

Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Stoffen durch deren Zersetzung in Glasampullen und Analyse der Zersetzungsprodukte mittels Gaschromatographie

O. MLEJNEK

*Forschungsinstitut für Kabel und Isolierstoffe,
891 23 Bratislava*

Eingegangen am 23. März 1972

Es wird eine Methode für die quantitative Elementaranalyse beschrieben, die auf dem Prinzip der katalytischen Oxydation organischer Stoffe in evakuierten Glasampullen in Anwesenheit von CuO als Katalysator bei 550°C gegründet ist. Das entstandene Gasgemisch N₂, CO₂ und H₂O wird mit Hilfe eines Ampullenenden-Abbrechers in den Gaschromatographen eingebracht und auf einer mit Chromosorb 102 gefüllten Trennsäule mit Wasserstoff als Trägergas getrennt. Es werden die Genauigkeit, die Richtigkeit und die Empfindlichkeit dieser Methode bewertet sowie Beispiele der Analyse verschiedener Typen stickstoffhaltiger Verbindungen, der Identifikation von Polymeren und der Charakterisierung der gaschromatographischen Fraktionen angeführt.

A method of quantitative elemental analysis based on the catalytic oxidation of organic substances in evacuated glass ampoules in the presence of CuO at 550°C is described. Nitrogen, carbon dioxide, and water vapour formed are dosed into a gas chromatograph by means of a device which breaks off the ends of ampoules. Then these substances are separated on a column with a Chromosorb 102 using hydrogen as a carrier gas.

The accuracy, precision, and sensitivity of this method are evaluated and some examples of the analysis of different kinds of nitrogen-containing compounds, of the identification of polymers, and the characterization of gas-chromatographic fractions are presented.

Die Bestrebungen, endgültige Angaben bei der Mengemessung von Zersetzungsprodukten in Form eines elektrischen Signals bei der Elementaranalyse (EA) organischer Stoffe zu erhalten, was die Bedingung der Applikation der neuzeitlichen Elektronenröhren-Technik ist, gelangten durch die Nutzbarmachung einer ganzen Reihe von physikalisch-chemischen Methoden zum Ausdruck. Die Vorteile einer solchen Analyse, die insbesondere auf der Möglichkeit der Automation und auf einer wesentlichen Erhöhung der Geschwindigkeit und Empfindlichkeit der Bestimmung beruhen, führten zur Konstruktion mehrerer im Handel befindlicher Geräte, unter denen sich die Mehrheit die Prinzipien der Gaschromatographie zunutze macht [1].

Bei der Applikation der Gaschromatographie (GC) für die EA vermag man zwei Alternativen zu unterscheiden, u. zw. werden entweder die Zersetzungsprodukte vorher auf einer chromatographischen Trennsäule getrennt und daran anschließend dem Detektor zugeführt, oder sie werden zunächst durch ein spezifisches System der Absorption

und Desorption fraktioniert und sodann im Detektor nachgewiesen. Nachdem das erstangeführte Verfahren instrumentell einfacher ist, haben wir dieses zur Grundlage unserer Methode gewählt.

Die Mehrheit der Methoden für die Bestimmung von C, H und N durch eine Kombination der EA und der GC gehen von dem bekannten Dumasschen Prinzip aus, bei dem die Proben in einer Quarzröhre in einem Heliumstrom [2–7] verbrannt werden. Diese Methoden unterscheiden sich voneinander besonders durch die Art des benutzten Katalysators; neben dem Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats [2, 7] pflegt dies hauptsächlich Kupfer(II)-oxid [3–7] bei Temperaturen von 700–950°C zu sein. Die Wirksamkeit der Zersetzung vermag man durch den Zusatz eines Oxydationskatalysators (CuO, Co₃O₄, AgMnO₄) direkt in das Schiffchen mit der Probe zu erhöhen [5, 7].

Es fehlen jedoch auch keine Arbeiten, die sich mit der Zersetzung der Proben in einem geschlossenen System befassen, dessen Vorzug die Möglichkeit eines Beifügens von Sauerstoff in den Verbrennungsraum und ein intensiver Kontakt des Katalysators mit den Produkten der Pyrolyse der Probe darstellt [7]. Vorteilhaft ist insbesondere das Verbrennen der mit NiO durchgemischten Proben in Quarzreagenzgläsern bei 1000°C [8–11]. Nach Beendigung der Zersetzung werden die Produkte mittels Helium in die Trennsäule eingedrückt.

Für die chromatographische Trennung der Zersetzungsprodukte bewährten sich am besten organische Polymeren des Typs der Porapake [7]; die Benutzung anderer Füllungen, wie z. B. Molekularsiebe [2] und Aktivkohle [8] macht eine Umwandlung des stark polaren Wassers zu Acetylen erforderlich, oder eine vorhergehende Abtrennung des Wassers auf stark polaren Phasen, wie dies z. B. Carbowax 20M [3] beziehungsweise Triäthanolamin auf Teflon ist [4].

Interessant ist jene Methode, bei der die Zersetzungsprodukte über eine elektrolytische Zelle mit Phosphorpentoxid geführt werden. Nach dem Auffangen des Wassers werden N₂ und CO₂ in eine Kolonne mit Silikagel [6] oder mit Aktivkohle [10, 11] geführt. Die Wassermenge in der elektrolytischen Zelle wird hierauf entweder coulometrisch oder gemäß der Menge des entstandenen Wasserstoffs ermittelt.

Die Bewertung der Oxydationskatalysatoren für die EA führt oft zu einander widersprechenden Ergebnissen in Abhängigkeit von den angewandten Bedingungen. So wird z. B. Methan auf CuO ohne Anwesenheit von Sauerstoff praktisch nicht oxydiert; auch in Gegenwart von 75% Sauerstoff werden nur 50%ige Ausbeuten erhalten [12]. Demgegenüber wird Methan bei Vorhandensein von Co₃O₄ als Katalysator bei einem Verhältnis von N₂ : O₂ = 1 : 1 bei einer Temperatur von 700°C quantitativ oxydiert. Damit überragt Co₃O₄ hinsichtlich seiner Wirksamkeit sämtliche gebräuchlichen Katalysatoren (MnO₂, CuO, AgMnO₄) und es besteht die Möglichkeit, diesen Kobaltkatalysator auch bei 500°C in Anwendung zu bringen [13]. Er ist insbesondere für Schnellverbrennungsprozesse von Vorteil, u. zw. auch bei Abwesenheit von O₂ [14].

Im Falle der Verbrennung geläufiger organischer Stoffe (Naphthalin, Benzoesäure u. dgl.) sind CuO bei 850°C, Co₃O₄ bei 700°C, MnO₂ bei 550°C und NiO bei 1000°C in Gegenwart von Sauerstoff gleichermaßen wirksam. In inerter Atmosphäre hingegen kommt es zu einer Differenzierung deren Wirksamkeit in sinkender Reihenfolge: NiO, CuO, Co₃O₄ und MnO₂ [15].

Auf der Grundlage der beschriebenen Erkenntnisse haben wir uns zum Ziel gesetzt, eine einfache und rasche Methode der EA von organischen Stoffen und hauptsächlich von Polymeren zwecks deren Identifizierung auszuarbeiten. Besonderen Nachdruck haben wir dabei auf die Einsatzbereitschaft dieser Methode gelegt, d. daß man sie periodisch verwenden kann, nach längeren Zeitintervallen, ohne langwieriges Einlaufen,

auch wenn dies auf Kosten der Genauigkeit gehen sollte. Deshalb haben wir die Zersetzung der Stoffe in zugeschmolzenen, evakuierten Ampullen mit nachfolgender Dosierung der Zersetzungsprodukte in den Gaschromatographen mittels eines Ampullenenden-Abbrechers als Grundlage gewählt [16]. Damit wurde zugleich ein weiteres Problem gelöst, d. i. der Ersatz des schwer zugänglichen Heliums durch Wasserstoff.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Kupfer(II)-oxid p. a., pulverförmig (Lachema), gegläht 1 Stde. bei 500–600°C.

Kobalt(II, IV)-oxid (Co_3O_4) wurde gemäß *Večeřa* [17] aus Oxalsäure und Kobalt(II)-nitrat hergestellt.

Acetanilid ch. r. (puriss. spec.) (SpChH) wurde in einem Vakuumexsikkator über dem Molekularsieb 5A überetrocknet.

Die übrigen Chemikalien waren verschiedene kommerzielle Produkte und wurden ohne weitere Behandlung verwendet.

Apparatur

Wir verwendeten einen Gaschromatographen der Fa. C. Erba, Modell ATC/t mit einem Thermistor-Katharometer und einer spiralförmigen Glaskapillarsäule in einer Länge von 2 m und einem Durchmesser von 6×3 mm, angefüllt mit dem organischen Polymeren Chromosorb 102 (100–120 mesh). Die Trennsäule wurde bei 65°C gehalten und der Wasserstoffüberdruck betrug 1 kp/cm^2 .

Für die stufenweise Programmierung des Durchflusses des Trägergases haben wir einen Mehrwegehahn benutzt, der ein Umschalten des Wasserstoffs entweder direkt in die Trennsäule oder über ein 20 cm langes Kupferrohr mit einem Durchmesser von 3×1 mm, in der Mitte durch Klopfen verengt, ermöglicht, so daß sich damit ein Restriktor des Trägergases gebildet hat. Bei einem Eingangsdruck von 1 kp/cm^2 betrug die Volumengeschwindigkeit des Wasserstoffs 55 ml/Min., nach dem Einordnen dieses Restriktors sank diese bis auf 13 ml/Min.

Die Größe der Chromatogrammberge wurde mit Hilfe eines Integrators Modell 75 (C. Erba) gemessen und mittels einer mechanischen Druckvorrichtung (Kienzle) aufgezeichnet.

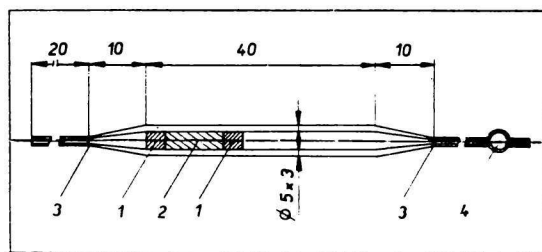


Abb. 1. Reaktionsampulle aus einer Glasröhre $\varnothing 5 \times 3$ mm.
1. Quarzwatte; 2. CuO ; 3. Zerschmelzstelle; 4. Olive.

Als Probeneingabevorrichtung diente ein Ampullenenden-Abbrecher [16], der auf 120°C erhitzt wurde. Der Probeneinlaß des Gaschromatographen wurde auf 110–120°C angeheizt, die Thermistoren wurden mit einem Strom von 9 mA gespeist.

Für die Anfertigung der Verbrennungsampullen haben wir „Sial“-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5×3 mm benutzt. Über einem Mikrobrenner haben wir zunächst das eine Ende des Röhrchens zu einer konischen Spitze mit einer Kapillare ausgezogen (Abb. 1). Durch das offene Ende wurde ein kleiner Quarzwatte-Tampon, und unter Zuhilfenahme eines geeichten Meßglases die halbe Menge des CuO (30 mg) eingebracht. Hierauf wurde etwa 1 mg der Probe zugewogen und diese mit dem Rest des CuO überschichtet. Nach dem Festigen der Schicht durch einen weiteren Quarzwatte-Tampon wurde das Röhrchen auch am anderen Ende ausgezogen, u. zw. diesmal so, daß sich eine kleine Olive zum Aufstecken des Vakuumschlauchs gebildet hat. Das zuerst ausgezogene Ende wurde zugeschmolzen und die Ampulle mittels einer Öl-Rotationsvakuumpumpe während 30 Sekunden (etwa 0,5 Torr) evakuiert, worauf auch das andere Ampullenende zugeschmolzen wurde.

Daran anschließend wurde die Ampulle in einen Horizontal-Elektorröhrenofen, der bis auf 550°C erhitzt wurde, eingelegt und darin 10 Minuten belassen. Nach dem Abkühlen wurden die beiden Ampullenhäuschen mit einer Feile für Glas angeschnitten, dann wurde die Ampulle in die Probeneinführungsvorrichtung eingeschoben und mit dem Trägergas zwecks Entfernung der Luft, die in die Vorrichtung während der Manipulation eingedrungen war, durchgeblasen. Nach der Elution des Luftbergs (etwa 2 Minuten) wurden durch Drücken des Auslösers die beiden Ampullenenden abgesprengt und die Zersetzungsprodukte in die Trennsäule ausgespült. Nach Beendigung der Elution des N₂ und CO₂ wurde der Restriktor abgeschaltet und die Elution des Wassers bei erhöhtem Wasserdampfstrom zu Ende geführt.

Bei der Probeneinführung von Lösungen wurden von der Probe 10 µl mittels einer Injektionsspritze (Hamilton 701) eingespritzt, u. zw. nach dem Durchstecken der Nadel durch die kürzere Kapillare der Ampulle in die CuO-Schicht. Flüchtige Lösungsmittel (Aceton, Äthyläther, Dichlormethan) wurden mittels Durchblasens mit einem mäßigen Luftstrom (90–170 ml/Min.) während 2–3 Minuten beseitigt.

Bei der Bestimmung von Spuren Mengen irgendeines der Elemente wurde die komplett gefüllte Ampulle ohne der Probe vorher 10 Minuten bei 550°C geglüht und im Exsikkator über einem Molekularsieb 5A auskühlen gelassen. Nach Zugabe der Probe wurde, wie zuvor angegeben, die Verarbeitung durchgeführt.

Im Falle der Analyse schwerverbrennbarer Stoffe (Polymeren) werden zur Probe außer CuO noch 20–30 mg Co₃O₄ hinzugegeben. Die gleiche Menge dieses Katalysators muß jedoch auch zum Kalibrationsstandard und in den Blindversuch hinzugefügt werden.

Eichung

Zur Ermittlung der Umrechnungsfaktoren haben wir als Standard Acetanilid benutzt. Dabei haben wir etwa 1 mg entweder durch Wägung oder durch Injizieren einer 10%igen Lösung in Aceton dosiert. Die Kalibrationsstandards, analog wie die Blindversuche (angefüllte Ampullen ohne Probe) haben wir, wie zuvor angegeben, jedoch stets in wenigstens drei Parallelversuchen verarbeitet.

Die Berechnung des Gehalts der einzelnen Elemente in Masseprozenten haben wir mit Hilfe folgender Beziehungen bewerkstelligt:

$$\% N = \bar{f}_N \frac{N - \bar{N}_0}{g}; \quad \% C = \bar{f}_C \frac{C - \bar{C}_0}{g}; \quad \% H = \bar{f}_H \frac{H - \bar{H}_0}{g}.$$

$$\bar{j}_N = \frac{1}{n} \sum \frac{A g_s}{N_s - \bar{N}_0}; \quad \bar{j}_C = \frac{1}{n} \sum \frac{B g_s}{C_s - \bar{C}_0}; \quad \bar{j}_H = \frac{1}{n} \sum \frac{C g_s}{H_s - \bar{H}_0}.$$

- N, C, H — Bergflächen von N_2 , CO_2 und H_2O in der Probe,
 N_s, C_s, H_s — entsprechende Bergflächen im Standard,
 g, g_s — Einwaage der Probe und des Standards in mg,
 N_0, C_0, H_0 — entsprechende Bergflächen im Blindversuch,
 $\bar{N}_0 = 1/n \sum N_0$ — (analog berechnen sich die Werte für \bar{C}_0 und \bar{H}_0),
 A, B, C — Gehalt an N, C und H in Masseprozenten im Standard,
 n — Anzahl der Parallelbestimmungen.

Die Ergebnisse werden als arithmetisches Mittel der einzelnen Bestimmungen \pm mittlerer Fehler angegeben.

Die Berechnungen haben wir auf einer Tischrechenmaschine mit Programmierungsvermögen der Fa. Hewlett—Packard Modell 9100B ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Während der Entwicklung dieser Methode haben wir in erster Reihe den Einfluß der Art und Menge des Katalysators, der Temperatur und der Dauer der Zersetzung auf die Quantitativität der Ergebnisse überprüft. Dabei haben wir festgestellt, daß bei $550^\circ C$ im Vakuum zwischen CuO und Co_3O_4 bei der Zersetzung von gebräuchlichen Stoffen kein wesentlicher Unterschied besteht. Erst bei der Verbrennung schwerflüchtiger Stoffe, wie dies die Polymeren sind, gelangen die positiven Eigenschaften des Co_3O_4 zum Ausdruck. Die Menge des Katalysators im Bereich von 30—100 mg auf 1 mg der Probe ist nicht kritisch, erforderlich jedoch ist ein gutes Durchmischen mit der Probe. Mit Rücksicht auf das Material der Ampullen war es nicht möglich, den Umfang der benutzten Temperaturen wesentlich zu ändern; bei einer Temperaturschwankung im Intervall von 500 — $560^\circ C$ trat kein ausschlaggebender Einfluß zutage.

Die chromatographische Abtrennung von N_2 , CO_2 und H_2O auf Chromosorb 102 ohne Programmierung der Temperatur ist zufolge des hohen Bereichs deren Siedepunkte nicht entsprechend; eine gute Abtrennung von N_2 und CO_2 beansprucht niedrigere Temperaturen, bei denen jedoch der Wasserberg verzogen ist und eine lange Retentionszeit aufweist (Abb. 2a). Nachdem unsere Vorrichtung keinen Temperaturprogrammator hatte, benutzten wir eine stufenweise Programmierung des Trägergases. Wie aus Abb. 2b ersichtlich, konnte damit die Dauer der Analyse auf nahezu die Hälfte verkürzt und die Schweifbildung des Wassers behoben werden.

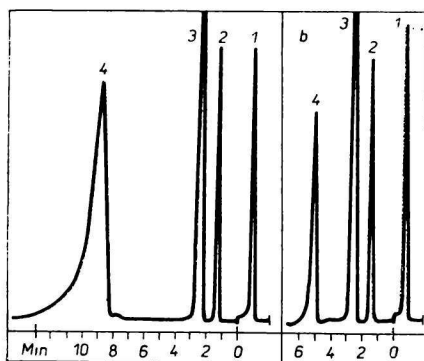


Abb. 2. Analyse der Zersetzungsprodukte des Acetanilids auf einer 2 m langen Trennsäule mit Chromosorb 102 bei $65^\circ C$. 1. Luft; 2. Stickstoff; 3. Kohlendioxid; 4. Wasser.

a) ohne Programmierung des Wasserstoffdurchflusses; b) mit Programmierung des Wasserstoffdurchflusses.

Tabelle 1

Genauigkeit der Bestimmung, ausgedrückt durch den wahrscheinlichen relativen Fehler

Verfahren d. Probeeingabe	N	C	H
Makrowägung	$\pm 9,72$	$\pm 9,06$	$\pm 10,37$
Mikrowägung	$\pm 5,46$	$\pm 4,02$	$\pm 7,59$
Injektion	$\pm 2,20$	$\pm 2,03$	$\pm 3,44$

Die EA als eine quantitative Methode muß einige grundlegende Anforderungen erfüllen, wie dies die Genauigkeit, die Richtigkeit und die Empfindlichkeit darstellen. Zur Feststellung der Genauigkeit haben wir Acetanilid in zehn Parallelversuchen analysiert, wobei wir die Probe auf Mikrowaagen bzw. auf üblichen analytischen Waagen eingewogen, oder aus einer 10%igen Lösung in Aceton mit einer Injektionsspritze eingebracht haben. Wie man erwarten konnte (Tabelle 1), war die Wägung der Proben auf Makrowaagen mit dem größten Fehler belastet, da bei 1 mg der Probe diese Operation mit einem Fehler von 5% beteiligt war. Die Verwendung von Mikrowaagen (F. Küstner) vermochte den genannten Fehler auf die Hälfte herabzusetzen. Mit dem kleinsten Fehler ist allerdings jene Bestimmung behaftet, bei der die Probeneinführung durch Injektion erfolgt. Neben einer größeren Genauigkeit der Dosierung (der Lieferant der Injektions-spritzen garantiert einen Fehler von $\pm 1\%$) läßt sich dies durch einen intensiveren Kontakt der Probe mit dem Katalysator erklären; nach der Einspritzung der Lösung in die CuO-Schicht kommt es nämlich durch Kapillarkräfte zu deren Diffusion in eine beträchtliche Tiefe des Katalysators.

Zur Nachprüfung der Richtigkeit dieser Methode haben wir die Ergebnisse der Analyse von drei ausgewählten Standards mit Injektionsdosierung stets in fünf Parallelversuchen verwendet. Die Ergebnisse in Tabelle 2 werden als Durchschnittswerte im Verlässlichkeitsintervall bei einer 95%igen Wahrscheinlichkeit angegeben. Wenn man in Betracht zieht, daß sich die Fehler der GC-Analyse üblicherweise in einem Intervall von 3–5% bewegen, so darf man mit den Ergebnissen, was die Genauigkeit und Richtigkeit anbelangt, durchaus zufrieden sein. Verwendet man jedoch als Grundlage der Bewertung die Ergebnisse der klassischen EA, so muß man konstatieren, daß die hohe Effektivität der EA bei deren Kombination mit der GC auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung geht.

Die Empfindlichkeit der Bestimmung ist durch die Größe und Reproduzierbarkeit der Blindversuche gegeben. Gegenüber den klassischen Methoden ist nämlich die Detek-

Tabelle 2

Richtigkeit der Bestimmung, ausgedrückt durch das Verlässlichkeitsintervall

Probe	Berechnet [%]			Gefunden [%]		
	N	C	H	N	C	H
Acetanilid	10,36	71,09	6,71	$10,56 \pm 0,15$	$70,19 \pm 0,38$	$6,44 \pm 0,43$
Benzidin	15,21	78,23	6,57	$14,72 \pm 0,57$	$76,66 \pm 1,90$	$6,97 \pm 0,45$
<i>p</i> -Aminobenzoesäure	10,22	61,31	5,15	$10,02 \pm 0,12$	$62,10 \pm 0,19$	$5,38 \pm 0,17$

tion der Zersetzungsprodukte mit Hilfe der GC derart empfindlich, daß sie theoretisch die Bestimmung von Hundertsteln und Tausendsteln Prozenten der entsprechenden Elemente möglich macht. Praktisch wird jedoch dieser Empfindlichkeit durch die Blindversuche Grenzen gesetzt. Die Quelle der höheren Werte der Blindversuche können sämtliche verwendeten Materialien, ferner die Unvollständigkeit der Evakuierung sowie auch okkludierte Gase in den Proben sein.

In Tabelle 3 wird der Einfluß eines Vorglüehens der einzelnen Materialien auf die Größe der Blindversuche (Angaben des Integrators) und auf die Empfindlichkeit der Bestimmung (Angabe des Integrators, umgerechnet auf Masseprozent des entsprechenden Elements bei einer hypothetischen Einwaage der Probe von 1 mg) mitgeteilt. Die maximale Emp-

Tabelle 3

Einfluß des Vorglüehens der verwendeten Materialien auf die Größe der Blindversuche

Vorgelüht	Angabe des Integrators			Empfindlichkeit [%]		
	N	C	H	N	C	H
Ampulle leer	2 753	16 150	3 974	0,51	4,80	0,44
Quarzwatte	1 007	6 881	1 514	0,19	2,05	0,17
Ampulle + Watte	495	4 014	843	0,09	1,19	0,09
Ampulle + Watte + CuO	42	17	920	0,008	0,005	0,10

findlichkeit wird beim Vorglühen der komplett angefüllten Ampulle vor Zugabe der Probe erreicht; durch okkludierte Gase, im besonderen im Falle von Polymeren, wird indessen diese Empfindlichkeit bedeutend erniedrigt. In jedem Falle wird jedoch bei der Analyse von Makromengen die Frage der Blindversuche bei vorgeglühten Ampullen gegenstandslos.

Analyse niedermolekularer Stoffe

Um sich eine richtige Vorstellung über die Applizierbarkeit dieser Methode auf verschiedene Typen organischer stickstoffhaltiger Stoffe bilden zu können, ergab sich die Notwendigkeit, ein verhältnismäßig breites Sortiment von Verbindungen zu analysieren. Nachdem die Reinheit vieler von ihnen nicht gewährleistet und eine nochmalige Reinigung sämtlicher dieser Verbindungen nicht denkbar war, haben wir diese ohne eine weitere Behandlung verwendet. Diese Stoffe haben wir aus einer Lösung eingebracht, falls sie sich aber nicht lösten, haben wir diese auf Makrowaagen eingewogen, weil ein Einwägen sämtlicher Proben auf klassischen Mikrowaagen sehr zeitraubend ist. Die Bestimmungen erfolgten in drei Parallelversuchen und die festgestellten Grenzen geben den mittleren Fehler an. Aus diesen Gründen sind die Ergebnisse in Tabelle 4 lediglich für die Beurteilung der Richtigkeit kompetent.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Bestimmung des Stickstoffs und größtenteils auch des Kohlenstoffs in sämtlichen Stofftypen richtige Resultate erbringt, mitberücksichtigt komplizierte heterocyclische Verbindungen. Das gleiche gilt über die Bestimmung des Wasserstoffs mit Ausnahme schwefelhaltiger Verbindungen. Die Ursache der systematisch niedrigeren Werte kann die Bindung des Wassers als Kristallwasser sein. Durch eine Temperaturerhöhung des Probengebers gelang es zwar, den festgestellten Wasserstoffgehalt zu erhöhen, dennoch wurden die theoretischen Werte nicht erreicht.

Tabelle 4

Elementaranalyse niedermolekularer stickstoffhaltiger Stoffe

Probe	Berechnet [%]			Gefunden [%]				
	N	C	H	N	C	H		
-NH ₂	1-Naphthylamin	L	9,78	83,88	6,34	9,55 ± 0,14	84,14 ± 1,20	6,60 ± 0,23
	<i>p</i> -Aminobenzoesäure	W	10,22	61,31	5,15	9,79 ± 0,33	57,87 ± 0,72	5,00 ± 0,10
	Benzidin	W	15,21	78,23	6,57	15,62 ± 0,48	79,70 ± 1,53	7,33 ± 0,14
>NH	Acetanilid	L	10,36	71,09	6,71	10,61 ± 0,28	70,19 ± 0,89	6,44 ± 0,13
	Acetanilid	W	10,36	71,09	6,71	9,42 ± 1,12	67,32 ± 3,28	6,83 ± 0,92
	Phthalimid	W	9,52	65,31	3,43	9,11 ± 0,68	62,47 ± 3,27	3,04 ± 0,35
>N--	1,5-Diphenylcarbaziol	M	23,12	64,44	5,82	23,59 ± 0,57	63,84 ± 1,00	5,87 ± 0,28
	Diphenylguanidin	L	19,89	73,94	6,20	20,80 ± 0,45	75,03 ± 1,98	6,82 ± 0,28
	<i>p</i> -Dimethylaminobenzaldehyd	L	9,39	72,46	7,43	8,62 ± 0,36	64,65 ± 4,48	6,67 ± 0,26
-N=N-	Benzyl dimethylamin	W	10,36	79,45	10,44	9,96 ± 1,11	75,06 ± 6,70	9,01 ± 0,83
	Azobenzol	L	15,37	79,09	5,53	14,72 ± 0,24	69,64 ± 1,47	4,84 ± 0,42
	Diphenylcarbazon	M	23,44	64,90	5,03	23,29 ± 0,48	69,39 ± 2,47	4,99 ± 0,18
=N-OH	<i>p</i> -Dimethylaminoazobenzol	L	18,65	74,64	6,71	17,85 ± 1,02	73,57 ± 4,13	7,01 ± 0,18
	α -Benzoinoxim	L	6,16	74,00	5,77	6,47 ± 0,22	79,34 ± 1,07	5,96 ± 0,24
	Dimethylglyoxim	W	24,12	41,37	6,95	25,18 ± 1,85	42,75 ± 2,97	7,18 ± 0,42
-NO ₂	α -Nitroso- β -naphthol	W	8,13	69,36	4,08	6,96 ± 0,82	66,16 ± 2,97	3,88 ± 0,29
	3,5-Dinitrobenzoesäure	L	13,21	39,63	1,90	13,17 ± 0,03	42,30 ± 0,47	2,12 ± 0,40
	2,4-Dinitrophenylhydrazin	M	28,28	36,37	3,05	27,71 ± 0,78	29,36 ± 0,72	2,40 ± 0,17
-CN	Dicyandiamid	W	66,64	28,57	4,80	65,71 ± 2,73	31,19 ± 1,28	4,95 ± 0,17
Heterocycl.	2,2'-Dipyridyl	L	17,94	76,90	5,15	18,28 ± 1,10	76,56 ± 2,33	4,80 ± 0,46
	Nitron	W	17,93	76,90	5,16	18,05 ± 0,44	71,12 ± 2,24	5,21 ± 0,20
	Antipyrin	L	14,88	70,18	6,43	15,07 ± 0,85	68,46 ± 3,08	6,39 ± 0,53
Halog.	Bromacetanilid	L	6,54	44,88	3,77	6,21 ± 0,28	46,84 ± 2,92	3,66 ± 0,58
	Tetramethylammoniumjodid	W	6,97	23,90	6,02	6,92 ± 0,07	17,79 ± 1,11	4,04 ± 0,28
	Triäthanolamin · HCl	W	7,58	38,82	8,69	8,20 ± 0,57	40,64 ± 1,77	9,59 ± 0,37
S	4-Chlor-2-aminophenol	W	9,76	50,19	4,21	10,15 ± 1,06	51,73 ± 5,33	4,08 ± 0,73
	Thioharnstoff	W	36,80	15,78	5,30	36,95 ± 2,83	16,29 ± 2,90	2,12 ± 0,63
	Thioharnstoff*	W	36,80	15,78	5,30	39,42 ± 1,99	18,17 ± 1,07	3,77 ± 0,32
	Mercaptobenzthiazol	W	8,38	50,27	3,01	8,88 ± 0,58	52,23 ± 2,78	1,18 ± 0,20
	Dimethylthiocarbazin	M	21,86	60,91	4,72	21,44 ± 1,39	60,19 ± 2,18	3,32 ± 0,33
	Dithiooxamid	M	23,31	19,19	3,35	23,59 ± 0,47	21,38 ± 0,79	1,16 ± 0,02

* Einlaßtemperatur auf 170°C erhöht. L = Eingabe von Lösungen. M = Wägung auf Mikrowaagen. W = Wägung auf Makrowaagen.

Tabelle 5
Elementaranalyse von Polymeren

Polymer	Berechnet [%]			Gefunden [%]		
	N	C	H	N	C	H
Polyäthylen	0	85,62	14,37	0,40 ± 0,31	84,11 ± 5,30	17,09 ± 1,80
Polypropylen	0	85,75	14,34	0,01 ± 0,00	78,18 ± 2,27	15,55 ± 0,55
Polyisobutylene	0	85,62	14,37	0,06 ± 0,04	84,00 ± 6,37	17,38 ± 2,05
Polystyrol	0	92,26	7,74	0,04 ± 0,04	74,37 ± 9,91	7,36 ± 0,47
Polymethylmethacrylat	0	59,98	8,05	0,12 ± 0,18	56,53 ± 5,56	8,95 ± 0,51
Naturkautschuk	0	88,16	11,84	0,22 ± 0,03	75,52 ± 0,93	12,66 ± 0,44
Polybutadien—Styrol	—	—	—	0,14 ± 0,02	67,49 ± 6,62	10,18 ± 0,33
Polybutadien—Acrylonitril	8—10	—	—	9,20 ± 0,41	59,10 ± 4,27	11,11 ± 0,61
Polychloropren	0	54,26	5,69	0,01 ± 0,02	22,52 ± 2,44	5,04 ± 0,29
Polyvinylchlorid	0	26,02	4,84	0,12 ± 0,10	21,09 ± 3,84	4,65 ± 0,27
Polyvinylacetat	0	56,46	5,92	0,01 ± 0,00	44,16 ± 2,03	6,90 ± 0,30
Polytrifluorchloräthylen	0	20,62	0	0,01 ± 0,00	19,78 ± 0,08	0
Polytetrafluoräthylen*	0	24,01	0	0,14 ± 0,12	15,50 ± 1,92	0,12 ± 0,02
Polyamid	12,37	63,64	9,79	12,00 ± 0,58	50,05 ± 1,22	13,30 ± 1,02
Polyäthylenterephthalat	0	57,69	3,87	0,32 ± 0,28	65,90 ± 1,46	4,10 ± 0,40
Polyformaldehyd	0	40,00	6,71	0,12 ± 0,01	35,06 ± 0,53	6,42 ± 0,71
Cellulosetriacetat	0	42,86	4,80	0,01 ± 0,02	40,04 ± 3,17	5,29 ± 0,15

* Verbrennung auf 20 Minuten verlängert.

Analyse von Polymeren

Die durch einen Zusatz von Co_3O_4 zur Probe zurechtgemachte Methode haben wir auf eine ganze Reihe von als Elektroisiermaterialien benutzten Polymeren appliziert. Die in Tabelle 5 verzeichneten Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Genauigkeit der Bestimmung hier niedriger ist. Bedingt durch ihre schwere Löslichkeit vermag man die Polymeren nicht in Form von Lösungen zuzuführen und im Hinblick auf deren Konsistenz leisteten sie auch der Pulverisierung Widerstand. Außer dem ungenügenden Kontakt der Probe mit dem Katalysator tritt jedoch auch der Umstand hinzu, daß die Temperatur der Pyrolyse der Polymeren wesentlich höher liegt als jene bei niedermolekularen Stoffen.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß man die ausgearbeitete Methode nicht für die Ermittlung feiner Unterschiede in der Struktur der Polymeren benutzen kann. Wenn auch die Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Polymeren auf Grund ihrer hypothetischen Strukturformeln im Hinblick auf die Kompliziertheit der Polyreaktionen nicht gänzlich der Richtigkeit entspricht, so weichen dessenungeachtet die Ergebnisse in vielen Fällen derart von der Theorie ab, so daß das Vorhandensein systematischer Fehler angenommen werden muß (Polychloropren, Polytrifluorchloräthylen, und vornehmlich das schwerverbrennbare Polytetrafluoräthylen). Das Hauptgebiet, wo man deshalb die Ergebnisse der EA der Polymeren nutzbar machen kann, ist deren Identifikation, wo die Zusammensetzung der in Betracht kommenden Typen dermaßen unterschiedlich ist, daß die Unzulänglichkeiten dieser Methode nicht ins Gewicht fallen.

Analyse der GC-Fractionen

Die Identifizierung von unbekanntem Chromatogrammbergen bei der GC stellt ein sich oft wiederholendes Problem dar. Eine der mehreren möglichen Lösungen ist die EA der isolierten Fraktionen. Zu diesem Zweck haben wir versucht, die ausgearbeitete Methode derart zu applizieren, daß wir zwischen die chromatographische Trennsäule (80 cm mit 10% SE-30 auf Chromosorb W AW, temperiert auf 150°C) und den Flammenionisationsdetektor einen Abteiler eingebaut haben, der die Ableitung von 90% der Eluate in eine Ampulle mit CuO ermöglicht. Die Einwaage der Probe haben wir durch Wägen der Ampulle vor der Elution und nach der Elution sichergestellt. Auf diese Weise haben wir Acetanilid und Dimethylanilin, die in den Chromatographen zu je $9\ \mu\text{l}$ als 10%ige Lösung in Aceton eingebracht wurden, erfaßt. Die Ergebnisse, als Durchschnittswerte von 5 Bestimmungen, werden in Tabelle 6 veranschaulicht.

Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und der Grenze der erhaltenen Werte

Tabelle 6

Analyse der GC-Fractionen

Eluat	Berechnet [%]			Gefunden [%]		
	N	C	H	N	C	H
Acetanilid	10,36	71,09	6,71	$10,76 \pm 1,22$	$71,99 \pm 7,26$	$6,38 \pm 0,56$
Dimethylanilin	11,56	79,29	9,15	$11,05 \pm 0,54$	$74,74 \pm 4,14$	$8,58 \pm 0,54$

stellt zwar die Richtigkeit der Bestimmung unter Beweis, jedoch ist die Genauigkeit geringer als bei der Analyse der ursprünglichen Probe. Es spricht für die Annahme, daß insbesondere beim Acetanilid dessen Sublimationsfähigkeit daran die Schuld trägt, daß es zu einem Absetzen des Stoffs auch außerhalb der CuO-Schicht kommt. Falls die Probe im Raume des Ampullenhalschens aufgefangen wird, partizipiert sie zwar durch ihr Gewicht am Gesamtgewicht der Probe, sie dampft indessen während des Zerschmelzens der Ampulle ab, so daß die tatsächliche Einwaage der Probe kleiner ist. In diesem Falle erscheint es genauer, lediglich das Verhältnis der einzelnen Elemente anzugeben, wozu die Kenntnis der Probeneinwaage irrelevant ist.

Der Autor dankt Frl. H. Sečkářová für die gewissenhafte Durchführung sämtlicher experimentellen Arbeiten.

Literatur

1. Salzer, F., *Microchem. J.* **16**, 145 (1971).
2. Naghtingale, C. F. und Walker, J. M., *Anal. Chem.* **34**, 1435 (1962).
3. Derge, K., *Chem.-Ing.-Tech.* **37**, 718 (1965).
4. Moskvina, A. A., Kuznecova, L. V., Dobyčín, S. L. und Rozova, M. I., *Ž. Anal. Chim.* **19**, 749 (1964).
5. Belcher, R., Dryhurst, G., Macdonald, A. M. G., Majer, J. R. und Roberts, G. J., *Anal. Chim. Acta* **43**, 441 (1968).
6. Čudakova, I. K., Neprjachina, A. V., Domanina, O. N., Novikova, G. A. und Radikova, G. G., *Metody analiza organičeskich soedinenii nefti, ich smesej i proizvodnych.* (Methoden der Analyse organischer Verbindungen der Naphtha, deren Gemische und Produkte.) S. 115. Nauka, Moskau 1969.
7. Rezl, V., *Microchem. J.* **15**, 381 (1970).
8. Čumačenko, M. N. und Pachomova, I. Je., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **170**, 125 (1966).
9. Čumačenko, M. N., Pachomova, I. Je. und Ivančikova, R. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1970**, 1219.
10. Čumačenko, M. N. und Levina, N. B., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **180**, 894 (1968).
11. Čumačenko, M. N. und Levina, N. B., *Ž. Anal. Chim.* **23**, 1250 (1968).
12. Večeřa, M. und Synek, L., *Mikrochim. Acta* **1960**, 208.
13. Večeřa, M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **26**, 511 (1961).
14. Večeřa, M., Šnobl, D. und Synek, L., *Mikrochim. Acta* **1958**, 9.
15. Čumačenko, M. N. und Pachomova, I. Je., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1968**, 235.
16. Mlejnek, O., *J. Chromatogr.* **65**, 271 (1972).
17. Večeřa, M., *Organická elementární analýza.* (Organische Elementaranalyse.) S. 166. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1967.

Übersetzt von K. Ullrich