

Kolorimetrické stanovenie dietyléntriámínu v etyléndiamíne

P. KUBA, T. BANIČ

Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava

Technický etyléndiamín (EDA), používaný ako dôležitá surovina v priemysle organických syntéz, obsahuje malé množstvo dietyléntriámínu (DETA), ktorý sa nepriaznivo uplatňuje pri reakciách EDA. Jeho množstvo je preto nevyhnutné stanoviť.

Z kolorimetrických metód na stanovenie sekundárnych amínov je známa metóda založená na reakcii s brómkrezolovou zeleňou [1]. Rušivý vplyv primárnych amínov sa odstraňuje ich reakciou so salicylaldehydom. Najčastejšie sa však opisuje reakcia sekundárnych amínov so sírouhlíkom [2—4]. Vzniknutá kyselina ditiokarbamínová poskytuje s mednatou soľou žlté intenzívne sfarbené zlúčeniny. Mednaté zlúčeniny primárnych amínov, vzniknuté touto istou reakciou, sú omnoho menej farebné, takže chyba, spôsobená ich prítomnosťou, neprevyšuje 1 % [4]. Podľa E. L. Stanleya [3] treba však primárne amíny oddeliť po prevedení na hydrochloridy destiláciou.

Primárne, ako aj sekundárne amíny reagujú s kationom dvojmocenej medi i priamo bez prevedenia na kyselinu ditiokarbamínovú [5—7]. H. M. Hershenson a D. N. Hume [5] používajú na stanovenie alifatických amínov etanoličný roztok CuCl_2 . Vzniknutý komplex, obsahujúci pre všetky alifatické amíny dva atómy medi na štyri molekuly amínu, pred kolorimetovaním sa extrahuje do chloroformu.

E. A. Tomic [7] opisuje pre EDA tri rozličné komplexy s medou, obsahujúce jednu až tri molekuly EDA na jeden atóm medi. Ak je EDA v zmesi s DETA, vytvára sa reakciou s mednatými iónmi najskôr modrý intenzívne sfarbený komplex DETA a až potom vzniká fialový slabosfarbený komplex EDA $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, ktorý s nadbytkom medi sa mení na modrý komplex $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ [6].

Túto rozdielnú stabilitu komplexov EDA a DETA sme využili na vypracovanie analytickej metódy pre stanovenie DETA v EDA.

Experimentálna časť

Na prípravu štandardných roztokov sme použili EDA a DETA, výrobok fy Montecatini, Miláno, dvakrát predestilované a sušené nad chloridom vápenatým.

Kolorimetrické merania sme robili na Havemannovom fotokolorimetri (VEB, Secura-Werke, Berlín) v 5 cm kvetkách.

Pre fialový komplex EDA s dvojmoceňou medou a modrý mednatý komplex DETA sme zistili absorpčné maximá pri 550 μm , resp. 620 μm .

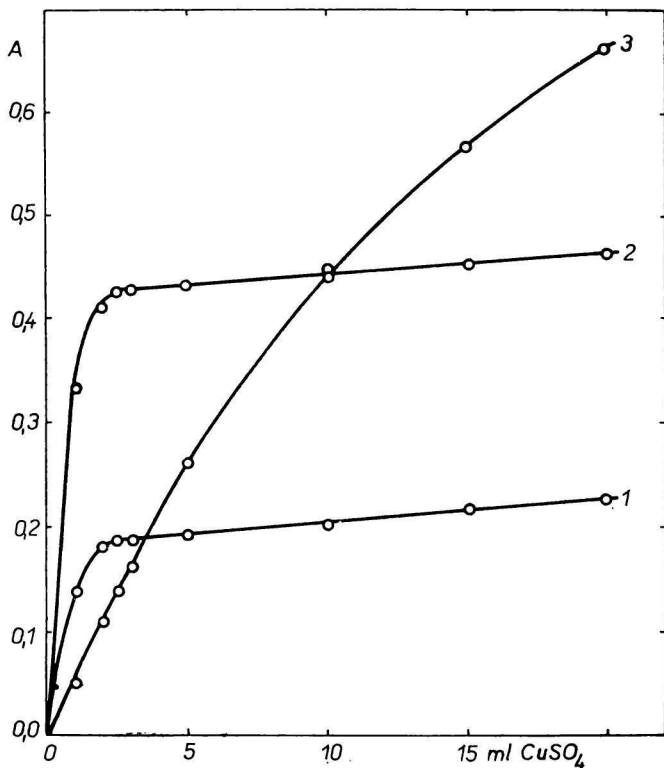
Stálosť týchto komplexov je dostačujúca. Sledovala sa závislosť extinkcie od času v priebehu jednej hodiny. Zlomok, vyjadrujúci podiel extinkcie v čase t od vyvolania zafarbenia a maximálnej extinkcie, bol v celom pozorovanom časovom intervale rovný 1.

Vplyv pH na extinkciu sme podrobnejšie sledovali najmä v alkalickej oblasti, pretože DETA stanovujeme v nadbytku EDA, ktorý je látkou zásaditej povahy. Pre interval pH 6,6—11 platí:

$$A/A_{\max} = 1,$$

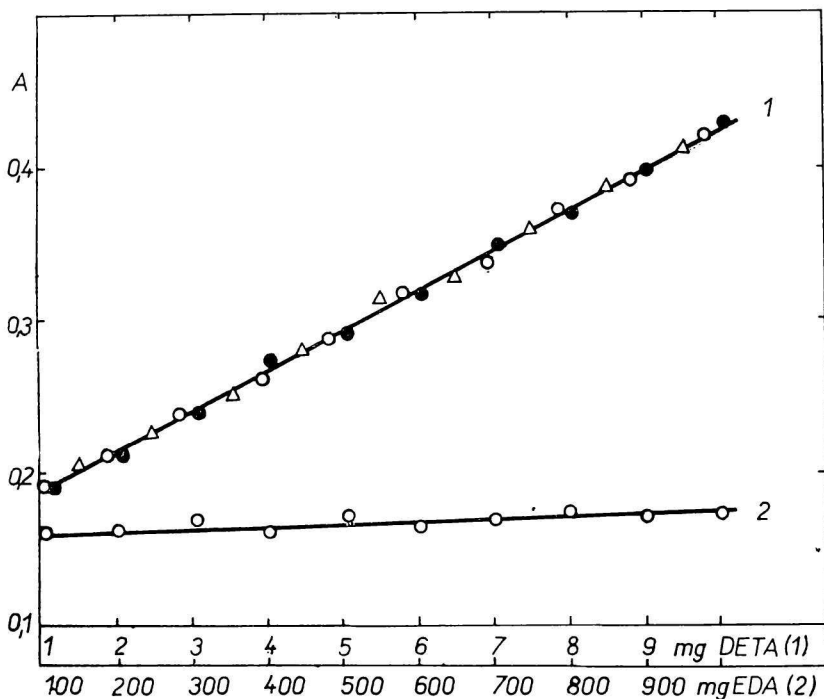
kde A je extinkcia pre určité pH, A_{\max} je maximálna extinkcia, nameraná v sledovanom intervale pH. V kyslom prostredí DETA vytvára bezfarebné soli — roztok sa odfarbí.

Na vyvolanie sfarbenia sme používali 1 % roztok CuSO_4 . Pretože najskôr vzniká komplex DETA a až s nadbytkom medi sa tvorí fialový, resp. modro sfarbený komplex EDA, treba pridať len také množstvo iónov Cu^{2+} , ktoré sa spotrebuje na vytvorenie modrého komplexu DETA. Toto optimálne množstvo (2,5 ml) sa zistilo experimentálne sledovaním závislosti extinkcie od množstva pridaného roztoku síranu meďnatého: k vzorkám, obsahujúcim v 100 ml roztoku 1 mg DETA, 10 mg DETA, 200 mg EDA, sme pridali 1—20 ml 1 % roztoku CuSO_4 . Na obr. 1, kde sú graficky znázornené výsledky pokusu, vidíme, že pre obsah 1 až 10 mg DETA/100 ml stačí 2,5 ml 1 % CuSO_4 na dosiahnutie maximálnej extinkcie zodpovedajúcej koncentrácii DETA. Ďalšie zvyšovanie extinkcie je úmerné nadbytku meďnatých iónov. Extinkcia roztoku 200 mg EDA/100 ml dosahuje pri tomto množstve síranu meďnatého približne jednu pätinu maximálnej hodnoty a je nižšia než extinkcia až dvestokrát menej koncentrovaného roztoku DETA.



Obr. 1. Závislosť extinkcie od pridaného množstva 1%-ného CuSO_4 do roztokov obsahujúcich:
 1: 1 mg DETA/100 ml;
 2: 10 mg DETA/100 ml;
 3: 200 mg EDA/100 ml.

Ďalej sme prešetrili, ako vplýva nadbytok EDA na extinkciu roztoku DETA. Pripravili sme sériu vzoriek, obsahujúcich 100—1000 mg EDA/100 ml, a vzorky o obsahu 1—10 mg DETA/100 ml s 100, 250, 500 mg EDA. Po vyvolaní zafarbenia s 2,5 ml 1 % roztoku CuSO_4 sme kolorimetrali pri $620 \text{ m}\mu$. Ukázalo sa, že komplex DETA spĺňa Beerov zákon v celej oblasti stanovovanej koncentrácie bez toho, že by sa prejavili odchýlky pridaním rôzneho množstva EDA. Na obr. 2 sú graficky znázornené výsledky meraní. Kalibračné krivky DETA, obsahujúce štandardný prídavok 100, 250, 500 mg EDA, splyňajú v priamku 1. Priamka 2 na obr. 2 zobrazuje závislosť extinkcie od kon-



Obr. 2. Vplyv nadbytku EDA na extinkciu roztoku DETA. Kalibračná čiara DETA s prídavkom:

1: ○ — 100 mg EDA/100 ml, △ — 250 mg EDA/100 ml, ● — 500 mg EDA/100 ml;
2: 100—1000 mg EDA/100 ml.

centrácie EDA v rozsahu 100—1000 mg EDA/100 ml. Vidíme, že extinkcia komplexu EDA sa so zmenou koncentrácie takmer nemení. Pretože nadbytok EDA nemá vplyv na hodnotu extinkcie pri vyvolaní sfarbenia s 2,5 ml 1 % roztoku CuSO_4 , možno DETA v EDA stanoviť v širokej oblasti koncentrácií. Treba len na stanovenie navážiť také množstvo EDA, aby návažok obsahoval 1—10 mg DETA (množstvo v rozsahu kalibračnej čiary). V sérii analýz vzoriek, obsahujúcich 0,1—10,0 % DETA, bola chyba stanovenia menšia než 4 %.

Súhrn

Dietyléntriámín i etyléndiamín poskytujú s iónmi dvojmocenej medi farebné komplexy s rozdielnou stabilitou. Sfarbenie, vyvolané len takým množstvom

iónov Cu^{2+} , ktoré práve stačí na vznik prednostne sa tvoriaceho komplexu dietyléntriámínu, je úmerné jeho koncentrácii.

Táto skutočnosť sa využila pre analytické stanovenie dietyléntriámínu v etyléndiamíne v množstve väčšom než 0,1 %.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА В ЭТИЛЕНДИАМИНЕ

П. Куба, Т. Банич

Химические заводы Ю. Димитрова, н. п., Bratislava

Диэтиленстриамин и этилендиамин образуют с ионами двухвалентной меди цветные комплексы различной устойчивости. Окраска, вызванная только таким количеством ионов Cu^{2+} , которого как раз достаточно для возникновения в первую очередь образующегося комплекса диэтиленстриамина, пропорциональна его концентрации.

Это было использовано для аналитического определения диэтиленстриамина в этилендиамине при концентрациях высших, чем 0,1 %.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON DIÄTHYLENTRIAMIN IM ÄTHYLENDIAMIN

P. Kuba, T. Banič

Chemische Werke Georgi Dimitroff, Nationalunternehmen, Bratislava

Sowohl Diäthylentriamin als auch Äthylendiamin bilden mit den Ionen des zweiwertigen Kupfers farbige Komplexe von unterschiedlicher Stabilität. Die Färbung, welche nur durch eine solche Menge von Cu^{2+} -Ionen hervorgerufen wird, die gerade für die Entstehung des bevorzugt sich bildenden Komplexes des Diäthylentriamins ausreicht, ist proportional zu dessen Konzentration.

Diese Tatsache wurde zur analytischen Bestimmung des Diäthylentriamins im Äthylendiamin bei einer Menge von mehr als 0,1 % herangezogen.

LITERATÚRA

1. Milun A. J., Nelson J. P., *Anal. Chem.* **31**, 1655 (1959).
2. Nebbia L., Guerrieri F., *Chim. e ind.* **35**, 896 (1953).
3. Stanley E. L., Baum H., Gove J. L., *Anal. Chem.* **23**, 1779 (1951).
4. Umbreit G. R., *Anal. Chem.* **33**, 1572 (1961).
5. Hershenson H. M., Hume D. N., *Anal. Chem.* **29**, 16 (1957).
6. Jonasen H. B., Dexter T. H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1553 (1949).
7. Tomic E. A., *Anal. Chem.* **34**, 632 (1962).

Do redakcie došlo 27. 12. 1962

Adresa autorov:

Inž. Pavel Kuba, inž. Tibor Banič, Chemické závody J. Dimitrova, n. p., závodný výskum, Bratislava, ulica Februárového víťazstva.