вигляді і досить чистому стані. Третинні аміни, що не вступили в реакцію, відділяють відповідним чином, наприклад розчиняють в розчинах кислот або відганяють з водяною парою. Визначають температуру топлення бензенсульфамідів.

3.1.4. Реакція з пікриною кислотою

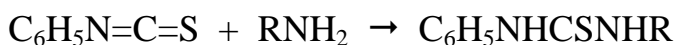


Методика утворення пікрамідів

Рівні кількості аміну і пікринової кислоти змішують у пробівці і нагрівають 10 хв. на водяній ванні до повного розтоплення. Стоп охолоджують і перекристалізують з етанолу.

3.1.5. Реакція з фенілізотіоціанатом

Первинні і вторинні аміни реагують з фенілізотіоціанатом і утворюють фенільований тіокарбамід:



Замість фенілізотіоціанату можна застосовувати α -нафтилізотіоціанат.

Методика утворення фенілтіокарбамідів

Еквівалентні кількості аміну і ізотіоціанату розчиняють в невеликій кількості спирту і перемішують протягом декількох хвилин. Якщо реакція не почнеться, то нагрівають 5-15 хв. зі зворотним холодильником. Під час охолодження і розтирання скляною паличкою кристалізується похідне карбаміду. Продукт реакції перекристалізують зі спирту. Інколи амін розчиняють в індиферентному безводному розчиннику - бензині, бензені і ін. Визначають температуру топлення утворених фенілтіокарбамідів.

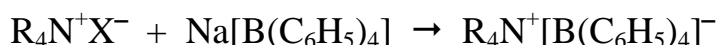
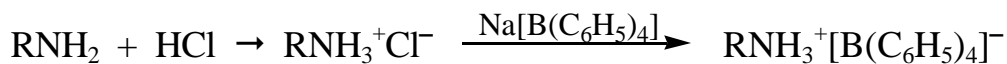
Таблиця 1.1

Температури топлення деяких амінів і їх похідних

Амін	$t_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$				
	амін	бензен- сульфамід	пiкрат	фенілтіо- карбамід	ацетамід
Метиламін		30	215	113	—
Етиламін	—	58	165	135	—
Пропіламін	—	36	135	63	—
Бутиламін	—	—	151	65	—
Етилендіамін	—	168	233	102	—
Етаноламін	—	—	160	—	—
Диметиламін	—	47	158	135	—
Діетиламін	—	42	155	34	—
Діетаноламін	26	—	110	—	—
Анілін	—	112	—	154	114
<i>n</i> -Толуїдин	44	120	181	141	145
α -Нафтиламін	50	169	163	165	160
β -Нафтиламін	113	102	195	129	134
Фенілгідрозин	23	—	—	177	128
Бензиламін	—	88	199	156	60
β -Фенілетиламін	—	69	167	135	51
<i>o</i> -Фенетидін	—	102	—	137	79
<i>n</i> -Фенетидін	—	143	69	148	135
<i>o</i> -Нітроанілін	71	104	73	—	94
<i>m</i> -Нітроанілін	114	136	143	160	155
<i>n</i> -Нітроанілін	148	139	100	—	216
<i>o</i> -Фенілендіамін	102	186	208	—	186
<i>m</i> -Фенілендіамін	64	194	184	—	191

<i>n</i> -Фенілендіамін	141	247	—	—	304
Бензедин	126	235	—	—	317
<i>n</i> -Амінодиметиланілін	41	—	188	—	132
Метиланілін	—	79	145	—	103
Етиланілін	—	—	138	—	55
Дифеніламін	54	123	182	—	103

3.1.6. Реакція з тетрафенілборатом натрію



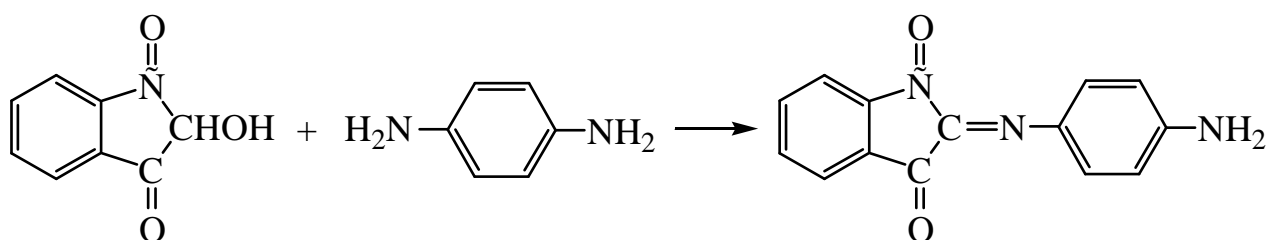
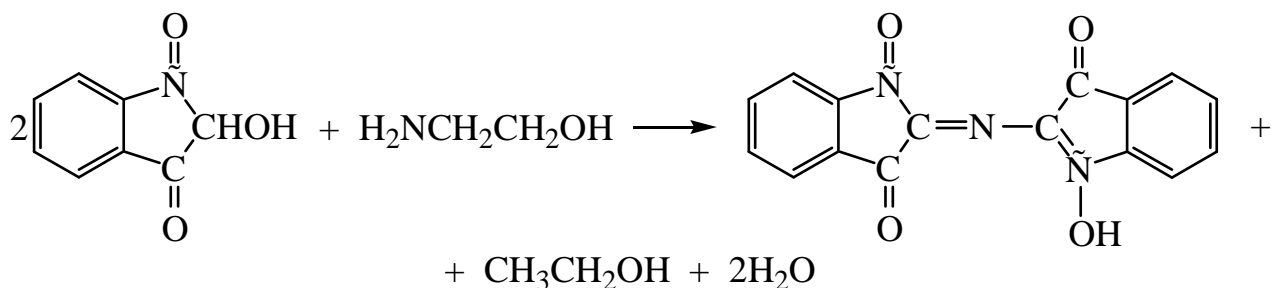
Методика виявлення

До 5 мл розчину, що містить 5-10 мг аміну (рН 2-3), підливають 1 – 2 мл 0,6%-ного розчину тетрафенілборату натрію. Миттєво утворюється рясний білий осад. Іони калію, рубідію, цезію, амонію і меркурію(II), йодид метилдіетилсульфонію і хлорид *S*-бензилтіуронію заважають реакції. Багато амінів, в яких константа основності більше 10^{-11} , вступають в цю реакцію за кімнатної температури.

3.2. Виявлення первинних аліфатичних амінів

3.2.1. Реакція з нінгідрином.

Окрім амінокислот нінгідрин реагує також з багатьма амінами, переважно первинними, з утворенням фіолетового забарвлення.

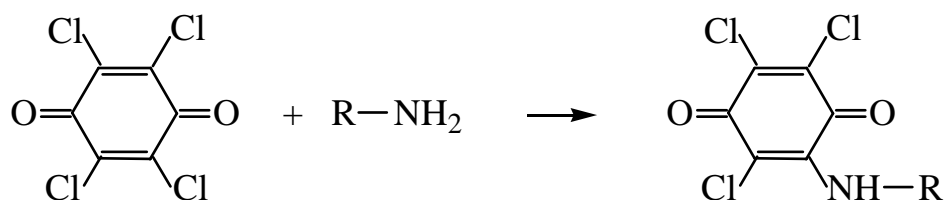


Методика виявлення

Реактив. 1 г нінгідрину розчиняють в 100 мл бутилового спирту, насиченого водою.

Проведення аналізу. Декілька міліграм речовини нагрівають з 2 мл розчину нінгідрину в бутиловому спирті. За наявності аміну утворюється фіолетове забарвлення.

3.2.2. Реакція з хлоранілом (тетрахлор-*n*-хіноном)



Методика виявлення

Реактив. 0,1 г хлоранілу розчиняють в 100 мл епіхлоргідрину.

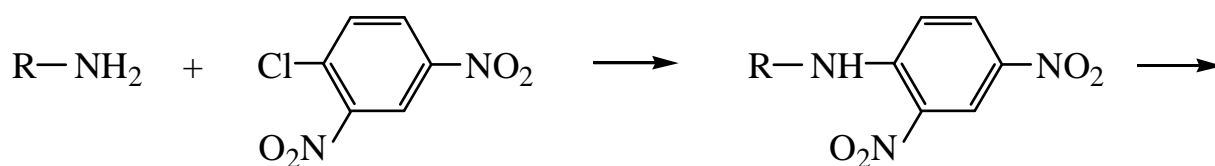
Проведення аналізу. Декілька міліграм речовини нагрівають з 1 мл реактиву на дуже слабкому вогні протягом 1-3 хв. Первинні аміни дають червоне забарвлення, а вторинні - від синьо-фіолетового до синьо-зеленого.

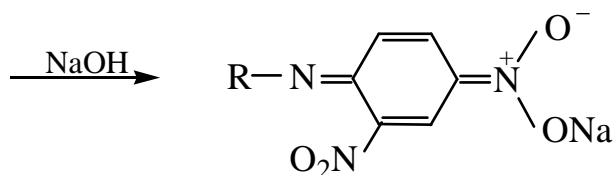
3.2.3. Реакція Риміні.

Методика виявлення

Проведення аналізу. До 5 мл розбавленого розчину аміну додають 1 мл ацетону, що не містить ацетальдегіду, і краплю 1%-ного розчину нітропрусиду натрію. Незабаром з'являється червоно-фіолетове забарвлення. Аміни, добре розчинні у воді, виявляються найчіткіше, навіть у присутності вторинних алкіл-амінів. В той же час не всі похідні даного класу дають позитивну реакцію.

3.2.4. Реакція з 2,4-динітрохлорбенzenом.





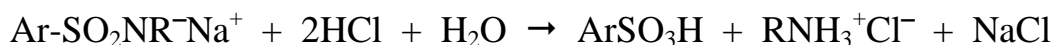
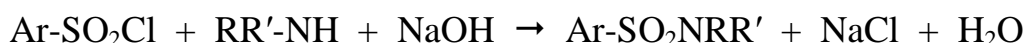
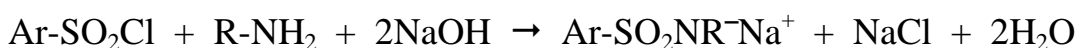
Методика виявлення

Проведення аналізу. На фільтрувальний папір, просочений насиченим спиртним розчином 2,4-динітрохлоробензену, наносять краплю розчину аміну. Первинні аміни викликають появу жовтого забарвлення, а вторинні і третинні - знебарвлення.

3.3. Реакції, що дозволяють розрізнити первинні, вторинні і третинні аміни

3.3.1. Взаємодія амінів з бензенсульфохлоридом

Для розділення амінів за методом Гінсберга використовують різну розчинність сульфамідів первинних і вторинних амінів у лугах. Первинні розчинні в них, вторинні нерозчинні. А так як третинні аміни не дають сульфонамідів, цей метод дозволяє ідентифікувати і розділити всі три типи амінів. У тих випадках, коли метод використовується для розділення суміші амінів, сульфонаміди гідролізують за нагрівання в колбі зі зворотним холодильником з утворенням вихідних амінів.



У разі проведення реакції амінів з бензенсульфохлоридом в розчині піридину вдається за забарвленням розчинів ідентифікувати аміни.

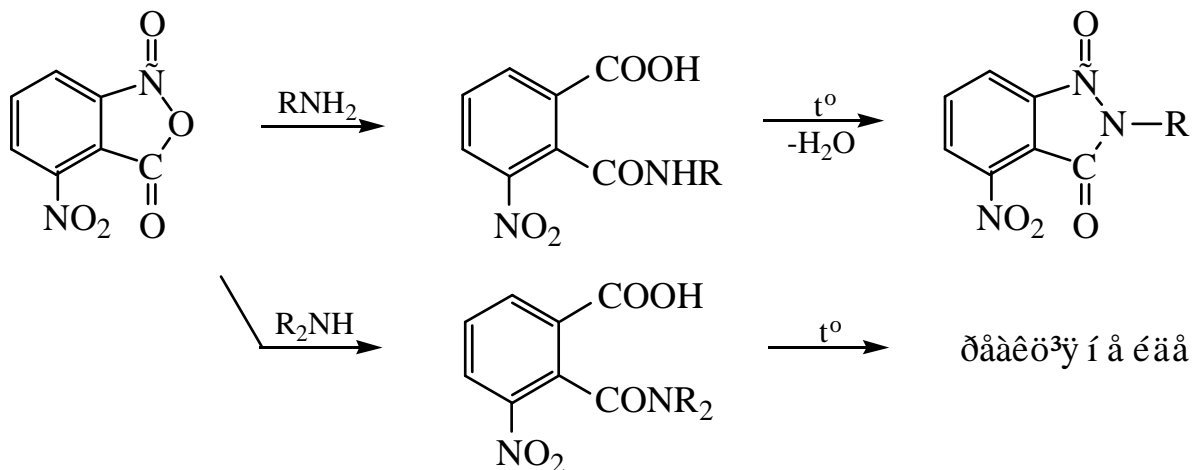
Методика виявлення за Гінсбергом

Проведення аналізу Близько 100 мг аміну розчиняють в 1-2 мл піридину, додають 0,5 мл 10%-ного розчину їдкого натрію, добре перемішують, додають краплю бензенсульфохлориду і знову перемішують. У присутності первинних амінів з'являється жовтувате або яскраво-жовте

забарвлення, третинні дають забарвлення від рожевого до пурпурно-червоного, вторинні - від світло-коричневого (кольори шкіри) до темно-коричневого.

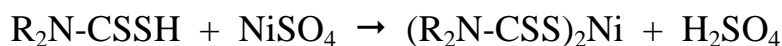
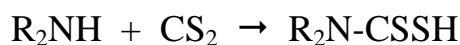
3.3.2. Взаємодія амінів з 3-нітрофталевим ангідридом

3-Нітрофталевий ангідрид реагує з первинними і вторинними амінами з утворенням моноаміду фталевої кислоти. Моноаміди первинних амінів у разі нагрівання до 145°C дегідратуються з утворенням алкіл-3-нітрофталіміду. Похідні вторинних амінів за такої температури стійкі. Це дозволяє відрізнити первинні, вторинні і третинні аміни і отримати характерні похідні первинних і вторинних амінів.



3.4. Виявлення вторинних аліфатичних амінів

3.4.1. Виявлення у вигляді дитіокарбамату ніколу



Методика виявлення

Реактив. До розчину 500 мг гексагідрату хлориду ніколу(II) в 100 мл води підливають стільки карбондисульфїду, аби розчин був по відношенню до нього насиченим, і ще декілька крапель, які залишаються нерозчиненими.

Проведення аналізу. 30-50 мг аміну розчиняють в 5 мл води. Якщо амін не розчиняється у воді, додають краплю хлоридної кислоти. До 1 мл реактиву приливають 0,5-1 мл концентрованого водного амонїаку і 0,5-1 мл розчину

проби. Вторинні алкіламіни зазвичай дають зеленувато-жовте забарвлення, інколи з утворенням осаду, вторинні арилами́ни - білий або коричнювато-жовтий осад.

3.4.2. Реакція з нітропрусидом натрію

Оскільки синє забарвлення, що утворюється нітропрусидом натрію і піперидином у разі дії ацетальдегіду або акролеїну, утворюється і з іншими вторинними амінами, цю реакцію можна використовувати також для виявлення вторинних амінів.

Методика виявлення

Проведення аналізу. Водний розчин проби змішують з декількома краплями 1%-ного розчину нітропрусиду натрію, об'єм якого має бути приблизно в 10 разів менше, ніж об'єм ацетальдегіду. Вторинні аміни дають синє або фіолетове забарвлення.

3.5. Виявлення третинних аліфатичних амінів

3.5.1. Кольорова реакція з лимонною кислотою

Розчини лимонної (2-окси-1,2,3-пропантрикарбонова кислота), аконітової (пропен-1,2,3-трикарбонова кислота) і малонової (метандикарбонова кислота) кислот за нагрівання з третинними амінами набувають червоного або фіолетового забарвлення.

Методика виявлення

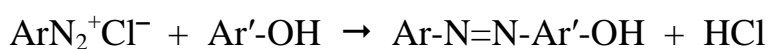
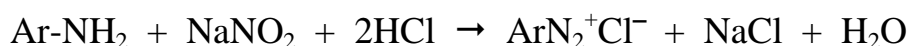
Проведення аналізу. До 0,5 мл 2%-ного розчину лимонної кислоти в оцтовому ангідриді додають краплю спиртного розчину аміну і нагрівають на водяній ванні. Позитивну реакцію дають аліфатичні, аліциклічні, змішані ароматичні і аліциклічні, а також ароматичні третинні аміни.

Солі органічних, і неорганічних кислот з лужними і лужноземельними металами заважають реакції, на відміну від інших солей. Оскільки реакція чутлива, слід проводити контрольний дослід.

3.6. Виявлення первинних ароматичних амінів

3.6.1. Діазотування і азосполучення.

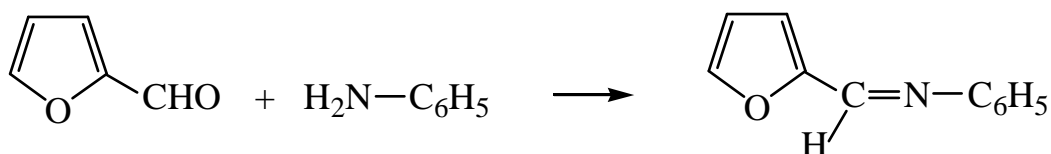
Первинні ароматичні аміни під дією нітритної кислоти перетворюються на солі діазонію, здатні до азосполучення з фенолами з утворенням азобарвників. Первинні аліфатичні аміни під час діазотування утворюють нестабільні діазосполуки, які швидко розкладаються з виділенням азоту і утворенням спирту, олефіну та інших продуктів. Ароматичні діазосполуки звичайно достатньо стабільні в розчинах за охолодження.



Методика виявлення

Проведення аналізу. До 5-10 мл розчину гідрохлориду первинного ароматичного аміну, охолодженого до 1-5°C, приливають 1 мл свіжоприготованого 1%-ного розчину нітриту натрію, витримують за охолодження ще 10 хв. і додають 1 мл 2%-ного розчину β-нафтолу в 1 н розчині їдкою натрію. З'являється червоне забарвлення. Ацетиламінопохідні заздалегідь кип'ятять 10 хв в лужному розчині і після підкислення обробляють, як вказано вище.

3.6.2. Реакція з розчином фурфуролу в льодяній оцтовій кислоті



Методика виявлення

Проведення аналізу. 10 – 20 мг або 2 краплі аміну розчиняють в 1 мл льодяної оцтової кислоти і додають 1 мл розчину (2 ч. свіжоперегнаного фурфуролу і 98 ч. льодяної оцтової кислоти); з'являється оранжеве забарвлення. Через 2 хв. додають краплю сульфатної кислоти; під час цього забарвлення переходить в яскраво-червоне.

3.6.3. Утворення ізонітрилів

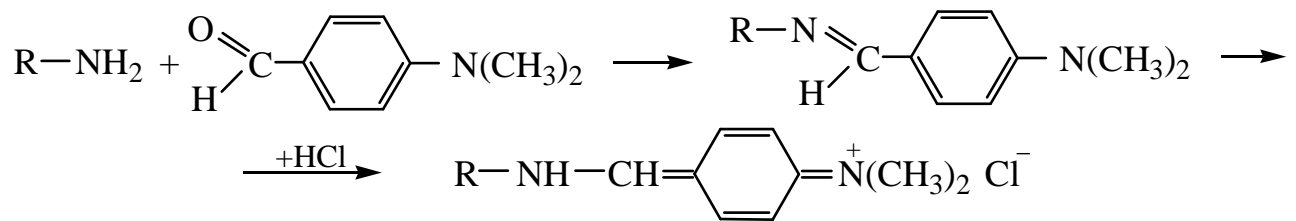
Первинні ароматичні аміни утворюють під час кип'ятіння з

хлороформом і їдким калієм ізонітрили, які можна легко виявити за інтенсивним неприємним запахом.

Методика виявлення

Проведення аналізу. 20-30 мг основи розчиняють в 3 мл спирту і обробляють 5 мл 2 н спиртного розчину їдкого калію. До суміші приливають декілька крапель хлороформу і злегка нагрівають. Незабаром з'являється характерний запах ізонітрилу.

3.6.4. Реакція з *n*-диметиламінобензальдегідом

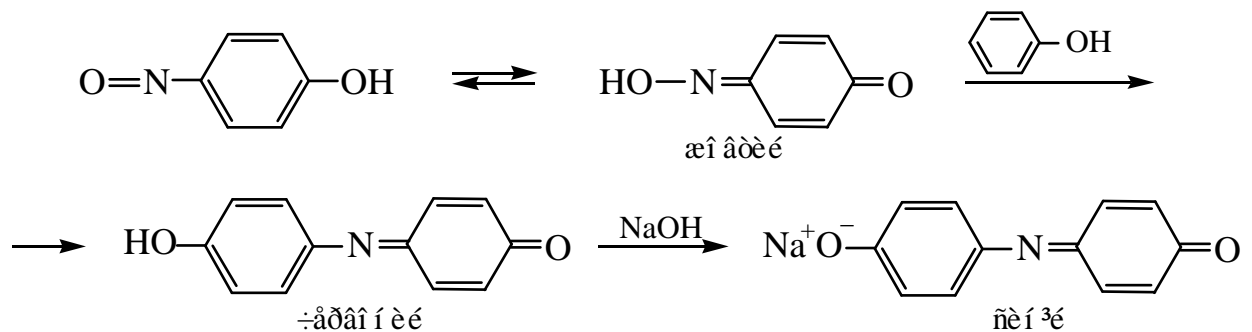
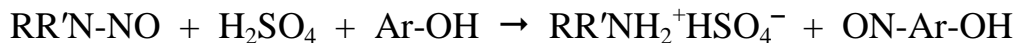
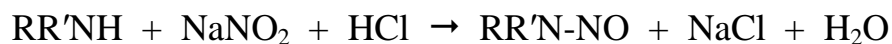


Методика виявлення

Проведення аналізу. У разі додавання до розчину первинного аміну в невеликій кількості хлоридної кислоти 10%-ного розчину гідрохлориду *n*-диметиламінобензальдегіду утворюється оранжеве забарвлення або оранжево-жовтий осад.

3.7. Виявлення вторинних ароматичних амінів

Реакція з нітритною кислотою



Вторинні ароматичні аміни при дії нітритної кислоти утворюють нітрозаміни. Останні являють собою переважно жовті важкі рідини або

тверді сполуки, які дають реакцію Лібермана. Під час нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою і фенолом нітрозаміни відщеплюють нітритну кислоту. У разі взаємодії з фенолом остання утворює нітрузофенол, який з другою молекулою фенолу дає індофенол червоного кольору. У лужному розчині виникає аніон індофенолу, що має синє забарвлення.

Методика виявлення

Проведення аналізу. 1 г вторинного аміну розчиняють в 3-5 мл розбавленої хлоридної кислоти, охолоджують до 5°C, підливають 4-5 мл 10%-ного розчину нітриту натрію і залишають на 5 хв. Додають 10 мл води, переносять в ділильну лійку і екстрагують оливу 20 мл ефіру. Ефірний розчин промивають водою, розбавленим розчином їдкого натрію і знову водою. Після випаровування ефіру залишок випробовують на реакцію Лібермана. Для цього краплю нітрозосполуки змішують в сухій пробірці з 50 мл фенолу, нагрівають 20 с, охолоджують і додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. З'являється інтенсивне синювато-зелене забарвлення, яке після виливання маси у воду переходить в червону і при підлужненні - в яскраво-синє.

3.8. Виявлення третинних ароматичних амінів

Реакція з нітритною кислотою

Тоді як третинні аліфатичні аміни не реагують з нітритною кислотою, ароматичні третинні аміни, що мають вільне *para*-положення, утворюють заміщені в ядрі *n*-нітрозосполуки, наприклад, N,N-диметиланілін утворює *n*-нітрозодиметиланілін. У багатьох випадках унаслідок нітруючої дії нітритної кислоти утворюються одночасно нітро-, динітро- і нітронітрозосполуки. Якщо *para*-положення заміщене, то реакція не проходить.

Розділ 2

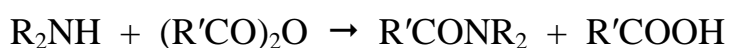
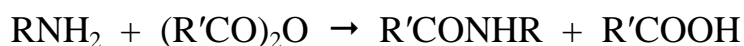
КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМІНОГРУПИ

Для визначення аміногрупи використовується нейтралізація (пряме ацидиметричне титрування), утворення амідів, бромовання, реакція з нітритною кислотою і інші реакції.

Майже всі аміни можна титрувати в водному середовищі або в певних органічних розчинниках. Більшість аліфатичних амінів достатньо сильні основи і їх можна титрувати в водному розчині кислотами. Константи дисоціації аліфатичних амінів лежать в межах від 10^{-3} до 10^{-6} . Ароматичні і інші малоосновні аміни не вдається відтитрувати у воді, але вони добре титруються в органічних розчинниках. Константи іонізації цих амінів знаходяться в межах 10^{-9} – 10^{-12} .

Основність амінів порівняно мало залежить від будови (за виключенням значної різниці між аліфатичними і ароматичними амінами) або від положення в гомологічному ряду. Незаміщені аліфатичні аміни мають приблизно однакові константи іонізації. Аналогічно, значення констант іонізації незаміщених ароматичних амінів також практично однакові.

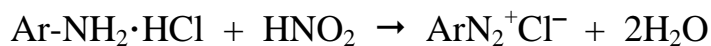
Крім прямого титрування для визначення первинних і вторинних амінів можна використовувати реакцію з ангідридами кислот:



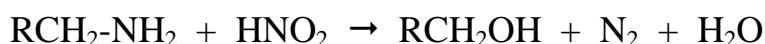
Методи з використанням ангідридів, які використовуються для визначення спиртів, можна використовувати для аналізу амінів. Реакція ангідридів з амінами протікає швидше, ніж із спиртами, хоча для визначення амінів необхідно віддати перевагу методам прямого титрування, завдяки їх

простоті. Ангідридним методом можна користуватися для визначення первинних і вторинних амінів в присутності третинних.

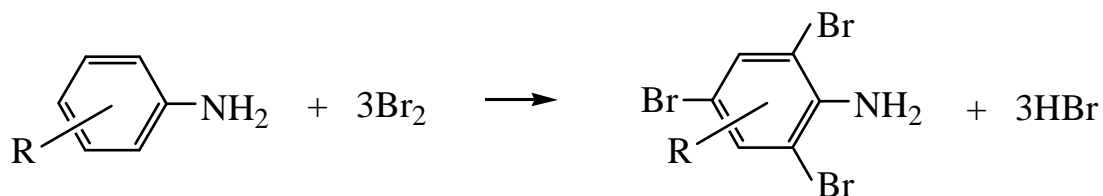
Для ароматичних амінів відомі специфічні реакції, які можна використовувати для аналізу. Наприклад, первинні ароматичні аміни діазотуються нітритною кислотою:



Нітритною кислотою можна користуватися для визначення первинних аліфатичних амінів за кількістю азоту, який виділився:

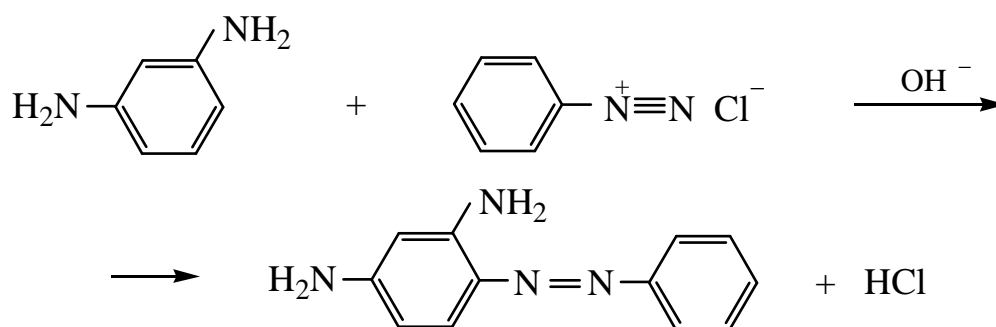


Первинні, вторинні і третинні ароматичні аміни також вступають в реакцію бромовання, бром вступає в вільні *орто*- і *пара*-положення:



Цією реакцією також іноді користуються для аналітичних цілей.

Деякі ароматичні аміни легко вступають в реакцію азосполучення з діазосполуками, ця реакція також лежить в основі аналітичного методу:



Використовують також спеціальні реакції переважно для роздільного визначення амінів в їх сумішах.

4.1. Пряме титрометричне визначення

Аміни можна титрувати майже у всіх розчинниках, з якими вони змішуються. Виключення складають розчинники основного характеру; їх

використовувати небажано, так як вони понижають основність аміногруп і можуть маскувати кінцеву точку титрування.

Під час вибору розчинника для титрування амінів необхідно враховувати наступне: проба, яка містить амін, повинна повністю розчинитися в розчиннику; розчинник не повинен взаємодіяти з аміном і понижувати основність аміногрупи; якщо проба містить більше одної аміногрупи, тоді можна користуватися таким розчинником, в якому проявляється відмінність в основності різних аміногруп.

Аміни можна титрувати в різних розчинниках, в тому числі в оцтовій кислоті, діоксані, кетонах, спиртах, нітрилах, етерах і т.д. Таким чином, завжди можна підібрати найкращий розчинник, в якому проба буде розчинна і в якому можна визначати амін. Для аліфатичних амінів найкращим розчинником є вода, так як вони порівняно сильні основи. Менш основні аміни, такі як ароматичні, аліциклічні, а також аліфатичні з електронноакцепторними замісниками, при титруванні в водному середовищі не мають достатньо чіткої кінцевої точки титрування. Взагалі для точного визначення амінів необхідно надавати перевагу слабокислотним розчинникам, в яких більш різко проявляється основність слабких амінів. Тому для визначення аміногрупи широко використовується оцтова кислота. Використовують також нітрометан, але він не має особливих переваг над оцтовою кислотою, за виключенням амінів, які малорозчинні в ній.

Розчинники для визначення амінів слід обирати достатньо обережно, так як багато з них реагують з амінами. Недоцільно використовувати оцтовий ангідрид та кетони, які легко реагують з амінами. В деяких розчинниках (наприклад, діоксані і тетрагідрофурані) присутні домішки альдегідів, тому від них необхідно позбуватися.

Коли речовина містить декілька аміногруп різної сили, тоді для її розчинення не варто використовувати оцтову кислоту. Хоча в цій кислоті найбільш сильно проявляється основність амінів, вона виявляє одночасно вирівнюючий вплив, і всі аміногрупи виявляються близької основності. Тому

в льодяній оцтовій кислоті різні аміногрупи титруються одночасно і їх неможливо розрізнити. Навіть суміші аліфатичних і ароматичних амінів, які сильно відрізняються за своєю силою у воді, в оцтовій кислоті неможливо аналізувати диференційовано. Для аналізу різних аміногруп вода виявилась найкращим розчинником. Аліфатичні аміни легко титруються у воді, а ароматичні взагалі не можуть бути відтитровані. В концентрованих водних розчинах солей слабкі ароматичні основи, наприклад анілін, можна відтитрувати. Для диференційованого визначення амінів також рекомендують ацетонітрил, глікрлі або суміші гліколіз з іншими розчинниками.

Титрування у воді

Деякі розчинні у воді аміни, достатньо сильно дисоційовані у водних розчинах, завдяки чому можна спостерігати різку кінцеву точку титрування візуально або потенціометрично. Такі аміни реагують в воді з хлоридною кислотою стехіометрично, з утворенням відповідних гідрохлоридів амінів. Кількість витраченої на титрування кислоти є мірилом кількості аміну.

Методика мікрОВизначення

Реактиви: Змішаний індикатор: готують окремо 0,1%-ні розчини бромкрезолового зеленого і метилового червоного в метанолі і змішують 5ч. першого розчину і 1ч. другого розчину.

Проведення визначення. У колбу вносять 50 мл води, 6–8 крапель змішаного індикатора і доводять розчин до нейтральної реакції хлоридною кислотою до зникнення зеленого забарвлення. В колбу вносять пробу, яка містить 3–4 мекв аміну. Реакційну масу титрують 0,1 н хлоридною кислотою до зникнення зеленого забарвлення.

Якщо проба забарвлена, тоді кінець титрування визначають потенціометрично.

Вміст аміну (у %) визначають за формулою:

$$w = \frac{E \cdot V \cdot N \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000}$$

де: E – еквівалентна маса аміну; V - об'єм хлоридної кислоти, яку витрачено на титрування, мл; N – нормальність кислоти, K – поправочний коефіцієнт кислоти, m – наважка проби, г.

Методика макровизначення

Проведення визначення. Розчин 100 – 500 мг основи у воді титрують 0,1 н хлоридною кислотою у присутності індикатора - метилового оранжевого або суміші метилового червоного і метиленового синього.

Як виявилось, нейтральні солі збільшують скачок потенціалу під час потенціометричного титрування слабких основ неорганічними кислотами. Будь-яка сіль сильної основи і сильної кислоти викликає збільшення потенціометричного стрибка у разі титрування слабких основ. До таких солей можна віднести хлориди натрію і літію, йодид натрію, хлорид кальцію. Солі сильних основ і слабких кислот знижують потенціометричний стрибок, оскільки вони мають чітко виражений основний характер. Сульфат натрію також зменшує величину потенціометричного стрибка.

Титрування перхлоратною кислотою в безводній оцтовій кислоті

Основи, особливо слабкі, які в разі титрування кислотами у воді не дають достатнього стрибка, зазвичай можна точно відтитрувати в безводній оцтовій кислоті розчином перхлоратної кислоти в безводній оцтовою кислоті. При цьому точку еквівалентності визначають за допомогою відповідних індикаторів або методом потенціометричного титрування. Унаслідок особливих фізико-хімічних властивостей і дуже малої електропровідності безводної оцтової кислоти сильні кислоти в цьому розчиннику більше розрізняються за силою, ніж у воді. Так, розчини HCl і HClO_4 рівної нормальності у воді однакові за кислотністю, тоді як в безводній оцтовій кислоті HClO_4 набагато сильніша, ніж HCl . Взагалі в цьому розчиннику перхлоратна кислота є найсильнішою кислотою і тому годиться для титрування навіть дуже слабких основ. У цьому середовищі перхлоратною кислотою титрують первинні, вторинні і третинні аліфатичні, ароматичні і гетероциклічні аміни, майже всі алкалоїди і їх солі, хінолін,

ізохінолін і їх похідні, антигістамінні, і місцевоанестезуючі засоби, а також інші основи. Труднощі можуть виникати, якщо основи легко ацетилуються. В такому разі слід уникати нагрівання при розчиненні. Проте в цьому і немає необхідності, оскільки більшість амінів добре розчиняються в льодяній оцтовій кислоті.

Для визначення основ титруванням перхлоратною кислотою в ампульних розчинах або краплях, що містять воду, необхідно заздалегідь видалити її азеотропною відгонкою з хлороформом.

Замість оцтової кислоти можна застосовувати також оцтовий ангідрид або діоксан. Правда, розчин перхлоратної кислоти в останньому нестійкий. Крім того, застосовуються суміші оцтової кислоти з бенzenом або нітробенzenом.

Реактиви: безводна оцтова кислота (Доцільно перед вживанням переганяти товарну оцтову кислоту і використовувати лише фракцію, яка кипить близько до 118 °С. Це дозволяє видалити велику частину води. Для повного обезводнення - вміст води має бути по можливості нижче 0,1% - кислоту багато разів виморожують або додають до неї свіжоперегнаний оцтовий ангідрид. Для цього заздалегідь визначають вміст води за Фішером. На 1 г води додають 5,7 г ангідриду. Незначний надлишок ангідриду зазвичай не заважає визначенню, але недопустимий під час титрування основ, які легко ацилюються. Оцтову кислоту зберігають в склянці з темного скла з дуже добре пришліфованим корком); розчин титранту - 0,1 н перхлоратна кислота (14,5 г приблизно 70%-ної перхлоратної кислоти змішують за охолодження з 200 мл безводної оцтової кислоти і 31 г безводного оцтового ангідриду. Після охолодження розчин розбавляють безводною оцтовою кислотою до 1 л і залишають на 24 год.

Обчислення результатів:

$$F_{\text{HClO}_4} = \frac{m}{0,02042 \cdot V}$$

де: m - наважка біфталату калію, г; V - кількість витраченої на титрування

перхлоратною кислоти, мл.

При установці титру контролюють температуру. Внаслідок високого коефіцієнта теплового розширення оцтової кислоти в разі помітної відмінності в температурах під час установки титру і визначенні можуть виходити помітні помилки. У цьому випадку користуються виправленою формулою:

$$N_1 = \frac{N_0}{1 + 0,001(t_1 - t_0)}$$

де: t_0 і t_1 - температура титранту під час установки титру і під час аналізу; N_0 і N_1 - нормальність титранту за температури t_0 і t_1

Індикатори: кристалічний фіолетовий (250 мг в 100 мл безводної оцтової кислоти); малахітовий зелений (500 мг в 100 мл безводної оцтової кислоти); бромфеноловий синій (1 г в 100 мл безводного спирту); тропеолін 00 (200 мг в 100 мл безводного метилового спирту); метиловий оранжевий (20 мг в 100 мл води); 1-нафтолбензеїн (1 г в 10 мл безводної оцтової кислоти); оразет синій В (200 мг в 100 мл безводного бензену); судан III (100 мг в 100 мл безводного бензену).

Титрування основ і солей карбонових кислот в льодяній оцтовій кислоті

Методика визначення

Проведення визначення. Наважку висушеної проби речовини, яка відповідає витраті титранту 10 – 20 мл, розчиняють в 25 мл або, за необхідності, в більшій кількості безводної оцтової кислоти, іноді за нагрівання. Якщо немає впевненості в тому, що зразок не містить води, до розчину додають 10-15 крапель оцтового ангідриду за умови, що він не заважає визначенню. Якщо амін містять кристалізаційну воду, то до наважки додають перш за все 3 - 5 мл оцтового ангідриду, добре перемішують і приливають 25 мл безводної оцтової кислоти. Додають декілька крапель розчину кристалічного фіолетового і титрують, як і під час встановленні титру, до переходу забарвлення в синє, синювато-зелене або зелене.

Титрування слабких основ в оцтовому ангідриді

Методика визначення

Проведення визначення. Спочатку оцтовий ангідрид нейтралізують за малахітовим зеленим. Для цього на 100 мл ангідриду додають декілька крапель розчину малахітового зеленого і титрують 0,1 н розчином перхлоратної кислоти до переходу забарвлення в чисто-жовте. Близько 200 мг речовини (точна наважка) поміщають в колбу ємкістю 100 мл і розчиняють в 30 мл нейтралізованого оцтового ангідриду, інколи за нагрівання. Підігрітий розчин проби речовини знову титрують 0,1 н перхлоратною кислотою до переходу забарвлення в чисто-жовте.

Додавання хлороформу в кількості до 50% не заважає титруванню. У разі важкорозчинних речовин можна починати титрування, не досягнувши повного розчинення. В цьому випадку розчинення відбувається в процесі титрування.

Титрування гідрохлоридів в льодяній оцтовій кислоті

Методика визначення

Реактив: розчин ацетату меркурію(II) (15 г чистого ацетату меркурію(II) розчиняють в 500 мл безводної оцтової кислоти).

Проведення визначення. Для визначення гідрогалогенідів амінів до наважки або розчину в безводній оцтовій кислоті підливають 10 мл розчину ацетату меркурію(II) і обробляють далі, як вказано вище.

На 10 мл розчину ацетату меркурію(II) витрачається лише незначна кількість титранту (близько 0,02 мл). Проте рекомендується визначити цю кількість і врахувати її під час обчислення результатів.

Титрування сульфатів алкалоїдів

Методика визначення

Проведення визначення. Близько 200 мг речовини (точна наважка) розчиняють приблизно в 30 мл оцтового ангідриду, додають декілька крапель розчину бромфенолового синього і титрують 0,1 н перхлоратною кислотою до чіткого знебарвлення жовтого забарвлення.

Під час обчислення еквівалентної маси слід врахувати, що сульфати титрують лише до бісульфату. Тому, наприклад, еквівалентна маса сульфату хініну складає одну третину молекулярної маси.

Титрування в діоксані

Діоксан є чудовим розчинником для титрування більшості органічних основ. Як титрант звичайно використовують розчин перхлоратної кислоти в діоксані, який зберігає стабільність протягом кількох тижнів. Як індикатор використовують метиловий оранжевий або метиловий червоний, які дають чітку зміну забарвлення.

Піридин – слабка основа ($K = 1,4 \cdot 10^{-9}$), його не вдається від титрувати у воді, але легко в діоксані в присутності модифікованого метилового оранжевого. Під час титрування випадає білий осад перхлорату піридинію. Цей осад не перешкоджає визначенню. Аліфатичні аміни вдається легко відтитрувати в діоксані.

Вода і спирти перешкоджають титруванню. Кетони, альдегіди, гідрокарбони і більшість карбонових кислот не перешкоджають титруванню амінів у діоксані.

Методика визначення

Реактив. Розчин діоксану готують з розрахунку 8,4 мл 72%-перхлоратної кислоти на 1 л діоксану. Титр розчину встановлюють за дифенілгуанідіном.

Проведення визначення Наважку розчиняють у діоксані (звичайно достатньо 25-50 мл), додають кілька крапель модифікованого метилового червоного і титрують перхлоратною кислотою. Одна крапля титранта в кінці титрування викликає різку зміну забарвлення.

Титрування в нітрометані

Нітрометан, як і ацетонітрил, дуже зручний розчинник під час титрування слабких органічних основ. Завдяки тому, що нітрометан є дуже слабкою кислотою він не маскує і не реагує з більшістю розчинених речовин. Недоліком нітрометану є низька розчинність в ньому солей.

Методика визначення

Реактиви: нітрометан; перхлорат на кислота в нітрометані (готують з розрахунку 4,2 мл 72%-перхлоратної кислоти і нітрометан до 1 л. Титр розчину встановлюють за кислим фталатом калію в оцтовій кислоті. Розчини стабільні протягом одного місяця).

Проведення визначення. Наважку проби, яка містить 1 ммоль аміну, розчиняють у нітрометані в мірній колбі і доводять до 1000 мл. Аліквоту 25,0 мл розбавляють нітрометаном до 100 мл і потенціометрично титрують.

4.2. Визначення аліфатичних аміногруп методом Ван-Слайка

Метод Ван-Слайка заснований на реакції первинних аліфатичних аміногруп з нітритною кислотою.

Проведення визначення. Реакція протікає в частині приладу Д (мал. 2), а азот, що виділяється, уловлюється в бюретці В. Оксиди нітрогену, що утворюються під час реакції разом з азотом, видаляються перманганатом калію. З цією метою до приладу приєднана піпетка Гемпеля.

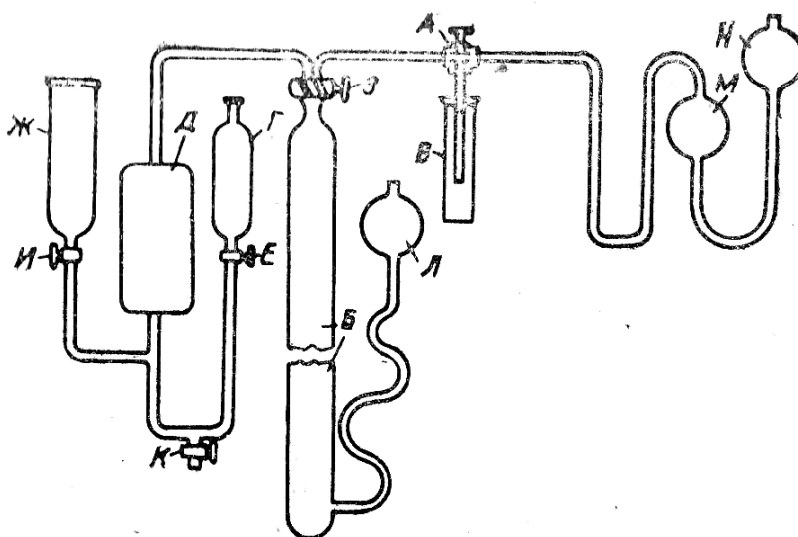


Рис. 3. Прилад Ван-Слайка

Реактиви: 30%-ний розчин нітриту натрію; розчин 50 г перманганату

калію і 25 г їдкого калію в 1 л вод; льодяна оцтова кислота.

Закривши крани *I*, *E* і *K* (останній потрібний для промивання приладу), наповнюють піпетку Гемпеля наполовину розчином перманганату калію через воронку *H*, а вирівнювальну посудину *L* газової бюретки водою. Триходовий кран *A* встановлюють так, щоб бюретка *B* була сполучена з піпеткою Гемпеля. Опускаючи посудину *L*, пересмоктують повітря з кулі *M* в бюретку *B*, причому розчин перманганату з піпетки Гемпеля доходить до крана *A*. Після кран *A* встановлюють в такому положенні, аби пастка *B* була сполучена з бюреткою *B*. У лійку *G* вливають 28 мл розчину нітриту натрію і за допомогою крану *З* сполучають бюретку *B* з посудиною *D*. Відкривають кран *E* і, опускаючи зрівняльну посудину *L*, переводять розчин нітриту натрію в посудину *D*, залишаючи деяку кількість розчину в лійці *G*; потім кран *E* закривають.

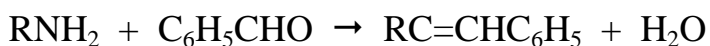
Повітря, що знаходиться в бюретці, витісняють через кран *З* в пастку *B*, піднімаючи вирівнювальну посудину до тих пір, поки вода не досягне крана *A*. Тоді закривають кран *З* і вливають у лійку *Ж* за закритого крану розчин проби. Кран *З* встановлюють в таке положення, аби посудина *D* була сполучена з бюреткою *B*. У лійку *G* поміщають 7 мл льодяної оцтової кислоти і, опускаючи посудину *L* за відкритого крану *B*, засмоктують її в посудину *D*, причому деяка кількість оцтової кислоти повинна залишитися у лійці *G*. Газ який виділився витісняє повітря з посудини *D*. Коли в газовій бюретці *B* збереться близько 50 мл газу, закривають кран *З* і відкривають кран *E*, аби витіснити через лійку *G* повітря, що знаходиться під краном. Знову закривають кран *E*. Газ з бюретки *B* витісняють через кран *З* і відкритий кран *A*. Коли вода дійде до крану *A*, знову закривають кран *З*. Тепер перевіряють, чи повністю видалено повітря з посудини *D*. Для цього його сполучають з бюреткою *B* за допомогою крану *З*. Якщо в бюретці більше повітря не збирається, то переводять розчин речовини з лійки *Ж* в посудину *D*, опускаючи вирівнювальну посудину за відкритих кранах *I* і *З*. Воронку *Ж* двічі обполіскують водою по 5 мл і знову закривають кран *I*.

Реакція закінчується протягом 5 хв., і стовп води в *B* перестає опускатися. Тепер за допомогою кранів *A* і *3* сполучають бюретку *B* і піпетку *M* і, піднімаючи вирівнювальну кулю, переводять газ з бюретки *B* в піпетку *M* так, щоб вода дійшла до крану *A*. Закривають кран *3* і струшують протягом декількох хвилин піпетку Гемпеля, аби розчин перманганату поглинув оксиди нітрогену. Залишок газу, що є азотом, який виділився в результаті реакції між аміногрупою і нітритною кислотою, знову переводять в бюретку *B*, опускаючи відповідним чином вирівнювальну посудину, і вимірюють об'єм газу. У контрольному досвіді визначають величину поправки.

Обчислення результату. Із знайденого об'єму азоту, виміряного з точністю до 0,002 мл, віднімають величину, встановлену в контрольному досліді, і результат ділять на 2. Вимірюють тиск і температуру в приміщенні лабораторії. Вміст нітрогену визначають за таблицями, які приведені в довіднику з врахуванням пояснень.

4.3. Методи, які ґрунтуються на утворенні основ Шиффа

Ці методи ґрунтуються на реакції утворення основ Шиффа:



Візуальне титрування за Кричфілдом і Джонсом

Методика визначення

Реактиви: саліциловий альдегід, ч.; діоксан, ч.; хлороформ; перхлоратна кислота, 0,5 н розчин в діоксані (для приготування розчину перхлоратної кислоти розбавляють 70 г 70-72%-ної перхлоратної кислоти діоксаном до об'єму 1 л., титр розчину встановлюють за кислим фталатом калію); бромкрезоловий зелений, 0,5%-ний розчин в метанолі; конго червоний, 0,1%-ний розчин в метанолі.

Проведення визначення. У колбу Ерленмейера ємністю 250 мл з притертим корком вносять хлороформ, потім додають саліциловий альдегід (об'єми розчинників вказані в табл. 1.). Додають 4-6 крапель розчину бромкрезолового зеленого і точно нейтралізують розчином перхлоратної

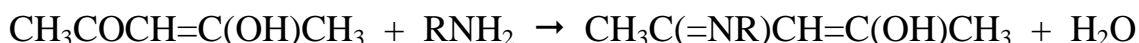
кислоти в діоксані або спиртним розчином гідроксиду калію. Якщо результат титрування в холостому досліді дуже невеликий, їм можна знехтувати. Потім в колбу вносять наважку проби, що містить не більше 12,5 мекв первинного аміну і не більше 12 мекв суми вторинного і третинного амінів. Якщо розчин каламутніє унаслідок виділення води під час реакції, підливають діоксан в такій кількості, щоб розчин посвітлів.

Розчин витримують 15 хв. за кімнатної температури і титрують перхлоратною кислотою в діоксані точно до зникнення зеленого забарвлення. Записують об'єм кислоти, що пішов на титрування. Потім до відтитрованого розчину додають діоксан (згідно таблиці) і 8-10 крапель розчину конго червоного і знову титрують перхлоратною кислотою до появи зеленого забарвлення.

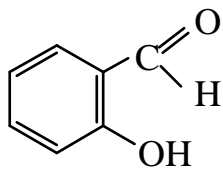
Витрата перхлоратної кислоти при першому титруванні є мірилом сумарного вмісту вторинного і третинного амінів у пробі; за витратою кислоти в другому титруванні визначають вміст первинного аміну.

Метод Кричфилда і Джонсона із застосуванням ацетилацетону

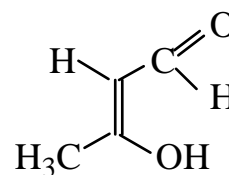
Ацетилацетон (2,4-пентандіон) в енольній формі реагує з первинними амінами подібно до саліцилового альдегіду:



Ацетилацетон в енольній формі виявляє близьку структурну подібність саліциловому альдегіду:



саліциловий альдегід



ацетилацетон

Інші сполуки подібної структури повинні також реагувати з первинними амінами і тому можуть представляти інтерес для визначення амінів. Була досліджена ще одна сполука цього типу, а саме ацетооцтовий ефір, проте він виявився менш реакційноздатним, ніж ацетилацетон.

Ацетилацетон - слабка кислота, його можна титрувати в середовищі

піридину розчином метилату натрію в піридині у присутності фенолфталеїну або тимолфталеїну. Продукти реакції ацетилацетону з первинними амінами в цих умовах нейтральні. Отже, по реакції аміну з ацетилацетоном в піридині з подальшим титруванням надлишку ацетилацетону можна визначити вміст первинних амінів.

Методика визначення

Реактиви: метанол безводний; ацетилацетон, ч.(переганяють за атмосферного тиску на колонці не менше 10 теоретичних тарілок з флегмовим числом 3:1, збирають середню фракцію); піридин; ацетилацетон, 2,5 н розчин (розбавляють 260 мл фракціонованого ацетил ацетону свіжо перегнаним піридином до об'єму 1 л); метилат натрію, 0,5 н розчин в піридині (Розчиняють 163 г сухого метилату натрію в 1 л метанолу; утворюється 3 н розчин метилату. У мірну колбу ємкістю 1 л вносять 167 мл цього розчину і 40 мл метанолу і доводять об'єм розчину до мітки перегнаним піридином. Титр отриманого розчину встановлюють по бензойній кислоті для калориметричних цілей, користуючись піридином як розчинником і індикатором тимолфталеїном. Температурний коефіцієнт зміни нормальності цього розчину складає 0,0005 на 1°C. Реактив легко поглинає діоксид карбону з повітря, і його рекомендується зберігати в бутлі, сполученому з автоматичною бюреткою ємкістю 50 мл); тимолфталеїн, 1%-ний розчин в піридині.

Проведення визначення. У дві колби Ерленмейера ємністю 250 мл з притертими корками піпеткою вносять точно по 10 мл 2,5 н розчину ацетилацетону. Якщо реакцію проводять за $98 \pm 2^\circ\text{C}$, то користуються термостійкими склянками для роботи під тиском. Одна з колб призначається для холостого досліду. У другу колбу вносять наважку проби, що містить 10-15 мекв первинного аміну. Колби з корками витримують в умовах, вказаних в табл. 2. Якщо реакцію проводять за підвищеної температури, то по закінченні її, вміст колб охолоджують до кімнатної температури. Потім в кожен колбу додають близько 1 мл розчину тимолфталеїну і титрують 0,5 н розчином

метилату натрію в піридині до появи стійкого блакитного забарвлення. За різницею результатів холостого титрування і аналізу проби обчислюють вміст первинного аміну.

Для отримання кількісних результатів необхідний 80%-ний надлишок ацетилацетону. Для аналізу більшості амінів оптимальними умовами реакції є: 2,5 н розчин ацетилацетону, тривалість 15-60 хв., кімнатна температура. При менших концентраціях реактивів (0,5 н ацетилацетон і 0,1 н метилат натрію) для отримання тих же результатів необхідна велика тривалість реакції.

Ацетилацетон легко реагує з натрієвими солями амінокислот (з первинною аміногрупою), утворюючи відповідні іміни. Реакція ацетилацетону з вільними амінокислотами протікає дуже поволі. Очевидно, утворення цвіттер-іона інактивує аміногрупу.

Амінокислоти можна визначати, якщо заздалегідь переводити їх в солі за допомогою метилату натрію в піридині. Необхідну кількість метилату можна визначити титруванням кислоти в середовищі етилендіаміну у присутності бензопурпурину 4В як індикатору; у кінцевій точці титрування відбувається перехід забарвлення з рожевого в блакитний. Із-за умов розчинності не можна проводити титрування в піридині.

Більшість кислот, а також основи з константою іонізації вище $1 \cdot 10^{-2}$, заважають визначенню амінів описаним методом. Оскільки метод ґрунтується на неводному титруванні, наявність в значній кількості води обумовлює деяку невизначеність точки еквівалентності. Зазвичай допускається до 10% води. Інші розчинники, наприклад спирти, кетони, третинні аміни, естери і нітрили, навіть у великих кількостях не роблять впливу на титрування.

Вторинні аміноспирти, наприклад діетаноламін і діізопропаноламін, виявляють схильність до взаємодії з ацетилацетоном і подібними сполуками в умовах визначення. Таку побічну реакцію можна звести до мінімуму, якщо в наважці проби міститься не менше 10 мекв первинного аміну. Із

збільшенням вмісту первинного аміну знижується ефективна концентрація ацетилацетону і вплив вторинних амінів зменшується. Зазвичай для визначення первинних аміноспиртів у присутності вторинних слід брати наважку проби, що містить первинного аміну більш 5%.

Описаний метод можна застосовувати для аналізу більшості первинних аліфатичних амінів. Ароматичні аміни, наприклад анілін, помітно не реагують з ацетилацетоном в умовах визначення. Сильно розгалужені аміни, наприклад *трет*-бутиламін, не реагують з ацетилацетоном кількісно. *трет*-Бутиламін можна визначити саліцилово-альдегідним методом Джонсона і Функа.

Ацетилацетоновий метод можна застосовувати для аналізу первинних амінів, які не можна визначати методом Джонсона і Функа: етиленаміни, аміноспирти, сполуки з вторинним гетероциклічним нітрогеном і амінокислоти.

Амоніак реагує з ацетилацетоном кількісно, тому під час аналізу в його присутності в результаті слід вводити поправку, визначивши амоніак незалежним методом.

Бензальдегідний метод Хаукінса

Цей метод, як і попередній, ґрунтується на реакції утворення основ Шиффа. Воду, що утворюється в результаті швидкої кількісної реакції у присутності піридину, титрують за Фішером після видалення надлишку альдегіду ціангідрінної реакції. Метод придатний для визначення аліфатичних, аліциклічних і ароматичних первинних амінів, а також аміноспиртів, що не містять вторинну аміногрупу. Визначенню заважають гетероциклічні аміни.

Методика визначення

Проведення визначення. Пробу, що містить до 0,1 екв первинного аміну, зважують в мірній колбі ємкістю 100 мл, яку на 1/3 наповнено сухим піридином, і доводять об'єм розчину до мітки піридином. Аліквотну частину 10 мл переносять у мірну колбу ємкістю 250 мл, додають 3 мл

свіжоперегнаного бензальдегіду, колбу закривають і разом з колбою для холостого визначення поміщають у водяну ванну, нагріту до 60°C. Через 30 хв. колбу виймають з ванни і залишають для охолодження до кімнатної температури. Додають близько 0,2 г твердого ціаніду натрію і 30 мл 6%-ної ціанідної кислоти в піридині (цю і подальші операції проводять у сильнодіючій витяжній шафі), розчини енергійно збовтують 1 хв. і залишають на 45 хв. Після закінчення цього часу суміш титрують реактивом Фішера.

Знайдена кількість води з поправкою на воду, визначену в холостому досліді, еквівалентна вмісту первинного аміну в пробі. Вільну воду рекомендується визначати титруванням проби в оцтовій кислоті.

Аміноспирти, що містять лише одну первинну аміногрупу, реагують кількісно. Передбачається, що реакція може йти двома шляхами: або з утворенням іміну, або з утворенням заміщених оксазінів в результаті конденсації з участю і аміно- і гідроксигрупи. Точно механізм реакції не встановлений, оскільки в обох випадках на 1 моль аміноспирту доводиться 1 моль води.

Вторинні аліфатичні і ароматичні аміни, а також третинні аміни не заважають визначенню первинних аліфатичних амінів. Негативні результати були отримані для діізобутиламіну, метиланіліну, дифеніламіну, карбазолу, триетаноламіну і триізопропаноламіну.

Аміноспирти, що містять вторинну аміногрупу, зазвичай реагують майже кількісно. В умовах визначення на 1 моль діетаноламіну доводиться 1 моль води; діізопропаноламін і гідроксіетилетилендіамін дають 0,9 і 1,8 моль води відповідно.

Метод Крічфілда і Джонсона із застосуванням саліцилового альдегіду і солі купруму

Була досліджена можливість застосування якісної проби Дьюка для кількісного визначення. Якісний метод ґрунтується на реакції первинних амінів з 5-нітросаліциловим альдегідом, імін, що утворюється, реагує з іоном

ніколу в присутності триетаноламіну з осадженням нерозчинної забарвленої сполуки.

Триетаноламін в реактиві служить акцептором протонів, який зміщує рівновагу між хлоридом купруму(II) і іміном. Для того, щоб реакція протікала кількісно, необхідно мінімально 15% (об.) триетаноламіну. Ця концентрація встановлена з урахуванням можливої наявності в пробі вторинних і третинних амінів.

Сумісність іону купруму і саліцилового альдегіду обмежена утворенням нерозчинного комплексу. У розбавлених розчинах і в присутності триетаноламіну здатність до утворення хелату зменшується. У реактиві максимально допустимо 0,5% (об.) саліцилового альдегіду (без помітної реакції з іоном купруму).

Методика визначення

Реактиви: хлорид купруму(II), дигідрат; 1-гексанол; саліциловий альдегід, ч., триетаноламін 98%-ний (Реактив переганяють на колонці заввишки 155 мм і діаметром 30 мм, яку наповнено скляними кульками (2 мм) і дротяною спіраллю, що обігривається, за тиску 1-2 мм рт. ст. Круглодонна перегонна колба ємкістю 3 л споряджена термометром і магнітною мішалкою. Необхідно стежити за тим, щоб температура в кубі не перевищувала 185°C); купрум-саліциловий реактив (У мірний циліндр з притертим корком ємкістю 100 мл вносять 15,0 мл очищеного триетаноламіну, 0,5 мл саліцилового альдегіду і 0,25 г дигідрату хлориду купруму(II), доводять об'єм до 100 мл і добре перемішують. Реактив можна зберігати не менше 1 місяця, проте результат холостого досліду поступово збільшується); біс(2-гідроксіетил)дитіокарбамінова кислота (Готують 2%-ний (об.) розчин карбондисульфїду в метанолі і 5%-ний розчин діетаноламіну в метанолі. Реактив готують щодня, змішуючи рівні об'єми цих розчинів).

Побудова калібрувальної кривої. Готують розчин аміну у воді такої концентрації, щоб аліквотна частина 5 мл містила кількість, яка вказана в табл. 3, У п'ять мірних циліндрів ємністю 25 мл з притертим корком за

допомогою піпетки вносять по 2 мл мідно-саліцилового реактиву і 1,0; 2,0; 3,0 і 5,0 мл розчину сполуки, яку аналізують (один циліндр призначений для холостого досліду). На спектрофотометрі вимірюють оптичну густину розчину в кожному циліндрі за 430 нм, користуючись кюветою з товщиною шару 1 см.

Проведення визначення. У два мірні циліндри ємністю 25 мл з притертими корками вносять піпеткою по 2,0 мл купрум-саліцилового реактиву. Один з циліндрів призначений для холостого досліду, в другий циліндр вносять наважку проби. Проба не повинна містити більше 0,01 г амоніаку або 0,5 г вторинного і третинного аміну. Для проб масою менше 0,1 г беруть аліквотну частину водного розчину. Вміст кожного циліндра розбавляють дистильованою водою, до відмітки 10 мл, закривають, добре перемішують і залишають на деякий час.

Після закінчення реакції додають 1-гексанол в такій кількості, щоб загальний об'єм розчину в циліндрі склав 25 мл. Циліндри закривають, енергійно збовтують розчин 20-30 разів і залишають рідину для розшарування. У інші два циліндри ємністю 25 мл вносять по 5 мл розчину біс(2-гідроксіетил)дитіокарбамінової кислоти; дуже важливо, щоб циліндри і корки були чистими, не слід допускати наявності іонів металів, які можуть взаємодіяти з реактивом. У ці циліндри швидко вносять по 5,0 мл гексанольного шару, узятого з перших циліндрів. Вміст кожного циліндру розбавляють метанолом до відмітки 25 мл; закривають і перемішують. Оптичну густину розчину проби і холостої проби вимірюють за 430 нм в кюветі з товщиною шару 1 см. Концентрацію первинного аміну знаходять за калібрувальною кривою.

Деякі первинні аміни не реагують кількісно з купрум-саліциловим реактивом. Такі сполуки можна розділити на три групи: 1) ароматичні аміни, наприклад анілін; 2) сполуки, що містять більш за одну первинну аміногрупу, наприклад етилендіамін і діетилентриамін; 3) первинні аміни, розгалужені в положенні 2, наприклад *втор-* і *трет-*бутиламіни і ізопропіламін;

виключеннями виявляються пропілендіамін і 2-етилгексиламін.

Точність визначення цим методом первинних амінів у присутності вторинних і третинних лежить в межах 5%. Из-за обмеженого розміру проби вміст первинного аміну менше 0,01% у присутності вторинного і третинного амінів цим методом визначити не можна. Метод із застосуванням купрум-саліцилового реактиву успішно був застосований для визначення гідрохлориду етаноламіну без попередньої нейтралізації проби.

Визначення діамінів ваговим методом

Для визначення діамінів у сумішах, які містять додатково двоосновні кислоти, амінокислоти і моноаміни в значній кількості, користуються гравіметричним методом, який ґрунтується на осадженні діамінів у вигляді основ Шиффа дією саліцилового альдегіду.

Методика визначення

Реактиви: розчин саліцилового альдегіду (Вносять 10 мл саліцилового альдегіду в 200 мл води, яка містить 5,0 г гідроксиду натрію, і швидко перемішують до повного розчинення. Якщо випадає осад, його відфільтровують через скляний фільтр.

Проведення визначення. У склянку ємкістю 400 мл вносять наважку проби, яка містить 0,1–0,2 г діаміну, і розчиняють в 300 мл деіонізованої води. За інтенсивного перемішування додають 50 мл розчину саліцилового альдегіду і залишають розчин на 30 хв, періодично перемішуючи. До розчину краплями вносять 27%-ну сульфатну кислоту і встановлюють рН = 8,3. Якщо проба містить моно амін рН = 11,0. Розчин витримують за кімнатної температури 1 год., осад саліцилальдіміну відфільтровують, промивають водою і сушать за 70°C.

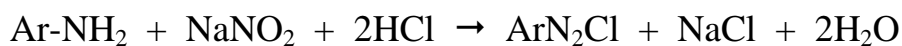
4.4. Визначення ароматичних амінів

Для кількісного аналізу первинних, вторинних і третинних ароматичних амінів і їх похідних використовують різні методи. Вибір методу залежить від будови і властивостей аміну.

Для аналізу ароматичних амінів найчастіше використовується реакція діазотування. Крім того використовують реакції нітרוзування, бромовання, йодування і азосполучення.

Реакція діазотування первинного ароматичного аміну являє собою перетворення аміну в діазосполуку під дією нітритної кислоти в присутності мінеральної кислоти.

Так як нітритна кислота в вільному стані легко розкладається, тому для здійснення реакції діазотування використовують солі нітритної кислоти, звичайно нітрит натрію. Під час обробки амінів в кислому середовищі нітритом натрію останній реагує з кислотою з утворенням вільної нітритної кислоти, яка взаємодіє з аміном:



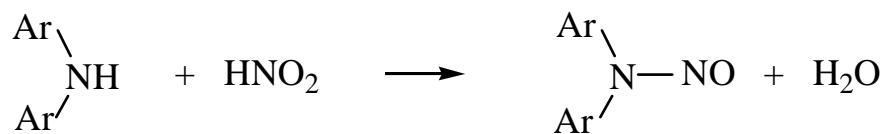
Діазотування більшості амінів за правильно вибраних умов протікає швидко і кількісно. В цих умовах кислий розчин аміну можна титрувати розчином нітриту натрію і за кількістю витраченого на титрування нітриту натрію розрахувати вміст аміну в розчині.

Деякі первинні аміносполуки, наприклад *орто*- і *пара*-фенілендіаміни або *пара*-амінооксибензен, не можуть бути визначені цим шляхом, так як під час взаємодії таких амінів з нітритною кислотою реакція діазотування ускладнюється реакцією окиснення. Діазотування *мета*-фенілендіамінів може супроводжуватись азосполученням діазосполуки з вихідним аміном. Тому визначення їх методом діазотування також неможливе.

Для аналізу таких діамінів використовують інші методи. Наприклад, для аналізу *пара*-діамінів запропоновано метод, що ґрунтується на перетворенні їх гіпохлоритом натрію в N,N-дихлорохінондіамін, *мета*-фенілендіаміни визначають методом азосполучення.

Діаміни, в яких аміногрупи містяться в різних бензенових ядрах, можна аналізувати методом діазотування.

Вторинні ароматичні і жирноароматичні аміни кількісно реагують з нітритною кислотою в присутності мінеральних кислот, з утворенням N-нітрозосполук. Реакція протікає за схемою:



Реакція нітрузування широко використовується для кількісного аналізу вторинних амінів. Нітрузування, як і діазотування, здійснюють шляхом титрування розчином нітриту натрію кислого розчину аміну. Знаючи розхід нітриту, не важко визначити вміст вторинного аміну в пробі речовини.

Ароматичні аміни кількісно вступають в реакцію з бромом. При цьому бром заміщує атоми гідрогену в ароматичному ядрі в *орто*- і *пара*-положеннях до аміногрупи.

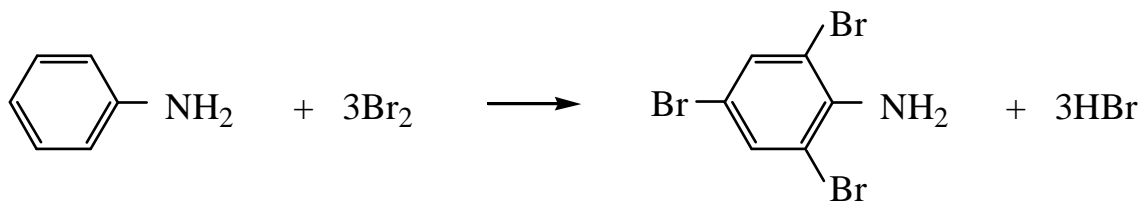
В деяких випадках для аналізу амінів може бути використана реакція йодування ароматичного ядра. 2-Нафтіламінсульфо кислоти, які не містять сульфогрупи в положенні 8, можуть бути успішно проаналізовані шляхом титрування йодом.

Для кількісного аналізу деяких первинних, вторинних і третинних амінів, наприклад, *m*-фенілендіамін, феніл-пері-кислота і т.п., використовують реакцію азосполучення з діазосполуками.

Для аналізу сумішей амінів використовують комбіновані методи аналізу, що базуються на використанні двох або більше методів, з приведених раніше.

Визначення ароматичних амінів бромованням

Бром легко вступає в ядро ароматичних амінів за реакцією:



Бромовання ароматичних амінів проходить тільки у вільні *орто*- і *пара*-положення до аміногрупи. Як джерело броду використовують суміш з

броміду і бромату калію ($KBr + KBrO_3$), яка виділяє бром в середовищі мінеральної кислоти.

За кількості бромовмісту, витраченого на титрування аміну, розраховують вміст аміну в пробі. Метод може бути використаний, наприклад, при визначенні аніліну, ізомерних *m*-, *o*- і *p*-толуїдинів.

Бромовання проводять за певними правилами. До водного розчину аміну (можлива емульсія) в 50% метиловому спирті додають, при перемішуванні, бромну воду або 10% розчин бромовмісту в розчині броміду калію. При цьому продукт реакції виділяється у вигляді осаду або масла. Його відділяють, промивають і перекристалізують з метилового спирту.

Методика визначення

Реактиви: бромід-броматний 0,1 н розчин. Для приготування розчину розчиняють 2,78 г безводного бромату калію і 10 г броміду калію та розбавляють водою до 1 л.

Проведення визначення. Пробу, яка містить 0,02екв. аміну, розчиняють у воді і розбавляють водою до 1 л. Нерозчинні у воді аміни розчиняють в мінімальному об'ємі розбавленої хлоридної кислоти, потім розбавляють водою. В колбу з темного скла вносять точно 100 мл розчину проби і 50 мл розчину бромід-бромату. Суміш змішують, потім додають 5 мл концентрованої хлоридної кислоти і знову змішують. Через 15 хв. додають 2 г йодиду калію і титрують йод, який виділився 0,1 н розчином тіосульфату.

Проводять холостий дослід з 50 мл розчину бромід-бромату.

Вміст ароматичного аміну (w %) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{(V_{\text{д.т.}} - V_{\text{д.}}) \cdot K \cdot N \cdot M \cdot 100}{m \cdot 2 \cdot 1000 \cdot n}$$

де n – число атомів бромовмісту, які вступили в молекулу фенолу.

Визначення ароматичних амінів реакцією азосполучення

Деякі ароматичні аміни, в основному багатифункціональні, подібно до фенолів вступають в реакцію азосполучення із солями діазонію. Внаслідок

малої кількості таких амінів, а також труднощів проведення реакції цей метод мало поширений.

Спектрофотометричне визначення первинних ароматичних амінів

Методика визначення

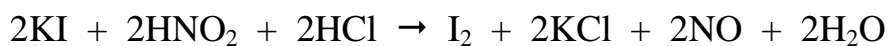
Проведення визначення. У мірну колбу місткістю 100 мл вливають відміряний об'єм розчину аміну, додають 2,5 мл 10%-ної хлоридної кислоти, розбавляють водою до 10 мл і охолоджують до 0°C. За охолодження у ванні з льодом додають 5 мл свіжоприготованого 0,5%-ного нітриту натрію, на 5 хв. виймають з ванни, що охолоджує, і для розкладання надлишку нітриту додають близько 1 г карбаміду. Витримують при частому перемішуванні протягом 15 хв. Коли припиниться виділення газу, додають 1 мл 0,5%-ного розчину тимолу в 10% розчині їдкого натрію і відразу ж після цього 5 мл 10%-ного розчину їдкого натрію. Через 10 хв. доводять об'єм до мітки і вимірюють оптичну щільність за 470 нм в кюветі з товщиною шару 2 см.

Метод діазотування

Вміст первинних амінів визначають шляхом титрування розчином нітриту натрію. Титрують кислі розчини (рідше суспензії) амінів. Кожний первинний амін титрують в певних, найбільш сприятливих умовах, тобто за певного надлишку кислоти, температури, концентрації аміну в розчині, концентрації нітриту і швидкості його придачі.

У разі титрування розчином нітриту натрію індикатором слугує йодкрохмальний папір. На нього наносять краплі розчину в процесі титрування. Доки титрування не закінчилось, доти білий йодкрохмальний папір не змінює своє забарвлення. В момент закінчення титрування, тобто в момент придачі зайвої краплі розчину нітриту, на йодкрохмальному папері з'являється темно-синя пляма в тому місці, куди нанесена крапля розчину. В кислому середовищі нітрит утворює нітритну кислоту, яка реагує з йодидом калію, що міститься в йодкрохмальному папері, і окиснює його з виділенням

вільного йоду, котрий дає з крохмалем синє забарвлення. Реакція протікає за схемою:



Для того щоб отримати більш чітке забарвлення, розчин іоді наносять на йодкрохмальний папір, на який нанесено кухонну сіль. В деяких випадках забарвлення буває чіткішим, якщо використовувати папір попередньо змочений водою.

Реакція діазотування протікає кількісно тільки за наявності надлишку мінеральної кислоти. Крім того і йодкрохмальний папір вказує на надлишок нітритної кислоти тільки в присутності надлишку мінеральної кислоти. Тому при титруванні амінів розчином нітриту натрію необхідно постійно контролювати рН середовища розчину за індикаторним папером або рН-метром.

Умови титрування окремих амінів визначаються їх будовою, і в першу чергу характером замісників, що містяться в ароматичному ядрі. Ці замісники визначають розчинність аміну, швидкість його діазотування і стабільність діазосполуки.

Аміни, що містять електронодонорні замісники, більш основні, переходять в розчин за вищих значеннях рН, діазотуються в цих умовах поволі і, в більшості випадків, менш стабільні. Аміни, що містять електроноакцепторні групи, менш основні і переходять в розчин в більш кислому середовищі, діазотуються швидше і більш стабільні.

Аміни, що містять сульфогрупи, діазотуються швидко і досить стабільні, але відрізняються тим, що розчиняються в лужному середовищі, але під час підкислення випадають в осад, якщо їх концентрація перевищує деяку межу, яка характерна для кожної речовини.

Як видно з рівняння реакції діазотування на 1 моль первинного аміну витрачається 1 моль нітриту. Звичайно для розчинення аміну і титрування беруть надлишок кислоти відносно теоретично необхідних двох еквівалентів кислоти на 1 моль аміну. Надлишок кислоти необхідний, так як він

перешкоджає побічним реакціям утворення діазоаміно- і аміноазосполук, які утворюються в результаті взаємодії діазосполуки з вихідним аміном:



Крім того для розчинення слабоосновних амінів необхідний іноді значний надлишок мінеральної кислоти і її висока концентрація в розчині.

Температура, за якої титрують нітритом розчин аміну, залежить головним чином від стабільності утвореної діазосполуки.

Титрування амінів, що утворюють малостабільні діазосполуки (наприклад, ксилідини, *m*-толуїдин, 1-нафтіламін і т.п.) ведуть за температури 0–5°C. Титрування більш стабільних сполук ведуть за температури від 10 до 20°C. У разі титрування амінів, що утворюють стабільні діазосполуки, температура може підвищуватись до 40°C.

Режим титрування первинних амінів також залежить від швидкості їх взаємодії з нітритною кислотою. Швидкість діазотування залежить головним чином від характеру замісників в ядрі аміну. Швидкість діазотування також залежить від природи аніонів, які знаходяться в розчині. Так діазотування в хлоридній кислоті йде швидше, ніж в розчині сульфатної кислоти. Через це, а також в наслідок кращої розчинності більшості амінів в хлоридній кислоті, під час аналізу аміни, як правило, розчиняють в цій кислоті.

Присутність іонів Br^- сильно впливає на швидкість діазотування амінів і особливо тих, що діазотуються повільно. У випадку аналізу амінів з електронодонорними замісниками присутність бромистого калію необхідна. Присутність бромистого калію практикується під час аналізу аніліну, анізидинів, толуїдинів, ксилідів, *n*-амінодиметиланіліну, амінофенолів і т.п. Крім того додавання броміду калію сприяє більш чіткому визначенню кінця титрування за йодкрохмальним папером.

У випадку титрування амінів, що реагують швидко, розчин нітриту необхідно додавати швидко, так як при повільному титруванні зростає можливість утворення побічних продуктів або випадання в осад

переосадженого аміну. В такому випадку кінець титрування визначають після витримки в 1–2 хв. після придачі останніх крапель нітриту.

Під час титрування амін повинен знаходитися в розчині. В кожному окремому випадку підбирають концентрацію аміну в розчині, концентрацію мінеральної кислоти, температуру і т.п., таким чином, щоб не допустити осадження аміну в процесі титрування. Відповідно добрерозчинні аміни титрують 1 н або 0,5 н розчином нітриту у невеликому об'ємі розчину (200–400 мл) і відносно великій наважці аміну (0,025–0,05 гекв.). Для аналізу малорозчинних амінів беруть маленьку наважку аміну (0,0025–0,005 гекв.) і розчиняють її у великому об'ємі води (до 2000 мл), яка містить мінімальну необхідну кількість кислоти, і швидко титрують 0,1 н розчином нітриту.

Аміни, які не містять сульфогруп і розчинні в хлоридній кислоті, розчиняють безпосередньо в розбавленій хлоридній кислоті. Наважки амінів, які містять сульфогрупи, нерозчинні або малорозчинні в розбавлених кислотах, звичайно розчиняють у воді в присутності лужного агента. Після цього розчин розбавляють водою до необхідного об'єму, встановлюють температуру титрування і тільки після цього підкисляють розчин хлоридною кислотою. Титрування розчином нітриту необхідно починати безпосередньо після підкислення і додавати розчин нітриту як можна швидше, так як у разі затримки титрування амін може випасти в осад.

Для розрахунку вмісту аміну на основі результатів аналізу методом діазотування загальну формулу.

Виходячи з того, що під час реакції діазотування кожна аміногрупа реагує з одним еквівалентом нітриту натрію, еквівалент аміну рівний його молекулярній масі, розділеній на кількість аміногруп, що вступили в реакцію.

Розділ 5

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМІНІВ У СУМІШАХ**5.1. Аналіз сумішей первинних, вторинних і третинних амінів**

Вагнер, Браун і Пітерс розробили метод аналізу сумішей первинних, вторинних і третинних аліфатичних амінів. Цей метод не можна використовувати для визначення ароматичних амінів через значно слабші основні властивості, ніж у аліфатичних амінів. Методи, описані нижче, ґрунтуються на тій же реакції, яка використана і в методі Вагнера, Брауна і Пітерса, проте реакційне середовище і умови проведення аналізу підібрані такими, що метод можна застосовувати для аналізу сумішей як ароматичних амінів, так і аліфатичних.

Мітчел, Хоукінс і Сміт запропонували визначати третинні аміни в сумішах таким чином: спочатку знаходять сумарний вміст первинних і вторинних амінів ацетилюванням (акваметричне визначення надлишку оцтового ангідриду), потім, визначивши повний вміст основ, за різницею обчислюють вміст третинного аміну. Цей метод має ряд обмежень. Ароматичні аміни - настільки слабкі сполуки, що визначити загальний вміст сполук звичайним титруванням не можна. Крім того, за наявності в пробі, разом з амінами, спиртів не можна визначити первинні і вторинні аміни ацетилюванням. Далі, метод включає стадію збільшення надлишку води і визначення її залишку за Фішером. Було знайдено, що пряме визначення надлишкового ангідриду після ацетилювання титруванням розчином гідроксиду натрію дає чудові результати.

Ці ж автори запропонували метод визначення первинних амінів у присутності вторинних і третинних. Пробу обробляють бензальдегідом і воду, що виділяється в реакції, визначають за Фішером. Аналіз вимагає застосування ціанідної кислоти, що викликає необхідність в спеціальних запобіжних засобах.

Приведений нижче метод аналізу сумішей амінів полягає в наступному.

Для визначення третинного аміну до проби додають оцтовий ангідрид, ацетильований розчин розбавляють сумішшю етиленгліколю і ізопропанолу (1:1) і третинний амін, який не вступив в реакцію з ангідридом, визначають титруванням хлоридною кислотою. Суміш етиленгліколю з ізопропанолом застосовують для полегшення титрування третинних ароматичних амінів, що є надзвичайно слабкими основами. Така суміш вперше була запропонована Палітом для титрування таких слабких основ, які не можуть бути точно визначені титруванням у водному середовищі.

Титруванням проби в суміші етилгліколю і ізопропанолу (1:1) знаходять сумарний вміст амінів. У окрему пробу суміші, яку аналізують, вводять саліциловий альдегід для видалення первинного аміну, потім титрують решту основ. Різниця між результатами двох титрувань характеризує вміст первинного аміну.

З сумарного вмісту вторинного і третинного амінів, визначеного титруванням після введення саліцилового альдегіду, віднімають отриманий раніше вміст третинного аміну і знаходять вміст вторинного аміну.

Метод Сіггіа, Ханна і Кервенського

Методика визначення

Реактиви: суміш етилгліколю і ізопропанолу (1:1); хлоридна кислота, 1 н у суміші етилгліколю і ізопропанолу (Розбавляють 96 мл концентрованої хлоридної кислоти до 1 л сумішшю рівних об'ємів етиленгліколю і ізопропанолу); оцтовий ангідрид, хч.; саліциловий альдегід (очищений через стадію отримання бісульфітної сполуки).

Проведення визначення. *Операція А* (визначення сумарного вмісту амінів). У зваженій склянці беруть наважку проби, що містить близько 0,02 моль амінів. Вміст склянки змивають сумішшю етиленгліколю і ізопропанолу в стакан ємкістю 150 мл і в стакан доливають ще суміш розчинників до об'єму близько 50 мл. Отриманий розчин титрують хлоридною кислотою, користуючись рН-метром. Кінцеву точку титрування знаходять графічно за кривою залежності рН від об'єму доданої кислоти.

Сумарний вміст амінів (у моль/г) обчислюють за формулою:

$$w = \frac{V \cdot K \cdot N}{m \cdot 1000}$$

де V - об'єм хлоридної кислоти, що пішов на титрування, мл;

N - нормальність кислоти;

m - наважка проби, г.

Операція Б (визначення вторинного і третинного амінів). У зваженій склянці беруть наважку проби, що містить близько 0,02 моль вторинного і третинного амінів. Вміст склянки змивають сумішшю етиленгліколю і ізопропанолу в стакан ємкістю 150 мл і в стакан доливають ще суміш розчинників до об'єму близько 50 мл. Потім вносять 5 мл саліцилового альдегіду (якщо кількість первинного аміну перевищує 0,035 моль альдегіду, слід брати більше), суміш ретельно перемішують і залишають за кімнатної температури на 30 хв. Отриманий розчин титрують хлоридною кислотою, користуючись рН-метром. Кінцеву точку титрування визначають графічно. Сумарний вміст вторинного і третинного амінів Б (у моль/г) обчислюють, як вказано в п. А.

Операція В (визначення третинного аміну). У пробірці розміром 20×150 мм точно відважують пробу, що містить близько 0,02 моль третинного аміну. Поміщають пробірку в крижану ванну і поволі, при постійному перемішуванні додають 10 мл оцтового ангідриду. Суміш залишають на 15 хв. за кімнатної температури. Вміст пробірки кількісно переносять в стакан ємкістю 150 мл, обполіскуючи пробірку сумішшю етиленгліколю і ізопропанолу.

Додають суміш гліколю і спирту до об'єму близько 50 мл і титрують потенціометрично хлоридною кислотою. Кінцеву точку титрування знаходять графічно. В результаті титрування обчислюють вміст третинного аміну В (у моль/г), як вказано вище.

Вміст первинного, вторинного і третинного амінів (у %) обчислюють по формулах:

$$w \text{ (первинний амін)} = (A - B) M_1 \cdot 100$$

$$w \text{ (вторинний амін)} = (B - V) M_2 \cdot 100$$

$$w \text{ (третинний амін)} = B M_3 \cdot 100$$

де M_1 , M_2 , M_3 - молярна маса відповідно первинного, вторинного і третинного амінів.

Аналізу заважають лише небагато домішок. Домішка, яка може впливати на результати аналізу, повинна володіти основними властивостями. На стадії визначення третинних амінів більшість забруднень основного характеру нейтралізуються оцтовим ангідридом і таким чином видаляються з реакційної суміші. Введення саліцилового альдегіду на стадії визначення первинного аміну викликає пониження основності середовища. У обох процесах титрування кислота витрачається на нейтралізацію домішок основного характеру, що не позначається на визначенні первинного аміну за різницею результатів титрування. Домішка основного характеру може вплинути тільки на визначення вторинних амінів. Проте, якщо ця домішка лужна, її можна визначити диференціальним титруванням у присутності ароматичних амінів, які є дуже слабкими основами. Тоді в результат розрахунку вмісту вторинного аміну слід внести поправку. Таким чином проводили аналіз за наявності амоніаку в сумішах аніліну, моно- і діетиланіліну.

У разі визначення суми вторинного і третинного амінів буферна дія основи Шиффа, що утворюється в реакції з саліциловим альдегідом, виявляється іноді такою сильною, що в результаті знижується чутливість потенціометричного титрування. У такому разі під час побудови кривої потенціометричного титрування рекомендується збільшити масштаб осі, на якій відкладають значення рН, так щоб кожне ділення графіка відповідало дуже малому значенню в одиницях рН. Цим досягається виразніше виявлення стрибка потенціалу.

Описаний метод дає можливість визначати первинні, вторинні і третинні аміни у їх сумішах. Якщо в суміші містяться тільки які-небудь два з

них, можна проводити комбінацію операцій А, Б і В, хоча можна вибрати інші, швидші і точніші методи.

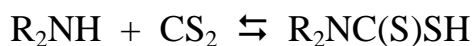
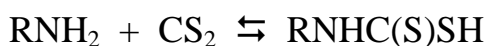
Для визначення третинних амінів цей метод виявляється найбільш ефективним, якщо присутні і первинний, і вторинний аміни. Метод також ефективний для визначення первинних амінів у присутності вторинних. Проте якщо суміш містить тільки первинний і третинний аміни, то первинний амін краще всього визначати ацетилюванням. У цьому випадку ацетилювання проводиться швидше, ніж реакція з саліциловим альдегідом.

Ацетилювання є також ефективним прямим методом визначення вторинних амінів у присутності третинних.

5.2. Визначення первинних і вторинних аліфатичних амінів у присутності третинних

Метод Крітчфілда і Джонсона

У даному методі використовується реакція первинних і вторинних амінів з карбондисульфідом з утворенням дитіокарбамінових кислот:



Було виявлено, що у відомих умовах дитіокарбамінові кислоти можуть бути кількісно відтитровані розчином гідроксиду натрію. Цей принцип покладений в основу аналізу сумішей аліфатичних амінів, неорганічних основ з аміном, кислот з аміном або карбонової кислоти з ангідридом.

Суміш амінів обробляють у безводному середовищі, наприклад в ізопропанолі або в його суміші з піридином, карбондисульфідом, який взято в надлишку, при цьому карбондисульфід реагує з первинним і вторинним амінами. Дитіокарбамінові кислоти, що утворюються при цьому, титрують розчином гідроксиду натрію у присутності фенолфталеїну.

Методика визначення

Реактиви: карбон дисульфід, ч.; ізопропанолу, ч.; піридин перегнаний (повинен містити не більше 0,0005 мекв первинних і вторинних амінів в 1 г);

гідроксид натрію, 0,5 н розчин; хлоридна кислота, 0,5 н; фенолфталеїн, 1%-ний в піридині; тимолфталеїн, 1%-ний в піридині.

Проведення визначення. У дві колби Ерленмейера ємністю 250 мл з притертими корками наливають розчинник, склад і об'єм якого приведені в табл. 4. У одну з колб вносять наважку проби, що містить не більше 15 мекв первинного або вторинного аміну. Аліквота проби не повинна містити більше 15 мекв лугу або кислоти, а загальний зміст третинного аміну і амоніаку не повинен бути більше 30 мекв. Якщо проба містить луг, її слід нейтралізувати 0,5 н хлоридною кислотою у присутності тимолфталеїну. За наявності в пробі більше 2,0 мекв амоніаку вміст колб охолоджують до -10°C . Для охолодження рекомендується використовувати суміш льоду і солі, оскільки діоксид карбону з суміші сухого льоду з органічним розчинником може перешкодити при подальшому титруванні.

У кожену колбу піпеткою вносять по 5 мл карбондисульфїду, збовтують і отриманий розчин титрують 0,5 н розчином гідроксиду натрію у присутності тимолфталеїну або фенолфталеїну (якщо проба не містить як домішки лугу або кислоти) до появи стійкою протягом 1 хв. рожевого забарвлення фенолфталеїну або блакитного, або зелено-блакитного забарвлення тимолфталеїну. Якщо проба містить більше 2,0 мекв амоніаку, титрування проводять за температури нижче 0°C , поміщаючи колбу в стакан ємністю 1 л., наповнений льодом і метанолом. В ході титрування розчин перемішують магнітною мішалкою, щоб запобігти виникненню місцевого надлишку лугу в реакційній суміші.

Для проб, що містять вільний луг, об'єм хлоридної кислоти, що пішов на нейтралізацію, під час першого титрування являється мірою їх кількості. Для проб, в яких присутні кислоти, мірою їх вмісту є об'єм розчину лугу, необхідний для їх нейтралізації. Об'єм розчину лугу, що пішов при титруванні на нейтралізацію проби після її обробки карбондисульфїдом, є мірою вмісту первинного або вторинного аміну.

У разі великого надлишку карбондисульфїду, реакція його з

первинними або вторинними амінами з утворенням дитіокарбамінових кислот протікає приблизно на 90-95%. Вторинні аміни взагалі більш реакційноздатні, ніж первинні. Для того, щоб використовувати цю реакцію для кількісного визначення, її доводять до кінця введенням лужного титранту. Криві потенціометричного титрування, представлені на мал. 1, отримані таким чином, що в ході титрування перед кожним збільшенням нової порції титранту систему витримували до встановлення рівноваги. Звичайна рівновага встановлюється швидко, за винятком області поблизу точки еквівалентності.

Реакцію карбондисульфідом з первинними і вторинними амінами довести до кінця шляхом нагрівання не вдається внаслідок нестійкості дитіокарбамінових кислот при підвищеній температурі. Так, реакція алкіламінів з карбондисульфідом за підвищеної температури супроводжується виділенням гідрогенсульфіду і утворенням заміщених карбамідів. Діаміни, наприклад етилендіамін, також виділяють гідрогенсульфід, але утворюють поліалкілкарбаміди. Присутній в реакційній суміші піридин служить акцептором протонів і сприяє протіканню реакції карбондисульфідом з первинними і вторинними амінами до кінця.

Реакція первинних і вторинних амінів з карбондисульфідом, загалом, специфічна, проте амоніак також виявляє відому схильність до цієї реакції. Якщо титрування проводиться за температури нижче 0°C, амоніак практично не перешкоджає визначенню. За кімнатної температури реакція амоніаку з карбондисульфідом вже помітна, причому вона помітніше протікає в середовищі, що містить піридин, ніж в ізопропанолі. Тому при аналізі амінів реакцією з карбондисульфідом ніколи не користуються одним піридином як розчинником. Навіть за відсутності амоніаку в реакційне середовище необхідно додавати воду або ізопропанол, щоб забезпечити розчинність гідроксиду натрію. Як вже наголошувалося вище, метанолом із-за утворення ксантогенату користуватися не можна.

У цьому методі як складова частина суміші розчинників застосовується

в значній кількості піридин-третинний амін. Ступінь впливу третинних амінів, визначається основністю аміну в середовищі, в якому ведеться титрування. В умовах визначення, що рекомендуються методикою, наявність до 30 мекв третинних амінів не впливає на результат аналізу первинних і вторинних амінів. В ізопропанолі третинні аміни і амоніак виявляють сильніші основні властивості, ніж в сумішах піридину з ізопропанолом. За наявності в пробі значних кількостей третинних амінів або амоніаку рекомендується додавати піридин для зменшення основних властивостей цих сполук.

Оскільки проводиться алкаліметричне титрування, вплив на аналіз надаватимуть всі речовини, які в умовах титрування виявляють кислотні або основні властивості. Кислоти з константою іонізації вище $1 \cdot 10^{-7}$ і основи з константою іонізації вище $1 \cdot 10^{-2}$ можна титрувати кількісно.

Комбінуючи цей метод з визначенням сумарного вмісту основ і третинного аміну, можна побічно знайти вміст амоніаку в якому-небудь зразку.

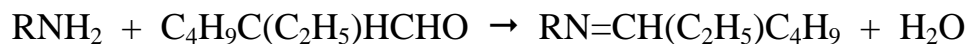
5.3. Аналіз сумішей амоніаку з первинними, вторинними і третинними аліфатичними амінами

Аналіз сумішей амінів і амоніаку є важким аналітичним завданням. Для повного аналізу суміші амінів необхідний метод, специфічний по відношенню до первинних або вторинних амінів. Для визначення вторинних і третинних амінів у присутності первинних застосовували метод Сіггіа, Ханна і Кервенського з використанням саліцилового альдегіду і бензальдегідний метод Хоукінса, Сміта і Мітчела.

Амоніак заважає аналізу по обох цих методах і повинен бути видалений з реакційної системи.

Специфічний метод, заснований на реакції первинних і вторинних амінів з карбондисульфідом, з утворенням дитіокарбамінових кислот, які титрують лугом, описаний в попередньому розділі. У комбінованому методі, описаному нижче, суміш для аналізу обробляють 2-етилкапроновим

альдегідом і карбондисульфідом. Первинні аміни реагують з 2-етилкапроновим альдегідом, утворюючи відповідний імін:



Вторинні аміни не реагують з альдегідом, взаємодіючи з карбондисульфідом, вони перетворюються на відповідні дитіокарбамінові кислоти. Іміни ж з первинних амінів не реагують з карбондисульфідом з утворенням кислот. Дитіокарбамінові кислоти титрують розчином луку в органічному середовищі за зниженої температури в присутності фенолфталеїну. Іміни і третинні аміни не проявляють в цих умовах основних властивостей і не заважають титруванню. Амоніак також не заважає аналізу амінів цим методом.

Методика визначення

Реактиви: карбондисульфід, ч.; ізопропанол, ч.; піридин перегнаний (не повинен містити більше 0,0002 мекв первинних і вторинних амінів в 1 г); 2-етилкапроновий альдегід, 50%-ний розчин в піридині, що містить як інгібітор близько 0,5% феніл-1-нафтиламіну (Слід зберігати в склянках з темного скла. Якщо результат холостого титрування перевищує 0,5 мл, реактивом користуватися не можна); фенолфталеїн, 1%-ний розчин в піридині; гідроксид натрію, 0,5 н. розчин.

Проведення визначення. У дві колби Ерленмейера ємністю 250 мл з притертими корками піпеткою вносять по 10,0 мл розчину 2-етилкапронового альдегіду і по 50 мл ізопропанолу. Одна колба призначається для холостого титрування. У іншу колбу вносять наважку суміші для аналізу. Проба повинна містити не більше 16 мекв первинного аміну і не більше 13 мекв вторинного аміну; загальний вміст амоніаку і третинного аміну не повинен бути більше 30 мекв. Обидві колби витримують за кімнатної температури протягом 5 хв., потім вводять розчинник (див. табл. 4) і вміст колб охолоджують до $-10 \pm 2^\circ\text{C}$; сумішню сухого льоду з органічним розчинником не слід користуватися, оскільки діоксид карбону заважає подальшому аналізу. Колби виймають з ванни, і піпеткою додають

по 5 мл карбондисульфїду. Потім вводять по 5-6 крапель фенолфталеїну і титрують 0,5 н розчином гідроксиду натрію до появи стійкого рожевого забарвлення протягом 1 хв. Під час титрування рекомендується помістити колби в склянку ємністю 1 л з сумішшю битого льоду і метанолу; розчини, що титрують, перемішують магнітною мішалкою.

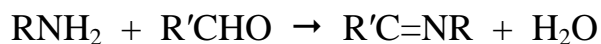
Як вже говорилося, більшість вторинних аліфатичних амінів реагують з карбондисульфідом, і їх можна визначити у формі дитіокарбамінових кислот. Ароматичні аміни і сильно розгалужені аліфатичні аміни, наприклад діізопропіламін, цим методом визначити не можна. Обмеженням цього методу під час визначення вторинних амінів у присутності первинних є можливість кількісного елімінування первинного аміну. Для перевірки методу було досліджено як реагенти декілька альдегідів. При виборі альдегідів виходили з того, що вони повинні задовольняти наступним вимогам: бути стійкими по відношенню до гідроксиду натрію і до окиснення; реагувати з первинними амінами з утворенням імінів; не вступати в реакцію з вторинними амінами. Саліциловий альдегід відповідає всім цим вимогам, але його не можна використовувати, оскільки він проявляє кислотні властивості по відношенню до фенолфталеїну. Бензальдегід відповідає цим вимогам, за винятком того, що легко окиснюється в бензойну кислоту, що приводить до низького відтворення результатів холостих дослідів. Нижчі аліфатичні альдегіди, наприклад формальдегід, ацетальдегід, пропіоновий і масляний альдегіди, реагують з вторинними амінами. Зі всіх досліджених альдегідів найбільш відповідним реактивом в пропонованому методі є 2-етилкапроновий альдегід (у реакціях з первинними амінами ізомаляний альдегід менш ефективний, ніж етилкапроновий). Цей альдегід достатньо стійкий до дії лугу. Хоча він схильний до деякої міри автоокиснення, цьому процесу можна запобігти додаванням до реактиву фенілнафтиламіну. Лише у одному досліді спостерігали реакцію 2-етилкапронового альдегіду з вторинним аміном, унаслідок чого були отримані занижені результати. Для визначення диметиламіну у присутності метиламіну реакцію з 2-

етилкапроновим альдегідом необхідно проводити в середовищі ізопропанолу (50 мл), щоб подавити взаємодію альдегіду з диметиламіном. У всіх інших випадках як реагент використовують 50%-ний розчин альдегіду в піридині (10 мл), 2-етилкапроновий альдегід кількісно взаємодіє з більшістю первинних аліфатичних амінів, утворюючи відповідні іміни. Для забезпечення повноти реакції досить 100%-ного надлишку альдегіду. При 50%-му надлишку альдегіду для визначення диметиламіну у присутності метиламіну були отримані завищені результати. Тому, згідно методики застосовують 10 мл розчину реактиву, що містять близько 32 мекв альдегіду, в аліквотній частині розчину проби, узятій для титрування, повинно міститися не більше 16 мекв первинного аміну. Альдегід не реагує кількісно з первинними аміноспиртами, ароматичними амінами, розгалуженими в положенні 2 первинними аліфатичними амінами, наприклад *трет*-бутиламіном і ізопропіламіном, і поліамінами, наприклад етилендіаміном. Тому, якщо такі аміни присутні в пробі, вони перешкоджають аналізу.

Користуючись цим методом для специфічного визначення вторинних амінів і карбондисульфідним методом для визначення сумарного вмісту первинних і вторинних амінів і знайшовши загальний вміст сполук, можна проводити повний аналіз деяких сумішей амінів. Вміст третинних амінів визначають ацетилюванням проби в метанолі з подальшим титруванням третинного аміну спиртовою хлоридною кислотою у присутності змішаного індикатору метилового жовтого - метиленового синього. Повний вміст амінів визначали титруванням хлоридною кислотою у воді у присутності змішаного індикатору бромкрезолового зеленого - метилового червоного.

5.4. Визначення первинних амінів у присутності вторинних і третинних амінів

У основі всіх методів визначення первинних амінів в сумішах за винятком методу Ван Слайка (див. нижчий) лежить реакція утворення основ Шиффа:



У методах з використанням саліцилового альдегіду визначають зміну основності системи після реакції первинного аміну з альдегідом. У методі з використанням ацетилацетону (слабка кислота) визначають надлишок кислотності після реакції цієї сполуки з первинним аміном. У альдегідно-карбондисульфідному методі реакцією Шиффа користуються для видалення первинного аміну зі сфери реакції. У бензальдегідному методі вимірюють кількість води, що виділяється в реакції. Нарешті, в методі із застосуванням саліцилового альдегіду і купруму, основа Шиффа утворює з іоном купруму забарвлений комплекс, поглинання якого вимірюють.

Метод Ван Слайка - модифікований метод Гіллебранда і Пенца

1911 року Ван Слайк вперше запропонував кількісне визначення аміногруп в аліфатичних сполуках по реакції з нітритною кислотою.

Метод Ван Слайка знайшов широке застосування для визначення амінного нітрогену в амінокислотах і білках, проте його можна використовувати для аналізу багатьох первинних амінів.

Нітритна кислота реагує з деякими первинними амінами, а також з амоніаком, кількісно виділяючи азот. Вимірний газовою бюреткою об'єм азоту є мірою вмісту первинного аміну або амоніаку в початковій пробі.

Інші можливі летючі продукти реакції відокремлюють, пропускаючи газову суміш через відповідні розчинники. Низькомолекулярні естери, що утворюються під час реакції з кислотою метил- і етиламіну, відокремлюють, пропускаючи їх через дистильовану воду. Для відділення легких продуктів реакції амінів з більшою молекулярною масою слід користуватися такими розчинниками, як трибутилфосфат або диметокситетрагліколь.

Розміри проб необхідно підбирати таким чином, щоб в стандартних умовах теоретично могло виділитися не більше 75 мл азоту.

Методика визначення

Реактиви: азот в балоні; нітрит натрію, 25%-ний водний розчин; (розчин готують щодня); оцтова льодяна кислота, ч.; перманганат калію,

лужний розчин (Розчиняють 25 г гідроксиду натрію (хч) і 60 г перманганату калію в 1 л дистильованої води).

Прилад: Прилад (мал. 1) готують до роботи таким чином. Всі крани ретельно змащують для забезпечення герметичності системи. У одну склянку 5 наливають розчин перманганату калію в такій кількості, щоб повністю заповнилася одна з судин, а в іншій було б 30 мл розчину. Якщо потрібно додатково пропускати газ через рідину, таким же чином наповнюють розчином перманганату іншу склянку 5 (в іншому випадку краном 6 відокремлюють цю склянку від системи).

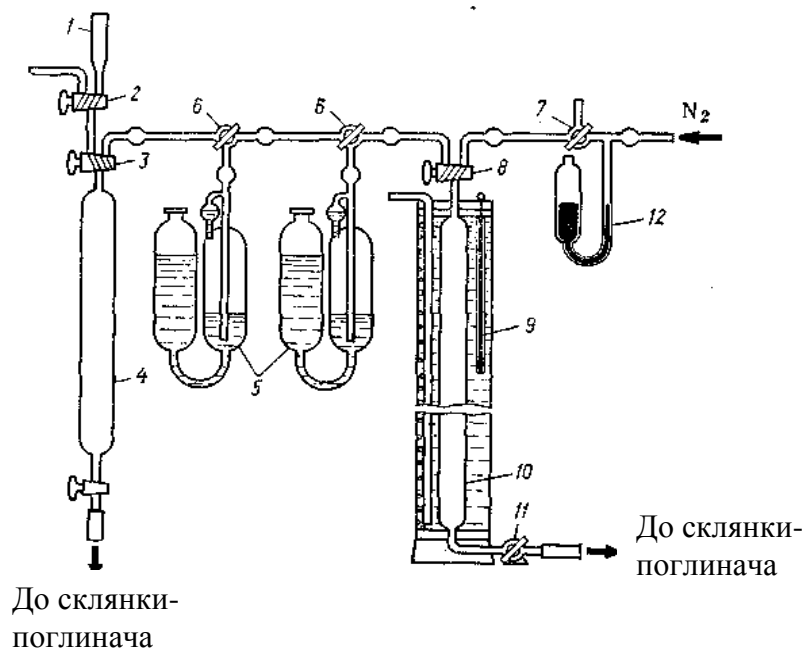


Рис. 4. Модифікований прилад Ван Слайка:

1 - посудина для проби; 2, 3, 6, 7, 8, 11 - крани; 4 - реакційна посудина (30-250 мм); 5 - поглинаючі пробірки; 9 - термометр; 10 - газова бюретка з водяною сорочкою (100 мл); 12 - ртутний регулятор тиску.

Крани призначені для з'єднання вузлів приладу. За допомогою кранів 2 і 3 посудина з пробою 1 сполучається з реакційною посудиною 4, за допомогою кранів 6 склянки 5 сполучаються з обома частинами приладу; за допомогою кранів 7 і 8 сполучають газову бюретку 10 з атмосферою і з джерелом азоту. Коли обидві склянки 5 відключені від системи, крани 6 повинні знаходитися в такому положенні, щоб система була відкрита від

крана 3 до 8. Зрівняльні ртутні склянки з ртуттю піднімають настільки, щоб реакційна судина 4 і газова бюретка 10 заповнилися ртуттю.

У реакційну посудину 4 вводять для ополіскування дві порції дистильованої води по 50 мл. Воду підводять через посудину для проби 1, опускаючи відповідну зрівняльну склянку (ліву). Кран 2 встановлюють так, щоб з'єднати посудину 4 з атмосферою, і, піднімаючи зрівняльну склянку, витісняють воду з посудини 4. Після ополіскування посудину 4 слід заповнити ртуттю і закрити крани 2 і 3.

Кран 8 встановлюють в таке положення, щоб газова бюретка була сполучена з приладом, і, обережно піднімаючи зрівняльну склянку (праву), встановлюють рівень розчину перманганату в склянці 5 на зрізі бічної трубки. Потім поворотом крана 6 відокремлюють склянку 5 від приладу. Якщо потрібне додаткове поглинання, аналогічно за допомогою іншого крана 6 і зрівняльної склянки встановлюють такий же рівень розчину перманганату в іншій склянці 5 і потім відключають її від системи.

За допомогою кранів 7 і 8 сполучають газову бюретку з атмосферою і, піднімаючи зрівняльну склянку, заповнюють бюретку ртуттю. Потім поволі опускаючи зрівняльну склянку, пускають в газову бюретку слабкий потік азоту (кран 7 відокремлений від атмосфери) і набирають в бюретку 100 мл азоту. Потім поворотом крана 8 газову бюретку сполучають з реакційною посудиною 4 і за допомогою зрівняльних склянок переводять азот з газової бюретки в реакційну судину.

Повертаючи крани 2 до 3, реакційну судину сполучають з посудиною 1 і піднімають зрівняльну склянку так, щоб ртуть піднялася злегка вище за кран 2, при цьому азот витісняється з реакційної судини. Операцію продування системи азотом повторюють ще двічі, потім закривають крани 2 і 3. Правий канал крана 3 повинен бути заповнений ртуттю.

У газову бюретку вводять 100 мл азоту. Поволі піднімають зрівняльну склянку до тих пір, поки рівень ртуті в газовій бюретці не досягне відмітки 50 мл, надлишок азоту витісняють через посудини 1 і 3.

Встановивши зрівняльну склянку на рівні верху бюретки 10, повертають кран 6, щоб з'єднати склянку 5 з бюреткою 10, і переводять азот в склянку 5. Поволі опускаючи зрівняльну склянку, вводять азот знову в бюретку 10. Цю операцію повторюють ще двічі, потім відключають склянку 5 від системи. Зрівнявши ртуть в бюретці і зрівняльній склянці, відмічають об'єм газу. Знову вводять азот в склянку 5, витісняють газ, повторюючи операцію ще раз, і відмічають об'єм газу. Якщо він менший, ніж перший, значить система негерметична і слід усунути це. Потім, повертаючи кран 8, повідомляють бюретку 10 з атмосферою і, піднімаючи зрівняльну склянку, встановлюють рівень ртуті між відмітками 18-25 мл, витісняючи надлишковий азот через кран 7. За допомогою крана 8 сполучають газову бюретку з системою і, маніпулюючи зрівняльною склянкою, відмічають об'єм газу.

Проведення визначення. Проводять холостий дослід, вводячи в реакційну систему всі реактиви, за винятком проби аміну. Після підготовки приладу, як вказано вище, крани встановлюють в наступні положення: крани 6 так, щоб склянки 5 були відокремлені від системи; кран 8 - так, щоб бюретка 10 була сполучена з системою; через кран 7 система сполучається з атмосферою; крани 2 і 3 повинні бути закриті, причому правий (звернений до системи) канал крану 3 повинен бути заповнений ртуттю.

У посудину 1 вводять аліквотну частину розчину аміну. Об'єм аліквоти повинен бути таким, щоб в результаті реакції виділилося не більше 75 мл азоту. Поворотом кранів 2 і 3 посудину 1 сполучають з реакційною посудиною 4. Опускаючи зрівняльну склянку, всмоктують розчин проби із посудину 4 так, щоб рівень його дійшов точно до крана 2, і закривають обидва крани. Градуйованою піпеткою підливають 10 мл розчину нітриту в посудину 1 і аналогічним чином, повертаючи крани 2 і 3 і опускаючи зрівняльну склянку, вводять розчин нітриту в посудину 4. Знову закривають обидва крани. Потім в посудину 1 вводять 5 мл дистильованої води і 10 мл льодяної оцтової кислоти. За закритих кранах 2 і 3 опускають ліву зрівняльну

склянку так, щоб рівень ртуті знизився майже до дна реакційної посудини.

Застереження. Наступну стадію виконують поволі і обережно, оскільки реакція може протікати досить бурхливо у разі значної кількості первинного аміну. Раптове виділення значної кількості газу може привести до різкого зростання тиску в системі, і можливий викид газу через кран 3. Відкриваючи кран 2, дуже поволі відкривають кран 3, дають можливість кислоті стікати в реакційну посудину до тих пір, поки її рівень не досягне верхнього зрізу крана 3. Потім негайно закривають 3.

Піднімаючи і опускаючи ліву зрівняльну склянку, забезпечують перемішування реактиву і проби і витримують реакційну систему протягом 30 хв. для завершення реакції. Якщо виявиться необхідним, газ пропускають в поглинальну склянку 6 під час реакції. Вирівнюють рівень ртуті в бюретці 10 і відзначають початковий об'єм газу в ній. Записують атмосферний тиск і температуру води в сорочці газової бюретки.

Відкривають кран 3, щоб з'єднати реакційну посудину 4 з системою, поволі піднімають зрівняльну склянку до тих пір, поки рідина в реакційній посудині не підніметься до нижнього зрізу крана 3, і витісняють газ з посудини 4 в бюретку 10. Встановивши праву зрівняльну склянку на рівні верху бюретки 10, за допомогою крана 6 сполучають бюретку 10 з склянкою 5, потім опускають зрівняльну склянку так, щоб рівень розчину перманганату досяг відростка незворотнього клапана поглинальної склянки. Газ пропускають таким чином, через поглинальну склянку до тих пір, поки не буде досягнута постійність об'єму газу в бюретці. За необхідності газ пропускають через іншу поглинальну склянку 6. Потім зрівнюють рівні ртуті в бюретці і зрівняльній склянці, фіксують залишок об'єму газу. Крани 2 і 3 встановлюють в положення, при яких судина 4 сполучається з атмосферою, і підйомом лівої зрівнювальної склянки витісняють відпрацьований розчин з приладу.

Додаткові вказівки. Розчини перманганату калію в поглинальних склянках міняють після кожних трьох визначень. Склянки і всі вузли

приладу, що знаходилися в контактi з розчином перманганату, ретельно промивають 2%-ним розчином щавлевої кислоти, до якого додане 2-3% (мас.) сірчаної кислоти. Для очищення реакційної посудини звичайно достатньо ополіскування дистильованою водою. Якщо операції із зрівняльними склянками виконувалися недостатньо обережно, то необхідно повністю розібрати і вимити прилад.

На поверхні ртуті в газовій бюретці завжди повинна бути крапля дистильованої води, щоб можна було внести поправку на тиск водяної пари.

При операціях із зрівняльними склянками слід не допускати різких змін рівня ртуті, щоб не викликати небажаної напруги в «слабких» вузлах приладу.

Розрахунки: Об'єм газу (в мл), що виділився в холостому досліді, приводять до нормальних умов:

$$V_{\text{н.н.}} = \frac{(V_{\text{к.н.}} - V_{\text{п.н.}}) \cdot (p_{\text{ат.}} - p) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

де: $V_{\text{к.н.}}$ - кінцевий об'єм газу в газовій бюретці, мл;

$V_{\text{п.н.}}$ - початковий об'єм газу в газовій бюретці, мл;

$p_{\text{ат.}}$ - атмосферний тиск, мм рт. ст.;

p - тиск пари води за $t^{\circ}\text{C}$, мм рт. ст.;

t - температура у водяній сорочці, $^{\circ}\text{C}$.

Об'єм газу, що виділився під час аналізу аміну, приводять до нормальних умов:

$$V_{\text{н.н.}} = \frac{(V_{\text{к.н.}} - V_{\text{п.н.}}) \cdot (p_{\text{ат.}} - p) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Кількість первинного аміну в мекв і % (мас.) розраховують відповідно по формулах:

$$[C] = \frac{V_{\text{н.н.}} - V_{\text{н.н.}}}{22,412} \quad \omega = \frac{[\tilde{N}] \cdot E}{m \cdot 10}$$

де: E – еквівалентна маса первинного аміну,

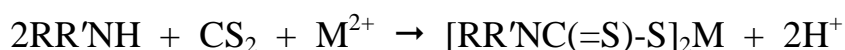
m – наважка проби, г.

5.5. Визначення вторинних амінів у присутності первинних і третинних амінів

Вторинні аміни в сумішах з первинними можна знайти за різницею між сумарним вмістом амінів і вмістом первинного аміну. Сумарний вміст амінів визначають ацидиметричним титруванням або методом, який ґрунтується на ацилюванні, а вміст первинного аміну можна знайти будь-яким з раніше описаних методів.

Вторинні аміни в суміші з третинними можна визначати прямим методом, а саме ацилюванням. Крім того, вторинні аміни можна також визначити за різницею між сумарним вмістом амінів, знайденим ацидиметричним титруванням, і вмістом третинного аміну за будь-яким методом, який приведений раніше.

Вище розглядалося питання визначення вторинних амінів у присутності як первинних, так і третинних. Є ще два методи прямого визначення вторинних амінів у присутності, інших типів амінів або одного з них. Ці методи ґрунтуються на реакції вторинного аміну з карбондисульфідом. Якщо цю реакцію проводити у водному розчині у присутності іонів купруму або ніколу, то утворюються діалкілдитіокарбонати купруму або ніколу:



Кількісне визначення закінчується спектрофотометричним аналізом комплексу купруму або атомно-адсорбційною спектроскопією ніколевого комплексу.

Колориметричне визначення з дитіокарбаміною кислотою за Умбрейтом

Крічфілд і Джонсон використовували для аналізу реакцію первинних і вторинних амінів з карбондисульфідом з подальшим титруванням дитіокарбамінових кислот, що утворюються. Третинні аміни не вступають в цю реакцію. Вплив первинних амінів можна усунути шляхом введення їх в реакцію з 2-етилкапроновим альдегідом (утворення імінів). Таким чином,

метод, який ґрунтується на реакціях з карбондисульфідом, є специфічним по відношенню до вторинних амінів. Катчер і Ворошилова визначали диметиламін, титруючи дитіокарбамат розчином сульфату купруму. Деякі дослідники проводили колориметричне визначення комплексу купруму дитіокарбамату, але вони обмежилися лише визначенням диметиламіну в різних системах.

Метод, приведений нижче, можна застосовувати для колориметричного визначення різних вторинних амінів. Спеціально розроблені умови для визначення діетиламіну і N-метиланіліну.

Методика визначення

Реактиви: карбондисульфід - піридин – ізопропанолу (Точно відміряють і змішують 35 мл карбондисульфїду, 25 мл піридину і 65 мл ізопропанолу. У разі зберігання в добре закупорених бутлях розчин можна користуватися не менше 2 місяців); хлорид купруму(II), 0,0013 М розчин (Розчиняють 0,1-0,12 г дигідрату хлориду купруму в 250 мл води і розбавляють піридином до об'єму 500 мл).

Оскільки в приведеній нижче методиці для порівняння користуються еталонами, вказані кількості реактивів не є вирішальними.

Проведення визначення. У пробірку (15×150 мм) з притертим корком або в будь-яку іншу відповідну посудину вносять 1 мл розчину проби, 4 мл суміші карбондисульфїду, піридину і ізопропанолу і 2 мл розчину солі купруму, вміст перемішують і витримують 5-20 хв. за кімнатної температури (за цей час деяка кількість карбондисульфїду може відшаруватися). Потім додають 3,0 мл 10%-ної оцтової кислоти і 3,0 мл бензену. Суміш добре перемішують, кілька разів перевертаючи пробірку, і залишають для розшарування. Відбирають 4,0 мл верхнього (органічного) шару, розбавляють ізопропанолом до 5 мл і витримують розчин 60-90 хв. (для діетиламіну) або 20 хв. (для N-метиланіліну) і потім вимірюють оптичну густину.

Для діетиламіну і N-метиланіліну спостерігається лінійна залежність

оптичної густини від концентрації у всьому її інтервалі.

Третинні аміни з карбондисульфідом не реагують. Отже, навіть в дуже малих кількостях домішки вторинних амінів до третинних можна визначити точно. Первинні аміни активно беруть участь в реакції. Комплекси дитіокарбонатів первинних і вторинних амінів виявляють максимуми поглинання за різних довжин хвиль. Крім того, молярний коефіцієнт поглинання комплексів первинних амінів значно менший. Тому погрішність визначення вторинних амінів у присутності первинних амінів, що містяться приблизно в еквівалентних молярних кількостях, складає близько 1% або менше. Оскільки комплекси дитіокарбонатів первинних амінів значно менше розчинні в обох фазах, допустима їх кількість не повинна перевищувати 100 мкг в аліквотній частині проби. Більша їх кількість може викликати помутніння розчину, що впливає на вимірювання спектрофотометрії.

Визначенню в таких умовах не заважають піридин, триетиламін, трибутиламін, N,N-диметиланілін, 1,3-дифенілгуанідин, дифеніламін, 3-оксоіндоли і амоніак. Всі вторинні аміни, які не реагують, виявилися високоспряженими.

Для того, щоб реакція утворення дитіокарбонатів і подальше утворення комплексів з купрумом відбулися швидко, необхідний достатній надлишок реагентів в реакційному середовищі. Для деяких амінів потрібна велика тривалість реакції. Проте і після екстракції комплексу протягом деякого часу спостерігається збільшення поглинання. Цей час залежить від природи аміну. Передбачається, що це пов'язано з існуванням рівноваги між комплексами 1:1 і 1:2.



Комплекс 1:1, мабуть, переважає у водній фазі, в якій є значний надлишок солі купруму, в органічній фазі переважає комплекс 2:1. Час, потрібний для досягнення максимуму поглинання, визначається швидкістю встановлення рівноваги в органічній фазі. Криві поглинання як функції концентрації стають прямолінійними лише після досягнення максимального

поглинання. Це підтверджується необхідністю додавання оцтової кислоти перед екстракцією комплексу. Якщо перед екстракцією замість оцтової кислоти в систему для розбавлення вводити тільки воду, криві виявляються непрямолінійними і водна фаза залишається частково забарвленою. Введення ж зайвої кількості оцтової кислоти приводить до помутніння органічного шару.

Зміна іонної сили розчинів проби при додаванні розчинів хлориду калію або ацетату натрію в концентраціях від 0,01 до 0,24 М не проявляло жодного впливу.

Для утворення дитіокарбонових кислот потрібна наявність в реакційній суміші вільного аміну. Хоча піридин слабша основа, ніж більшість з досліджених амінів, великий надлишок його в реакційній суміші виявляється достатнім для зміщення рівноваги амін - сіль аміну у напрямі утворення вільного аміну, який потім перетворюється на дитіокарбову кислоту. Якщо розчин проби має кислу реакцію, його слід перед аналізом нейтралізувати гідроксидом натрію або водним амоніаком. У разі аналізу амінів, які є дуже сильними основами, іноді слід додати гідроксид натрію, щоб виділити деяку частку вільної основи. Для деяких амінів потрібна велика тривалість реакції, її слід визначити для кожного аміну.

5.6. Визначення третинних амінів у присутності первинних і вторинних амінів

Описані методи дозволяють визначати третинні аміни у присутності первинних або вторинних, або тих і інших разом. Є ще один метод, що є модифікацією методу, який ґрунтується на ацетилюванні, призначений для визначення малих кількостей третинних амінів.

Метод визначення малих кількостей третинних амінів за Рухом і Крічфілдом

Основою методу титриметричного визначення третинних амінів у присутності первинних і вторинних є метод Блюмріха і Банделя, розвинений

далі Вагнером, Брауном і Пітерсом. Первинні і вторинні аміни вводять в реакцію з оцтовим ангідридом в оцтовій кислоті, в результаті якої утворюються аміді, потім третинні аміни титрують перхлоратною кислотою в оцтовій кислоті. У вдосконаленому методі оцтова кислота замінена метанолом. Обидва ці методи малочутливі і, мабуть, не придатні для визначення третинного аміну, якщо його концентрація менше 0,5%. Окрім, того, в обох методах не можна знижувати нормальність титранту або підвищувати розмір проби через буферну дію амідів, що утворюються.

Було вивчено вплив різних розчинників на ацетилювання 5 мл діетиламіну за допомогою 20 мл оцтового ангідриду в 100 мл розчинника протягом 30 хв. Триетиламін, що міститься в суміші з діетиламіном, визначали потенціометричним титруванням 0,01 н. перхлоратною кислотою. Різкіший і більш за величиною стрибок потенціалу спостерігається під час титрування в метилцелозольві. який як розчинник у даному титруванні перевершує ізопропанол, метанол і ацетонітріл. Ізопропанол і гліколі, крім того, дають вищі результати холостого досліду. Нарешті, при використанні розчинників, що не містять гідроксильні групи, наприклад етилацетату, ацетонітрилу і хлороформу, використання методу обмежене тим, що оцтовий ангідрид може діяти на індикатори, які придатні для візуального титрування.

В умовах проведення аналізу всі аміни реагують кількісно протягом 30 хв., утворюючи відповідні аміді. У негідроксильних розчинниках ацетилювання завершується за 15 хв.; перед титруванням склад середовища слід змінити, додавши не менше 2/3 (за об'ємом) метилцелозольву. Якщо тривалість реакції не служить визначальним чинником або якщо аміни ацетилюються важко, рекомендується використовувати метилцелозольв, як більш придатне середовище і для ацетилювання, і для титрування.

Методика визначення

Реактиви: перхлоратна кислота, 0,01 н (Розбавляють 0,8 мл 70%-ної перхлоратної кислоти до об'єму 1 л метилцелозольвом. Титр розчину встановлюють за трис(гідроксиметил)амінометаном (хч), розчиняючи його в

метилцелозольві); тимоловий синій, 0,3%-ний розчин в диметилформаміді; конго червоний, 0,1%-ний розчин в метанолі.

Проведення визначення: У дві колби поміщають по 100 мл метилцелозольву. Одна колба призначена для холостого досліду. У іншу колбу вносять від 5 до 7 г проби (для чистих амінів), що містить не більше 0,5 мекв третинного аміну. У кожену колбу додають 20 мл оцтового ангідриду (99%-ного), обережно збовтують і витримують розчини 30 хв. за кімнатної температури.

Вміст кожної колби титрують 0,01 н перхлоратною кислотою. Кінцеву точку титрування визначають потенціометрично або візуально. Різниця між результатами холостого досліду і титруванням проби є мірою вмісту третинного аміну.

Титрування перхлоратною кислотою є загальноприйнятим методом визначення вмісту амінів. Загальну основність визначають в середовищі оцтової кислоти титруванням розчином перхлоратної кислоти в оцтовій.

На відміну від оцтової кислоти метилцелозольв не є нівелюючим розчинником, проте аміни, що значно розрізняються за основністю, можна відтитрувати кількісно в цьому розчиннику. Вибір індикатору для візуального титрування амінів в метилцелозольві обговорюється нижче.

Як вказано вище, приведений метод, заснований на ацетилюванні з подальшим титруванням хлоридною кислотою, придатний для визначення малих кількостей третинних амінів в первинних і третинних: первинні і вторинні аміни ацетилюють в метилцелозольві 30 хв. і третинний амін, що залишається, титрують 0,01 н перхлоратною кислотою у присутності тимолового синього. Отримані дані добре відтворюються і не залежать від розміру проби.

Вибір індикатору для титрування аміну залежить не тільки від основності аміну, але і від інших чинників, наприклад від складу середовища (чи тільки метилцелозольв або, наприклад, змішаний розчинник, наявність або відсутність оцтового ангідриду), від нормальності титранту (для 0,1-0,5 н

перхлоратної кислоти користуються тимоловим синім разом з ксиленціанолом FF, для 0,01 н- одним тимоловим синім), від концентрації сполуки, яку титрують, так і якою ацетилюють. У кожному конкретному випадку індикатор необхідно підбирати дослідним шляхом.

Аміни, що мають константу дисоціації менш $1 \cdot 10^{-6}$, не заважають визначенню. Наприклад, при прямому титруванні вторинного аміну з $K_b = 1 \cdot 10^{-6}$ був отриманий кількісний результат і аналізу не заважав третинний амін з $K_b = 1 \cdot 10^{-12}$. Ацетилювання вторинного аміну повністю знімає основність сполуки в умовах застосування титранту і розчинника. Атом нітрогену, який зв'язаний з фенільним залишком, не додає основності і не заважає визначенню.

Аналізу можуть заважати сильні аміни, що не ацетилюються, наприклад поліетиленаміни і солі неорганічних основ і органічних кислот. До останніх відносяться солі лужних і лужноземельних металів, які реагують кількісно.

5.7. Визначення первинних і вторинних амінів окремо і в сумішах з третинними амінами за реакцією з ізотіоціанатом

Запропоновані способи визначення витрати амінів в реакції з ізотіоціанатами для аналізу останніх. Пізніше був розроблений метод титрування продуктів цієї реакції йодатом, що послужив основою для визначення аміну.

Метод Верми і Кумара

Метод Верми і Кумара полягає в обробці аміну надлишком фенілізотіоціанату в диметилформаміді і титруванні заміщеного тіокарбаміду йодатом калію в сульфатній кислоті за кімнатної температури. Залишковий ізотіоціанат не заважає титруванню тіокарбаміду. Після переходу первинного і вторинного амінів у відповідний тіокарбамід непрореагований третинний амін кондуктометрично титрують трихлороцтовою кислотою, а потім титрують йодатом калію заміщену тіокарбамід.

Методика визначення

Реактиви і прилад: диметилформахід (Розчинник витримують над карбонатом натрію 2 доби, потім його зливають і переганяють, збираючи фракцію, яка кипить за 148,5- 149,5°C); йодат калію, 0,05 н розчин; трихлороцтова кислота, 1,0 н (Титр встановлюють кондуктометричним титруванням розчином безводного ацетата натрію).

Для потенціометричного титрування - товстий платиновий дріт як індикаторний електрод і насичений каломельний електрод порівняння.

Кондуктометр на основі містка Philips PR 9500. Електроди комірок склалися з двох квадратних пластинок (близько 0,8 см²) з платини, що жорстко скріплювали, на відстані 1 см один від одного.

Проведення визначення первинних і вторинних амінів. У колбу з притертим корком вносять аліквотну частину розчину аміну в диметилформахіді, 3-5 мл фенілізотіоціанату (0,3 н розчин в диметилформахіді) і додають розчинник до загального об'єму 10 мл. Колбу закривають, розчин збовтують і витримують 10 хв. Потім додають стільки води і сульфатної кислоти, щоб вийшло 100 мл 2,0-2,5 н сульфатної кислоти. Охолоджують до кімнатної температури (25°C) і титрують 0,05 н розчином йодату калію до незникаючого жовтого забарвлення.

Можна також додати 0,2 мл 1%-ного водного розчину амілози; в цьому випадку титрують до появи блакитного забарвлення. За потенціометричного титрування в точці еквівалентності спостерігається різкий стрибок потенціалу.

Проведення визначення первинного, вторинного або третинного аміну в їх сумішах. Аліквотну частину розчину проби аміну в диметилформахіді вносять у колбу з притертим корком, що містить надлишок фенілізотіоціанату в диметилформахіді (7-10 мл 0,3 н розчину), об'єм доводять розчинником до 20 мл, розчин збовтують і витримують 10 хв. Потім підливають 40-45 мл 1 н оцтової кислоти, охолоджують до кімнатної температури (25°C) і титрують кондуктометрично 0,1 н трихлороцтовою

кислотою. Після закінчення титрування в цей же розчин додають стільки води і сульфатної кислоти, щоб вийшло 125 мл 2,0-2,5 н сульфатної кислоти. Розчин охолоджують до кімнатної температури і титрують потенціометрично 0,05 н розчином йодату калію.

Витрата кислоти під час ацидиметричного титрування відповідає вмісту третинного аміну; витрата розчину йодату калію відповідає кількості ди- і (або) три заміщеного карбаміду і, отже, кількості первинного і (або) вторинного аміну в початковій пробі.

Аміди (ацетамід, карбамід, саліциламід, нікотинамід), іміди (фталімід і сукцинімід), основи Шиффа (N-*n*-хлорбензіліденанілін і N-цінаміліденанізидин) і третинні аміни (триетиламін, піридин, γ -піколін, хінолін і ізохінолін) не заважають визначенню навіть у п'ятикратному надлишку. Навпаки, тіокарбамід, тіосемікарбазид, тіоацетамід, фенілгідрозин, ксантогенати і органічні ізоціанати впливають на результати аналізу амінів.

Із-за виняткової повільності реакції метод не придатний для аналізу ароматичних амінів.

Аналіз індивідуальних амінів в сумішах

Вище вже були розглянуті методи, що дозволяють розрізняти первинні, вторинні і третинні аміни. Розроблений принцип, що дозволяє відрізнити не тільки первинні аміни від вторинних, але і первинні аміни один від одного в їх сумішах і аналогічно аналізувати суміші вторинних амінів, зокрема розрізняти ізомерні і гомологічні сполуки. Цей підхід, що дозволяє також розрізняти між собою дві аміногрупи в одній і тій же молекулі, ці методи ґрунтуються на відмінності швидкостей реакції різних аміносполук з фенілізотіоціанатом.

5.8. Методи визначення слідів амінів

Аміни легко піддаються азеотропній перегонці з деякими високополярними розчинниками. Наприклад, аміни можна переганяти з

водяною парою.

Перегонку можна застосувати для концентрації і виділення багатьох амінів. Шляхом перегонки дуже великих кількостей проб, порядку декілька кілограмів, можна виділити декілька міліграм аміну. Пари аміну конденсують в розчин кислоти і її надлишок відтитрують; можна також конденсувати амін в розчин борної кислоти і потім титрувати амін неорганічною кислотою.

Висококиплячі аміни переганяються з водяною парою недостатньо ефективно, найбільший ефект досягається перегонкою з парами етиленгліколю. Так, застосовуючи етиленгліколь замість води, успішно визначали додециламін, гексадециламін, октадециламін і N-метилоктадециламін.

Методи визначення амінів шляхом перегонки і титрування дистилляту аналогічні відповідним методам аналізу амінів карбонових кислот. Сіггіа і Шталь відновлювали амідні аміни, потім виділяли амін азеотропною перегонкою з водяною парою або парою етиленгліколю залежно від проби і закінчували визначення титруванням дистиллятів.

5.8.1. Визначення слідів первинних аліфатичних амінів

Для визначення слідів первинних амінів дуже зручний метод Ван Слайка. Оскільки цей метод ґрунтується на вимірюванні кількості газоподібного азоту, можна визначати достатньо малі кількості амінів. Нижня межа визначення залежить від аміну, а також від інших речовин, присутніх в пробі; 1 мл азоту еквівалентний 0,0447 ммоль азоту, що у свою чергу еквівалентно 0,0894 ммоль первинної аміногрупи.

5.8.2. Визначення слідів первинних ароматичних амінів

Сліди первинних ароматичних амінів можна визначати досить специфічним і дуже чутливим методом, який ґрунтується на діазотуванні в солі діазонію з подальшим азосполученням останніх з фенолами або іншими амінами.

Методика Банделіна і Кемпа

Реактиви: сульфатна кислота; 4 н N-(1-нафтоїл)етилендіамін, 0,1%-ний розчин; нітрит натрію, 0,1%-ний розчин; етанол 95%-ний.

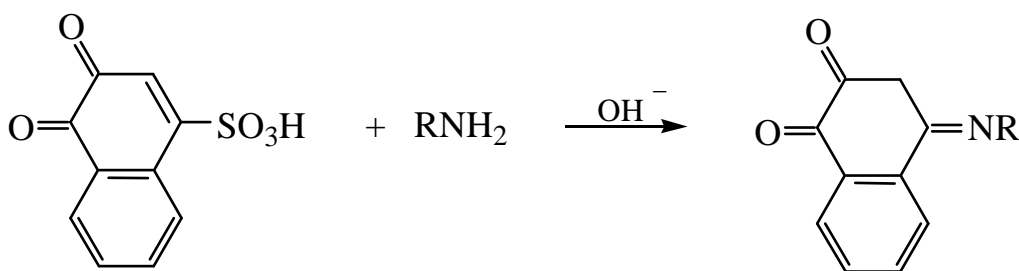
Проведення визначення: Розбавляють або екстрагують пробу аміну 5 мл 4 н сульфатної кислоти. У розчин або витяжку вносять 1 мл 0,1%-ного розчину нітриту натрію і залишають на 3 хв. До отриманого розчину солі діазонію додають 5 мл етанолу, залишають на 2 хв., потім вводять 1 мл розчину N-(1-нафтоїл)етилендіаміну. Зазвичай розчин швидко забарвлюється, але іноді для того, щоб викликати забарвлення, необхідно додати лужний агент. Вимірюють інтенсивність забарвлення візуально порівнянням з еталонами або методом спектрофотометрії.

Примітка. Замість N-(1-нафтоїл) етилендіаміну можна використовувати фенол і нафтол.

5.8.3. Визначення слідів первинних аліфатичних і ароматичних амінів

Реакція з о-хінонами

Первинні аміни з о-хінонами утворюють забарвлені сполуки. Для аналізу використовують натрієву сіль 1,2-нафтохінон-4-сульфонової кислоти.



Методика визначення (метод А)

Проведення визначення: До 5 мл проби, що містить 8-30 мкг нітрогену аміногрупи, додають 1 краплю 0,25%-ного спиртного розчину фенолфталеїну і краплями 0,1 н розчин гідроксиду натрію до появи рожевого забарвлення. Потім вносять 1 мл боратного буферного розчину (рН = 9,3) і 1 мл свіжоприготовленого 0,5%-ного розчину 1,2-нафтохінон-4-сульфонату натрію. Розчин перемішують, поміщають на 10 хв. в киплячу водяну ванну, потім на 5 хв. в льодяну ванну. Додають 1 краплю 4%-ного розчину

лаурилсульфонату натрію і 1 мл суміші, що містить 3 ч. 1,5 н хлоридної кислоти, 1 ч. льодяної оцтової кислоти і 4 ч. 0,15 М формальдегіду. Перемішують і додають 1 мл 0,1 н розчину тіосульфату натрію. Суміш розбавляють дистильованою водою до 15 мл, перемішують і витримують від 10 до 30 хв., після чого вимірюють оптичну густину за 480-490 нм.

Розенблат запропонував інший спосіб, що забезпечує специфічність визначення. Він встановив, що в розбавленому водному розчині бутиламін реагує з 1,2-нафтохінонсульфонатом в буферному фосфатному розчині (рН = 10,3), утворюючи червонувату забарвлену речовину, яка екстрагується хлороформом; поглинання якого вимірювали за 450 нм. Продукт реакції з етаноламіном не екстрагується хлороформом, але екстрагується ізоаміловим спиртом; його поглинання вимірюють за 420 нм. Завдяки екстракції з розчину відділяються продукти, що утворюються з надлишком реактиву, а також продукти розкладання, чим підвищується чутливість методу. Амоніак також реагує з реактивом, але забарвлена речовина, що утворюється, не екстрагується хлороформом.

Автори досліджували декілька розчинників для різних амінів і знайшли, що для кожного даного аміну можна підібрати оптимальний розчинник, що дозволяє усунути вплив домішок основного характеру.

Методика визначення (метод Б)

Проведення визначення. У колбі Ерленмеєра ємкістю 125 мл, з притертим корком, змішують 50 мл водного розчину аміну (1-4 ppm) з 10 мл 0,138%-ного розчину калієвої солі 1,2-нафтохінон-4-сульфонової кислоти і 1 мл фосфатного буферного розчину (рН = 10,3). Через 1 хв. додають 10 мл хлороформу, опускають тіло обертання в тефлоновій оболонці, колбу закривають і енергійно перемішують розчин магнітною мішалкою 20 хв. Після розшарування фаз відбирають піпеткою органічний шар і вимірюють поглинання за 450 нм, порівнюючи з поглинанням чистого хлороформу. Концентрацію аміну визначають за калібрувальною кривою, дані для якої отримують таким же способом.

Реакція з альдегідами

Деякі аміни в сильноокислому середовищі конденсуються з альдегідами, продукти конденсації здатні окиснюватися з утворенням забарвлених сполук. До альдегідів, які вступають в таку реакцію, відносяться *n*-диметиламінобензальдегід, ванілін, формальдегід, бензальдегід, саліциловий альдегід, піперональ, паральдегід, *n*-ацетаминобензальдегід, *m*- і *n*-нітробензальдегіди, *m*-амінобензальдегід. Звичайним окиснювачем для даної реакції є кисень, але процес можна прискорити додаванням гідрогенпероксиду, нітриту, нітратів, іона Fe^{3+} і деяких інших іонів металів, що діють каталітично.

З вказаних альдегідів якнайкращі результати були отримані з *n*-диметиламінобензальдегідом.

Реакцією *n*-диметиламінобензальдегіду з індолами і піролами для виявлення і кількісного визначення користуються вже давно. Є обширна література реакції ароматичних амінів з утворенням основ Шиффа. Менш відома реакція Васицького з 94%-ної сульфатною кислотою, яка дає забарвлення з алкалоїдами і пуриновими основами. 1944 року Вернер знову досліджував цю реакцію з аміносполуками. Він знайшов, що в розбавлених водних розчинах у присутності мінеральних кислот ароматичні сполуки вступають в реакцію за умови, що група – NH_2 безпосередньо зв'язана з ароматичним ядром. Реакція не йде з алифатичними амінами і амінокислотами, *N*-заміщеними ароматичними амінами, гетероциклічними амінами і амінопохідними циклопарафінів, наприклад циклогексиламіном. Пізніше Бурмістров виділив у формі пікратів з толуенового розчину продукти реакції вторинних ароматичних амінів з реактивом Ерліха (*n*-диметиламінобензальдегід).

Мензі повторно досліджував цю реакцію і пристосував її для аналізу будь-яких нітрогеновмісних сполук.

Методика визначення

Проведення визначення. До декількох міліграм проби додають рівну

кількість реактиву Ерліха, 0,3 мл толуену і 0,02 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш витримують близько 1 хв., потім збовтують, додають 1,0 мл етанолу і ретельно перемішують. Концентрацію аміну визначають за калібрувальною кривою, дані для якої отримують таким же способом.

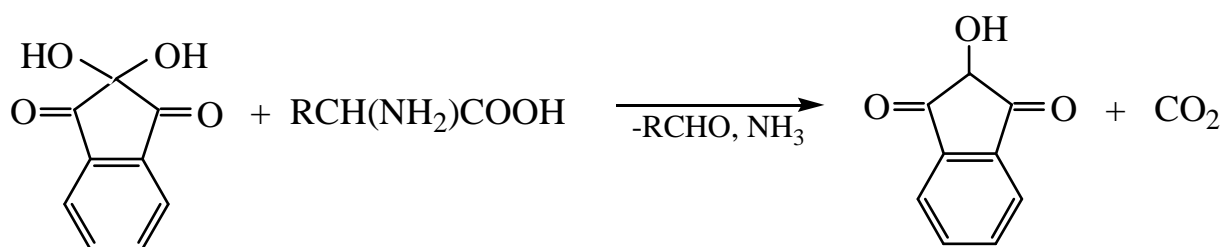
Під час введення сульфатної кислоти до суспензії в толуені амінокислот з реактивом Ерліха з'являється жовте забарвлення, під дією етанолу забарвлення змінюється

Якщо в реакційну суміш не вводити толуол, то амінокислоти (за винятком триптофану) і такі сполуки, як октадециламін, бензохінолін, пурин, піримідин або хінон, не дають забарвлення. Флейг і пізніше ван Урк знайшли, що *n*-диметиламінобензальдегід дає забарвлені продукти з різними сполуками, що не містять нітроген, у тому числі і з гетероциклічними. Проте для забезпечення реакції цих сполук необхідно нагрівати реакційну суміш або навіть випаровувати її і знову розчиняти залишок у воді.

В умовах методу Мензи реактив Ерліха реагує з будь-якими нітрогеновмісними сполуками за кімнатної температури. Разом з тим у разі зміни умов аналізу можливе диференціальне визначення сполук в межах даного класу.

5.8.4. Флуоресцентний метод визначення слідів первинних амінів

Нінгидрин (індантрион-1,2,3-гідрат) реагує з α -амінокислотами, утворюючи альдегід, діоксид карбону, амоніак і сполуки пурпурового забарвлення.



Вимірювання кількості діоксиду карбону, що виділився під час аналізу, служить основою кількісного визначення амінокислот. Крім того, виявлення і

визначення амінокислот, а також амінів і пептидів можна проводити за аналізом забарвленого продукту.

Кольорова нінгідрінова проба широко застосовується при автоматичному аналізі протеїнів.

Було виявлено, що нінгідрин може утворювати сильно флуоресціюючі продукти із сполуками, що містять аміногрупу. Чутливість методу, який ґрунтується на вимірюванні флуоресценції, вища в 10-100 разів. Фенілаланін в реакції з нінгідрином утворює фенілацетальдегід, який реагує з надмірним нінгідрином і первинним аміном, утворюючи сильно флуоресціюючий продукт. Було встановлено будову цього продукту і на основі цього дослідження був синтезований новий реагент. Це 4-фенілспіро[фуран-2(3Н), 1'-фталан]діон-3,3', що отримав назву флуорескаміну, реагує з первинними амінами безпосередньо, утворюючи такі ж флуоресціюючі сполуки (збудження за 390 нм, випромінювання при 475 нм), як і під час реакції нінгідрину з фенілацетальдегідом.

Ефективні реакції такого роду спостерігали для багатьох аліфатичних і ароматичних первинних амінів, зокрема амінокислот, катехоламінів, сульфонамідів і антибіотиків.

Нижче приводиться методика, спеціально розроблена для аналізу лікарських сполук, що містять первинні ароматичні або аліфатичні аміногрупи. Ця методика може служити модельною методикою для аналізу первинних амінів.

Методика визначення

Реактиви і прилад: флуорескамін (розчиняють 100 мг флуорескаміну в 100 мл безводого ацетону (ч), перед застосуванням розчин витримують 24 год. за кімнатній температури); молярні розчини фосфатної кислоти, однозаміщеного фосфату калію і двозаміщеного фосфату калію змішують в таких кількостях щоб набути необхідного значення рН (контролюють рН-метром).

Спектрофотометр Farrand Mark I з джерелом живлення Nanovia xenon

агс потужністю 150 Вт і фотопомножувачем RCA I-P-28. Чутливість приладу перевіряли щодня, користуючись для порівняння паличкою із скла пірекс.

Проведення визначення. Пробу розчиняють в метанолі або у воді. У пробірку ємкістю 15 мл вносять аліквотну частину розчину (0,1 мл), еквівалентну 10 мкг сполуки, 15 мл буферної суміші і перемішують. Потім додають 0,1 мл розчину флуорескаміну (100 мкг флуорескаміну) знову перемішують, витримують 15 хв. і вимірюють інтенсивність флуоресценції за допомогою спектрофотометра. За необхідності розчин розбавляють, щоб відлік показань приладу був в межах шкали.

Вимірюванням флуоресценції вдалося істотно підвищити межу чутливості кількісного визначення деяких сполук. У кожному досліді реакцію проводили за оптимального для даної реакції значенні рН, потім водний розчин титрували 1 М фосфатною кислотою до рН = 5,0 і відразу ж екстрагували флуорофор 10 мл етилацетату і вимірювали інтенсивність його флуоресценції.

5.8.5. Спектрофотометричний метод визначення аліфатичних і ароматичних первинних, вторинних і третинних амінів

Метод Равата і Сінга

Невеликі кількості аміну, ацетилхлориду і іону Fe^{3+} реагують з утворенням зеленувато-фіолетового комплексу.

Методика визначення

Прилад: спектрофотометр Бауш і Ломб Spectronic-20.

Проведення визначення. У пробірку вносять від 50 мкг до 10 мг аміносполуки, невеликої кількості желатину, 1 мл 1%-ного (об.) водного розчину ацетилхлориду і 2 мл 5%-ного водного розчину нітрату феруму(III). Суміш нагрівають на водяній ванні за 65°C 20 хв., потім доводять до об'єму 25 мл деіонізованою водою і вимірюють поглинання на оптимальній довжині хвилі (550 нм).

Для спектрофотометричного аналізу кожної аміносполуки необхідна окрема калібрувальна крива. Відтворені криві були отримані для аніліну,

дифеніламіну, піридину, діетиланіліну, фенілендіаміду, *n*-толуїдіну, метиламіну, етиламіну, ізопропіламіну, пентиламіну, 1,3-пропілендіаміну, морфоліну і піперидину. Стандартне відхилення для 10 визначень 205 мкг аніліну склало 4,5 мкг, максимальна погрішність $\pm 3\%$, що знаходиться в межах погрішності методу.

Для вивчення специфічності методу до аніліну додавали деякі органічні сполуки. Було знайдено, що нітробензен, оцтова кислота, бромбензен і бензальдегід не впливають на інтенсивність забарвлення комплексу. Фенол, оцтовий ангідрид і бензамід заважають визначенню амінів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 672с.
2. Ешворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1972. –510 с.
3. Кодовская К.И. и др. Технический анализ. – М.: Высшая школа, 1979. – 476 с.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 359 с.
5. Шрайнер Р. И др. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
6. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 622с.
7. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. – М.: Химия, 1967 – 800 с.
8. Черонис Н.Д., Ма Т.С., Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. – М.: Химия, 1973. – 576 с.
9. Мазор Л., Методы органического анализа. – М.: Мир, 1967. – 584 с.
10. Байерман К., Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 462 с.