

CHROM. 8896

BESTIMMUNG DER FUNKTIONELLEN GRUPPEN DURCH REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

II. STICKSTOFFBESTIMMUNG IN HYDRAZIN UND DESSEN ORGANISCHEN DERIVATEN

H. KOMÁRKOVÁ, J. CHURÁČEK, K. KOMÁREK und F. KRÍŽEK

Lehrstuhl für analytische Chemie, Chemisch-Technologische Hochschule, Pardubice (Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 27. Oktober 1975)

SUMMARY

Determination of functional groups by reaction gas chromatography. II. Determination of nitrogen in hydrazine and its organic derivatives

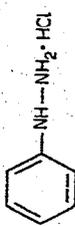
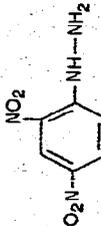
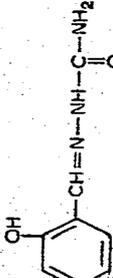
Reaction gas chromatography was employed to determine nitrogen in hydrazine and its organic derivatives. Cleavage by oxidation was carried out in an apparatus coupled with the gas chromatograph using chromic acid or bromide-bromate solution. Gaseous products were collected in a container which was part of the by-pass injector. At the end of the reaction the products were determined chromatographically.

EINLEITUNG

Bei der Bestimmung des Hydrazinstickstoffes durch Reaktionsgaschromatographie können die Reaktionen ausgenutzt werden, die auf den klassischen gasvolumetrischen Methoden aufgebaut sind. Jureček¹ beschäftigte sich mit der systematischen Untersuchung der Oxydation von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen durch Chromsäure. Diese Autoren beschrieben gasvolumetrische Stickstoffbestimmungen in Hydrazinen, Hydrazonen und Hydraziden², in Semikarbazonen und Schiffschen Basen³, die N-N-Gruppe wurde auch neben anderen funktionellen Gruppen bestimmt. Hassan^{4,5} bestimmte Stickstoff nach der gasvolumetrischen Methode in Hydrazin und dessen organischen Derivaten nach Oxydation durch verschiedene Reagenzien in saurem und alkalischem Milieu. Die Ergebnisse wurden verglichen.

Die Verbindung der Spaltungsreaktionen mit der Gaschromatographie wurde von Franc und Mikeš⁶ ausgenutzt. Die Stoffe mit den stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen inklusiv der Hydrazingruppe wurden durch verschiedene Reagenzien gespalten und die gasförmigen Produkte chromatographisch nachgewiesen. Spigarelli und Melloan⁷ analysierten das Gemisch von Hydrazin und methylsubstituierten Hydrazinen durch Reaktionsgaschromatographie. In der CuO-Vorsäule wurde Hy-

TABELLE I
HYDRAZIN UND SEINE ORGANISCHEN DERIVATE

Ordnungs- zahl	Name	Strukturformel	Summenformel	Molekular- gewicht
1	Hydrazin Hydrochlorid	$\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot 2 \text{HCl}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$	104,97
2	Hydrazin Sulfat	$\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	130,12
3	Phenylhydrazin Hydrochlorid		$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	144,61
4	4-Nitrophenylhydrazin		$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$	153,14
5	2,4-Dinitrophenylhydrazin		$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$	198,14
6	Semikarbazid Hydrochlorid	$\text{NH}_2\text{-CO-NH-NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$\text{CH}_3\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$	111,53
7	Salizylaldehyd Semikarbazon		$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	179,18

8	Azetophenon Semikarbazon		$C_9H_{11}N_3O$	177.21
9	Benzaldehyd Semikarbazon		$C_9H_9N_3O$	163.18
10	Benzaldehyd 4-Nitrophenylhydrazon		$C_{13}H_{11}N_3O_2$	211.25
11	Azetalddehyd 2,4-Dinitrophenylhydrazon		$C_9H_9N_3O_4$	234.18
12	Azeton 2,4-Dinitrophenylhydrazon		$C_9H_{10}N_4O_4$	238.20
13	Azetophenon 2,4-Dinitrophenylhydrazon		$C_{14}H_{12}N_4O_4$	300.28
14	Phenylsigsgsäurehydrazid		$C_6H_7N_2O$	150.18

drazin zu Stickstoff und methylsubstituierte Hydrazine zu Stickstoff und Methan gespalten. Die entstandenen Gase wurden getrennt und chromatographisch bestimmt. In unserer vorherigen Arbeit⁸ beschäftigten wir uns mit der Bestimmung der Azogruppen durch Reaktionsgaschromatographie. Die Azostoffe wurden durch Oxydation mit Chromsäure und Bromid-Bromat-Lösung gespalten. Der durch die Reaktion entstehende elementare Stickstoff wurde chromatographisch bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit der Anwendung der Reaktionsgaschromatographie auf Stickstoffbestimmung in Hydrazin und dessen organischen Derivaten. Der untersuchte Stoff wurde durch Oxydation mit Chromsäure oder mit Bromid-Bromat-Lösung in der vor dem Gaschromatographen angebrachten Apparatur gespalten. Die gasförmigen Produkte wurden durch CO₂ (Hilfsträgergas) in den Behälter, der einen Bestandteil des Umlaufgasdosierers bildete, mitgeführt. Hier sammelten sie sich auch an. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Reaktionsprodukte durch Trägergas in den Chromatographen gebracht. Die Menge des entstandenen elementaren Stickstoffes wurde aus der dem Stickstoff gehörenden Peakfläche berechnet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Stickstoffbestimmung wurde bei 14 Teststoffen mit Hydrazingruppe durchgeführt (Tabelle I). Die Ordnungszahl des Stoffes bleibt auch in "Ergebnissen und Diskussion" beibehalten.

Die Oxydationsspaltung wurde in der schon früher beschriebenen Apparatur^{8,9} ausgeführt.

Oxydation durch Chromsäure

Nach Verdrängung der Luft aus der Apparatur durch CO₂ wurde zuerst konz. H₂SO₄ und danach eine Lösung von 5 N Chromsäure im Verhältnis 1:1 zu der abgewogenen Menge des analysierten Stoffes zugefügt. Hydrazinsulfat wurde zuerst in einem Tropfen destillierten Wasser gelöst und danach wurden die Reagenzien zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Min bei 160° erhitzt. Die gasförmigen Produkte wurden mittels CO₂ in den mit KOH-Lösung gefüllten Behälter geführt, wo sie sich ansammelten. Nach gegebener Zeit wurde die restliche KOH-Lösung aus dem Behälter durch Trägergas verdrängt und der Behälterinhalt wurde in den Gaschromatographen dosiert. Die Menge des frei gewordenen elementaren Stickstoffes wurde aus der dem Stickstoff entsprechenden Peakfläche berechnet.

Oxydation durch Bromid-Bromat-Lösung

Zu dem analysierten Stoff wurde ähnlicherweise wie schon früher angeführt zuerst verdünnte H₂SO₄ (1:1) und danach die gesättigte KBr-KBrO₃-Lösung bis zum Verhältnis 1:2 zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Min bei 200° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Menge des entstandenen elementaren Stickstoffes chromatographisch bestimmt.

Gaschromatographische Analyse

Die gaschromatographische Analyse wurde mit Hilfe eines Fractovap Modells GD ACI der Firma Carlo Erba und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors mit ange-

geschlossenem Elutionsflächen-Integrator und Schreiber durchgeführt. Die Trennung der gasförmigen Gemische erfolgte in einer Aluminiumsäule (1.5 m × 4 mm I.D.) gefüllt mit Molekularsieb 5A (Korngrösse 40–80 mesh; Firma Carlo Erba). Die Arbeitstemperatur der Säule betrug 47°, die Temperatur des Gasdosierers entsprach den Laborbedingungen, die Temperatur des Katharometers war 110°, Heizstrom des Katharometers war 170 mA. Trägergas war Wasserstoff, mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 30–38 ml/min.

Berechnung

Der prozentuale Stickstoffgehalt wurde ähnlich wie bei den klassischen gasvolumetrischen Methoden aus der Beziehung % Stickstoff = $(V \cdot K/n) \cdot 100$ berechnet, in der V = Stickstoffvolumen nach Subtraktion des Blindversuchs bei Temperatur t° und Druck p mmHg, K = Tabellenwert, wobei $\log K$ den Logarithmus der Stickstoffdichte in g/ml bei Temperatur t° und Druck p' mmHg angibt und n = Einwaage in g.

In unserem Falle wurde das Stickstoffvolumen aus dem Kalibrierungsdiagramm abgelesen, das für den gegebenen Druck und die gegebene Temperatur vor jeder Analysenserie mit Hilfe der geeichten Kapillaren gewonnen wurde und als Abhängigkeit der Fläche des Stickstoffpeaks vom Volumen des dosierten reinen Stickstoffes ausgedrückt wurde. Deshalb wurde der Logarithmus der Stickstoffdichte aus den Tabellen für die gegebene Temperatur abgelesen und der Druck wurde nur zur Angabe der Druckmesserskala korrigiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da es sich um ein geschlossenes System handelt, erfolgt das Dosieren ohne

ABELLE II

ERGEBNISSE DER STICKSTOFFBESTIMMUNG IN HYDRAZIN UND DESSEN ORGANISCHEN DERIVATEN DURCH CHROMSÄURE

$n = 7$; $K_7 = 0.33$; $k_7 = 0.370$; $u_{0,k} = 0.333$ (siehe Ergebnisse und Diskussion). $\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$; $IS = \bar{x} \pm K_n \cdot R$; $u_0 = (\mu - \bar{x})/R$; $R = x_{\max} - x_{\min}$; $S = k_n \cdot R$.

Stoff	Wert		Variationsbreite (R)	Verlässlichkeitsintervall (IS)	Massgebende Abweichung (S)	Lord-Koeffizient (u_0)
	Theoretisch (μ)	Durchschnittlich (\bar{x})				
1	26.69	26.54	0.49	26.54 ± 0.162	0.181	0.306
2	21.53	21.41	0.55	21.41 ± 0.182	0.204	0.218
3	19.37	19.40	0.44	19.40 ± 0.145	0.163	0.091
4	18.29	18.25	0.44	18.25 ± 0.145	0.163	0.091
5	14.14	14.18	0.56	14.18 ± 0.185	0.207	0.071
6	25.12	25.16	0.49	25.16 ± 0.162	0.181	0.082
7	15.63	15.60	0.38	15.60 ± 0.125	0.141	0.079
8	15.81	15.82	0.23	15.82 ± 0.076	0.085	0.043
9	17.17	17.18	0.29	17.18 ± 0.096	0.107	0.034
0	11.61	11.60	0.22	11.60 ± 0.073	0.081	0.045
1	12.50	12.58	0.31	12.58 ± 0.102	0.115	0.258
2	11.76	11.75	0.28	11.75 ± 0.092	0.104	0.036
3	9.33	9.37	0.23	9.37 ± 0.076	0.085	0.174
4	18.65	18.66	0.26	18.66 ± 0.086	0.096	0.038

TABELLE III

ERGEBNISSE DER STICKSTOFFBESTIMMUNG IN HYDRAZIN UND DESSEN ORGANISCHEN DERIVATEN DURCH BROMID-BROMAT-LÖSUNG

$n = 7$; $K_7 = 0.33$; $k_7 = 0.370$; $u_{0,k} = 0.333$ (siehe Ergebnisse und Diskussion). Bedeutung der weiteren Symbole: siehe Tabelle II.

Stoff	Wert		Variationsbreite (R)	Verlässlichkeitsintervall (IS)	Massgebende Abweichung (S)	Lord-Koeffizient (u_0)
	Theoretisch (μ)	Durchschnittlich (\bar{x})				
1	26.69	26.70	0.37	26.70 \pm 0.122	0.137	0.027
2	21.53	21.42	0.35	21.42 \pm 0.116	0.130	0.314
3	19.37	19.51	0.44	19.51 \pm 0.145	0.163	0.318
4	18.29	18.25	0.36	18.25 \pm 0.119	0.133	0.111
5	14.14	14.10	0.60	14.10 \pm 0.198	0.222	0.067
6	25.12	25.13	0.46	25.13 \pm 0.152	0.170	0.022
7	15.63	15.65	0.38	15.65 \pm 0.125	0.141	0.053
8	15.81	15.88	0.33	15.88 \pm 0.109	0.122	0.212
9	17.17	17.20	0.35	17.20 \pm 0.116	0.130	0.086
10	11.61	11.63	0.40	11.63 \pm 0.132	0.148	0.050
11	12.50	12.52	0.28	12.52 \pm 0.092	0.104	0.071
12	11.76	11.74	0.32	11.74 \pm 0.106	0.118	0.063
13	9.33	9.35	0.31	9.35 \pm 0.102	0.115	0.065
14	18.65	18.67	0.26	18.67 \pm 0.086	0.096	0.077

Gefahr der Luft eindringung zu den gasförmigen Produkten. Die Oxydationsspaltung wurde zuerst durch Chromsäure durchgeführt. Es zeigt sich, dass zwei aneinander gebundene Stickstoffatome (zie z.B. in Azostoffen, Hydrazin und dessen Derivaten) als elementarer Stickstoff abgespalten wurden. Durch chromatographische Analyse wurde ebenfalls festgestellt, dass diese funktionellen Gruppen auch nach Spaltung durch Bromid-Bromat-Lösung elementaren Stickstoff geben.

Die Ergebnisse der Stickstoffbestimmung in Hydrazin und dessen organischen Derivaten nach der Oxydationsspaltung durch Chromsäure und Bromid-Bromat-Lösung sind in Tabelle II bzw. III angegeben. Aus den Ergebnissen der Bestimmung sowie aus der statistischen Auswertung ist ersichtlich, dass die Analysenergebnisse mit der Theorie gut vergleichbar sind und der Fehler der einzelnen Bestimmungen $\pm 0.3\%$ abs. nicht übersteigt. Die berechneten Zuverlässigkeitsintervalle, Werte der massgebenden Abweichungen und Tests mit Hilfe des Lord-Testes beweisen, dass die Methode zuverlässig und gut reproduzierbar ist und nicht mit einem systematischen Fehler belastet ist. Der theoretische Wert des prozentualen Stickstoffgehaltes liegt immer innerhalb des Verlässlichkeitsintervalls. Die Grösse des experimentellen Lord-Koeffizienten u_0 ist immer kleiner als der in den Tabellen für 7 Bestimmungen und für das gewählte $\alpha = 0.05$ ausgesuchte kritische Wert $u_{0,k}$. Man kann behaupten, dass sich die getesteten Werte unbedeutend unterscheiden. Die Methode kann daher als zuverlässig und analytisch anwendbar bezeichnet werden.

Die erzielten Ergebnisse der Stickstoffbestimmung in Hydrazin und dessen organischen Derivaten mit Hilfe der Reaktionsgaschromatographie beweisen die Berechtigung dieser Methode.

ZUSAMMENFASSUNG

Durchgeführt wurde die Stickstoffbestimmung in Hydrazin und dessen organischen Derivaten mit Hilfe der Reaktionsgaschromatographie. Die Oxydationspaltung erfolgte durch Chromsäure oder Bromid-Bromat-Lösung in der Apparatur, die vor dem Gaschromatographen angebracht wurde. Die gasförmigen Produkte sammelten sich im Behälter an, der einen Bestandteil des Umlaufdosierers bildete. Nach Beendigung der Reaktion wurden sie chromatographisch bestimmt.

LITERATUR

- 1 M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, (1962) 926.
- 2 P. Kozák, V. Novák, A. Luňáková, Z. Boháčková und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, (1964) 341.
- 3 P. Kozák, V. Novák, A. Luňáková und M. Jureček, *Sborník věd. prací VŠCHT Pardubice*, 13 (1966) 75.
- 4 S. S. M. Hassan, *Anal. Chim. Acta*, 54 (1971) 185.
- 5 S. S. M. Hassan, *Z. Anal. Chem.*, 255 (1971) 364.
- 6 J. Franc und F. Mikeš, *J. Chromatogr.*, 26 (1967) 378.
- 7 J. L. Spigarelli und E. E. Meloan, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 420.
- 8 J. Churáček, H. Komárková, K. Komárek und L. Krajčíková, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem., Leuna-Merseburg*, im Druck.
- 9 J. Churáček, K. Komárek und H. Komárková, *J. Chromatogr.*, 119 (1976) 613.