

---

**ANALYTISCHE ASPEKTE DER OXYDATION ORGANISCHER  
STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT CHROMSÄURE XXIV.\*****OXYDATION VON NITRAMINEN\*\***

M. JUREČEK, P. KOZÁK und Z. KAŠPAROVÁ-BOHÁČKOVÁ

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice**Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 28. Dezember 1970

---

Es wurde das Verhalten der Nitramine bei der Oxydation mit dem Gemisch von Chrom- und Schwefelsäure unter Standardbedingungen verfolgt. Es wurde festgestellt, daß die einfachen Typen der aliphatischen Nitramine das Distickstoffmonoxid quantitativ abspalten, während bei anderen Substanzen liegt seine Menge in Grenzen 52–97% in Abhängigkeit von der Struktur. Der Restbestand von Nitraminstickstoff übergeht gleichmäßig in Ammoniak und Salpetersäure. Das Distickstoffmonoxid wird nach der Reduktion durch Kupfer zu elementarem Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt, Ammoniak azidimetrisch und ebenso die Salpetersäure nach Reduktion zu Ammoniak.

---

Wiewohl die Nitramine zu den technisch wichtigen Stoffen gehören, wurden verhältnismäßig nur wenig Verfahren zu ihrer Bestimmung beschrieben. Wie von uns bereits gezeigt wurde<sup>1-3</sup>, geht der Stickstoff der organischen Substanzen bei der Oxydation mittels Chrom- und Schwefelsäure je nach der Art der Bindung in verschiedene stickstoffhaltige Produkte über. Aminogruppen geben Ammoniak, die an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebundenen Nitro- und Nitrosogruppen liefern Salpetersäure, und zwei aneinander gebundene Stickstoffatome werden als elementarer Stickstoff abgespalten. Offen bleibt die Frage des Verhaltens von Substanzen, die Funktionsgruppen mit der N—N—O-Bindung, wie Nitramine, Nitrosamine und Azoxyverbindungen, enthalten. Theoretisch können drei Mechanismen in Betracht gezogen werden: 1. Spalten der Bindung zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom unter Entstehen von elementarem Stickstoff, 2. Spalten der Bindung zwischen beiden Stickstoffatomen unter Entstehen von Salpetersäure und Ammoniak im Molverhältnis 1 : 1 und 3. Weiterbestehen beider Bindungen unter Bildung von Distickstoffmonoxid. Bei den Nitraminen und Nitrosaminen ist der Mechanismus (1) unwahr-

\* XXIII. Mitteilung: Mikrochim. Acta 1970, 600.

\*\* Diese Mitteilung umfaßt den I. Teil der Dissertation von Dipl.-Ing. Z. Kašparová-Boháčková.

scheinlich, die Mechanismen (2) und (3) sind beide möglich, wobei sie auch gleichzeitig zur Geltung kommen können.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Nitraminen bei der Oxydation mittels Chromsäure mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Anwendung dieses Verfahrens für deren Bestimmung.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Das Verfahrensprinzip, die Apparatur und Reagenzien wurden bereits beschrieben<sup>1,2</sup>.

### Testsubstanzen und Arbeitsgang

Bei sämtlichen Testsubstanzen (Tab. I) handelte es sich um im Laboratorium hergestellte Präparate. Sie wurden mittels Kristallisation gereinigt und ihre Reinheit wurde durch Bestimmung der physikalischen Konstanten und durch Elementaranalyse kontrolliert. Die Ordnungs-

TABELLE I

Testsubstanzen

Nr.	Substanz	Summenformel
<i>I</i>	Äthylendinitramin	$C_2H_6N_4O_4$
<i>II</i>	Dinitril der 3,5-Dinitro-3,5-diazaheptandiosäure	$C_5H_6N_6O_4$
<i>III</i>	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazaheptanol-1-acetat	$C_6H_{12}N_6O_8$
<i>IV</i>	2,5-Dinitro-2,5-diazahexandiol-1,6-diacetat	$C_8H_{14}N_4O_8$
<i>V</i>	2,4,6-Trinitro-2,4,6-triazaheptandiol-1,7-diacetat	$C_8H_{14}N_6O_{10}$
<i>VI</i>	2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-tetrazanonandiol-1,9-diacetat	$C_9H_{16}N_8O_{12}$
<i>VII</i>	N,N'-Bis(piperidinomethyl)-N,N'-dinitroäthandiamin	$C_{14}H_{28}N_6O_4$
<i>VIII</i>	2,4-Dinitro-2,4-diazapentan	$C_3H_8N_4O_4$
<i>IX</i>	2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-tetrazanonan	$C_5H_{12}N_8O_8$
<i>X</i>	3,5-Dinitro-3,5-diazaheptandiosäure	$C_5H_8N_4O_8$
<i>XI</i>	Nitroharnstoff	$CH_3N_3O_3$
<i>XII</i>	N,N'-Bis(äthoxycarbonyl)-N,N',2,5-tetranitro-2,5-diaza-1,6-diaminohexan	$C_{10}H_{18}N_8O_{12}$
<i>XIII</i>	Dimethylnitramin	$C_2H_6N_2O_2$
<i>XIV</i>	3-Nitro-3-azabutansäure	$C_3H_6N_2O_4$
<i>XV</i>	4,7-Dinitro-4,7-diazadekandiosäure	$C_8H_{14}N_4O_8$
<i>XVI</i>	3,6-Dinitro-3,6-diazaoktandiosäure	$C_6H_{10}N_4O_8$
<i>XVII</i>	Methylnitrourethan	$C_4H_8N_2O_4$
<i>XVIII</i>	1,4-Dinitro-1,4-diaza-6-oxacyclopentan	$C_4H_8N_4O_5$
<i>XIX</i>	N,N'-Dinitropentamethylentetramin	$C_5H_{10}N_6O_4$
<i>XX</i>	1,3,5,7-Tetranitrooktahydro-s-tetrazocin (Octogen)	$C_4H_8N_8O_8$
<i>XXI</i>	1,3,5-Trinitrohexahydro-s-triazin	$C_3H_6N_6O_6$
<i>XXII</i>	1,3-Dinitroimidazolidin	$C_3H_6N_4O_4$

zahlen werden in der ganzen Arbeit eingehalten. Die Bestimmung sämtlicher drei stickstoffhaltiger Produkte, elementarer Stickstoff, Ammoniak und Salpetersäure, wurden in den Mitteilungen<sup>1-3</sup> eingehend beschrieben. Bei der Salpetersäurebestimmung wird der Chromsäureüberschuß noch vor der Alkalisierung des Reaktionsgemisches durch Zugabe von 0,5–0,7 ml 40%igem Formaldehyd reduziert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wurden 22 Nitramine, u.zw. 17 aliphatische und 5 alicyclische, überprüft. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse wurden die überprüften Substanzen in zwei Gruppen geteilt.

Die erste Gruppe wird von den einfachen Typen der aliphatischen Nitramine (Substanzen *I–VII, XVIII*), die bei der Oxydation den Stickstoff der Nitramingruppe quantitativ als gasförmiges Produkt abspalten, gebildet. Wie mittels chromatographischer Analyse nachgewiesen wurde, handelt es sich um elementären Stickstoff lediglich in Spuren Mengen enthaltendes Distickstoffmonoxid. Bei der Oxydation dieser Substanzgruppe kommt demnach der Mechanismus (3) zur Geltung. Wie aus den in Tabelle II angeführten Analysenergebnissen hervorgeht, ist die Bestimmung präzise und mit keinem systematischen Fehler behaftet.

Bei den übrigen untersuchten Substanzen entsteht neben Gas auch Ammoniak und Salpetersäure im Verhältnis 1 : 1. Beim gasförmigen Produkt handelt es sich wiederum um reines Distickstoffmonoxid. Demnach verläuft die Oxydation gleich-

TABELLE II

Statistische Auswertung der Ergebnisse der Distickstoffmonoxidbestimmung in den Substanzen *I–VII* und *XVIII*

Gewählter Wahrscheinlichkeitskoeffizient  $(1 - \alpha) = 0,95$ ;  $n$  Zahl der Bestimmungen.  $\mu$  theoretischer Prozentualgehalt an Stickstoff in der Gruppe  $-\text{N}-\text{NO}_2$ ,  $R$  Variationsbreite,  $\bar{x}$  arithmetischer Mittelwert der gefundenen Werte des elementaren Stickstoffs,  $I$  Vertrauensgrenze  $= \bar{x} \pm K_n \cdot R$ . Mittels Index 1 sind die Angaben in Abs. %, mittels Index 2 in Rel. % gekennzeichnet.  $K_n$  Koeffizient nach Dean und Dixon<sup>4</sup>.

Substanz	$n$	$\mu$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
<i>I</i>	3	37,33	0,03	37,44	$37,44 \pm 0,039$	0,1	100,3	$100,3 \pm 0,13$
<i>II</i>	3	26,16	0,18	26,16	$26,16 \pm 0,234$	0,4	100,0	$100,0 \pm 0,91$
<i>III</i>	5	28,37	0,33	28,47	$28,47 \pm 0,168$	1,2	100,4	$100,4 \pm 0,61$
<i>IV</i>	3	19,04	0,10	19,07	$19,07 \pm 0,130$	0,5	100,2	$100,2 \pm 0,65$
<i>V</i>	3	23,73	0,07	23,80	$23,80 \pm 0,091$	0,3	100,3	$100,3 \pm 0,39$
<i>VI</i>	4	26,17	0,61	26,06	$26,06 \pm 0,439$	2,4	99,6	$99,6 \pm 1,73$
<i>VII</i>	4	16,27	0,29	16,33	$16,33 \pm 0,209$	1,8	100,4	$100,4 \pm 1,30$
<i>XVIII</i>	6	29,16	0,66	29,10	$29,10 \pm 0,264$	2,3	99,8	$99,8 \pm 0,92$

zeitig nach Mechanismus (2) und (3), wobei der Mechanismus (3) überwiegt, da die Distickstoffmonoxidmenge 52–97% Nitraminstickstoff entspricht. Mit Rücksicht auf die Abwesenheit von elementarem Stickstoff im gasförmigen Anteil kann der Mechanismus (1) im Oxydationsverlauf nicht in Betracht kommen.

Die Analyseergebnisse dieser Substanzgruppe sind in Tabelle III und IV angeführt. Wie sich aus den Tabellen ergibt, ist die Distickstoffmonoxidausbeute aus jeder Substanz bei kleinem Wert der Variationsbreite und enge Vertrauensgrenze sehr gut reproduzierbar. Die Bestimmung des Nitraminstickstoffs ist begrifflicherweise nicht richtig, da das Stickstoffdefizit bis 40 Rel. % erreicht. Trotzdem könnte dieses Verfahren zur Nitraminbestimmung für die Ermittlung des Nitramingehaltes im Gemisch mit anderen Substanzen, die beim Aufschluß mit Chromsäure keine gasförmigen stickstoffhaltigen Produkte geben, verwendet werden. Voraussetzung wäre allerdings die Bestimmung des empirischen Faktors für die gegebene Substanz. Die Summe der Werte aller drei Stickstoffformen ( $N_2O$ ,  $NH_3$  und  $HNO_3$ ) entspricht gut dem Gesamtgehalt an Nitraminstickstoff (Tab. IV). Das Verfahren zur Bestimmung des Nitraminstickstoffs als Summe aller drei Stickstoffformen wäre wegen seines erheblichen Aufwands an Zeit und Mühe nicht besonders geeignet. Aus dem Verhältnis  $N_2O : NH_3$  oder  $N_2O : HNO_3$  könnte jedoch auf den Typ des analysierten Nitramins geschlossen werden.

TABELLE III

Statistische Auswertung der Ergebnisse der Distickstoffmonoxidbestimmung in den Substanzen VIII–XVII und XIX–XXII

Die Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle II.

Substanz	<i>n</i>	$\mu$	$R_1$	$\bar{x}_1$	$I_1$	$R_2$	$\bar{x}_2$	$I_2$
VIII	5	34,14	0,59	33,18	$33,18 \pm 0,301$	1,7	97,2	$97,2 \pm 0,87$
IX	5	35,89	0,55	34,18	$34,18 \pm 0,281$	1,6	95,2	$95,2 \pm 0,82$
X	7	22,22	0,61	20,98	$20,98 \pm 0,201$	2,7	94,4	$94,4 \pm 0,89$
XI	3	26,66	1,00	21,24	$21,24 \pm 1,300$	3,7	79,7	$79,7 \pm 4,81$
XII	7	25,34	1,09	19,34	$19,34 \pm 0,360$	4,3	76,4	$76,4 \pm 1,42$
XIII	3	31,10	0,12	19,92	$19,92 \pm 0,156$	0,4	64,0	$64,0 \pm 0,52$
XIV	3	20,89	1,01	12,71	$12,71 \pm 1,313$	4,8	60,8	$60,8 \pm 6,24$
XV	8	19,04	0,48	11,31	$11,31 \pm 0,139$	2,5	59,4	$59,4 \pm 0,73$
XVI	7	21,05	1,03	11,15	$11,15 \pm 0,340$	4,9	53,0	$53,0 \pm 1,62$
XVII	3	18,91	0,56	4,03	$4,03 \pm 0,728$	3,0	21,3	$21,3 \pm 3,90$
XIX	3	25,68	0,24	25,35	$25,35 \pm 0,312$	0,9	98,7	$98,7 \pm 1,17$
XX	5	37,84	0,60	36,11	$36,11 \pm 0,306$	1,6	95,4	$95,4 \pm 0,82$
XXI	3	34,56	0,67	32,72	$32,72 \pm 0,871$	1,9	94,7	$94,7 \pm 2,47$
XXII	6	37,84	1,09	34,48	$34,48 \pm 0,436$	2,9	91,1	$91,1 \pm 1,16$

TABELLE IV

Statistische Auswertung der Bestimmungsergebnisse aller drei Stickstoffformen in den Substanzen VIII–XVII und XIX–XXII

$\bar{x}_{1,2}$  = arithmetischer Mittelwert der gefundenen Werte des Gesamtstickstoffgehaltes,  $\mu$  theoretischer prozentueller Stickstoffgehalt in der Substanz. Die übrigen Symbole siehe Tabelle II.

Substanz	<i>n</i>	$\mu$	<i>R</i> <sub>1</sub>	$\bar{x}_1$	<i>I</i> <sub>1</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub>	$\bar{x}_2$	<i>I</i> <sub>2</sub>
VIII	5	34,14	0,40	34,54	34,54 ± 0,204	1,0	101,1	101,1 ± 0,51
IX	5	35,89	0,41	35,77	35,77 ± 0,209	1,2	99,7	99,7 ± 0,61
X	7	22,22	0,57	22,68	22,68 ± 0,188	2,6	102,1	102,1 ± 0,86
XI	3	40,00	0,33	39,41	39,41 ± 0,429	0,8	98,5	98,5 ± 1,04
XII	7	25,34	1,21	25,32	25,32 ± 0,399	4,8	99,9	99,9 ± 1,58
XIII	3	31,10	0,54	30,94	30,94 ± 0,702	1,8	99,5	99,5 ± 2,34
XIV	3	20,89	0,55	20,80	20,80 ± 0,715	2,6	99,6	99,6 ± 3,38
XV	6	19,04	0,70	19,18	19,18 ± 0,280	3,7	100,7	100,7 ± 1,48
XVI	7	21,05	1,12	21,19	21,19 ± 0,370	5,3	100,7	100,7 ± 1,75
XVII	3	18,91	0,55	18,44	18,44 ± 0,715	2,9	97,5	97,5 ± 3,77
XIX	3	38,52	0,31	38,95	38,95 ± 0,403	0,8	101,1	101,1 ± 1,04
XX	5	37,84	0,79	38,37	38,37 ± 0,403	2,0	101,4	101,4 ± 1,02
XXI	3	34,56	0,52	34,89	34,89 ± 0,676	1,5	101,0	101,0 ± 1,95
XXII	6	37,84	1,42	38,38	38,38 ± 0,568	3,8	101,4	101,4 ± 1,52

Abschließend kann gesagt werden, daß es gelang, eine geeignete Methode zur Bestimmung der Nitramingruppe bei solchen Substanzen auszuarbeiten, die durch Oxydation mit Chromsäure Distickstoffmonoxid quantitativ abspalten. Eine weitere Untersuchung ist auf die Ausarbeitung einer möglichst universellen Methode gerichtet, bei welcher der eigentlichen Oxydation mit Chromsäure die Überführung des Nitramins in eine Verbindung vorausginge, von der bekannt ist, daß sie beim Aufschluß ein einziges stickstoffhaltiges Produkt liefert.

Zum Schluß sprechen wir dem Institut für organische Technologie, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice (Leiter Doz. Ing. J. Denkstein) für die Überlassung der Teststoffproben unseren Dank aus.

## LITERATUR

1. Kozák P., Novák V., Boháčková Z., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1963, 643.
2. Novák V., Kozák P., Matoušek P., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1962, 1101.
3. Novák V., Kozák P., Vaculová D., Jureček M.: diese Zeitschrift 28, 3443 (1963).
4. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1961.

Übersetzt von K. Grundfest.