

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ФУКС и М. А. РАППОПОРТ

**РАЗДЕЛЕНИЕ АММИАКА, МЕТИЛ-, ДИМЕТИЛ- И ТРИМЕТИЛАМИНА  
ПО МЕТОДУ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

*(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 2 IV 1948)*

При техническом получении перечисленных в заглавии статьи аминов путем взаимодействия хлорида аммония с формальдегидом образуется смесь хлоргидратов всех трех аминов и неизмененного хлорида аммония. Анализ этой смеси представляет довольно большие трудности.

Не меньшие трудности встречаются и при определении степени чистоты отдельных аминов, синтезируемых указанным путем в лаборатории и довольно несовершенно отделяемых друг от друга и от аммиака путем перекристаллизации их хлоргидратов.

Так как аммиак и все три продукта его метилирования обладают заметно различающимися по величине коэффициентами распределения между водой и органическими растворителями, то естественно было попытаться разделить указанную смесь посредством распределительной хроматографии, успешно использованной при разделении аминокислот<sup>(1)</sup>.

Так как силика- и алюмогели сильно адсорбируют основания и устранить это явление щелочной обработкой гелей нам не удалось, мы выбрали в качестве носителя картофельный крахмал<sup>(2)</sup>. Этим определился и выбор *n*-бутанола в качестве подвижного растворителя, так как растворители других классов (эферы, углеводороды, их галоидпроизводные и т. д.) вызывают агрегацию зерен влажного крахмала, и колонна перестает работать.

Весьма существенной оказалась добавка к крахмалу небольшого количества гидрата окиси кальция, подавляющего диссоциацию аминов и благодаря этому спрямляющего изотерму распределения, что проявляется в заметном сужении отдельных зон.

Крахмал с добавкой 1% окиси кальция взбалтывался с 5-кратным количеством насыщенного водой бутанола, суспензия вливалась в хроматографическую трубку диаметром 17 мм. Крахмал уплотнялся под давлением 150 мм рт. ст.; высота колонны (столба крахмала) доводилась до 130 мм, что отвечало объему колонны в 30 мл.

Залив в колонну определенный объем раствора аммиака и аминов в бутаноле и промыв стенки хроматографической трубки несколькими каплями бутанола, присоединяли к трубке бюретку, наполняли ее водным бутанолом и промывали колонну под вышеуказанным давлением. Вытекающая из колонны жидкость поглощалась водой и непрерывно титровалась соляной кислотой по метил-оранжу.

Получающиеся таким образом кривые титрования характеризуют ход разделения. Каждый компонент выходит из колонны в опреде-

ленном „интервале вытеснения“, сравнительно мало зависящем от наличия других компонентов.

На рис. 1 приведена кривая, полученная при разделении 1 мл раствора смеси всех 4 компонентов на 30-мл колонне. По оси абсцисс отложен объем пропущенного через колонну бутанола, по оси ординат — объем затраченного на титрование 0,1 *N* раствора соляной кислоты. Продолжительность опыта составляет 1½—2 часа.

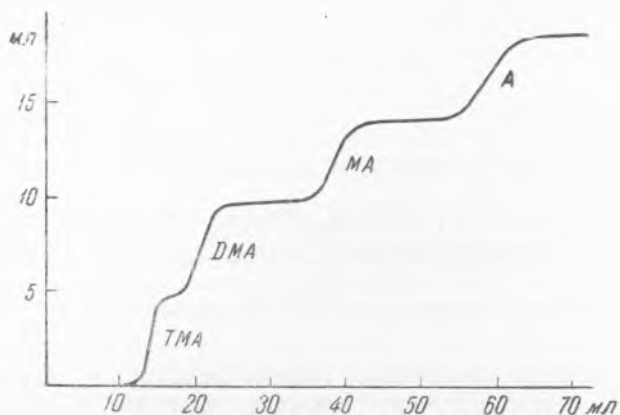


Рис. 1. Кривая титрования смеси триметиламина, диметиламина, метиламина и аммиака на 30-мл колонне

Мы видим, что первые выходящие из колонны компоненты — триметил- и диметиламин — следуют вплотную друг за другом. Остальные же компоненты отделяются довольно широкими пустыми промежуточными фракциями, и при их разделении на 30-мл колонне объем анализируемого раствора можно увеличить до 5—7 мл.

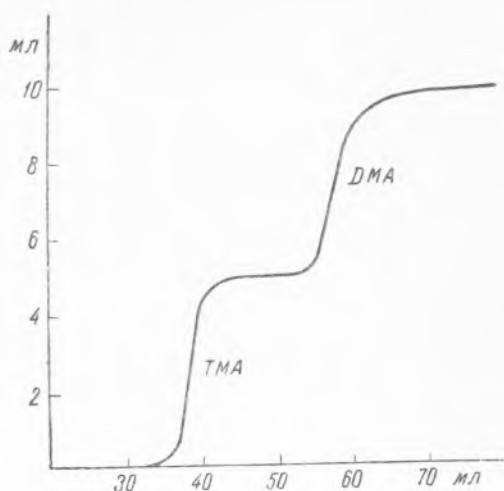


Рис. 2. Кривая титрования смеси триметиламина и диметиламина на 90-мл колонне

При увеличении высоты колонны можно, впрочем, достигнуть вполне четкого разделения ди- и триметиламина, как показывает рис. 2, изображающий разделение 1 мл раствора смеси этих двух веществ на 90-мл колонне. Коэффициенты распределения (по объему) между водой и *n*-бутанолом составляют при 0,5 *N* концентрации в водной фазе: 0,6 для триметил-, 1,0 для диметил-, 2,0 для метиламина и 3,7 для аммиака.

Так как эффективность разделения зависит от абсолютного значения разности между коэффициентами распределения<sup>(1)</sup>, то понятно, что два первых компонента разделяются труднее всего.

Потери аминов в самой колонне ничтожны. Основной источник ошибок метода заключается в улетучивании оснований при заливке раствора в колонну и вытекании из нее. Эти потери особенно велики для аммиака, меньше для метиламина и незначительны для остальных компонентов. Однако, если принять необходимые меры к предупреждению улетучивания, эти потери можно практически устранить.

При проведении анализа, конечно, незачем снимать кривые титрования. Установив заранее, в каком интервале вытесняется каждый компонент, его прямо поглощают в избытке титрованного раствора кислоты. Можно также применить какой-нибудь индикатор, который указывал бы начало и конец каждой фракции, например использовать возрастание электропроводности бутанола при растворении в нем аминов.

Вытекающий из колонны бутанол содержит растворенный гидрат окиси кальция в концентрации около 0,002 N; в результате анализа необходимо вводить соответствующую поправку. Если нужно анализировать смесь хлоргидратов аминов, ее смешивают с избытком 20% раствора едкого натра и перегоняют с дефлегматором, поглощая амины охлажденным до 0° бутанолом. Перегоняющееся при этом небольшое количество воды растворяется в бутаноле и не мешает.

Хроматографический метод весьма удобен для контроля чистоты аминов. Полученный нами, согласно<sup>(2)</sup>, метиламин, очищенный промыванием хлороформом и перекристаллизацией хлоргидрата из бутанола, оказался свободным от ди- и триметиламина, но содержал несколько процентов аммиака.

На рис. 3 приведены кривые титрования чистых триметиламина, диметиламина и технического диметиламина (полученного на заводе из диметиланилина). Последний содержит около 15% какого-то неидентифицированного нами амина, выходящего из колонны между три- и диметиламином.

Метод позволяет также получать отдельные амины в вполне чистом состоянии.

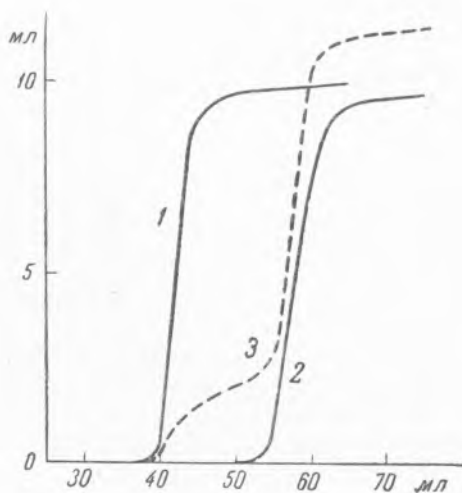


Рис. 3. Кривые титрования; 1 — триметиламина, 2 — диметиламина, 3 — технического диметиламина на 90-мл колонне

Научный институт по удобрениям  
и инсектофунгицидам  
им. Я. В. Самойлова

Поступило  
30 III 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Фукс, Усп. хим., 17, 45 (1948). <sup>2</sup> R. L. M. Synge, Biochem. J., 38, 285 (1944). <sup>3</sup> Сиятезы органических препаратов, 1, 1932.