

**ANALYTISCHE ASPEKTE DER OXYDATION ORGANISCHER STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT CHROMSÄURE XXVII.\*****KINETISCHE ANALYSE VON GEMISCHEN!  
DER N—N-GRUPPEN ENTHALTENDEN SUBSTANZEN II.**

P.KOZÁK, J.KALOUS und M.JUREČEK

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, 532 10 Pardubice**Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 27 April 1972

Die ungleiche Geschwindigkeit der Abspaltung der N—N-Gruppe in Form elementaren Stickstoffs bei der Oxydation mit Chrom- und Schwefelsäure gestattet die Bestimmung zweier Substanzen mit dieser Gruppe im Gemisch. Zu diesem Zweck wurde ein einfacher Apparat zur kontinuierlichen Beobachtung des Stickstoffvolumens in Abhängigkeit von der Zeit entwickelt. Zur leichteren kinetischen Auswertung dieser Daten ( $V-t$ -Kurven) wurde ein weiterer Apparat konstruiert.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurde eine Methode zur Analyse von Gemischen zweier oder dreier, im Molekül zwei aneinander gebundene Stickstoffatome enthaltender Substanzen vorgeschlagen. Der Nachteil der beschriebenen Methode beruht auf dem diskontinuierlichen Verfahren der Messung des Stickstoffvolumens. Das Ablesen des Gasvolumens in Intervallen von 6 Sekunden ist beschwerlich, erfordert präzise Zusammenarbeit zweier Beschäftigter und kann zu erheblichen persönlichen Fehlern bei der Messung der Zeitdauer oder des Volumens führen. Außer diesem Ablesen des Volumens wird auch das Pulsieren der Niveaufläche des Kaliumhydroxids im Azotometer bei schneller Stickstoffentwicklung erschwert. Durch Messungsfehler wird damit die Verlässlichkeit der Analyse ungünstig beeinflusst.

Aus den angeführten Gründen wurde von uns der Versuch gemacht, einen einfachen Apparat zur kontinuierlichen Aufzeichnung der Abhängigkeit des in Freiheit gesetzten Stickstoffs von der Reaktionsdauer zu entwickeln.

**EXPERIMENTELLER TEIL**

*Apparatur.* Die Apparatur für die kinetische Analyse (Abb. 1) besteht aus einem Kohlendioxidentwickler, einem Durchflußmesser, einem Oxydationsapparat, einem Heizbad und einer automatischen Einrichtung für die kontinuierliche Beobachtung der Stickstoffentwicklung.

\* XXVI. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 673 (1973).

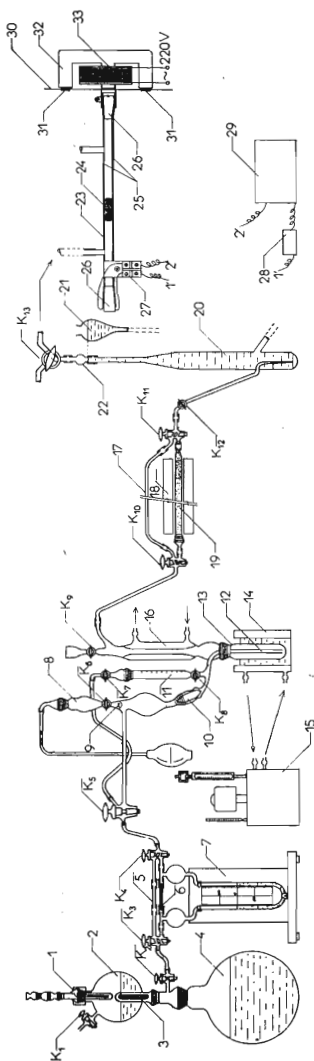


ABB. 1

Apparatur für die kinetische Analyse

Einfache Hähne:  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_6$ ,  $K_7$ ,  $K_8$ ,  $K_9$ ,  $K_{12}$ ; Zweiwegehähne:  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_{10}$ ,  $K_{11}$ ; Dreiwegehähne:  $K_5$ ,  $K_{13}$ .

1, Quecksilberabschluß, 2 Kolben mit 50%iger  $H_2SO_4$  (2 l), 3 Kapillare, 4 Kolben mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (20 l), 5 Verbindungsrohr (25 cm), 6 geeichte Durchflußkapillare (8 cm), 7 Strömungsmesser (Höhe der Meßröhre 25 cm), 8 Trichter, 9 Brause, 10 Rückschlagventil, 11 10 ml-Bürette, 12 Zuleitungsrohr, 13 10 ml-Oxydationsproberöhrchen, 14 Doppelmantelgefäß (Durchmesser 4 cm, Arbeitstemperatur 550°C), 15 Woberscher Thermostat, 16 Kühler (Länge 13 cm), 17 Verbindungskapillare, 18 Elektrischer Ofen (Schichthöhe 15 cm) und mit CuO-Draht (Schichthöhe 5 cm), 19 Quarzröhre (Länge 25 cm, Durchmesser 1 cm), 20  $CO_2$ -Absorber, 21 Ausgleichsbinne des Absorbers, 22 Aufsatz aus PVC (Länge 7 cm, Durchmesser 0,7 cm), 23 Meßröhre (Länge 40 cm, Volumen 2,7 ml), 24 Quecksilberkontakt (0,135 ml), 25 Platindrähte (Länge 60 cm; Durchmesser 0,04 mm, Gesamtwiderstand 60  $\Omega$ ), 26 Gummistopfen, 27 Klammern, 28 Schränkchen mit Monozelle, Potentiometer und Ausschalter, 29 Registrierapparat EZ 3, 30 ferromagnetisches Plättchen (2,5  $\times$  8 cm), 31 dünne Gummiisolation, 32 Spulenkern, 33 Spule für 220 V..

Kohlendioxidentwickler und Oxydationsapparat sind die gleichen wie für die Bestimmung der N—N-Gruppe<sup>2,3</sup>. Der Flüssigkeitsströmungsmesser war, um das Strömen des Trägergases entweder durch das Verbindungsrohr 5 oder die Meßkapillare 6 sicherzustellen, mit zwei Zweiweghähnen  $K_3$  und  $K_4$  versehen. Die Meßkapillare ermöglichte das Durchströmen von 100—200 ml/min. Der Durchflußmesser wurde mit Hilfe einer Marriott'schen Flasche geeicht. Das Heizbad 14 wurde mittels des Woberschen Ultrathermostaten 15 auf konstanter Temperatur gehalten. Der Apparat zur kontinuierlichen Beobachtung der Stickstoffentwicklung besteht aus dem Kohlendioxidabsorber, dem Meßrohr, dem Vibrator, der Spannungsquelle und dem Registrierapparat. Der Kohlendioxidabsorber 20 wurde aus einem ausgangierten Semimikroazotometer durch Abschneiden des oberen Teils des Meßrohrs mit dem Hahn hergestellt. Auf dem unteren Teil wurde ein aus PVC bestehendes durchsichtiges Röhrchen 22 aufgesetzt. Das andere Röhrchen wurde mit dem Zweiweghahn  $K_{13}$  verbunden, wobei die eine Ableitung mit dem Stickstoffmeßrohr 23, die andere mit der Außenatmosphäre kommunizierte. Der Schlauch 22 war in der Mitte in eine Schäumen der Lauge verhindernde und Pulsieren der Niveaubehälter wesentlich verringende Ausbauchung verbreitert, wodurch die Registrierung der  $V-t$ -Kurven verbessert wurde. Knapp unter der Ausbauchung des Schlauches ist eine Markierung eingeritzt. Als Stickstoffmeßrohr 23 diente der 40 cm lange Teil einer in 0,01 ml-Teilstriche geteilten Mikrobürette, das mit zwei seitlichen Tubussen versehen war, von denen der eine mit der Außenatmosphäre kommunizierte, der andere mit dem Kohlendioxidabsorber verbunden war. Das Meßrohrvolumen zwischen den Tubussen betrug 2,7 ml. Entlang der Rohrwand waren zwei mittels an den Rohrenden mit Gummistopfen 26 befestigte 0,04 mm-Platindrähte gespannt (Gesamtwiderstand 6  $\Omega$ ). Aus einer Monozelle (1,5 V) wurde an die Drähte eine Spannung von 5 mV gesetzt. Das Schalt-schema ist aus Abb. 2 ersichtlich. Im Meßrohr ist ein Quecksilbertropfen 24 mit einem Volumen von 0,135 ml angebracht, der als Abschlußflüssigkeit und gleichzeitig als Schleifkontakt dient. Zur Erleichterung der Bewegung des Quecksilberkontakts war das Meßrohr mit dem durch ein

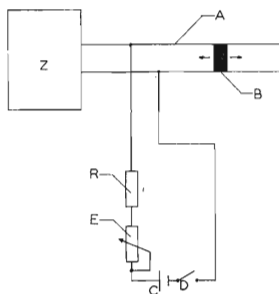


ABB. 2

Schaltungsschema des Apparats zur kontinuierlichen Messung des Stickstoffvolumens

A Platinmeßdraht (Durchmesser 0,04 mm; Gesamtwiderstand 60  $\Omega$ ), B Quecksilberkontakt, C Monozelle (1,5 V), D Ausschalter, E Potentiometer (12 k $\Omega$ ), R ohmischer Widerstand (12 k $\Omega$ ), Z Registrierapparat EZ 3.

Eisenplättchen 30 in Aktion gesetzten Vibrator verbunden, wobei das Eisenplättchen mit dem durch Wechselstrom von 220 V gespeisten Kern 32 des Elektromagneten 33 abwechselnd angezogen wurde. Zur kinetischen Auswertung der  $V-t$ -Kurven wurde ein auf dem Potentiometer-Prinzip beruhender einfacher Apparat (Abb. 3) konstruiert, der sich aus einem geraden Widerstandsdraht, aus zwei zum Einsetzen der Spannung auf den Meßdraht bestimmten Regulierwiderständen  $R_1$  und  $R_2$ , aus einem Galvanometer und einer Spannungsquelle zusammensetzt. Das Schaltschema ist aus Abb. 4 ersichtlich.

**Reagentien und Teststoffe.** Es wurden die gleichen Reagentien wie in der vorangegangenen Mitteilung<sup>1</sup> und außerdem eine 15N Chrom- und verdünnte Schwefelsäure (3 : 2) herangezogen.

Als Testsubstanzen dienen Azobenzol (*I*), 4-Methylbenzol-1,1'-azo-2'-naphthol (*II*), Natrium-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonat (*III*), 3-Mercapto-5-hydroxy-6-methyl-1,2,4-triazin (*IV*), 1-Phenyl-

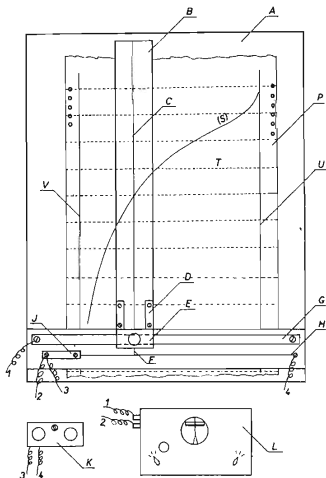


ABB. 3

Apparat zur kinetischen Auswertung der  $V-t$ -Kurven

A Holzscheibe (40 × 55 cm), B Plexiglas-Verschubreiter mit Ritz (C), C Ritz, D Befestigung des Verschubreiters an den Halter des Schleifkontakts (F), E Messinghalter des Schleifkontakts (Länge 3,5 cm) mit kantigem Einschnitt vom Ausmaß 1 × 1 cm, genau an die Führungsleiste (G) anliegend, F Messing-Schleifkontakt, G Messingführungsleiste (Länge 39 cm), H Widerstandsdraht (Länge 30 cm, Widerstand 6 Ω), J Kupferplättchen (Länge 5 cm), die Nullstellung ermöglichen, K Schränkchen mit Ausschalter und Potentiometer ( $R_1$ ,  $R_2$ ), L Zeiss-Skalengalvanometer (Empfindlichkeit  $10^{-8}$  A), P Papier mit mittels Registrierapparats EZ 3 gewonnener Kurve, T die konstante Zeit aufzeichnende Linien, U Kurvenfußpunkt ( $x'_t = 0$ ), U theoretischer Scheitelpunkt der Kurve ( $x'_t = a'$ ).

2,3-dimethyl-5-pyrazolon (V), 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-diazooxid (VI), 1-Phenyl-3-methyl-4(4'-methoxybenzolato)-5-pyrazolon (VII). Von diesen Testsubstanzen wurden VI und VII, weiter Gemische von I + IV, I + V, sowie II + V analysiert. Die Substanz III diente als Modell zur Feststellung der relativen Reaktivität der Diazogruppe.

**Prinzip der Methode.** Die Probe wurde mit einem Gemisch von 1 Vol. 15N Chromsäure und 5 Vol. verdünnter Schwefelsäure (3 : 2) im verschlossenen System auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Der gebildete Stickstoff wird mittels Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch verdrängt und sein Volumen kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Aus den gefundenen Werten wird mit Hilfe der graphischen Extrapolation der Gehalt an beiden Komponenten berechnet.

**Eichung des Apparates.** Vor der eigentlichen kinetischen Analyse muß die Abhängigkeit des Schreiberausschlages vom Volumen des entwickelten Stickstoffs ermittelt werden. Der Quecksilberkontakt 24 wird vorerst zur Mündung des seitlichen, mit der Atmosphäre kommunizierenden Tubus verschoben. Zu diesem Zweck wird Luft durch Senken der Ausgleichsbirne 21 durch den Hahn  $K_{13}$  in den Absorber gesaugt. Dann wird der Hahn  $K_{13}$  so gedreht, daß der Absorber mit dem Meßrohr 23 verbunden wird, worauf durch langsames Heben der Birne, der Quecksilberkontakt bis zur gewählten Marke gebracht wird. Der Schreiberausschlag wird mit Hilfe des Potentiometers E (Abb. 2) auf den Wert 100 eingestellt. Durch Senken der Birne verschiebt man das Quecksilber zurück um je 0,2 ml bis zur Nullmarke, worauf die entsprechenden Schreiberausschläge registriert werden. Aus den gefundenen Werten wird die Gerade der Abhängigkeit des Schreiberausschlages vom Stickstoffvolumen konstruiert.

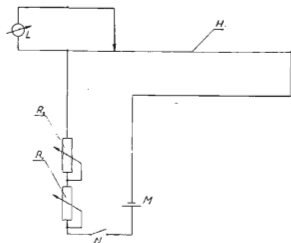


ABB. 4

Schaltungsschema des Apparats für die kinetische Auswertung der  $V-t$ -Kurven

L Zeiss-Skalengalvanometer (Empfindlichkeit  $10^{-8}$  A), H Meßdraht (Länge 30 cm, Widerstand 6  $\Omega$ ), M Monozelle (Spannung 1,5 V), N Ausschalter,  $R_1$ ,  $R_2$  Potentiometer ( $R_1 = 5$  k $\Omega$ ,  $R_2 = 160$   $\Omega$ ).

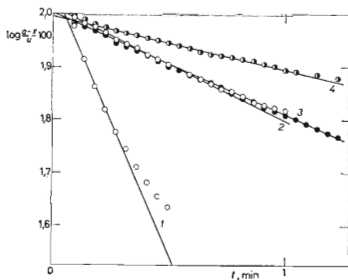


ABB. 5

Ermittlung der relativen Reaktivität der Testsubstanzen bei 60°C

1 Natriumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure (III); 2 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (V); 3 3-Mercapto-5-hydroxy-6-methyl-1,2,4-triazin (IV); 4 Azobenzol (I). Aus dem Verlauf der angeführten kinetischen Kurven werden die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $K'$  berechnet.

*Analysendurchführung.* Die Apparatur wird nach Abb. 1 zusammengestellt. Wägen der Probe, Zugabe der Reagentien, Entlüften der Apparatur und Prüfung auf Mikrobbläschen wird auf gleiche Weise, wie früher beschrieben<sup>3</sup>, durchgeführt. Falls sich die Mikrobbläschen als einwandfrei erweisen, wird die Birne 21 bis zum Niveausgleich der Lauge gehoben, der Hahn 13 wird so gedreht, daß der Absorber 20 mit dem Meßrohr 23 kommuniziert, worauf der Quecksilbertropfen durch vorsichtiges Senken der Birne in die Nullage gebracht wird. Dann wird der Absorber mittels des Hahns  $K_{13}$  mit der Außenatmosphäre verbunden und die Birne des Azotometers wird in einer solchen Lage festgemacht, daß sich das Niveau der Lauge im Absorber mit der Marke am Schlauch 22 deckt. Der Hahn  $K_{13}$  wird geschlossen, die Hähne  $K_3$  und  $K_4$  werden mit der Meßkapillare 6 verbunden und mit Hilfe des Hahns  $K_{12}$  wird der Strom des Trägergases auf 130–160 ml/min eingestellt, worauf er wieder in die Kapillare 5 umgeschaltet wird.

Aus der Bürette 11 werden mittels der Hähne 5, 7 und 8 5 ml Schwefelsäure (3 : 2) in die Probe zufließen gelassen, worauf das Reagenzglas 13 in das Heizbad getaucht wird. Nach Lösen der Probe und Erhitzen der Lösung auf die Arbeitstemperatur (3 Minuten) wird mittels des Hahns  $K_{13}$  auf das Meßrohr 23 geschaltet, worauf die Lage des Quecksilberkontaktes 24 kontrolliert wird. Manchmal geschieht es, daß sich der Quecksilbertropfen etwas verschiebt. In einem solchen Fall wird er durch Senken oder Heben der Birne 21 wieder auf die Nullmarke eingestellt. Dann wird der Hahn  $K_{13}$  so gedreht, daß der Absorber mit der Außenatmosphäre kommuniziert, worauf das Niveau der Lauge mit Hilfe der Birne wieder auf die Marke des Schlauches 22 eingestellt wird. Der Absorber wird von neuem mittels des Hahns  $K_{13}$  mit dem Meßrohr verbunden, der Vibrator 33 und der Schreiber 28, 29 werden eingeschaltet, wobei der Schreibstift bei letzterem auf Null eingestellt wird. 1 ml 15N Chromsäure wird aus der Bürette auf die gleiche Weise in das Oxydationsgefäß einfließen gelassen, wie dies bei der Schwefelsäure geschah. Wenn sich im Absorber 20 die Stickstoffblasen zu vergrößern beginnen (Stickstoff), wird das Verschieben des Papiers und die Schreibfeder des Registrierapparats eingeschaltet. Im Verlauf von 2–3 Minuten ist der Großteil des Stickstoffs in das Meßrohr 23 verdrängt. Sowie sich die Blasen stark verkleinern und die Volumzunahme bereits unwesentlich ist, werden Schreiber und Vibrator ausgeschaltet, worauf Temperatur und Barometerdruck abgelesen werden. Die Hähne  $K_3$  und  $K_4$  werden auf die Meßkapillare 6 umgeschaltet und der Strom des Trägergases während der Analyse wird auf der Skala des Strömungsmessers kontrolliert. Die Hähne  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_{10}$  und  $K_{11}$  werden so eingestellt, daß das Gas die Verbindungsrohre 5 und 17 durchströmt, worauf der Hahn  $K_2$  geschlossen wird. Der Absorber 20 wird mittels des Hahns  $K_{13}$  mit der Außenatmosphäre verbunden und die Birne 21 gesenkt. Das Oxydationsgefäß wird dem Heizbad entnommen und abgeschaltet. Der vordere Teil der Apparatur wird, wie bereits früher beschrieben<sup>2</sup>, mit Wasser ausgespült, worauf die Apparatur für die weitere Analyse wieder vorbereitet wird.

*Auswertung der Ergebnisse.* Auf der Aufzeichnung der  $V$ - $t$ -Kurve wird in der Entfernung  $V'$  eine Parallele mit der Zeitachse ( $U$ ) aufgezeichnet, wobei  $V'$  den aus der Eichkurve abgelesenen Schreiberausschlag bezeichnet, der dem Stickstoffgesamtvolumen in der analysierten Probe entspricht. Das Papier mit der Kurve wird in den Apparat so eingelegt (Abb. 3), daß sich der Strich C des in der Nullstellung befindlichen Verschiebers mit der gekennzeichneten Geraden  $V'(V' = 100\%)$  deckt. Dann wird der Reiter auf den Beginn der Kurve S geschoben ( $U = 0\%$ ) und mit Hilfe der Regulierwiderstände  $R_1$  und  $R_2$  wird die Galvanometerskala auf das tausendste Teilchen eingestellt. Die Einstellung des Null- und Maximalwertes des Galvanometers wird zur Kontrolle wiederholt, worauf zur eigentlichen Messung geschritten wird. Der Reiter B wird von rechts nach links verschoben. Auf den Schnittpunkten der Kurven S mit den Zeitgeraden T werden die dem Prozentgehalt der umgesetzten Substanz entsprechenden Galvanometerausschläge abgelesen. Zu diesen Werten werden in den Tabellen die Logarithmen gesucht, die in ein rechtwinkliges System der Koordinaten eingetragen werden. Die gewonnenen kinetischen Kurven

wurden auf früher beschriebene Weise ausgewertet<sup>1</sup>. Die Aufzeichnung der  $V-t$ -Kurve kann natürlich ohne Verwendung des vorgeschlagenen Apparates<sup>1</sup> verarbeitet werden.

*Bestimmung der relativen Reaktivitäten der Testsubstanzen.* Der Arbeitsgang unterscheidet sich lediglich dadurch, daß nur die eine, im Molekül die N-N-Gruppe enthaltende Substanz gewogen wird. Auch die Auswertung der  $V-t$ -Kurven wird auf gleiche Weise durchgeführt. Durch die gewonnenen Punkte wird eine einzige Kurve gelegt. Je steiler die Gerade zur Zeitachse verläuft, desto reaktiver ist die N-Gruppe. Der Richtungskoeffizient der Geraden ist in unserem Fall direkt proportional der Geschwindigkeitskonstanten. Für die kinetische Analyse sind diese Werte hinreichend, da die Kenntnis der absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten nicht erforderlich ist.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Entwicklung des automatischen Apparats für die kontinuierliche Beobachtung der Stickstoffentwicklung wurden mehrere Varianten überprüft. Der Vorteil der endgültigen Lösung beruht auf der Einfachheit. Als Schleifkontakt wurde Quecksilber gewählt und zwar in solcher Menge, die zur Absperrung des Meßrohrquerschnittes eben genügt. Die Quecksilbermenge ist vom Durchmesser der Platindrähte abhängig.

Beim Drahtdurchmesser von 0,04 mm sind 0,135 ml Quecksilber ausreichend. Der Nachteil des vorgeschlagenen Apparates besteht darin, daß bei Beginn der Stickstoffentwicklung zur Inbetriebsetzung des Quecksilberkontaktes ein gewisser Überdruck (ca. 5 mm einer 50%igen KOH-Säule) erforderlich ist. Glücklicherweise ist dieser Mangel bei der kinetischen Messung nicht besonders entscheidend, da bei der Durchlegung der kinetischen Geraden durch die gemessenen Werte die anfänglichen Punkte vernachlässigt werden. Außerdem können deren Abweichung von den tatsächlichen Werten das Bestimmungsergebnis nicht wesentlich beeinflussen<sup>1</sup>.

Zur Interpretation der kinetischen Analysenergebnisse mußte vorerst die relative Reaktivität der N—N-Gruppe in beiden Komponenten des Gemisches, ggf. zweier N—N-Gruppen in ein und derselben Substanz ermittelt werden. Diese Messung wurde bei vier, verschiedene Klassen von Verbindungen repräsentierenden Teststoffen, und zwar bei der Temperatur von 60°C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen erwies sich die Reproduzierbarkeit der Messung von Geschwindigkeitskonstanten als etwas schlechter. Dies wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß das Freiwerden des Stickstoffs schneller erfolgt als seine Verdrängung und Detektion durch das Meßsystem. Außerdem macht sich durch zu schnelle Gasentwicklung das Beharrungsvermögen des Quecksilberkontaktes geltend, das einen höheren Zeitanstieg des Stickstoffvolumens indiziert, als der Tatsache entspricht. Diese Erscheinung verursacht dann einen negativen Bestimmungsfehler der langsam reagierenden Komponente. Bei den unter 60°C liegenden Temperaturen verläuft die Reaktion langsamer und die oben angeführte Erscheinung erfolgt zwar nicht, es besteht hier jedoch die Gefahr, daß bei wenig reagierenden N—N-Gruppen (azo) die Reaktion nicht

TABELLE I

Analysen von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-diazooxid (VI).

Theoretischer Gehalt der langsamer reagierenden N—N-Gruppe 50%.

| Versuch Nr. | Langsamer reagierende Gruppe; gefunden, % | Relativfehler % | Versuch Nr. | Langsamer reagierende Gruppe; gefunden, % | Relativfehler % |
|-------------|---|-----------------|-------------|---|-----------------|
|             | 50°C                                      |                 | 30          | 53,7                                      | +3,7            |
| 1           | 52,2                                      | +2,2            |             | 60°C                                      |                 |
| 5           | 50,6                                      | +0,6            | 35          | 54,7                                      | +4,7            |
| 10          | 51,2                                      | +1,2            | 40          | 49,3                                      | -0,7            |
| 15          | 48,1                                      | -1,9            | 45          | 52,7                                      | +2,7            |
|             | 55°C                                      |                 | 50          | 43,8                                      | -6,2            |
| 20          | 51,6                                      | +1,6            |             |   |                 |
| 25          | 53,9                                      | +3,9            |             |   |                 |

TABELLE II

Analysen von 1-Phenyl-3-methyl-4(4'-methoxybenzolazo)-5-pyrazolon (VII)

Theoretischer Gehalt der langsamer reagierenden N—N-Gruppe 50%.

| Versuch Nr. | Langsamer reagierende Gruppe; gefunden, % | Relativfehler % | Versuch Nr. | Langsamer reagierende Gruppe; gefunden, % | Relativfehler % |
|-------------|---|-----------------|-------------|---|-----------------|
|             | 50°C                                      |                 |             | 55°C                                      |                 |
| 1           | 47,4                                      | -2,6            | 6           | 49,7                                      | -0,3            |
| 5           | 47,2                                      | -2,8            | 7           | 52,4                                      | +2,4            |
| 3           | 51,1                                      | +1,1            | 8           | 54,0                                      | +4,0            |
| 4           | 49,1                                      | -0,9            | 9           | 52,5                                      | +2,5            |
| 5           | 55,1                                      | +5,1            | 10          | 50,0                                      | ±0,0            |
|             |   |                 | 11          | 52,8                                      | +2,8            |
|             |   |                 | 12          | 51,2                                      | +1,2            |



in einem solchen Maß verläuft, daß die gemessenen Werte kinetisch verarbeitet werden können. Wie bei der Auswertung der Ergebnisse festgestellt wurde, verläuft die Reihenfolge der Reaktivität bei 60°C Diazo > Pyrazolon > Triazin > Azo (Abb. 5). Die gefundenen, den Geschwindigkeitskonstanten proportionalen Werte

TABELLE III

Analysen des Gemisches von Azobenzol (I) + 3-Mercapto-5-hydroxy-6-methyl-1,2,4-triazin (IV)

| Versuch<br>Nr. | Langsamer reagierende<br>Komponente, % |          | Relativ-<br>fehler<br>% |
|----------------|--|----------|-------------------------|
|                | berechnet                              | gefunden |                         |
| 1              | 48,89                                  | 52,70    | +3,81                   |
| 2              | 44,56                                  | 40,50    | -4,06                   |
| 3              | 44,16                                  | 41,30    | -2,86                   |
| 4              | 51,23                                  | 56,80    | +5,57                   |
| 5              | 52,10                                  | 58,90    | +6,80                   |
| 6              | 57,31                                  | 60,50    | +3,19                   |
| 7              | 78,95                                  | 77,30    | -1,65                   |

TABELLE IV

Analysen des Gemisches von Azobenzol (I) + 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (V)

| Versuch<br>Nr. | Langsamer reagierende<br>Komponente, % |          | Relativ-<br>fehler<br>% |
|----------------|--|----------|-------------------------|
|                | berechnet                              | gefunden |                         |
| 1              | 50,05                                  | 52,00    | +1,95                   |
| 2              | 46,22                                  | 51,90    | +5,68                   |
| 3              | 51,61                                  | 53,10    | +1,49                   |
| 4              | 51,06                                  | 49,80    | -1,26                   |
| 5              | 52,22                                  | 51,90    | -0,32                   |
| 6              | 53,78                                  | 53,20    | -0,58                   |
| 7              | 51,45                                  | 54,30    | +2,85                   |
| 8              | 51,62                                  | 59,00    | +7,38                   |
| 9              | 59,89                                  | 60,40    | +0,51                   |
| 10             | 59,77                                  | 53,70    | -6,07                   |

TABELLE V

Analysen des Gemisches von 4-Methoxybenzol-1,1'-azo-2'-naphthol (II) + 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (V)

| Versuch<br>Nr. | Langsamer reagierende<br>Komponente, % |          | Relativ-<br>fehler<br>% |
|----------------|--|----------|-------------------------|
|                | berechnet                              | gefunden |                         |
| 1              | 62,39                                  | 66,80    | +4,41                   |
| 2              | 59,45                                  | 56,00    | -3,45                   |
| 3              | 62,07                                  | 60,10    | -1,97                   |
| 4              | 58,69                                  | 56,90    | -1,79                   |
| 5              | 61,09                                  | 60,90    | -0,19                   |
| 6              | 57,93                                  | 53,20    | -4,73                   |
| 7              | 62,94                                  | 66,20    | +3,26                   |

(K') betragen bei 60°C für das Natriumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfonsäure (III)  $3,44 \cdot 10^{-2}$ , für 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (V)  $7,45 \cdot 10^{-3}$ , für 3-Mercapto-5-hydroxy-6-methyl-1,2,4-triazin (IV)  $6,73 \cdot 10^{-3}$  und für Azobenzol (I)  $3,49 \cdot 10^{-3}$ . Die Reaktivität der Diazogruppe ist offensichtlich fast um eine Größenordnung größer als die der übrigen N—N-Gruppen. Das Stickstoffpaar in den Pyrazolonen wird ungefähr zweimal schneller abgespalten als die Azogruppe. Der Unterschied der Reaktivität der N—N-Gruppe in den Pyrazolonen und 1,2,4-Triazin ist zu geringfügig, als daß das Gemisch dieser zwei Stofftypen mit Erfolg analysiert werden könnte. Auf Grund der festgestellten Daten wurden nur solche Gemische von Teststoffen analysiert, bei denen das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten wenigstens 1 : 2 betrug.

Für jede Analyse der Substanzen oder Gemische wurde die optimale Oxydationstemperatur gesucht. Als optimale Temperatur kann die Temperatur angenommen werden, bei der der Unterschied der Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung aus beiden N—N-Gruppen der größte ist. Diese Temperatur sollte korrekt aus dem Verlauf der Geraden der relativen, bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Reaktivität beider N—N-Gruppen abgeleitet werden. Die relative Reaktivität wurde jedoch aus oben angeführten Gründen nur bei einer Temperatur bestimmt (60°C); wir setzten voraus, daß die Reihenfolge der relativen Reaktivität im engen Temperaturbereich von 20—25°C erhalten bleibt. Daher wurde die Oxydationstemperatur bei der kinetischen Analyse des gegebenen Gemisches, bzw. der Substanz, in Wirklichkeit versuchsweise auf Grund der Größe der bei den Parallelbestimmungen ermittelten Abweichungen vom theoretischen Gehalt beider Komponenten gewählt.

In Zusammenhang damit muß auf den Umstand hingewiesen werden, daß zur

Erreichung richtiger Ergebnisse der kinetischen Analyse die Einhaltung einer konstanten Temperatur bereits von Beginn der Oxydation an eingehalten werden muß. Beim ursprünglichen Arbeitsgang wurde die Substanzprobe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, worauf das gleiche Volumen 5N Chromsäure zugegeben wurde. Wie von uns später festgestellt wurde, erhitzt sich das Reaktionsgemisch zufolge der Verdünnungswärme der Schwefelsäure spontan bis auf  $80^\circ\text{C}$ . Dies bedeutet, daß die Oxydation bei einer anderen Temperatur als bei der des Heizbades verläuft und darüberhinaus diese Temperatur im Verlauf der ganzen Analyse nicht konstant ist. Daher wurde von uns der Arbeitsgang so geändert, daß die Substanz in verdünnter Schwefelsäure (3 : 2) gelöst und nach dem Temperieren auf Arbeitstemperatur  $1/5$  des Volumens der 15N Chromsäure zugegeben wird. Bei diesem Arbeitsgang erfolgt keine Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches. Vom Allgemeinesichtspunkt aus ist jedoch dieser Arbeitsgang weniger verläßlich, da sich einige, in der konz. Schwefelsäure leichtlöslichen Stoffe in verdünnter Schwefelsäure (3 : 2) schwer lösen; in einem solchen Fall verläuft dann die Oxydation im heterogenen Medium und kann zur Verzeichnung der Analysenergebnisse führen.

Beim 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-diazooxid (VI) erwies sich die Oxydationstemperatur von  $50-60^\circ\text{C}$  am geeignetsten. Wie sich aus den gefundenen Ergebnissen von 51 Parallelbestimmungen ergab, ist der Bestimmungsfehler der reaktiveren Gruppe in 65% der Fälle um 3 Rel. % kleiner oder gleich und lediglich bei 4 Analysen (7,7%) ist er größer als 5 Rel. %. In Tabelle I ist aus der Gesamtzahl der Bestimmungen jeder fünfte Versuch angeführt. Der Temperaturbereich von  $50-60^\circ\text{C}$  ist für die Analyse von 1-Phenyl-3-methyl-4-(4'-methoxybenzolato)-5-pyrazolon (VII), desweiteren von Gemischen des Azobenzols mit Triazin (I + IV) und von Azobenzol mit Pyrazolon (I + V) geeignet. Die Ergebnisse von 12 Parallelanalysen der Substanz VII (Tab. II) zeigten in 10 Fällen (83,3%) einen unter 3 Rel. % liegenden Fehler. Von 7 Parallelanalysen der Substanzgemische I + IV (Tab. III) weisen nur 2 Fälle (28,6%) einen über 5 Rel. % liegenden Fehler auf. Von 10 Analysen der Substanzgemische I + V (Tab. IV) waren 7 Bestimmungen mit einem Fehler, kleiner als 3 Rel. %, behaftet.

Eine etwas höhere Temperatur ( $80^\circ\text{C}$ ) eignet sich für die Oxydation des Gemisches von Azo- $\beta$ -naphthol und Pyrazolon (II + V) (Tab. V). Von 7 Parallelbestimmungen sind 3 Ergebnisse mit einem unter 3 Rel. % liegenden Fehler behaftet, der Rest erreicht keinen höheren Fehler als 5 Rel. %.

Wie aus den bei den kinetischen Analysen der untersuchten Substanzen gewonnenen Ergebnissen ersichtlich ist, bewährt sich der vorgeschlagene Apparat zur kontinuierlichen Beobachtung des Oxydationsverlaufs, womit die Zielsetzung der vorgeschlagenen Arbeit erfüllt wurde. Im Vergleich mit der diskontinuierlichen Messung des Stickstoffvolumens ist der Bestimmungsfehler sowie die Häufigkeit der entwerteten Bestimmungen wesentlich niedriger. Trotzdem kann jedoch der beschriebene Apparat nicht als Endlösung angenommen werden und es wird derzeit von uns

eine neue Einrichtung entwickelt, die einige der obenangeführten Nachteile dieses Verfahrens beseitigen soll. Zur Detektion des entwickelten Stickstoffs wird hierbei die Wärmeleitfähigkeit herangezogen werden.

#### LITERATUR

1. Kozák P., Kalous J., Jureček M.: diese Zeitschrift 33, 1549 (1968).
2. Kozák P., Novák V., Boháčková Z., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1963, 643.
3. Kozák P., Novák V., Luňáková A., Boháčková Z., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1964, 341.

Übersetzt von K. Grundfest.