

CCA - 8

543.841

Prispevek k študiju uporabnosti Dennstedtove metode za sežig organskih spojin z visoko vsebnostjo dušika

M. Perpar, N. Prus in M. Tišler

Inštitut za organsko kemijo Univerze v Ljubljani

Sprejeto 16. januarja 1956.

Opisana je modificirana Dennstedtova metoda, po kateri je mogoče določati vsebnost vodika in ogljika tudi organskim substancam z visoko vsebnostjo dušika, tako da dušikove okside, ki motijo, vezemo na hidrosilamonium fosfat.

Čeprav je originalna Dennstedtova metoda⁸ elementarne analize doživela precej manjših modifikacij, se še danes v bistvu neizpremenjena zelo uporablja predvsem za sežige premogov. Pri sežigih organskih substanc z visoko vsebnostjo dušika pa ni mogoče dobiti točnih rezultatov po tej metodi. Vse kaže, da je najbolj kritična točka pri tej metodi svinčev dioksid, ki naj bi med drugim zadržal tudi dušikove okside, ki nastanejo pri sežigu. Tudi sam Dennstedt je sežigal dušik vsebujoče snovi in ugotovil, da povzroča svinčev dioksid napake pri analizi. Vendar so šele potem, ko je Pregl uvedel svinčev dioksid pri polnitvi sežignih cevi v mikroanalizi²⁰, začeli bolj iskati vzroke njegovih slabih strani in posebno Boetius⁴ in Lindner¹⁹ sta se podrobno pečala s tem vprašanjem.

Po ugotovitvah Kirnerja¹⁸ pride pri sežigu dušik vsebujočih organskih spojin v kisikovem toku le do tvorbe dušikovega dioksida in elementarnega dušika, in medsebojno količinsko razmerje teh je odvisno predvsem od načina vezave dušika v molekuli. Vendar naj bi množina dušikovih oksidov po ugotovitvah Kirnerja nikoli ne preseгла 60%, čeprav trdi Heron¹¹, da dobimo pri sežigu nitrospojin skoro izključno dušikove okside. Israelstam¹⁶ pa ugotavlja, da je količina dušikovih oksidov odvisna tudi od drugih faktorjev, n. pr. od polnitve cevi, načina sežiga itd.

Kvantitativna odstranitev dušikovih oksidov je zato v elementarni analizi primarnega pomena in so zato razen s svinčevim dioksidom poskušali zadržati dušikove okside na različne načine. Predvsem so poskušali to z raznimi kovinskimi oksidi in kovinami¹⁰, izmed katerih sta se v mikroanalizi najbolj obnesla mangan dioksid^{3, 13, 14} in elementarni baker¹⁷, pa še uporabljajo hopkalit⁶, kromžvepleno kislino¹², p-aminoazobenzen⁹, natrijev bikromat ali kalijev permanganat v koncentrirani žvepleni kislini¹⁰, difenilamin v koncentrirani žvepleni kislini z nosilcem silikagelom¹⁵ ali pa aluminijevim oksidom¹. Navadno imajo ti »mokri absorbenti« to slabo stran, da se hitro izrabijo. Pred nedavnim pa sta Cross in Wright⁷ predlagala za redukcijo dušikovih oksidov sulfaminovo kislino oziroma hidrosilamonium fosfat, in sicer pri mikrosežigih.

Poskusi, ki smo jih napravili, so pokazali, da se je hidrosilamonium fosfat kot sredstvo za odstranitev dušikovih oksidov tudi v makromerilu pri uporabi

Dennstedtove metode za sežig organskih spojin dobro obnesel. Seveda pa je pri tem treba upoštevati predvsem sledeče faktorje: važna je zadostna količina hidroksilamonium fosfata in primeren pretok kisika, kajti izkazalo se je, da morajo biti dušikovi oksidi dovolj časa v dotiku z reagentom, da bi prišlo do popolne absorbcije. Tudi Cross in Wright⁷ sta ugotovila, da dušikovi oksidi počasi reagirajo s tem reagentom. Tretji važen faktor, ki se pojavi predvsem pri makrosežigih, je, da pride čimprej do absorbcije vodnih hlapov v absorpcijski cevki, kajti pri kondenzaciji vode v stranskem nastavku absorpcijske cevke se tudi dušikovi oksidi absorbirajo v vodi in zato lahko pride do precejšnje napake (pri vrednostih za ogljik, ki so bile v mejah dopustnosti, so bile vrednosti za vodik vedno za nekaj desetink % previsoke).

Poskusi z uporabo hidrazin sulfata kot sredstva za redukcijo dušikovih oksidov se niso obnesli, ker reagent ni zadržal vseh dušikovih oksidov (medtem ko so bili rezultati za vodik v mejah dopustnosti, so bile vrednosti za ogljik tudi do 3% previsoke).

EKSPERIMENTALNI DEL

Aparatura: običajna po Dennstedtu, na koncu izpiralka z rastopino PdCl_2 za kontrolo.

Reagenti: Hopkalit sledeče sestave⁵: 50% MnO_2 , 30% CuO , 15% Co_2O_3 , 5% Ag_2O .

Hidroksilamonium fosfat²: čistote 98%

PbO_2 — minij (1 : 1) — po Dennstedtu

Brezvodni magnezijev perklorat (za absorbcijo vode)

Natronov azbest (za absorbcijo CO_2)

Polnitve cevi: A) Pt-zvezda, 3 cm plast Ag-volne, 2 ladjici z zmesjo PbO_2 -minij, dolgi 14 in 8 cm

B) Pt-zvezda, 3 cm plast Ag-volne, 2 ladjici z zmesjo PbO_2 -minij, dolgi 14 in 8 cm, 1 ladjica s hopkalitom, dolga 8 cm

C) Pt-zvezda, 3 cm plast Ag-volne, 1 ladjica s hopkalitom, dolga 8 cm

D) Pt-zvezda, 3 cm plast Ag-volne, 2 ladjici z zmesjo PbO_2 -minij, dolgi 14 in 8 cm, 1 ladjica s hopkalitom, dolga 8 cm, 2 cm Cu-mrežice s podaljškom Cu-žice, segajoče v stranski nastavek absorpcijske cevke za vodo (po nekaj sežigih se je Cu oksidiral v CuO , kar ni važno, ker gre le za čim hitrejšo odstranitev kondenzirane vode s segrevanjem).

Absorpcijski aparati: 1) U-cev z magnezijevim perkloratom (popolnoma napolnjena s tem reagentom, da ne pride do kondenzacije vode ob vstopu v cev);

2) 2 U-cevi, napolnjeni s hidroksilamonium fosfatom, zadnja ima na koncu še 1 cm debelo plast magnezijevega perklorata;

3) račka z natronovim azbestom;

4) U-cev, napolnjena $\frac{2}{3}$ z natronovim azbestom, zadnja tretjina pa z magnezijevim perkloratom.

Delovni pogoji: Temperatura pri sežigu: a) del cevi s substanco: 650° C (proti koncu sežiga dvignemo na 850—80° C)

b) Pt-zvezda: 650° C

c) ladjice z zmesjo PbO_2 -minij in hopkalitom: 300° C

Zatehte: do 0,2 g

Pretok kisika: sežigni: 30 ml/min.

uplinjevalni: 6—13 ml/min.

Z uporabo polnitev A in B smo dobili dobre rezultate le pri spojinah brez dušika ali pa pri spojinah z vsebnostjo dušika do 10%. Dodatek ladjice s hopkalitom je imel v vsakem primeru to prednost, da je bila s tem zagotovljena kvantitativna pretvorba eventuelno neoksidiranega CO v CO_2 , posebno pri večji pretočni hitrosti. Pri spojinah z visokim % N so bile vrednosti za ogljik pri sežignem toku 60 ml/min. vedno nad 2% previsoke, pri

sežignem toku 30 ml/min. pa že pod 2%. S polnitvijo cevi C smo ugotovili potrebno množino hidroksilamonium fosfata, t. j. da sta pri danih delovnih pogojih potrebni 2 absorpcijski cevki s tem reagentom, zato da bi zagotovili popolno redukcijo dušikovih oksidov. Polnitev cevi C tudi ni uporabna pri sežigih spojin, ki vsebujejo žveplo. Kot univerzalno uporabna se je izkazala polnitev D. Pri tej polnitvi preprečujeta segreti Cu-mrežica in Cu-žica kondenzacijo vode v stranskem nastavku U-cevi, kar zaradi absorpcije dušikovih oksidov v vodi povzroča višje vrednosti za vodik. Zato je treba paziti, da je absorpcijska cev za vodo popolnoma napolnjena z absorbentom (tudi gornji del petelina). Pri tej polnitvi žveplo ne moti, ker pride do kvantitativne absorpcije žveplovih oksidov že v sežigni cevi: deloma na srebrovi volni, ostanek pa na zmesi PbO_2 -minij.

Preglednica I. kaže rezultate nekaterih analiz, izvršenih s polnitvijo cevi D in pri zgoraj navedenih splošnih delovnih pogojih.

Dennstedt⁸ priporoča sledeče pretoke kisika pri sežigih: sežigni tok 40—80 ml/min. in uplinjevalni tok 1—2 mehurčka na sekundo (t. j. 6—13 ml/min.). Ugotovili smo, da je pri substancah, ki vsebujejo mnogo dušika, potrebno držati sežigni tok pod 50 ml/min. (primerjaj n. pr. podatke za o-fenilendiamin iz preglednice), da so rezultati še v mejah dopustnosti. Pri večjem pretoku se dušikovi oksidi ne reducirajo kvantitativno. Najbolj primeren sežigni tok je 30 ml/min.

PREGLEDNICA I.

Substanca	Teoret.		Ugotov.		ΔC	ΔH	% N	% S
	% C	% H	% C	% H				
Nitrobenzen	58,53	4,09	58,39	4,10	—0,14	+0,01	11,38	
1,5-dinitro- naftalen	55,31	2,32	55,35	2,50	+0,04	+0,18	12,90	
o-fenilendiamin	66,64	7,46	66,74	7,58	+0,10	+0,12	25,91	
			a) 66,67	7,63	+0,03	+0,17		
			b) 66,85	7,57	+0,21	+0,11		
			c) 66,86	7,52	+0,22	+0,06		
sečnina	20,00	6,71	20,04	6,86	+0,04	+0,15	46,65	
sulfanilna kislina	41,61	4,07	41,60	4,12	—0,01	+0,05	8,09	18,51
tiokarbanilid	68,39	5,30	68,56	5,44	+0,17	+0,14	12,27	14,04
tiosečnina	15,78	5,30	15,93	5,44	+0,15	+0,14	36,81	42,12

a) sežigni tok: 40 ml/min.

b) sežigni tok: 50 ml/min.

c) sežigni tok: 60 ml/min.

LITERATURA

1. E. Abramson in A. Brochet, *Bull. soc. chim. France* **1954**, 367.
2. L. F. Audrieth, *Inorganic Syntheses*, Vol. III. New York 1950. str. 82.
3. R. Belcher in G. Ingram, *Anal. Chim. Acta* **4** (1950) 401.
4. M. Boetius, *Ueber die Fehlerquellen in der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl*. Berlin 1931.

5. G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Stuttgart 1954. str. 1239.
6. A. H. Corwin, *Mikrochemie* **24** (1938) 98.
7. C. K. Cross in G. F. Wright, *Anal. Chem.* **26** (1954) 886.
8. M. Dennstedt, *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse*. Hamburg 1919.
9. A. Dombrovski, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta* **28** (1940) 136.
10. P. J. Elving in W. R. McElroy, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13** (1941) 660.
11. A. E. Heron, *Analyst* **72** (1947) 142.
12. A. E. Heron, *Analyst* **73** (1948) 314.
13. G. Ingram, *Analyst* **73** (1948) 548.
14. G. Ingram, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta* **36/37** (1951) 690.
15. I. Irimescu in B. Popescu, *Z. anal. Chem.* **128** (1948) 185.
16. S. S. Israelstam, *Anal. Chem.* **24** (1952) 1207.
17. G. Kainz, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta* **39** (1952) 166.
18. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 366.
19. J. Lindner, *Mikromassanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse*. Berlin 1935.
20. F. Pregl, *Die quantitative organische Mikroanalyse*. Wien 1947. str. 16.

ABSTRACT

A Modification of Dennstedt's Method for Substances of High Nitrogen Contents

M. Perpar, N. Prus, and M. Tišler

A modification of Dennstedt's method for determination of carbon and hydrogen is described, suitable for substances with high nitrogen content. The nitrogen oxides are quantitatively reduced in two absorption tubes containing hydroxylammonium phosphate. The absorption tube with reagent is inserted between the water and carbon dioxide tubes.

INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY
UNIVERSITY OF LJUBLJANA
SLOVENIA, YUGOSLAVIA

Received January 16, 1956