無水硫酸-*N,N*-ジメチルホルムアミド付加物による アミン類の非水伝導度滴定

吉村 長蔵, 宮本 光雄*[Ⓐ]

(1980 年 9 月 22 日受理)

一般に、アミン類の分析法として過塩素酸による非水滴定があるが、単独アミン類を対象とした場合のみで混合アミン類の場合は滴定できない。本報では、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で、アミン類 (脂肪族アミン, 芳香族アミン, 環式アミン, 酸アミド) の直接定量並びに混合の場合の各個定量法を SO_3 -DMF 付加物による伝導度滴定法により検討した。

滴定の結果、脂肪族第一アミン: SO_3 -DMF=2:1, 1:1 の 2 点に、第二アミン (あるいは第三アミン): SO_3 -DMF=1:1 の点に明らかな伝導度屈折点を得られ、脂肪族アミンの直接滴定ができた。第一アミンの場合は濁度滴定も可能であり、滴定の終点は伝導度滴定結果と一致した。混合アミン類の場合もアミノ基の数、アミン類の塩基性の違いなどにより屈折点の数から示差滴定ができた。第二アミンと第三アミンとの混合の場合は両者の含量が定量されるが、その場合も第二アミンのマスキング剤として二硫化炭素を添加することにより、第三アミンの直接滴定及び第二アミンの間接滴定ができた。共存水分は数 % 以内であれば滴定を妨害しない。

1 緒 言

既報¹⁾²⁾では、ヘキサフルオロケイ酸-*N,N*-ジメチルホルムアミド付加物 ($\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 3\text{DMF}$) を取り出し、標準試薬として用い、アルカリ土類金属、アルミニウム及びモリブデンの非水伝導度滴定を検討したが、本報では、無水硫酸を DMF に作用させ生成する固体化合物 (SO_3 -DMF) を取り出し、それを滴定試薬として用いることを検討した。

ジメチルスルホキシド (DMSO) 中におけるアミン類の EDTA による伝導度滴定は既に報告した³⁾。又、一般にアミン類の代表的な容量分析法として過塩素酸による非水滴定法⁴⁾がある。これは第一、第二、第三アミン単独の場合の直接滴定には適するが、混合試料の場合は全アミン類の含量が定量され各個定量は不可能である。そこで本報では、主に 2 者混合アミン類を試料とした両者の示差滴定を検討した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

DMF: 既報¹⁾に準ずる。

試料のアミン類はすべて市販品を用い、脂肪族第一

アミン (メチルアミン, エタノールアミン, ブチルアミン), 第二アミン (ジメチルアミン, ジエタノールアミン, ジブチルアミン), 第三アミン (トリメチルアミン, トリエタノールアミン, トリブチルアミン), 芳香族アミン (アニリン, *N*-メチルアニリン, *N,N*-ジメチルアニリン), 環式アミン (ピリジン), なお参考として二、三の酸アミドを、そのまま DMF に溶解させて使用した。濃度決定には過塩素酸による非水滴定法を用いた。すなわち、試料溶液を多量の水酢酸に溶解させ指示薬法を用い、過塩素酸の水酢酸溶液で滴定した。図表中ではすべて $f=1$ に換算して統一した。

無水硫酸の DMF 付加物は、冷却した DMF 中に液体三酸化硫黄⁵⁾を徐々に直接添加すると白色結晶性固体として沈降する。これを汙過しエーテルで洗浄後、密せんした着色びん中に保存して使用した。この付加物の DMF 溶液の標定は、白色結晶性固体を DMF に溶解させた後、水で希釈して付加物中の SO_3 濃度をアルカリ滴定により求めた⁶⁾。 SO_3 -DMF 付加物は、密せんした着色びん中に保存すれば長期間安定であり、固体のままでは 1 か月間、DMF 溶液とすれば (2~3) か月間は変化しない。

2.2 装 置

伝導度滴定装置: CM-2A 型 (東亜電波製)

3 実験結果及び考察

3.1 伝導度滴定法

滴定用セルに試料溶液を一定量採取した後、DMF を

* 近畿大学理工学部応用化学科: 大阪府大阪市小若江 3-4-1

加えて全量を約 40 ml とし, SO_3 -DMF の DMF 溶液で滴定した. 滴定速度は 0.5 ml/min で行い, 滴定溶液と試料溶液との混合が均一になるように十分かき混ぜた.

3.2 脂肪族アミンの伝導度滴定

3.2.1 第一アミンの定量 Fig. 1 に脂肪族第一アミンの非水伝導度滴定結果を示す. 滴定の結果, メチルアミン, ブチルアミン, エタノールアミン: SO_3 -DMF = 2:1, 1:1 の二つの反応比に, エチレンジアミン: SO_3 -DMF = 1:1 の反応比にそれぞれ明らかな屈折点を得られ, 第一アミンの直接定量ができた.

Fig. 1 Conductimetric titration curves of primary amines with SO_3 -DMF in DMF solution

Titrat: SO_3 -DMF 1×10^{-2} M; Sample: (1) Methylamine 1×10^{-2} M, 20 ml, (2) butylamine 1×10^{-2} M, 20 ml, (3) ethanolamine 1×10^{-2} M, 20 ml, (4) ethylenediamine 1×10^{-2} M, 20 ml

3.2.2 第二アミンの定量 Fig. 2 に脂肪族第二アミンの非水伝導度滴定結果を示す. 滴定の結果, いずれも第二アミン: SO_3 -DMF = 1:1 の反応比に明らかな屈折点を得られ, 第二アミンの直接定量ができた.

3.2.3 第三アミンの定量 Fig. 3 に脂肪族第三アミンの非水伝導度滴定結果を示す. 滴定の結果, 第二アミンと同様に, いずれも第三アミン: SO_3 -DMF = 1:1 の反応比に明らかな屈折点を得られ, 第三アミンの直接定量ができた.

Table 1 に定量結果の 1 例を示す. これを過塩素酸による非水滴定の結果と比較した.

Fig. 2 Conductimetric titration curves of secondary amines with SO_3 -DMF in DMF solution

Titrat: SO_3 -DMF 1×10^{-2} M; Sample: (1) Dimethylamine 1×10^{-2} M, 10 ml, (2) diethanolamine 1×10^{-2} M, 10 ml, (3) dibutylamine 1×10^{-2} M, 10 ml

Fig. 3 Conductimetric titration curves of tertiary amines with SO_3 -DMF in DMF solution

Titrat: SO_3 -DMF 1×10^{-2} M; Sample: (1) Tri-n-butylamine 1×10^{-2} M, 10 ml, (2) trimethylamine 1×10^{-2} M, 10 ml, (3) triethanolamine 1×10^{-2} M, 10 ml

3.3 芳香族アミン, 環式アミン, 酸アミドの伝導度滴定

DMF 中で, 芳香族アミンとしてアニリン, *N*-メチルアニリン, *N,N*-ジメチルアニリン, 環式アミンとし

Table 1 Determination of amines with $\text{SO}_3\text{-DMF}$ by conductimetry in DMF solution

Sample	Found (mg)	
	Nonaqueous titration with perchloric acid	This method
Methylamine	6.2	6.1
Dimethylamine	9.0	9.1
Trimethylamine	11.8	11.7
Butylamine	14.6	14.4
Dibutylamine	25.8	25.7
Tributylamine	37.0	37.2
Ethanolamine	12.2	12.1
Diethanolamine	21.1	21.3
Triethanolamine	29.8	29.9
Ethylenediamine	12.0	11.9

てピリジン、酸アミドとしてホルムアミド、アセトアミドの $\text{SO}_3\text{-DMF}$ による伝導度滴定を検討した結果、いずれも伝導度の変化が緩やかで何も屈折点は得られなかった。

以上の結果より、脂肪族第一アミンに対する 2:1 の点は、ルイスの酸・塩基中和反応によるものと考えられ、第一、第二、第三アミンに対する 1:1 の点は、DMF よりも塩基性の強いアミン類と $\text{SO}_3\text{-DMF}$ 付加物中の DMF との置換によるものと考えられる。例えば、メチルアミンの場合の滴定反応式を次のように推察した。

一般に、 SO_3 -アミン付加物によるスルホン化反応性はアミン類の塩基強度と逆の関係にあることが知られている⁷⁾ ことより、芳香族アミン、環式アミン、酸アミドに対して 1:1 の屈折点が得られなかったのは、これらのアミン類の塩基強度が DMF に比べて余り強くないためと推察できる。

3.4 濁度滴定

脂肪族第一アミンの DMF 溶液に $\text{SO}_3\text{-DMF}$ の DMF 溶液を滴下していくと、滴定の進行に従って試料溶液中に白色沈殿が生成し、第一アミン： $\text{SO}_3\text{-DMF}$ =2:1 (エチレンジアミンは 1:1) の反応比付近で、濁度が最大となり、1:1 の反応比付近で消失することから、DMF 中における濁度滴定を検討した結果、Fig. 4 に示すようにエタノールアミン： $\text{SO}_3\text{-DMF}$ =2:1, 1:1 の 2 点に、エチレンジアミン： $\text{SO}_3\text{-DMF}$ =1:1 の点に明りょ

Fig. 4 Turbidimetric titration curves of primary amines with $\text{SO}_3\text{-DMF}$ in DMF solution

Titrant : $\text{SO}_3\text{-DMF}$ 1×10^{-2} M; Sample : (1) Ethylenediamine 1×10^{-2} M, 10 ml, (2) ethanolamine 1×10^{-2} M, 15 ml

うな屈折点が得られ、伝導度滴定の結果と一致した。これらの反応は第一アミンの硫酸塩の生成・消失によるものと考えられる。

濁度滴定における吸光度の時間的变化は、試料溶液に滴定溶液を滴下して 20 分程度であれば安定である。

なお、第二アミンと第三アミンの両者の場合は、白色沈殿は生成しなかった。

3.5 共存水分の影響

非水伝導度滴定における共存水分の影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。曲線 (1) は試料溶液中の共存水分量が容積比で 1%, (2) は 5%, (3) は 10% とした場合である。滴定の結果、共存水分の増加に従って終点付近の伝導度の変化はしだいに緩やかになる。5% 以内であれば滴定を妨害しないが、10% になると屈折点は消滅する。これは、共存水分が増加すると水和イオン種の増加により、DMF 中の溶媒和イオン種³⁾ の形が単一でなくなるためと考えられる。

3.6 示差滴定

Fig. 6 に混合アミン類の伝導度滴定結果を示す。曲線 (1) はエチレンジアミンとブチルアミンを混合した場合で、はじめに両者のアミノ基に対する 2:1 の点が測定でき、続いてブチルアミンに対する 1:1 の点が測定できた。これより、第一アミンの二者混合試料でもア

Fig. 5 Influence of water on conductimetric titration curves of amine with SO_3 -DMF in DMF solution

Titrant : SO_3 -DMF, 1×10^{-2} M; Sample : Ethanolamine, 1×10^{-2} M, 15 ml; (1) H_2O 1%; (2) H_2O 5%; (3) H_2O 10%

Fig. 6 Conductimetric titration curves of mixed amines with SO_3 -DMF in DMF solution

Titrant : SO_3 -DMF 1×10^{-2} M; Sample : (1) Ethylenediamine 1×10^{-2} M (10 ml) + butylamine 1×10^{-2} M (10 ml), (2) ethanolamine 1×10^{-2} M (10 ml) + diethanolamine 1×10^{-2} M (5 ml), (3) ethanolamine 1×10^{-2} M (10 ml) + triethanolamine 1×10^{-2} M (5 ml)

ミノ基の数により両者の同時定量が可能である。

(2) はエタノールアミンとジエタノールアミン, (3) はエタノールアミンとトリエタノールアミンを混合した場合で, いずれもはじめに第一アミンに対する 2 : 1 の

点が測定でき, 続いて両者の含量に対する 1 : 1 の点が測定できた。これより, 第一アミンと第二アミン又は第三アミンとの混合試料でも, 第一アミンは二つの屈折点を示し, 第二アミン及び第三アミンは一つしか屈折点を示さないため, 両者の同時定量が可能である。

しかし, 第二アミンと第三アミンを混合した場合は, 両者の含量に対する 1 : 1 の点のみが測定される。そこで, 第二アミンのマスク剤として二硫化炭素を添加して伝導度滴定を行った結果, 添加した二硫化炭素と第二アミンの量に関係なく 第三アミン : SO_3 -DMF = 1 : 1 の点のみが測定できた。これは, 第二アミンと二硫化炭素が反応してジチオカルバミン酸塩を生成するためと考えられる。これより, 第二アミンと第三アミンとの混合試料でも, 第二アミンの妨害を受けずに第三アミンの直接定量ができ, 同時に第二アミンの間接定量もできる。

又, 滴定できない芳香族アミンと滴定できる脂肪族アミンとの混合の場合, 脂肪族アミンに対する屈折点は影響を受けないので, 芳香族アミン共存下において脂肪族アミンの定量ができる。これは, 脂肪族アミンの塩基性が芳香族アミンの塩基性に比べて非常に強いためと考えられる。

4 結 論

無水硫酸の DMF 付加物を滴定試薬として用い, 非水 (DMF) 中でアミン類の定量が伝導度滴定法により可能である。

脂肪族アミンを試料とした場合, 第一アミンに対して 2 : 1 と 1 : 1 の二つの反応比に明らかな屈折点が得られ, 第二アミンと第三アミンに対しては, いずれも 1 : 1 の反応比に屈折点が得られた。しかし, 芳香族アミン, 環式アミン, 酸アミドなどのアミン類に対して屈折点は得られない。従って, SO_3 -DMF 付加物と脂肪族第一アミンとは, まずルイスの酸・塩基中和反応が起こった後に, SO_3 -DMF 付加物に対してアミン類の置換反応が起こるものと考えられ, 第二アミン及び第三アミンとは置換反応のみが起こるものと考えられる。

又, 本法では, 水に難溶性のアミン類の純度測定及び水に難溶性の試料中に含まれる単独アミン類の直接定量並びに混合アミン類の示差定量が迅速にできる。

(1980 年 5 月, 日本分析化学会第 41 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 宮本光雄: 日本分析化学会第 28 年会講演要旨集, p. 414 (1979).
- 2) 吉村長蔵, 宮本光雄: 日本化学会第 41 春季年会

- 講演予稿集, I, p. 274 (1980).
- 3) 吉村長蔵, 市原春生: 分化, **26**, 375 (1977).
 - 4) 坂口武一: “薬品分析化学”, p. 237 (1974), (南江堂).
 - 5) G. W. Kenner, R. J. Stedman: *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2069.
 - 6) W. L. Garbrecht: *J. Org. Chem.*, **24**, 368 (1959).
 - 7) F. L. Scott, J. A. Barry: *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 2457.

☆

Nonaqueous conductimetric titration of amines with sulfuric anhydride-*N,N*-dimethylformamide adduct. Chozo YOSHIMURA and Mitsuo MIYAMOTO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

A solid adduct which was obtained by the reaction between sulfuric anhydride and *N,N*-dimethylformamide (DMF) was used as titrant for conductimetric titration of amines (aliphatic amines, aromatic amines, cyclic amines, acid amides) in DMF solution. As the results, two inflection points between aliphatic primary amines and SO_3 -DMF were observed at the

mole ratios of 2:1, 1:1, and one inflection point between secondary amines (or tertiary amines) and the adduct was observed at the mole ratio of 1:1. The inflection points for other amines were not observed. Aliphatic primary amines could also be determined by turbidimetric titration and its end point agreed with that of conductimetry. The titration curve of a mixture of ethanolamine and diethanolamine showed two distinct end points. The first end point corresponded to the half amounts of ethanolamine and the second indicated the total amounts of the amines, and thus both amines could be determined successively. The successive titration was also carried out for a mixture of ethylenediamine and butylamine, and a mixture of ethanolamine and triethanolamine, and so on. The content of water up to 5% in the sample solution did not interfere with the titration. (Received Sept. 22, 1980)

Keyword phrases

determination of amines; sulfuric anhydride-*N,N*-dimethylformamide adduct; nonaqueous conductimetry; turbidimetry.

水蒸気熱分解法による窒素分析法の改良*

野村 明[®], 森田弥左衛門, 小暮 幸全**

(1980年11月8日受理)

先に報告した塩化鉄(III)-酸化アルミニウムを触媒とする水蒸気熱分解法による窒素分析の改良について検討した。従来の方では、熱分解生成物中に目的物質のアンモニアの外に酸性物質が共存するため、水蒸気蒸留後に中和滴定でアンモニア量を求めたが、今回は、分析時間の短縮及び分析操作の簡易化を目的として、水蒸気キャリアガス流路中にソーダライムを充てんしたスクラバーを設けて酸性物質を除去することにより、アンモニアを直接滴定で求める方法を確立した。このスクラバーの温度を175°C以上に保てば、スクラバー中でのアンモニアの滞留は無視できるほど短時間であり、酸性物質も完全に除去される。最適実験条件下においては、L-アラニンの分析を例にとると、10分間以内に定量的に窒素はアンモニアとして回収された。又、本法を他のアミノ酸や石油、石炭に応用したところ、良い結果が得られた。

1 緒言

有機窒素化合物の分析法としては古くからケルダール

* 水蒸気熱分解法による窒素の測定法(第4報)。前報は野村 明, 森田弥左衛門, 小暮幸全: 燃協, **59**, 377 (1980)

** 工業技術院化学技術研究所: 茨城県筑波郡谷田部町 東 1-1

法, デュマ法などが広く知られており, その改良法も多数報告されている。又, その原理を応用した自動分析装置も, 現在市販されている。その外, 穂積らによる sealed tube 法¹⁾, テルミューレン法を基礎とした微量電量滴定法²⁾, 化学発光法を応用した測定法³⁾などが開発され, 石油中の窒素化合物の分析などに利用されている。