

SPEKTROSKOPISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER TECHNISCH WICHTIGER AMINE

Von

I. PORUBSZKY, O. DOBOZY und E. SZEBÉNYI

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 21. December 1967)

Die Industrie und das Bauwesen benützen in ständig zunehmendem Maß organische Zusatzmittel als Bodenstabilisatoren, Haftmittel und Emulgatoren. Sie bestehen größtenteils aus Aminen und zwar aus Polyalkylpolyaminen, *n*-heterocyclischen Verbindungen, Imidazolinderivaten oder aus Alkylderivaten des Cyclo-methylen-N'-N''-diäthylentriamins. Qualitätskontrolle, weiterhin die Untersuchung der Beziehung zwischen Struktur und Wirkung erfordern eine Analyse derartiger Verbindungen. Erschwert wird diese Arbeit durch den Umstand, daß

a) die industriell hergestellten Produkte nicht einheitlich sind, sondern 5—6, oft noch mehrere Nebenprodukte enthalten, die entweder von den Verunreinigungen der Ausgangsstoffe oder von parallel verlaufenden chemischen Reaktionen herkommen;

b) das Hauptprodukt Stickstoff in verschiedenen Bindungen, z. B. als primäre, sekundäre, tertiäre Amine, quaternäre Ammoniumsalze, Azamethyn- oder Amidgruppen enthält, wodurch neue analytische Schwierigkeiten auftreten.

Eine unmittelbare Analyse zwei oder mehrere Aminogruppen enthaltender Verbindungen ist sehr umständlich [1], lange Zeit hindurch war sie kaum ausführbar. Die Methode der Titration in nichtwäßriger Lösung ermöglichte die Bestimmung von Gruppen, die bis dahin nicht bestimmbar waren. Heute können alle Verbindungen, die eine Dissoziationskonstante über 10^{-12} haben, mit 0,3% Genauigkeit titriert werden [2]. Trotzdem gibt es zahlreiche Verbindungen, in welchen statt zwei oder mehrerer Stickstoffatomen nur ein einziges titrierbar ist, da die Protonaufnahme eines Stickstoffatoms dermaßen induzierend auf die benachbarten Stickstoffatome wirkt, daß keine weitere Protonaufnahme möglich ist, d. h. die übrigen Stickstoffatome können nicht titriert werden. Einige Verfasser erklären diese Erscheinung durch Resonanz [3]. Nicht titrierbar in nichtwäßriger Lösung sind z. B. N-Aminopiperidin, einige Pyrazolon- und die Imidazolinderivate.

Die Spektroskopie im Infraroten ist zur Lösung derartiger Probleme oft geeignet [4], da auf diese Weise einige azidimetrisch nicht bestimmbare Grup-

pen identifiziert werden können. Ihre Anwendungsmöglichkeit ist jedoch ebenfalls begrenzt. Die tertiäre Amingruppe zeigt z. B. keine charakteristische Schwingungsfrequenz. Die Gegenwart zahlreicher Polyamine (wie im englischen Duomeen oder Ethomeen) läßt sich nur aus der Deformation anderer Bänder nachweisen, was eine zu unsichere Grundlage für qualitative und quantitative Analysen ist. Das Aerosol C 61 genannte Guanidinprodukt kann z. B. auf Grund des infraroten Absorptionsspektrums überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Wir versuchten, Methoden zu finden, die zur Analyse dieser in zunehmender Menge erzeugten technischen Hilfsmittel geeignet sind.

Chemische Untersuchungen

Zuerst wurde der Stickstoffgehalt einiger einfacherer Modellverbindungen von bekannter Zusammensetzung und Struktur auf verschiedene Weisen bestimmt, um die Genauigkeit der Methoden im allgemeinen zu prüfen, weiterhin um zu untersuchen, wie die unterschiedliche oder identische Art der Stickstoffbindungen die Bestimmung beeinflußt.

Der Gesamtstickstoffgehalt der Modellverbindungen wurde nach Kjeldahl bestimmt. Die Parnass-Wagnerschen bzw. Dumasschen Methoden lieferten in unseren Vorversuchen bei den mehr oder weniger heterogenen Erzeugnissen keine befriedigenden Ergebnisse. Die nach Kjeldahl erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt. Wie darin ersichtlich, entsprach der Stickstoffgehalt im Fall von Dodecylamin, Triäthylamin und Diäthylamin der Strukturformel. Beim Äthylenamin, Diäthylentriamin und Tetraäthylenpenta-
min lag der Stickstoffgehalt um 1—1,5% unter dem Sollwert, offensichtlich

Tabelle I

Nitrogengehalt einiger Modell-Verbindungen nach der Kjeldahl-Methode bestimmt

Verbindung	Berechneter Nitrogengehalt %		Festgestellter Nitrogengehalt nach der Kjeldahl-Methode bestimmt %
	anhand der Strukturformel	den Reinheitsgrad in Betracht gezogen	
Dodecylamin	7,56	7,56	7,60
Diäthylamin	19,14	19,14	19,10
Triäthylamin	13,84	13,84	18,80
Äthylenamin	46,58	46,12	46,10
Diäthylentriamin	40,70	39,88	39,90
Tetraäthylenpenta- min	36,97	37,56	37,50

weil diese Verbindungen in reiner Form nicht hergestellt werden können, selbst das reinste Produkt enthält andere Polymere z. B. Polyäthylendiamin.

Auf Grund der Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichts ergab sich Äthylendiamin von 91,8%; Diäthylentriamin von 65,8%, Tetraäthylpentamin von 61,8% Reinheit. In der zweiten Spalte der Tabelle I ist der unter Berücksichtigung der Reinheit errechnete Stickstoffgehalt der Modellverbindungen dargestellt, die mit den Ergebnissen der Kjeldahl-Bestimmung gut übereinstimmen.

Die Handelsprodukte können folglich auf Grund der Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl gekennzeichnet werden. Ihr Gesamtstickstoffgehalt ist in Tab. II zusammengestellt. Die mit Amin 0, Asco 60 und Asco 66 bezeichneten Produkte sind laut Literaturangaben Imidazolin-Derivate, die AS Produkte können als Gemische von Cyklo-(methylen-N'-N''-diäthylentriamin)-derivaten, Imidazolinderivaten und Säureamiden betrachtet werden. Von den AS-Produkten wurden drei charakteristische Proben geprüft.

Danach wurde untersucht, ob die Aminogruppen der durch ihren charakteristischen Stickstoffgehalt gekennzeichneten Produkte potentiometrisch titrierbar sind. Diese organischen Amine sind in Wasser schlecht löslich und besitzen nur sehr geringe Basizität, demzufolge versprach nur eine Titration in nichtwäßriger Lösung gute Ergebnisse. In Eisessig lassen sich die Amine mit Säuren gut titrieren, da ihre Basizität infolge der elektronensaugenden Wirkung des Lösungsmittels zunimmt. Alle betreffenden Produkte sind übrigens in Eisessig gut löslich.

Die potentiometrischen Titrations wurden mit Hilfe eines elektronischen Titrimeters Bauart Clamman-Grahnert MN 11 ausgeführt. Als Maßlösung diente 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig. Die zu prüfenden Modellverbindungen und Erzeugnisse wurden ebenfalls in Eisessig gelöst und auf ungefähr 0,01m verdünnt. Bei den Handelsprodukten wurde mit einem Durchschnittsmolge-

Tabelle II

Nitrogengehalt einiger Haftmittel nach der Kjeldahl-Methode bestimmt

Benennung des Haftmittels	Hersteller	Nitrogengehalt nach der Kjeldahl-Methode bestimmt
Amin 0	Geigy	7,00
Asco 60	Berol	15,10
Asco 66	Berol	11,30
A S 1.	Vereinigte Chemische Werke	10,13
A S 2.	Vereinigte Chemische Werke	9,88
A S 3.	Vereinigte Chemische Werke	12,35
Nalcamin G 39 M	Nalco	9,40

wicht von 310 gerechnet. Die Ergebnisse wurden auf Grund der Annahme berechnet, daß 1 ml 0,1 n Perchlorsäure 1,4 mg Stickstoff entspricht. Sie sind in Tab. III in Prozenten des nach Kjeldahl bestimmten Stickstoffgehalts angegeben.

Bei den primären, sekundären und tertiären Aminen, weiterhin von Verbindungen, die nur eine Art von (primären) Aminen (u. U. auch mehrere) enthalten, stimmten die Ergebnisse der potentiometrischen Titrations vollständig mit jenen von Kjeldahl überein.

Bei den Imidazolinderivaten, weiterhin bei Imidazolin enthaltenden Gemischen wurde potentiometrisch erheblich weniger Stickstoff bestimmt

Tabelle III

Die Bestimmung des Nitrogengehaltes einiger Modell-Verbindungen mittels potentiometrischer Titration mit Perchlorsäure in Eisessig-Medium

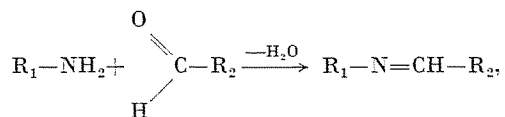
Verbindung	Der durch potentiometrische Titration mit Perchlorsäure erhaltene Nitrogengehalt, in Prozenten des nach der Kjeldahl-Methode bestimmten Nitrogengehaltes
Dodecylamin	100,70
Diäthylamin	100,73
Triäthylamin	99,87
Äthylendiamin	99,89
Diäthylentriamin	99,70
Tetraäthylenpentamin	99,90

als nach Kjeldahl. Mit Hilfe von Modellen mit verschiedener Struktur wurde festgestellt, daß in Eisessiglösung mit Perchlorsäure nur die Amine titriert werden können, der Stickstoff im Azamethyn, Amidin und Säureamid hingegen untitriert bleibt. Der Stickstoffgehalt von Polyaminen mit komplizierter Struktur bzw. von heterocyclischen Verbindungen ist nach der erörterten Titriermethode nicht bestimmbar.

Bei solchen Verbindungen wird der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl bestimmt, dann titriert man potentiometrisch mit Perchlorsäure; die Differenz der beiden Bestimmungen gibt den in Amidin, Säureamid bzw. in Azomethyn-Bindung anwesenden Stickstoff an.

Durch die potentiometrische Titration mit Perchlorsäure in Eisessig läßt sich die Gesamtmenge der primären, sekundären und tertiären Amine befriedigend bestimmen. Sind diese auch gesondert zu ermitteln, so wird folgendermaßen verfahren:

Wie bekannt, bildet Salizylaldehyd mit primären Aminen Schiffsche Basen:



die weniger basisch sind als die sekundären und tertiären Amine. Sie können auch in wasserfreiem Medium nicht titriert werden. Titriert man aber nach einer Behandlung mit Salizylaldehyd, so bekommt man die Summe der in der Molekel enthaltenen sekundären und tertiären Amine. Aus der Differenz zur Totaltitration errechnet man die Menge der primären Amine.

Tabelle IV

Bestimmung des primären Nitrogengehaltes durch potentiometrische Titration mit Salzsäure in i-Propanol-Medium, nach einer Vorbehandlung mit Salizylaldehyd

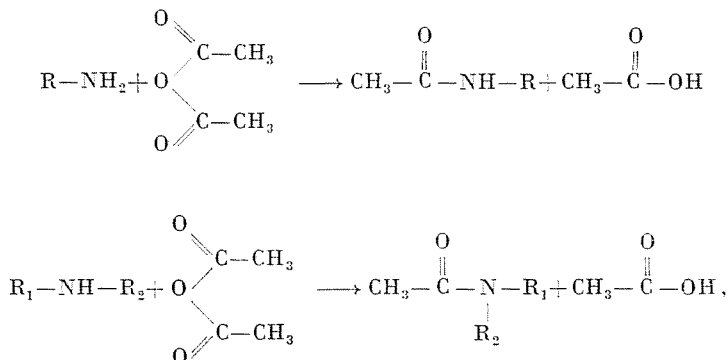
Verbindung	Gehalt an primärem Nitrogen, in Prozenten des Gesamtnitrogengehaltes	
	berechnet	festgestellt
Dodecylamin	100,00	100,00
Äthylendiamin	100,00	100,00
p-Phenylendiamin	100,00	100,00
Diäthylentriamin	66,66	66,61
Tetraäthylenpentamin	40,00	39,88
Diäthylamin	0,0	0,0
Triäthylamin	0,0	0,0

Die Behandlung mit Salizylaldehyd erfolgte folgendermaßen: In einen Kolben mit geschliffenem Stopfen pipettiert man die 0,01 m methanolische Lösung der Prüfsubstanz, gibt Salizylaldehyd hinzu und läßt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 Stunde stehen, wonach man Stickstoffgas durch die Lösung leitet. Endlich titriert man mit isopropanolischer n-Salzsäure die Menge der sekundären und tertiären Amine. Zur Titration benutzten wir einen Titrimeter Typ Radelkis OP 201/1, mit Glas- und Kalomelektroden. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. IV zusammengestellt.

Wie ersichtlich, erhält man nach der beschriebenen Methode die Menge der primären Amine sehr genau, sogar wenn sich außer der primären Amingruppe auch andere Amingruppen innerhalb derselben Molekel befinden. Salizylaldehyd reagierte niemals mit sekundären und tertiären Amingruppen. Methoden, die zum unmittelbaren Nachweis von primären Aminen dienen, wie die Van Slykesche oder Ninhydrinmethode, ergaben bei den untersuchten

Proben, besonders aber bei den zusammengesetzten Aminen so hohe Abweichungen, daß wir sie im weiteren außer Acht ließen. Im vorliegenden Fall ist der Vorzug nicht der direkten Methode, sondern der Differenzmethode zu geben.

Der Gehalt an tertiären Aminen wurde durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid nach potentiometrischer Titration in Eisessig bestimmt. Die primären und sekundären Amine bilden damit nämlich Säureamide



die mit Perchlorsäure nicht titriert werden können. Eine potentiometrische Titration nach der Essigsäureanhydrid-Behandlung gibt folglich nur die tertiären Amine an.

Die zu untersuchende 0,01 m essigsauere Lösung wurde in einen Rundkolben unter Rückflußkühler gesetzt, mit Essigsäureanhydrid versetzt und 20 Minuten gekocht. Dann wurde das Gemisch abgekühlt und der Gehalt an tertiären Aminen zwischen Glaselektrode und Kalomelektrode mittels eines Titrimeters Clamman-Grahnert MV 11 mit Eisessig-Perchlorsäure potentiometrisch titriert. Die Ergebnisse unserer an Modellverbindungen ausgeführten Bestimmungen sind in Tab. V zu sehen.

Tabelle V

Bestimmung des tertiären Nitrogengehaltes durch potentiometrische Titration mit Perchlorsäure in Eisessig-Medium nach einer Vorbehandlung mit Essigsäureanhydrid

Verbindung	Gehalt an tertiärem Nitrogen, in Prozenten des Gesamtnitrogengehaltes	
	berechnet	festgestellt
Äthylendiamin	0,0	0,0
Diäthylamin	0,0	0,0
Triäthylamin	100,00	100,00
Diäthylentriamin	0,0	0,0

Die Menge der sekundären Amine errechnete man aus der Differenz der Titration mit Salzsäure in Isopropanol nach Behandlung mit Salizylaldehyd und mit Perchlorsäure nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid (Tab. VI).

Den Stickstoff einer quaternären Ammoniumbase (auch wenn in einem Heteroring anwesend) bestimmten wir durch Zweiphasentitration [5] folgendermaßen: Die Probe wurde im Verhältnis 1 : 200 in Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter überführt, mit halbem Volumen Tetrachlorkohlenstoff und 3—4 Tropfen Methylenblau-Indikator versetzt, zusammengeschüttelt, dann wurden die beiden Phasen voneinander abgetrennt. Die wäßrige Phase war blau, die organische farblos. Der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde mit n-Salzsäure auf 3,5—4 eingestellt, dann mit der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes von Laurylsulfat titriert. Wenn eine äquivalente Menge von Maßlösung zu einer die quaternäre Ammoniumverbindung enthaltenden wäßrigen Lösung zugesetzt wird, wird das Laurylsulfatsalz der Ammoniumverbindung gebildet, das in Wasser unlöslich, hingegen in Tetrachlorkohlenstoff gut löslich ist. Das Salz geht in die organische Phase über und führt die zum oberflächenaktiven Laurylsulfat gebundenen Indikatormoleküle mit sich. Im Endpunkt der Titration geht also der Indikator in die organische Phase über. Die Methode wurde an Cetyl-pyridiniumbromid, Stearinsäure-methyl-amino-pyridiniumchlorid und Hexadecyl-trimethyl-ammoniumchlorid erprobt.

Nachdem es an verschiedenen Modellverbindungen erprobt war, daß unsere Methoden zur Bestimmung von in verschiedenen Bindungsformen anwesendem Stickstoff auch dann richtige Resultate liefern, wenn innerhalb einer Molekel verschiedene Aminogruppen zugegen sind, gingen wir zur Bestimmung des primären, sekundären, tertiären und quaternären Stickstoffgehaltes

Tabelle VI

Bestimmung des sekundären Nitrogengehaltes

Verbindung	Sekundärer Nitrogengehalt, berechnet als die Differenz zwischen den Methoden mit Salizylaldehyd bzw. mit Essigsäureanhydrid-Vorbehandlung, in Prozenten des Gesamtnitrogengehaltes	
Äthylendiamin	0,0	0,0
Diäthylamin	100,00	99,80
Triäthylamin	0,0	0,0
Diäthylentriamin	33,33	33,90
Tetraäthylenpentamin	60,00	59,80

Tabelle VII

Gehalt an primärem, sekundärem, tertiärem, quaternärem und säureamidartigem Nitrogen einiger Haftmittel-Handelsprodukte

Benennung des Produkts	Primärer	Sekundärer	Tertiärer	Quaternärer	Säureamidartiger
	Nitrogengehalt in Prozenten des Gesamtnitrogengehaltes				
Amin 0	7,0	40,28	19,28	0,0	33,42
Asco 60	78,01	0,0	10,46	0,0	11,52
Asco 66	59,11	9,02	4,16	0,0	27,69
A S 1.	39,88	18,95	6,71	0,0	34,45
A S 2.	54,65	0,0	12,55	0,0	32,79
A S 3.	58,29	4,52	5,50	0,0	31,65

der Haftmittel Amin 0, Asco 60, Asco 66, AS 1, AS 2 und AS 3 über. Da die Differenz zwischen den Ergebnissen der nach Kjeldahl bestimmten Gesamtstickstoffmenge und der direkten potentiometrischen Titration mit Eisessig-Perchlorsäure durch den als Azamethyn, Amidin oder Säureamid vorliegenden Stickstoff verursacht wird, gaben wir diesen potentiometrisch nicht titrierbaren Stickstoff als Säureamid an. Wie aus Tab. VII ersichtlich, macht bei den untersuchten Handelsprodukten dieser Stickstoffanteil einen erheblichen Teil des Gesamtstickstoffs aus. Zwecks Strukturklärung ist es wichtig innerhalb dieses Anteils Azamethyn, Amidin und Säureamid gesondert zu bestimmen. Hierzu erwies sich die spektrophotometrische Methode als die geeignetste.

Spektrophotometrische Untersuchungen

Die spektrophotometrischen Untersuchungen erfolgten in zwei Wellenlängengebieten, im ultravioletten Gebiet zwischen 190 nm bis 350 nm und im infraroten Gebiet zwischen 100 bis 5000 cm^{-1} Wellenzahlen.

Wie bekannt, besitzt die C=N Bindung eine gut merkbare Schwingung im infraroten Spektrum bei einer Wellenzahl von 1610 cm^{-1} . Diese Schwingung konnte in unserem Fall nur beobachtet werden, sofern mehr als 15% Imidazolin im Produkt zugegen war. Obwohl durch Infrarot-Spektroskopie auch C=N im Heteroring nachweisbar ist, fanden wir trotzdem diese Methode zu unserem Zweck ungeeignet, da sie keine quantitativen Ergebnisse gestattet und unter 15% Gehalt an Imidazolin auch qualitativ unsicher ist.

Die Messungen im Ultravioletten erfolgten mit Lösungen in Eisessig und abs. Äthanol. In Eisessig wurden zwischen 260 und 275 nm bzw. in der Nähe von 350 nm Absorptionsmaxima gefunden. Das erste Maximum (260—274 nm) ist jedoch nicht kennzeichnend für C=N Gruppen enthaltende Ver-

bindungen, es konnte auch bei verschiedenen Polyalkylpolyaminverbindungen beobachtet werden. Das Maximum von 350 nm scheint zum Imidazolinring zu gehören. Die chromaphore Rolle kommt hier wahrscheinlich dem ganzen Ring zu, dafür spricht der Umstand, daß Zahl und Art der Substituenten

Tabelle VIII

UV-spektroskopische Daten einiger Haftmittel

Benennung des Produkts	Stelle des Absorptionsmaximums in nm
Amin 0	225
Asco 60	233
Asco 66	225
Nalcamin G 39 M	233
A S 1.	235
A S 2.	235
A S 3.	235

Tabelle IX

Nitrogengehalt in C=N bzw. Säureamidbindung einiger Haftmittel

Benennung des Produkts	Nitrogengehalt	
	in C=N-Bindung	in Säureamidbindung
	in Prozenten des Gesamtnitrogengehaltes	
Amin 0	19,28	14,14
Asco 60	3,58	23,53
Asco 60	10,25	1,27
Nalcamin G 39 M	55,73	0,0
A S 1.	6,71	27,74
A S 2.	12,55	20,24
A S 3.	5,50	26,15

im Imidazolinring Lage und Größe des Absorptionsmaximums stark beeinflussen. Eben deshalb kann zwar dieses Maximum zu qualitativen Zwecken gut angewendet werden, nicht aber zur quantitativen Bestimmung. Dazu mußte ein Maximum dienen, das von der C=N Bindung, nicht aber vom Ring stammt. In abs. Äthanollösung haben wir ein starkes C=N Absorptionsmaximum zwischen 225 und 230 nm. Unsere diesbezüglichen Ergebnisse enthält Tab. VIII.

Mit Hilfe der durch die ultraviolette Spektroskopie bestimmten Größe des Maximums und des molaren Extinktionskoeffizienten läßt sich die Menge des in C=N Bindung vorhandenen Stickstoffs einfach ermitteln. Die proportionale Verteilung des in C=N Bindung und als Säureamid vorliegenden Stickstoffs unserer Produkte zeigt Tab. IX.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß sich der Stickstoffanteil der verschiedenen Amingruppen durch Kombination der klassischen analytischen Methoden mit potentiometrischen Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen und mit der ultravioletten Spektroskopie gut bestimmen läßt. Eine praktische Methode wurde zur Prüfung von Haftmittel-Handelsprodukten ausgearbeitet, sie gestattet eine Aufklärung ihrer Struktur.

Literatur

1. FRITZ, J.: Acid-base Titrations in Nonaqueous Solvents. (The G. Frederick Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1952)
2. GYENES, I.: Titration in Nonaqueous Media. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
3. TÖRNQUIST, J.: Surface active 2-alkyl-2-imidazolines. Vorgetragen am IV. Internationalen Detergenten Kongreß, Bruxelles, 1964.
4. HUMMEL, D.: Analyse der Tenside. Carl Hanser Verlag, München, 1962.
5. BORRMEISTER, B., SCHIFFNER, R.: Deutsche Textiltechnik, 17 (1967).
6. DOBOZY, O. K., NEMES, L.: New Adhesive Agents and its Examination. Vorgetragen am XIX. IUPAC Kongreß, London, 1963.

Dr. Iván PORUBSZKY	}	Budapest XI., Egry József u. 18—20. Ungarn
Dr. Ottó DOBOZY		
Dr. Enikő SZEBÉNYI		

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. III. 12. — Terjedelem: 11 (A/5) ív, 43 ábra

68.65269 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György