

ODMĚRNÉ STANOVENÍ HYDRAZINHYDRÁTU

JIRÍ BRANDŠTETR

Vojenská technická akademie v Brně

Široké použití hydrazinhydrátu jakožto redukovadla při průmyslové výrobě i v laboratořích vyžaduje jeho spolehlivého analytického stanovení. Dosavadní používané odměrné metody nejsou dostatečně přesné nebo nepodávají úplný obraz o jakosti výrobku. Proto byl vypracován jednoduchý způsob, kterým lze alkalimetrickou a permanganometrickou titrací v jednom podílu spolehlivě stanovit jak obsah hydrazinhydrátu, tak i amoniak v něm obsažený.

Je sporné, zda hydrazinhydrát, $N_2H_4 \cdot H_2O$, skutečně existuje jako chemické individuum kapalného skupenství nebo ve vodných zředěných roztocích; pravděpodobně jde o směs hydrazinu, N_2H_4 , a vody. Přesto však je zvykem stanovit sílu vyrobené sloučeniny procentovým obsahem hydrazinhydrátu. Podle obchodních zvyklostí se dodává hydrazinhydrát v koncentracích 40%, 85% a 100% $N_2H_4 \cdot H_2O$. Výroba hydrazinhydrátu je podrobně popsána v článku E. Kordíka [1] a v knize L. F. Audrietha a B. A. Oggové [2].

Reakce mezi hydrazinem a vodou je vyjádřena rovnicí:



a disociační konstanta pro rovnovážný stav této reakce byla vypočtena [3] $K_1 = 8,5 \cdot 10^{-7}$. Má tedy hydrazinhydrát reakci zásaditou. Hydrazin tvoří i řadu solí, které by odpovídaly hydrazinu jako dvojsytné zásadě. Vypočtená druhá disociační konstanta odpovídající hydrazinu jako dvojsytné zásadě, jak ukazuje rovnice:



má však hodnotu tak malou ($K_2 = 8,9 \cdot 10^{-16}$), že taková sůl se ve vodném roztoku hydrolysuje. Je tedy hydrazinhydrát zásadou jednosytnou, což dokazuje i elektrometrická titrace roztoku hydrazinu [4], a lze jej titrovat odměrným roztokem kyseliny na vhodný indikátor.

Vodní roztoky hydrazinu (rovněž tak zalkalisované roztoky solí hydrazinu) podléhají snadno oxydaci vzdušným kyslíkem. Rozklad hydrazinhydrátu je neobyčejně urychlován přítomností některých látek, jako kovových kysličníků a některých kovů, hlavně pak účinkem stop kovových iontů, zejména Cu^{2+} . Poněvadž oxydace hydrazinhydrátu probíhá přibližně podle rovnice:



obsahuje hydrazinhydrát téměř vždy též amoniak, což lze často zjistit i pouhým čichem. Proto se doporučuje při stanovení obsahu hydrazinhydrátu i jeho čistoty přihlížet k této okolnosti.

Sovětské normy [5] stanoví obsah hydrazinhydrátu přímou titrací kyselinou solnou na methylovanž. Touto titrací se však neutralisuje současně i přítomný amoniak, takže výsledky jsou pak vyšší, než odpovídá skutečnému obsahu hydrazinhydrátu.

Pro své silné redukční schopnosti lze hydrazinhydrát velmi dobře stanovit též oxydimetricky. Při těchto stanoveních je však nutné, aby se hydrazin oxydoval kvantitativně až na dusík podle rovnice:



což vyžaduje speciálních podmínek. Pokud vzniká oxydaci hydrazinu též NH_3 nebo N_3H , nelze toho užít ke stanovení.

V Merckových předpisech [6] se doporučuje pro stanovení obsahu hydrazinhydrátu jak titrace kyselinou solnou, tak i oxydimetrická titrace (jodem), avšak bez jakéhokoliv dalšího závěru. Je-li přítomen současně amoniak, není možné přikládat oxydimetrické i acidimetrické titraci tentýž význam a nutno volit pro stanovení obsahu hydrazinhydrátu takový postup, který by stanovil toliko N_2H_4 i v přítomnosti amoniaku. Tyto podmínky splňuje oxydimetrická titrace v kyselém prostředí. Přítomný amoniak se pak stanoví pouhým vypočtením z rozdílu procentových hodnot, získaných při alkalimetrickém a oxydimetrickém stanovení.

R. A. Penneman a L. F. Audrieth [7] kombinují alkalimetrické stanovení s titrací jodičnanem; při analýze uměle připravených vzorků z hydrazinu a amoniaku dosahují dobrých výsledků. W. Pugh a W. K. Heyns [8] doporučují destilační stanovení amoniaku, a to tak, že nejprve hydrazin zoxydují (kvantitativně až na dusík) a pak po zalkalisování amoniak oddestilují. Tento způsob je však dosti zdoluhavý a poskytuje při stanovení menších množství amoniaku v hydrazinhydrátu poněkud kolísavé výsledky.

Z dosud navržených oxydimetrických způsobů stanovení hydrazinu nejlépe vyhovuje titrace bromičnanem. Stejně přesné výsledky poskytuje titrace manganistanem za přítomnosti bromidu draselného ve zředěné kyselině sírové, kterou doporučují A. Jílek a J. Brandštettr [9] pro stanovení solí hydrazinu. Titrace odměrným roztokem jodu, kterou navrhuje při stanovení hydrazinhydrátu E. Merck [6], je méně vhodná. Kritický přehled všech navržených oxydimetrických způsobů stanovení je podán v již zmíněné práci [9].

Poněvadž alkalicky reagující roztok hydrazinhydrátu podléhá snadno

vzdušné oxydaci, nutno volit takový postup, který by tuto oxydaci omezil na míru co možná nejmenší, aby dosažené výsledky byly správné i shodné mezi sebou. Oxydace se může zúčastnit i vzdušný kyslík, pohlcený ve vodě, které se použije k rozpuštění (zředění) hydrazinhydrátu, poněvadž takovýto roztok podléhá rozkladu i v uzavřené nádobě. Proto raději nepřipravujeme zásobní roztok hydrazinhydrátu do odměrky, nýbrž navažujeme vzorek nejlépe nassátím do ampulky a titraci odměrným roztokem kyseliny solné provádíme rychle. Vzniklý kyselý roztok hydrazinové soli (případně ještě okyselený) nepodléhá již vzdušné oxydaci a možno jej beze spěchu spláchnout do odměrky a doplnit po objemovou značku. V alikvotním odpipetovaném podílu stanoví se potom obsah hydrazinhydrátu ještě oxydimetricky. Při práci nutno dbát obzvláštní čistoty všeho užitého nádobí.

Acidimetrické stanovení hydrazinhydrátu

Hydrazinhydrát se titruje jako jednosytná zásada přímo odměrným roztokem kyseliny solné. Poněvadž pH titrovaných roztoků, obsahujících různé množství hydrazinhydrátu (při běžných analysách nemá titrovaný roztok vždy tutéž koncentraci hydrazinu), se pohybuje v rozmezí 3,8—5,5, je zřejmé, že bude obtížná správná volba indikátoru, neboť interval přeměny je u methyloranže 3,1—4,4 a u methylčerveně 4,4—6,2. Je proto výhodné použít k titraci silnějšího roztoku kyseliny solné, nejlépe 0,5 N nebo N-HCl (tato normalita je doporučena též v sovětských normách), poněvadž k vyvolání změny zbarvení indikátoru stačí 1 kapka odměrného roztoku HCl. Alkalimetrické stanovení hydrazinhydrátu zavedli T. Curtius a J. Schulz [10] a bylo provedeno též potenciometricky [4].

Postup stanovení. Do zvážené skleněné ampulky, kterou si připravíme protažením a vyfouknutím skleněné trubičky, nassajeme po zahřátí její špičky asi 1—1,5 g vzorku, protažený konec otřeme útržkem filtračního papíru, opatrně zatavíme a po vychladnutí ampulku zvážíme. Poněvadž hydrazinhydrát při zahřátí bouchá, je výhodné, aby protažený konec ampulky byl asi 8 cm dlouhý. Ampulku vložíme do Erlenmeyerovy baňky objemu 200 ml se širším hrdlem, do které jsme přidali asi 40 ml destilované vody, aby ampulka byla pokud možno ponořena, a 2 kapky 0,2% roztoku methylčerveně. Ampulku opatrně rozbijeme tyčinkou a ihned titrujeme 0,5 N-kyselinou solnou do červeného zbarvení. Pak tyčinkou důkladně rozdrtíme všechny kousky kapiláry z ampulky a dotitrujeme, je-li třeba. Výsledky dvou souběžně provedených stanovení se zpravidla neliší o více než 0,1%, jinak provedeme třetí stanovení.

Po dotitrování přidáme ještě dalších 25 ml 0,5 N-HCl, poněvadž kyselý roztok je stálý vůči atmosferickému kyslíku, přelijeme kvantitativně do 500 ml

odměrné baňky, doplníme destilovanou vodou po objemovou značku a promícháme. Tak připravíme roztok pro oxydimetrickou titraci.

Oxydimetrické stanovení hydrazinhydrátu

Ačkoliv titrace bromičnanem poskytuje rovněž spolehlivé výsledky, použijeme raději manganistanu draselného za přítomnosti KBr ve zředěné kyselině sírové. V prostředí H_2SO_4 jsou výsledky mnohem shodnější mezi sebou než v prostředí HCl, které se používá při titraci bromičnanem; mimo to roztok manganistanu je mnohem obvyklejší v analytických laboratořích než odměrný roztok KBrO_3 .

Z navržených indikátorů [9] poskytuje nejlepší barevný přechod modře zbarvený roztok azobarviva *kyselé černi 10 B*. Možno též použít 0,2% vodného roztoku indigokarmínu. Tři kapky indikátoru přidáváme s výhodou až ke konci titrace, poněvadž zbarvení během titrace ztrácí na intenzitě. Za tím účelem vypočteme z výsledku alkalimetrického stanovení očekávanou spotřebu manganistanu.

Postup stanovení. Z připraveného roztoku v odměrce obsahu 500 ml odpipetujeme po 25 ml roztoku do dvou Erlenmeyerových baněk objemu 250 ml. Do každé přidáme 3 g KBr, 50 ml zředěné kyseliny sírové (1 : 4) a zahřejeme do varu. Horký roztok titrujeme 0,1 N roztokem manganistanu draselného rychlým sledem kapek za míchání (s výhodou možno použít elektromagnetické míchačky) něco pod očekávanou spotřebu. Nato přidáme 3 kapky indikátorového roztoku *kyselé černi 10 B* (nebo indigokarmínu) a dotitrujeme, až modré zbarvení právě přejde ve slabě růžové (za použití indigokarmínu do slabě žlutozeleného zbarvení). Výsledky obou souběžně provedených stanovení se liší maximálně o 0,2%.

Stanovení obsahu amoniaku

V případě, že by alkalimetrické i oxydimetrické stanovení poskytlo stejné výsledky, neobsahoval by hydrazinhydrát žádný amoniak. Většinou však alkalimetrické stanovení poskytne výsledky vyšší, které je nutno přičíst na vrub přítomnému amoniaku. Množství amoniaku lze zjistit jednoduchým výpočtem. Rozdíl procentových obsahů hydrazinhydrátu, stanovených alkalimetricky a oxydimetricky, vynásobíme přepočítacím faktorem $\frac{\text{NH}_3}{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, jehož hodnota je 0,3401. Takto vypočtené množství amoniaku souhlasí s množstvím nalezeným přímým stanovením destilací [8] po odstranění N_2H_4 oxydací na dusík.

Stanovení obsahu $N_2H_4 \cdot H_2O$ a NH_3 v cca 80 a 50% hydrazinhydrátu

obsah $N_2H_4 \cdot H_2O$ v %, stanovený		obsah NH_3 v %, zjištěný	
alkalimetry	oxydimetry	výpočet	destilací ze zvláštních navážek po odstranění hydrazinu
80,67	77,04	1,23	1,21
80,61	76,97	1,24	1,37
80,73	77,07	1,24	1,25
průměr 80,66	průměr 77,03	průměr 1,24	průměr 1,28
47,80	45,48	0,79	0,70
47,91	45,77	0,73	0,71
48,04	45,89	0,73	0,63
průměr: 47,92	průměr: 45,71	průměr: 0,75	průměr: 0,68

Souhrn

Hodnota hydrazinhydrátu se stanoví podle dosavadních předpisů alkalimetrickou titrací, což však není správné, obsahuje-li hydrazinhydrát i jiné zásadité látky, hlavně amoniak, který se titruje s sebou. Poněvadž amoniak vzniká při rozkladu hydrazinu, doporučuje se stanovit vždy též jeho množství, a to výpočtem z rozdílů výsledků, dosažených při alkalimetrické a oxydimetrické titraci. Výsledky dosažené tímto způsobem dokonale souhlasí s destilačním stanovením amoniaku v hydrazinhydrátu. Pro alkalimetrické stanovení je nejvýhodnější 0,5 N roztok kyseliny solné. Oxydimetrická titrace se provádí s výhodou 0,1 N roztokem manganistanu draselného v prostředí zředěné kyseliny sírové v přítomnosti bromidu draselného, a to po provedené alkalimetrické titraci v tomtéž podílu.

ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАТА ГИДРАЗИНА

ИИРЖИ БРАНДШТЕП
Военная техническая академия, Брно

Выводы

Гидрат гидразина определяется по ГОСТ путем алкаиметрического титрования. Результаты получаются неправильными, если гидрат гидразина содержит другие основные вещества, в особенности аммиак, который нейтрализуется одновременно. Так как аммиак получается разложением гидразина, рекомендуется определять его количество тоже из разницы результатов, полученных при алкаиметрическом и оксидиметрическом титрованиях. Результаты полученные этим способом точно совпадают

с определением аммиака по дистилляционному методу. Для алкаиметрического титрования лучше всего пользоваться 0,5 н раствором соляной кислоты. Оксидиметрическое определение выгоднее проводить с применением 0,1 н раствора перманганата калия в кислой среде разбавленной серной кислоты в присутствии бромистого калия, именно после алкаиметрического титрования в том же растворе.

Получено в редакции 19-го января 1954 г.

MASSANALYTISCHE BESTIMMUNG DES HYDRAZINHYDRATES

JIŘÍ BRANDŠTETR

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Der Gehalt des Hydrazinhydrates wird gemäss den bisherigen Vorschriften durch alkalimetrische Titration bestimmt, was jedoch dann unrichtig ist, wenn das Hydrazinhydrat noch andere basische Stoffe, namentlich Ammoniak, enthält, welches gleichfalls titriert wird. Nachdem bei der Zersetzung des Hydrazins Ammoniak entsteht, empfiehlt es sich, immer auch dessen Menge zu bestimmen, u. zw. durch Berechnung des Unterschiedes der analytischen Ergebnisse der alkalimetrischen und der oxydimetrischen Titration. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse stimmen vollkommen überein mit jenen, die durch eine Destillationsbestimmung des Ammoniaks im Hydrazinhydrat erhalten würden. Für die alkalimetrische Bestimmung benützt man am vorteilhaftesten 0,5 n HCl. Die oxydimetrische Titration führt man vorteilhaft mit einer 0,1 n Kaliumpermanganatlösung a. us, u. zw. in verdünnter Schwefelsäurelösung in Gegenwart von Kaliumbromid, nach erfolgter alkalimetrischer Titration in demselben Flüssigkeitsanteil.

In die Redaktion eingelangt den 19. I. 1954

LITERATURA

1. Kordík E., Chem. průmysl 3, 97 (1953).
2. Audrieth L. F., Ogg B. A., *Chemistry of Hydrazine*, New York 1951.
3. Schwarzenbach G., Helv. chim. Acta 19, 178 (1936).
4. Gilbert E. C., J. Amer. chem. Soc. 46, 2648 (1924).
5. *Reaktivy organičeskije*, Sbornik standartov, Moskva 1951.
6. Merck E., *Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit*, Darmstadt 1939.
7. Pennenman R. A., Audrieth L. F., Anal. Chem. 20, 1058 (1948).
8. Pugh W., Heyns W. K., Analyst 78, 177 (1953).
9. Jílek A., Brandštetr J., Chem. zvesti 7, 611 (1953).
10. Curtius T., Schulz J., J. prakt. Chem. (2), 42, 521 (1890).

Došlo do redakcie 19. I. 1954