

Lehrstuhl für analytische Chemie der Chemisch-Technologischen  
Hochschule Pardubice, ČSSR

**Beiträge zur Stickstoffbestimmung  
in organischen Substanzen durch katalytische  
Hydrogenolyse in der Gasphase. I**

Von

**M. Jureček, J. Bulušek und V. Helan**

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 15. April 1980)*

*Entwicklung der Methode*

Unter die gebräuchlichsten, allgemein anwendbaren Methoden zur Stickstoffbestimmung in Laboratorien für organische Mikroanalyse gehören zweifellos die Verbrennungsmethoden nach dem Prinzip von Dumas. Seit Pregs Zeiten erschienen zahlreiche Modifikationen und auch einige theoretische Studien mit dem Ziele, die Dumassche Methode für Serienanalysen zu adaptieren und sie zu automatisieren, den Verbrennungsvorgang zu vervollkommen und mögliche Fehlerquellen auszuschalten.

Die auf der katalytischen Hydrogenolyse in der Gasphase beruhenden Methoden sind dagegen weniger verbreitet und wurden auch weniger studiert. In Spezialfällen können sie jedoch den Verbrennungsmethoden überlegen sein, besonders bei Verarbeitung größerer Einwaagen (Bestimmung von Stickstoffspuren).

Die erste Hydrierungsmethode (im Makro- bis Halbmikromaßstab) veröffentlichte ter Meulen<sup>1,2</sup>. Die Substanz wird im Wasserstoffstrom vergast und ihre Dämpfe bzw. Zersetzungsprodukte mit Wasserstoff über eine auf 350° C erhitzte Schicht von Nickel-asbest geleitet. Der Substanzstickstoff wird dabei quantitativ zu

Ammoniak reduziert und dieses dann acidimetrisch titriert. Der Autor empfiehlt später ein Gemisch von Nickel mit Thoriumoxid auf Asbest bei 250° C als Hydrierungskatalysator. Enthält die Substanz Halogen oder Schwefel, so werden diese Elemente zu den entsprechenden Hydriden reduziert, welche die Endbestimmung von Ammoniak stören würden. Zu ihrer Abtrennung dient eine kurze Schicht aus Natronkalk hinter dem Katalysator.

Eine Mikromethode nach dem Prinzip von ter Meulen beschrieben Lacourt und Chang<sup>3</sup>. Die Autoren verwendeten ebenfalls das mit Thoriumoxid aktivierte Nickel bei 250° C.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von hydrogenolytischen Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Stickstoff in Erdölprodukten ausgearbeitet, die ein granuliertes Gemisch von Nickel und Magnesiumoxid bei 320—360° C als Katalysator verwenden<sup>4–10</sup>. Dieser hält gleichzeitig Halogene und Schwefel fest, so daß sich eine zusätzliche alkalische Füllung erübrigt. Die Funktion des Katalysators wurde an reinen Substanzen erprobt<sup>4</sup> und die Methode erwies sich als ziemlich universell anwendbar, was die elementare Zusammensetzung der Substanz und die Bindungsart des Stickstoffes betrifft. Die Endbestimmung des Ammoniaks wird je nach dem Stickstoffgehalt titrimetrisch oder fotokolorimetrisch bzw. für sehr geringe Ammoniakmengen coulometrisch ausgeführt<sup>7–10</sup>.

Auch ein automatischer Analysator<sup>11</sup> zur Bestimmung von Stickstoffspuren in Produkten der Erdölverarbeitung wurde konstruiert. Als Hydrierungskatalysator dient reinstes granuliertes Nickel bei 900° C. Das Ammoniak wird durch mikrocoulometrische acidobasische Titration bestimmt.

Eine Hydrierungsmethode auf der Basis von Eisen als Katalysator haben Gelman und Korshun ausgearbeitet<sup>12</sup>. Die Temperatur des Katalysators liegt bei 400° C. Das entstandene Ammoniak wird jodometrisch titriert. Die Methode ist für C-, H-, O-, N- und S-haltige Substanzen verwendbar. Die angeführten Hydrierungsmethoden setzen den gesamten organisch gebundenen Stickstoff in Ammoniak um. Bei den folgenden Methoden ist das Endprodukt der Hydrogenolyse Elementarstickstoff.

Ubík<sup>13</sup> veröffentlichte eine Mikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Verbindungen, die außer C, H, O und N noch Cl, Br und J enthalten. Diese beruht auf der pyrolytischen Zersetzung der Substanz im Wasserstoffstrom bei 1000—1100° C und Überleiten der pyrohydrogenolytischen Produkte über die auf 1050° C erhitzten Schichten von Nickel und platinisiertem Ruß (50% Pt). In dieser Füllung setzen sich die stickstoffhaltigen Produkte zu Elementarstickstoff, sauerstoffhaltige Produkte zu

Kohlenoxid und Halogene zu Halogenwasserstoff um und Methan wird zersetzt. Nach der Beseitigung der Halogenwasserstoffe durch Natronasbest werden Kohlenoxid und Stickstoff in einer mit Porapak Q gefüllten chromatographischen Kolonne getrennt und mit dem Katharometer bestimmt.

Die zweite Methode von Ubík<sup>14</sup> zur Bestimmung des Stickstoffes allein (im Mikro- und Ultramikromaßstab) ist in hohem Maße universell. Sie gestattet die Stickstoffbestimmung in Substanzen, die außer C, H, N auch O, S, F, Cl, Br, J, Se und Hg enthalten. Sie beruht auf der thermischen Zersetzung der Substanz im Wasserstoffstrom bei 1000–1100° C und Überleiten der pyrohydrogenolytischen Produkte über Schichten von Mangan(II)-oxid (Absorption von S und Se) und Nickel bei 950° C. Dabei wird aus den stickstoffhaltigen Produkten Elementarstickstoff abgespalten und das pyrolytische Methan zersetzt. Nach der Beseitigung störender Produkte (CO, H<sub>2</sub>O, Halogenwasserstoffe) wird der Stickstoffgehalt mit dem Katharometer bestimmt.

Die hydrogenolytische Methode mit Hilfe eines Nickelkatalysators und mit der Endbestimmung als Ammoniak leistet schon lange Zeit gute Dienste in unserer Routinepraxis, namentlich zur Bestimmung von Stickstoffspuren in verschiedensten organischen Materialien. Unseren Erfahrungen entsprechen einige Literaturangaben nicht; außerdem zeigen einige Arbeiten der Literatur über die Hydrierungsmethode manche bedeutsame Unstimmigkeiten in den Angaben verschiedener Autoren. Daher schien es uns zweckmäßig, die Methode von einigen Aspekten her näher zu untersuchen.

#### *Anwendbarkeit der Methode je nach Bindungsart des Stickstoffes. Analyse von Nitro- und Nitrosoverbindungen*

Im allgemeinen nimmt man an, daß die hydrogenolytische Methode zur Stickstoffbestimmung ziemlich universell ist, was die Bindungsart des Stickstoffes betrifft. Ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung von Nitrostickstoff ist jedoch nicht eindeutig erwiesen. Ter Meulen<sup>1</sup> führte unter den Testsubstanzen auch Trinitrotoluol an, und fand für den Stickstoffgehalt einen mit der Theorie übereinstimmenden Wert. Holowchak und Mitarb.<sup>4</sup> finden richtige Stickstoffwerte für Mononitroverbindungen und geben an, daß die Verwendbarkeit ihrer Methode für die Stickstoffbestimmung in Polynitroverbindungen Gegenstand einer Sonderuntersuchung sein wird.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir die Stickstoffbestimmungen in einer Reihe ausgewählter Substanzen durch Hydrierung mit drei Arten von Nickelkatalysatoren (Nickel + Asbest, Nickel + Tho-

riumoxid + Asbest, Nickel + Magnesiumoxid) ausgeführt. Die Testsubstanzen gehören zu verschiedenen Körperklassen und enthalten außer Kohlenstoff, Wasserstoff (Sauerstoff) und Stickstoff kein anderes Element.

## Experimenteller Teil

### *Reagenzien*

Elektrolytischer Wasserstoff (Stahlflasche mit Reduzierventil).

Palladiumasbest<sup>15</sup>. Das Präparat wurde durch Erhitzen von kurzfasrigem, mit Palladiumchlorid getränktem Asbest im Wasserstoffstrom bei 400<sup>0</sup> C hergestellt. Es enthält 15% Pd.

Natronasbest, Anhydron (zur Mikroelementaranalyse).

Nickelpulver wurde durch Reduktion von pulverigem Nickel(II)-oxid im Wasserstoffstrom bei 300<sup>0</sup> C hergestellt. Das frische Präparat ist pyrophor; es verliert diese Eigenschaft beim Aufbewahren in einer mit Kohlendioxid gefüllten Pulverflasche nach einigen Stunden.

0,01N Chlorwasserstoffsäure, Tashiro-Indikator.

### *Katalysatoren*

A) Nickelasbest<sup>1,2</sup> wurde durch Ausglühen eines Gemisches von Nickelnitrat und kurzfasrigem Asbest und nachfolgende Reduktion mit Wasserstoff bei 300<sup>0</sup> C hergestellt.

B) Nickel + Thoriumoxid + Asbest<sup>3</sup>. Das pulverförmige Gemisch von Nickel und Thoriumoxid wurde durch Erhitzen von Nickel(II)-oxid und Thoriumnitrat im Wasserstoffstrom bei 250—300<sup>0</sup> C bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung hergestellt. Das Präparat verliert seine pyrophoren Eigenschaften nach mehrstündigem Aufbewahren in einer inerten Atmosphäre. Vor dem Einfüllen in das Hydrierungsrohr wird es mit kurzfasrigem Asbest im Verhältnis 2 : 1 vermischt.

C) Nickel + Magnesiumoxid<sup>4</sup>. Zur Herstellung des Katalysators wurde ein Gemisch von gefällttem Nickelhydroxid und Magnesiumoxid verwendet. Das getrocknete Präparat wurde granuliert und im Wasserstoffstrom bei 350<sup>0</sup> C bis zum Schwarzwerden erhitzt. Der fertige Katalysator enthält etwa 46% MgO.

Ausführliche Vorschriften zur Herstellung von Nickelkatalysatoren siehe die Originalabhandlungen.

### *Apparatur*

Die Apparatur ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt. Das Reinigungsgefäß (Abb. 2) wird mit Palladiumasbest und das nachfolgende U-Rohr zur ersten Hälfte mit Natronasbest und zur zwei-

ten Hälfte mit Anhydron gefüllt. In die Verjüngung des Hydrierungsrohres (Abb. 3) bringt man etwas Quarzwolle oder kurzfasrigen Asbest und preßt zu einem kleinen Propfen zusammen; dann schüt-

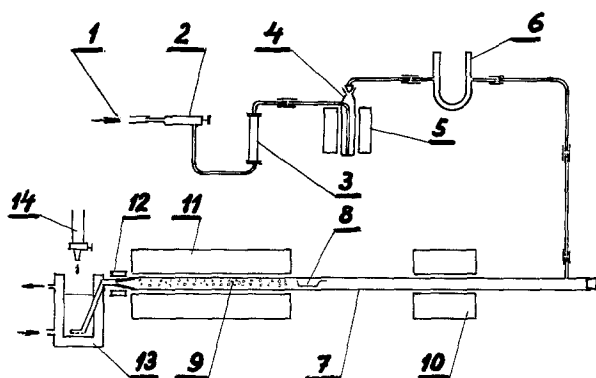


Abb. 1. Apparatur zur hydrogenolytischen Stickstoffbestimmung

- (1) Wasserstoffzufuhr, (2) Nadelventil, (3) Strömungsmesser, (4) Reinigungsgefäß mit Palladiumasbest, (5) Erhitzungssofen (Länge 100 mm, Arbeitstemperatur  $450^{\circ}\text{C}$ ), (6) U-Rohr mit Natronasbest und Anhydron, (7) Hydrierungsrohr (Länge 500 mm, lichte Weite 10 mm, Wandstärke 1 mm), (8) Nickelschiffchen, (9) Nickelskatalysator, (10) Vergasungssofen (100 mm,  $760^{\circ}\text{C}$ ), (11) Katalysatorsofen (100 mm,  $350^{\circ}\text{C}$ ), (12) Heizkörper (40 mm,  $120^{\circ}\text{C}$ ), (13) Absorptionsgefäß, (14) Mikrobürette mit Standardsäure

tet man eine 100 mm lange Schicht des Nickelkatalysators auf und dichtet wieder mit Quarzwolle oder Asbest ab.

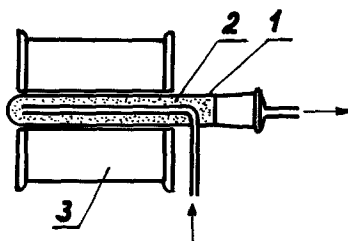


Abb. 2. Reinigungsgefäß

- (1) Quarzröhrchen, (2) Palladiumasbest, (3) Erhitzungssofen (Länge 100 mm, Arbeitstemperatur  $450^{\circ}\text{C}$ )

Die Einzelteile der Apparatur werden nach Abb. 1 zusammengestellt (das Absorptionsgefäß ist vorläufig nicht angeschlossen). Der Schliff am Reinigungsgefäß wird mit Krönigschem Kitt gedichtet, andere Schliffe bleiben trocken.

Die Apparatur wird nun mit Wasserstoff durchgespült, dessen Strömungsgeschwindigkeit auf 120 ml/min mit dem Nadelventil eingestellt wurde. Nach 5 min werden der Ofen um das Reinigungsgefäß sowie der Katalysatorofen eingeschaltet. Zu Beginn des Arbeitstages und jedesmal nach dem Erkalten der Katalysatorschicht wurde der Katalysator durch Hydrierung von etwa 5 mg Acetanilid

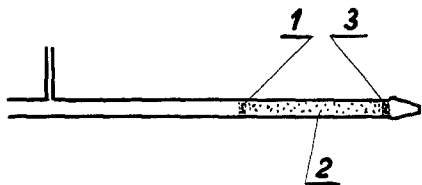


Abb. 3. Hydrierungsrohr mit Katalysator  
(1, 3) Quarzwolle oder Asbest, (2) Katalysator (Schichtlänge 100 mm)

(ohne Titration) konditioniert (siehe unten). Vor der eigentlichen Bestimmung schiebt man über das Einleitungsrohr des Absorptionsgefäßes (Abb. 4) den Heizkörper und schließt es an das Hydrierungs-

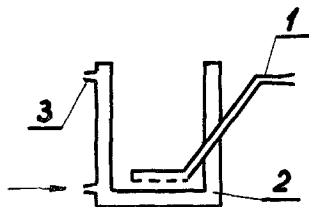


Abb. 4. Absorptionsgefäß mit Außenkühlung  
(1) Wasserstoffzufuhr, (2) Kühlmantel, (3) Zu- und Ableitung von Kühlwasser

rohr. In das Absorptionsgefäß legt man 10 ml demineralisiertes Wasser vor und läßt das Kühlwasser in den Mantel ein.

### *Ausführung der Bestimmung*

#### 1. Standardverfahren

Feste Substanzen (3—6 mg) werden in das vorher ausgeglühte und abgekühlte Nickelschiffchen eingewogen. Flüssige, nicht zu sehr flüchtige Substanzen werden in den üblichen Quarzkapillaren mit Stiel eingewogen; das Nickelschiffchen wird mit etwas Nickelpulver beschickt und die Kapillare mit dem offenen Ende in das Nickelpulver eingesteckt. Man schiebt das Schiffchen in das Hydrierungs-

rohr etwa 10 mm vor die katalytische Schicht, verschließt das Rohr mit einem Gummistopfen und spült mit Wasserstoff (120 ml/sec) 5 min durch. Dann schaltet man die Heizung des VergasungsOfens ein und bringt den Vorschub in Gang; die Vorschubgeschwindigkeit soll man so einstellen, daß der VergasungsOfen in 20 min bis an den katalytischen Ofen gelangt. Bald nach Beginn der Substanzzersetzung schlägt die Färbung des Indikators von violett-rosa nach grün um. Aus der Mikrobürette setzt man soviel Standardsäure zu, daß die Färbung wieder nach rosa umschlägt. Nach einigen Sekunden erscheint wieder freies Ammoniak in der Absorptionslösung, das man unmittelbar neutralisiert. So setzt man fort, bis die erste Rosafärbung bei dem Durchblasen mit Wasserstoff 3 min unverändert bleibt. Der Säureverbrauch wird abgelesen und das Wasser in dem Absorptionsgefäß ausgewechselt. Nach dem Abkühlen des VergasungsOfens nimmt man das Schiffchen aus dem Hydrierungsrohr und die Apparatur ist für die nächste Bestimmung bereit.

## 2. Modifizierte Verfahren

a) Die Substanzprobe wurde auf dem Schiffchen mit der etwa zehnfachen Menge Nickelpulver<sup>1,2</sup> vermischt. Dazu diente ein Nickeldraht, der nach dem Vermischen im Schiffchen bleibt.

b) Die Substanzprobe wurde in der gleichen Weise mit Eisenpulver (Ferrum reductum) vermischt.

c) Die Substanzprobe wurde mit Zinkstaub vermischt.

d) Die Substanzprobe wurde mit wasserfreiem Natriumcarbonat<sup>16</sup> vermischt.

e) Die Substanz wurde auf einer zweifachen (200 mm) Katalysatorschicht hydriert.

f) Die Substanz wurde in einem verminderten Wasserstoffstrom (75 ml/min) hydriert.

g) Die Hydrogenolyse wurde im Strom von feuchtem Wasserstoff durchgeführt. In diesem Falle enthielt das U-Rohr hinter dem Reinigungsgefäß nur Natronasbest und zwischen dem U-Rohr und dem Hydrierungsrohr wurde eine kleine Waschflasche mit Wasser angebracht.

## Ergebnisse

Die Testsubstanzen wurden in zwei Gruppen eingeteilt. In der ersten Gruppe sind verschiedene Körperklassen organischer Stickstoffverbindungen vertreten mit Ausnahme von Substanzen, welche die Bindung N-O enthalten. Die zweite Gruppe umfaßte einige ge-

wöhnliche Verbindungen mit der N-O-Gruppe, wie Nitro-, Nitroso-, Isonitroso- und Azoxyverbindungen. Die Stickstoffbestimmung wurde mit dem Standardverfahren unter Verwendung aller drei Nickelkatalysatoren (A, B, C) ausgeführt.

14 Substanzen der ersten Gruppe wurden analysiert. Die Hydrogenolyse verlief glatt, so daß größtenteils in 10 Minuten die ganze Ammoniakmenge austitriert wurde. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gefundenen Stickstoffwerte entsprachen durchwegs dem theoretischen Stickstoffgehalt in den üblichen Grenzen von  $\pm 0,3\%$ .

Tabelle 1. Stickstoffbestimmung in Testsubstanzen  
(Außer von Substanzen mit N-O-Bindung)

Substanz	ber. % N	A gef. % N		B gef. % N		C gef. % N	
Harnstoff . . . . .	46,65	+0,11	+0,09	-0,13	-0,03	-0,16	-0,25
Anthranilsäure .	10,21	+0,30	-0,05	-0,09	-0,10	+0,04	-0,04
4-Aminobenzoesäure . . . . .	10,21	$\pm 0,00$	-0,05	-0,08	-0,04	+0,12	-0,01
Acetanilid . . . . .	10,36	+0,14	+0,03	+0,12	-0,07	+0,16	-0,05
Benzanilid . . . . .	7,11	+0,02	-0,05	+0,01	+0,05	+0,04	+0,01
Diphenylamin ..	8,28	+0,09	-0,03	-0,02	+0,01	+0,02	-0,08
Carbazol . . . . .	8,38	+0,13	-0,10	-0,21	-0,14	-0,21	-0,15
8-Hydroxychinolin . . . . .	9,66	-0,06	+0,02	-0,04	$\pm 0,00$	-0,03	-0,06
Antipyrin . . . . .	14,73	+0,05	-0,18	+0,09	-0,06	-0,03	+0,20
Koffein (Monohydrat) . . . . .	26,45	-0,04	+0,17	-0,18	+0,16	-0,12	+0,19
Benzonitril . . . . .	13,58	+0,02	+0,09	+0,08	-0,05	+0,14	-0,02
2-Hydroxy-3-Naphtholsäurehydrazid ..	13,87	-0,04	-0,09	+0,07	-0,11	-0,04	+0,02
Azobenzol . . . . .	15,38	+0,15	+0,23	-0,10	-0,04	+0,07	+0,01
Benzolazo-2-naphthol . . . . .	11,28	-0,04	-0,11	+0,01	-0,28	-0,11	-0,08

Katalysator A (Nickelasbest, 350° C), B (Nickel + Thoriumoxid + Asbest, 350° C), C (Nickel + Magnesiumoxid, 350° C)

Die Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen in 15 Testsubstanzen der zweiten Gruppe sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Der



Substanzstickstoff wird offenbar nur bei einigen Körperklassen quantitativ in Ammoniak umgewandelt. Es hängt von der Art und Zahl der Stickstoffgruppen im Substanzmolekül ab. Die Isonitrosover-

Tabelle 2. Stickstoffbestimmung in Testsubstanzen mit N-O-Bindungen

Substanz	ber. % N	A gef. % N		B gef. % N		C gef. % N	
Nitrobenzol . . . .	11,39	+0,16	+0,09	+0,02	-0,17	+0,16	+0,03
2-Nitrophenol . .	10,07	-0,12	-0,13	+0,01	-0,12	-0,12	-0,17
4-Nitrobenzoesäure . . . . .	8,39	-0,09	-0,05	-0,11	-0,06	-0,06	-0,14
3-Nitroanilin . . .	20,28	-0,39	-0,05	+0,03	+0,15	-0,01	±0,00
1,3-Dinitrobenzol	16,66	-2,95	-2,41	-2,24	-2,78	-2,42	-3,12
2,4-Dinitrophenol . . . . .	15,22	-1,75	-1,98	-1,54	-1,88	-2,00	-1,55
3,5-Dinitrobenzoesäure . . .	13,21	-1,47	-1,18	-1,30	-1,13	-1,82	-1,35
2,4-Dinitroanilin	22,94	-3,79	-3,51	-3,01	-2,99	-2,76	-3,42
2,4-Dinitrophenylhydrazin .	28,30	-5,70	-4,91	-5,94	-5,12	-6,52	-5,28
Pikrinsäure . . . .	18,35	-3,01	-2,89	-1,37	-1,22	-2,18	-2,30
1-Nitroso-2-naphthol . . . . .	8,09	-2,31	-2,39	-2,03	-2,12	-2,40	-2,39
N-Methyl-N-phenylnitrosamin	20,53	-2,22	-2,51	-2,36	-2,14	-2,96	-2,54
N-Methyl-N-4-methylphenylnitrosamin . . . . .	18,65	-2,51	-2,74	-2,60	-2,40	-3,08	-2,70

Katalysator A (Nickelasbest, 350° C), B (Nickel + Thoriumoxid + Asbest, 350° C), C (Nickel + Magnesiumoxid, 350° C)

bindungen (Oxime) und die Azoxyverbindungen wurden ohne Schwierigkeiten hydriert und lieferten der Theorie entsprechende Stickstoffwerte.

Alle untersuchten C-Mononitroverbindungen gaben durch Hydrogenolyse unter den Standardbedingungen den Stickstoff quantitativ als Ammoniak ab, jedoch etwas langsamer als die Substanzen der ersten Gruppe. Dies äußerte sich durch Verzögerung des Titrationsendes. Im Gegensatz dazu lieferten Dinitro- und Trinitroverbindungen (mit den an Kohlenstoff gebundenen Nitrogruppen) unter

denselben Bedingungen 80—90% Stickstoff als Ammoniak. Dabei waren die Unterschiede in den Ergebnissen mit den einzelnen Hydrierungskatalysatoren bedeutungslos. Die C-Nitrosoverbindung (1-Nitroso-2-naphthol) lieferte unter den Standardbedingungen nur etwa 65% und beide N-Nitrosoverbindungen (Nitrosamine) 87% Stickstoff in Form von Ammoniak.

Aus den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung kann man schließen, daß die experimentellen Bedingungen des Standardverfahrens zur quantitativen Reduktion von Stickstoff in den Dinitro- und Polynitroverbindungen sowie in den Nitrosoverbindungen nicht genügen. Darum versuchten wir, den Hydrierungseffekt durch Verwendung reduktiver Zusätze zur Substanzprobe oder durch Verlängerung der Berührungszeit der Zersetzungsprodukte mit dem Katalysator zu erhöhen. Schließlich versuchten wir die Hydrogenolyse mit feuchtem Wasserstoff, um das ursprüngliche Verfahren von ter Meulen genau zu reproduzieren; der Autor entwickelte nämlich den Wasserstoff aus Zink und verd. Schwefelsäure, reinigte ihn mit saurer und alkalischer Permanganatlösung, trocknete ihn aber nicht.

Diese modifizierten Verfahren erprobten wir an 3 Testsubstanzen unter Verwendung von Nickel + Magnesiumoxid als Hydrierungskatalysator. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3. Stickstoffbestimmung in einigen Nitro- und Nitrosoverbindungen durch modifizierte Verfahren  
Hydrierungskatalysator Nickel + Magnesiumoxid

Substanz	ber. % N	gef. % N			
		s	a	b	c
2,4-Dinitroanilin . . . . .	22,94	Ø -3,63	-1,75	-3,20	-5,20
Pikrinsäure . . . . .	18,35	Ø -2,24	-2,30	-5,82	-6,18
1-Nitroso-2-naphthol . .	8,09	Ø -2,40	-2,02	-2,03	-2,60

Substanz	ber. % N	gef. % N			
		d	e	f	g
2,4-Dinitroanilin . . . . .	22,94	-3,50	-2,70	-1,80	-3,73
Pikrinsäure . . . . .	18,35	-6,52	-2,85	-2,25	-3,19
1-Nitroso-2-naphthol . .	8,09	-2,52	-2,12	-2,40	-2,03

s = Standardverfahren; die sonstigen Buchstaben beziehen sich auf einzelne modifizierte Verfahren (siehe Ausführung der Analyse).

Es ist klar, daß dieses oder jenes modifizierte Verfahren den Stickstoffwert gegenüber dem Standardverfahren mehr oder weniger ausgeprägt erhöhte. In keinem Falle wurde der theoretische Wert erreicht.

### Schlußfolgerung

Nach unseren bisherigen Erfahrungen zeigt sich die Methode zur Bestimmung des Stickstoffes nach ter Meulen in organischen Verbindungen vom Standpunkt der Stickstoffbindung als im breiten Umfang anwendbar, doch nicht als ganz universell. Wir betrachten immerhin das Problem der Verwendung dieser Methode für Nitro- und Nitrosoverbindungen nicht als abgeschlossen und werden es weiter verfolgen.

### Zusammenfassung

*Beiträge zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen durch katalytische Hydrogenolyse in der Gasphase. I*

Die Anwendbarkeit der Methode nach ter Meulen zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen wurde mit Rücksicht auf die Stickstoffbindung überprüft. Eine Reihe von Testsubstanzen aus verschiedenen Körperklassen wurde auf drei Nickelkatalysatoren (Nickelasbest, Nickel + Thoriumoxid + Asbest, granuliertes Nickel + Magnesiumoxid) hydriert. Substanzen, welche den Stickstoff in Form von Amino-, Azo-, Azoxy-, Isonitroso-, Mononitro-, N-N oder heterocyklischem Stickstoff enthielten, lieferten richtige Stickstoffwerte. Substanzen mit zwei oder drei Nitrogruppen oder einer Nitrosogruppe im Molekül gaben wesentlich zu niedrige Stickstoffwerte im Vergleich zur Theorie. Versuche, die Hydrierungsbedingungen durch Abänderung des Standardverfahrens besser zu gestalten, schlugen fehl.

### Summary

*Contributions to Nitrogen Assay in Organic Substances by Catalytic Hydrogenolysis in the Gas Phase. I*

The applicability of the method for determination of nitrogen in organic compounds according to ter Meulen was checked with regard to nitrogen binding. A series of test substances from various organic groups was hydrogenated on three nickel catalysts (nickel asbestos, nickel + thorium oxide + asbestos, granulated nickel + magnesium oxide). Substances which contained nitrogen in the form of amino, azo, azoxy, isonitroso, mononitro, N-N or heterocyclic nitrogen provided correct nitrogen values.

Substances with two or three nitro groups or a nitroso group in the molecule gave nitrogen values which were far too low compared to theory. Attempts to improve the hydrogenation conditions by altering the standard procedure failed.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. ter Meulen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 643 (1924).
- <sup>2</sup> H. ter Meulen und J. Heslinga, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig: Akad. Verlagsges. 1927.
- <sup>3</sup> A. Lacourt und Ch. F. Chang, Bull. soc. chim. Belg. **49**, 167 (1940).
- <sup>4</sup> J. Holowchak, G. E. C. Wear und E. L. Baldeschwieler, Analyt. Chemistry **24**, 1754 (1952).
- <sup>5</sup> R. W. King und W. B. M. Faulconer, Analyt. Chemistry **28**, 255 (1956).
- <sup>6</sup> J. E. C. Schluter, Analyt. Chemistry **31**, 1576 (1959).
- <sup>7</sup> R. L. Martin, Analyt. Chemistry **38**, 1209 (1966).
- <sup>8</sup> I. J. Oita, Analyt. Chemistry **40**, 1753 (1968).
- <sup>9</sup> D. R. Rhodes, J. R. Hopkins und J. C. Gaffy, Analyt. Chemistry **43**, 556 (1971).
- <sup>10</sup> I. J. Oita, Analyt. Chemistry **43**, 624 (1971).
- <sup>11</sup> Dohrmann Instruments, Mt. View, Calif. (USA).
- <sup>12</sup> N. E. Gelman und M. O. Korshun, Zhurn. Anal. Chim. **12**, 128
- <sup>13</sup> K. Ubík, Microchem. J. **17**, 556 (1972).
- (1957).
- <sup>14</sup> K. Ubík, Microchem. J. **18**, 29 (1973).
- <sup>15</sup> K. Bürger, Mikrochim. Acta [Wien] 1957 313.
- <sup>16</sup> H. ter Meulen, Bull. soc. chim. Belg. **49**, 103 (1940).

*Korrespondenz und Sonderdrucke:* Prof. Dr. Ing. Miroslav Jureček, Dr. Sc., Palacké'ho 2417, 53002 Pardubice, ČSSR.