

BESTIMMUNG VON CYANWASSERSTOFF BEI DER VERBRENNUNG VON STICKSTOFFPOLYMEREN

J. MICHAL

Institut für Erzforschung, 147 13 Prag 4

Eingegangen am 9. August 1974

Die auf der spektrophotometrischen Bestimmung von Cyanonickel(II)-Komplexionen beruhende analytische Methode im Ultraviolett Spektralbereich gelangte für die Cyanwasserstoffbestimmung in den Produkten der Verbrennung und Pyrolyse einiger Stickstoffpolymere zur Anwendung. Es wurden die Bedingungen des Cyanwasserstoffentstehens im Verlauf des Wärmeabbaus von Polymeren untersucht.

Bei keiner der bisher publizierten coulometrischen¹, fluorometrischen² oder photometrischen³⁻⁵ Methoden handelte es sich um die Technik der Durchführung oder die der für die Untersuchung des Cyanwasserstoffentstehens beim Wärmeabbau einiger Stickstoffpolymere hinreichend entsprechenden Empfindlichkeit. Zur Untersuchung des Cyanwasserstoffentstehens beim Wärmeabbau der Materie auf der Basis von Harnstoff-Formaldehydharz und 6-Hexanlactam wurde von uns eine Methode nutzbar gemacht, die wir bereits früher für die Bestimmung von Cyanrestkonzentrationen im Flotationsschlamm verwendet hatten⁶.

EXPERIMENTELLER TEIL

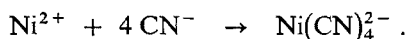
Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Apparates CF4 (Optica, Milano), die chromatographischen Messungen mittels des Gaschromatographen 7624 A Hewlett Packard, die Pyrolyse der Proben mit Hilfe des Pyrolysators „Pyroprobe 160“ Hewlett Packard durchgeführt. Sämtliche analytischen Lösungen wurden aus analysenreinen Chemikalien und destilliertem Wasser hergestellt.

Cyanwasserstoffbestimmung in den Produkten der Verbrennungsmaterie. Die zu untersuchende Substanz (10–50 mg) wird in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in das Pyolanrohr des auf die gegebene Temperatur erhitzten Marsofens eingelegt. Das Rohr wird sofort verschlossen und an den Trägergasstrom (Stickstoff, Luft) geschaltet, der zusammen mit den Abbauprodukten in eine, 5 ml 0,1M-NaOH enthaltende Mikrowaschflasche geführt wird. Nach beendeter Verbrennung (Pyrolyse) wird die Absorptionslösung im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Mit einer trockenen Pipette werden 50 ml Lösung in einen zweiten 100 ml-Meßkolben pipettiert, weiter werden 5 ml konz. Ammoniak und 1 ml Nickel(II)-salzlösung mit einem Gehalt von 2 mg Ni/1 ml Lösung zugegeben, worauf die Lösung bis zur Marke aufgefüllt wird. Die ursprüngliche Lösung dient nach Zugabe von 5 ml konz. Ammoniak und Auffüllen auf 100 ml als Vergleichslösung für die Spektrophotometrie bei 268 nm. Die Cyanidmenge wird aus der Eichkurve abgelesen,

die durch Messen von Lösungen mit einem Gehalt von 0,25–2,5 mg HCN in Form von KCN, 5 ml konzentriertem Ammoniak und 2 mg Nickel(II)-salz in 100 ml konstruiert wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durch Reaktion zwischen Nickel(II)- und Cyanidionen entsteht unter geeigneten Bedingungen ein Cyannickel(II)-komplexion



Die Reaktion verläuft im alkalischen Medium auch bei Einführung von Cyanwasserstoff in eine Nickel(II)-ionen enthaltende ammoniakalische Lösung. Das gegenwärtige Amminickel(II)-komplexion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ verhindert nicht die Bildung des Cyanonickel(II)-ions, eine Tatsache, die bereits aus dem Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexe beider Ionen gefolgert werden kann⁷: $\beta_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$; $\beta_{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}} = 5,0 \cdot 10^{-16}$. Die durch das Cyanonickel(II)-ion bei 268 und 287 nm gebotenen Absorptionsmaxima sind gerade wegen dieses Ions charakteristisch, die übrigen komplexen Cyanide geben keine ähnlichen Maxima; das

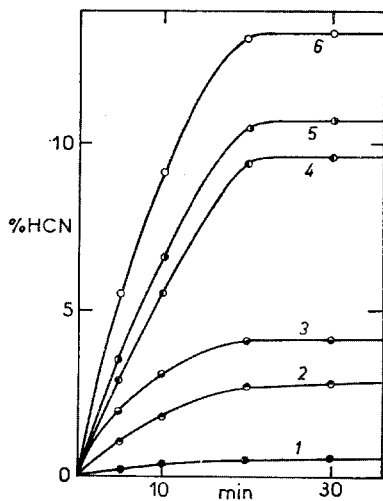


ABB. 1

Zeitverlauf der Cyanwasserstoffentwicklung beim Wärmeabbau von Harnstoff-Formaldehydharz

Temperatur (°C): 1 400, 2 500, 3 550, 4 600, 5 800, 6 1000.

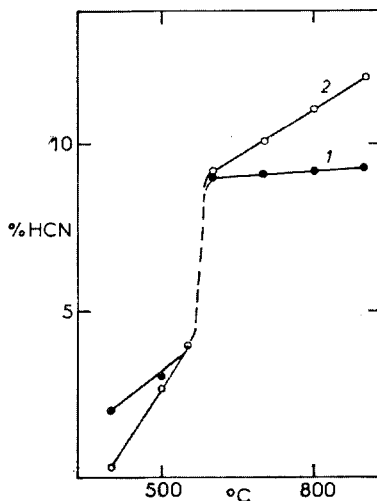


ABB. 2

Abhängigkeit der Menge des entstehenden Cyanwasserstoffs von der Temperatur des Wärmeabbaus von Harnstoff-Formaldehydharz

Medium: 1 Luft, 2 Stickstoff.

Cyanokobalt(II)-ion gibt im Bereich von 300 bis 360 nm ein Absorptionsband ohne deutliches Maximum, das als Intensivierung eines durch ein Kobaltammoniakat gebotenen Absorptionsbandes aufzufassen ist. Als geeignetestes Medium für den

ABB. 3
Abhängigkeit der Menge des entstehenden Cyanwasserstoffs von der Temperatur des Verlaufs des 6-Hexanlactamwärmeabbaus

Medium: 1 Luft, 2 Stickstoff.

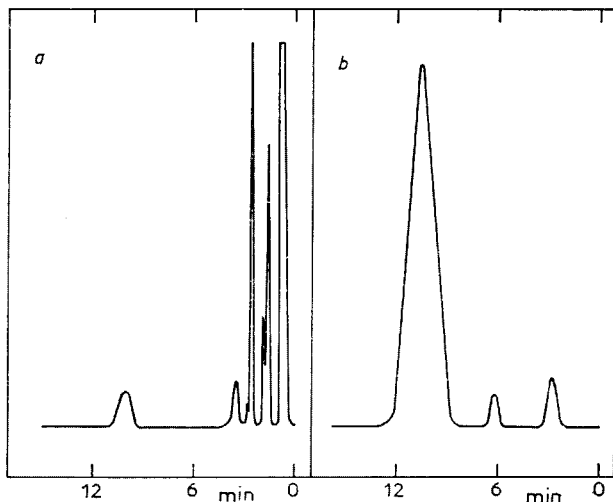
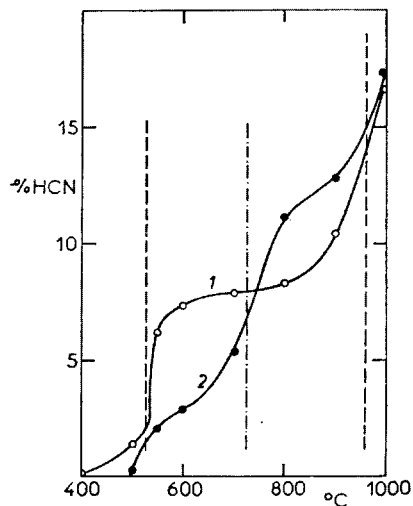


ABB. 4
Chromatogramm der Pyrolyseprodukte der Harnstoff-Formaldehydharzprobe
Teilungsbedingungen: 6 ft. 10% Silicone Gumm Rubber OV-17 an Chromosorb W, 10°C;
Pyrolysetemperatur (°C): a 390, b 810.

gegebenen Zweck erwies sich das Ammoniakmedium; seine Optimalkonzentration beläuft sich auf 5%, auch wenn die Lösungsabsorbanz in Grenzen von 1–20% Ammoniak von der Ammoniakkonzentration unabhängig ist. Auch die Nickelmenge beeinflusst in weiten Grenzen die Absorbanz nicht; die Optimalkonzentration des zugebenen Nickel(II)-salzes beträgt 1–2 mg Nickel in 100 ml Lösung. Die Lösungsabsorbanz ist bei diesen Wellenlängen direkt proportional der Cyanidkonzentration.

TABELLE I

Cyanwasserstoffbestimmung (%) in Produkten des Wärmeabbaus von ausgewählten Substanzen bei 1000°C im Luft- und Stickstoffstrom

Substanz	Luft	Stickstoff
Harnstoff-Formaldehydharz (P1)	9,3	12,3
	8,4	13,4
	9,5	12,9
Harnstoff-Formaldehydharz (P2)	9,8	13,5
	8,1	13,7
	8,3	13,9
Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Kopolymer	1,8	3,1
	1,7	3,0
	2,0	3,9
6-Hexanlactam	12,4	13,7
	12,9	13,8
Poly(6-hexanlactam)	12,3	12,4
	12,6	14,3
	11,7	13,5
Acrylonitril-Butadien-Styrol-Kopolymer (K022)	5,5	8,1
	6,5	8,2
	6,6	—
Acrylonitril-Butadien-Styrol-Kopolymer (F752)	5,6	9,3
	7,7	9,6
	5,9	9,4
Wolle	3,9	—
	4,4	—
	3,8	—
Seide	3,8	—
	5,3	—
	5,3	—
	5,5	—

Die berechneten Molabsorptionskoeffizienten belaufen sich auf $23\,500\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für 268 nm und $9000\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ für 287 nm.

Wie die Untersuchung der für die spektrophotometrische Cyanid-(Cyanwasserstoff-)bestimmung gewählten Methode zeigte, gibt die Methode an sich Ergebnisse, die den allgemein an die spektrophotometrischen Methoden in der anorganischen Analyse gestellten Anforderungen entsprechen. Die Methode wurde zur Untersuchung des Cyanwasserstoffgehaltes in den Verbrennungsprodukten der polymeren Materie verwertet. Die relativ niedrigere Reproduzierbarkeit der in Tabelle I angeführten Ergebnisse ist keineswegs in der Reproduzierbarkeit der Methode als solchen, sondern in der Reproduzierbarkeit der Einstellung der Experimentalbedingungen für diesen Abbau zu suchen. Wie die Meßergebnisse für die Menge des freigewordenen Cyanwasserstoffs bei dem Wärmeabbau der auf Harnstoff-Formaldehyd-Lack basierenden Materie zeigt, sind Abbauparameter und Atmosphäre, in der die Reaktion verläuft, für den Verlauf der Abbaureaktion bestimmend; rapide Erhöhung des Cyanwasserstoffgehaltes in den gasförmigen Produkten erfolgt bei 560°C (Abb. 1, 2). Bei gleichen Untersuchungen von 6-Hexanlactamen wurden sogar zwei Temperaturbereiche gefunden, in denen Änderung des Verlaufes des Wärmeabbauprozesses erfolgt (Abb. 3). Wie damit aus Abb. 2 und 3 hervorgeht, ändert sich der Charakter der verlaufenden Änderungen bei einer gewissen Temperatur stufenweise. Zwecks Nachweises, daß in verschiedenen Temperaturbereichen tatsächlich qualitativ unterschiedliche Substanzen entstehen, wurde von uns eine pyrolytische gaschromatographische Analyse der Materie auf der Basis von Harnstoff-Formaldehyd unter Bedingungen durchgeführt, die offensichtlich — namentlich bei der Temperatur von 810°C — nicht als Optimaltemperatur zu werten waren. Damit ist jedoch der Unterschied zwischen den Analysen beider bei den gegebenen Temperaturen entstehenden Gemische umso offensichtlicher (Abb. 4).

Die Tatsache, daß der Verlauf der Wärmeabbaureaktionen ein anderer bei relativ niedrigen und hohen Temperaturen ist, und daß bei höheren Temperaturen eine bis dreifache Cyanwasserstoffmenge entsteht, kann praktisch dort Bedeutung erlangen, wo der Plastikstoff als Bau- und Konstruktionsmaterial dient.

LITERATUR

1. Przybyłowicz E. P., Rogers L. B.: *Anal. Chem.* 30, 65 (1958).
2. Hanker J. S., Gamson R. M., Klapper H.: *Anal. Chem.* 29, 879 (1957).
3. Kruse J. M., Mellon M. G.: *Anal. Chem.* 25, 446 (1953).
4. Epstein J.: *Anal. Chem.* 19, 272 (1947).
5. Brooke M.: *Anal. Chem.* 24, 583 (1952).
6. Cibulka J., Kašpar J., Michal J.: *Erzmetall* 26, 322 (1973).
7. Alimarin I. P., Ushakova N. N.: *Spravochnyje Tablicy po Analiticheskoj Chimii*, S. 34, 47. Izd. Moskov. Univ., Moskau 1960.

Übersetzt von K. Grundfest.