

OXYDIMETRICKÉ STANOVENÍ SOLÍ HYDRAZINU

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR
Vojenská technická akademie v Brně

Úvod

Hydrazin a jeho soli jsou velmi důležitými redukčními látkami v anorganické, organické i analytické chemii a potřeba jejich spolehlivého stanovení vyžádala si již pozornosti četných pracovníků. Navržené metody pro oxydimetrické stanovení hydrazinu se zakládají na oxydaci nejrůznějšími oxydačními činidly v prostředí kyselém i zásaditém, a to zpravidla podle rovnice:



Poněvadž četná sdělení si značně odporují a většina navržených metod dává málo uspokojivé výsledky, ukázala se nutnost překontrolovat dosavadní metody. Na základě získaných zkušeností navrhli jsme nový způsob stanovení hydrazinu a jeho solí manganistanem draselným nebo síranem ceričitým ve zředěné kyselině solné nebo sírové za přídavku bromidu draselného.

K porovnání s našim způsobem kontrolovali jsme některá užívaná oxydimetrická stanovení hydrazinu a výsledky v tomto pojednání uvádíme.

Stanovení manganistanem

Pokusy o stanovení hydrazinu manganistanem nevedly podle literatury k cíli [9], poněvadž vedle reakce (1) oxydoval se hydrazin též podle rovnice:



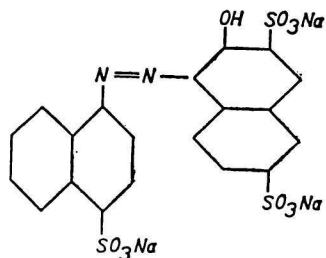
I. M. Kolthoff [11] doporučil titraci hydrazinu manganistanem v dosti silné kyselině chlorovodíkové za varu. Toto přímé stanovení má konec titrace velice nezřetelný, neboť po úplné oxydaci hydrazinu za horka se ihned oxyduje kyselina chlorovodíková na chlor. Týž autor doporučuje též stanovit hydrazin manganistanem ve zředěném hydroxydu alkalickém. Hydrazin se však v zásaditém prostředí velmi snadno oxyduje již atmosferickým kyslíkem [1, 9] a proto výsledky jsou nižší. Potenciometrická titrace při tomto způsobu nedává použitelnou křivku [16]; proto ani tento postup nenalezl v praxi použití.

Stanovení hydrazinu manganistanem ve zředěné kyselině chlorovodíkové nebo sírové za přítomnosti bromidu draselného

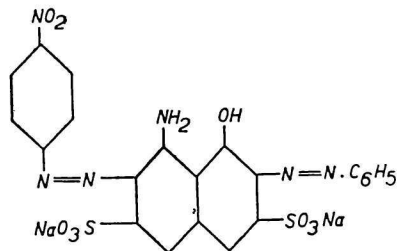
Zjistili jsme, že stanovení hydrazinu manganistanem dává spolehlivé výsledky, titruje-li se za horka ve zředěné HCl nebo H₂SO₄ za přídavku bromidu draselného. Za těchto podmínek nastává totiž okamžitá oxydace bromidu manganistanem na brom, jímž se ihned oxyduje hydrazin za vzniku dusíku podle rovnice:



Po úplné oxydaci hydrazinu uvolňuje další manganistan z přítomného přebytečného bromidu brom, jímž se roztok zbarvuje žlutě. Zbarvení však není intensivní tak, aby přesně ukázalo konec titrace. Proto nutno přidat vhodný indikátor, který reaguje ihned s uvolněným bromem a zřetelně změní barvu. Při tomto stanovení lze užít 0,2% vodního roztoku indigokarmínu, tak jako při stanovení hydrazinu bromičnanem [8]. Je však výhodnější přidati tři kapky roztoku toho indikátoru až ku konci titrace. Změna modrého zbarvení na bledě zelené je dosti jasná. Nelze zde upotřebit methyloranže ani methylčerveně, jichž se používá při některých stanoveních bromičnanem. Výhodnější než indigokarmín jsou sulfonovaná azobarviva *Viktoria rubín* (amaranth) nebo *kyselá čern 10 B* (Naphtolblauschwarz 10 B), která mají složení:



Viktoria rubín



Kyselá čern 10 B



Tato barviva byla navržena jako indikátory pro stanovení trojmocného arsenu nebo antimonu bromičnanem [14] a lze jich s úspěchem použít i zde. Poněvadž se tato azobarviva při titraci poněkud rozrušují přechodně uvolňovaným bromem, je výhodnější přidávat indikátor až ke konci titrace. Přípravuje se 0,2% vodní roztok, jehož dvě kapky postačí, aby se dosáhlo dostatečného zbarvení. Slepým pokusem se zjistilo, že ještě 5 kapek roztoku indikátoru stačí odbarvit brom, uvolněný jedinou kapkou 0,1 n roztoku manganistanu. Není tedy nutno od celkové spotřeby odpočítávat objem oxydovadla, spotřebovaný

na odbarvení indikátoru, jak se většinou doporučuje při použití indigokarmínu. Rovněž potenciometricky jsme potvrdili, že změna zbarvení dokonale souhlasí s potenciálním skokem, který při této titraci je velice zřetelný. Červený *Viktoria rubín* se v ekvivalenci odbarvuje. *Kyselá čern 10 B* přechází ze sytě modrozeleného zbarvení přes světle fialové při ekvivalenci do bledě narůžovělého. Oxydace azobarviva bromem není okamžitá a proto poslední kapky odměrného roztoku manganistanu nutno přidávat asi v třívteřinových intervalech.

Roztok před titrací nutno zahřát asi na 80—90° C. Je-li teplota pod 50° C, klesá spotřeba manganistanu, ačkoliv titrace zdánlivě probíhá bezvadně, a také potenciální skok je jasný.

Byly přidávány 2—3 g bromidu draselného. Při větším množství bromidu výsledky poněkud kolísají, při menším množství je spotřeba manganistanu značně nižší.

Rozmezí kyselosti je zde výhodnější než při stanovení bromičnanem. Bez vlivu na přesnost stanovení lze titrovat v prostředí 1,5—5 nHCl. Při titraci ve zředěné kyselině sírové se k určitému objemu přibližně 0,1 n roztoku hydrázinové soli přidá asi dvojnásobné množství H_2SO_4 (1 : 4). Výsledky titrace v koncentrovanější kyselině sírové dosti kolísají, ve zředěnější kyselině jsou příliš nízké.

Poněvadž při titraci unikající dusík strhuje drobné kapičky roztoku v podobě jemné mlhy, což způsobuje ztráty a tím kolísavé výsledky, doporučujeme používat Erlenmeyerových baněk a manganistan přidávat rychlým sledem kapek, t. j. tak, aby roztok jen mírně šuměl unikajícím dusíkem.

Postup stanovení síranu nebo chloridu hydrazinu manganistanem v přítomnosti bromidu draselného

Odváží se z rozdílů takové množství prodejné soli, aby vznikl pro $\frac{1}{4}$ litru přibližně 0,1 n roztok. Odvážené množství se rozpustí v teplé destilované vodě a po ochlazení se doplní v odměrce na 250 ml a promíchá se. Z roztoku se odpipetuje (nebo lépe odbyretuje) 30 ml do Erlenmeyerovy baňky (obsah 250 ml); přidají se 2—3 g KBr, 50 ml HCl (1 : 2) nebo H_2SO_4 (1 : 4) a roztok se zahřeje na 80—90° C. Pro předběžné stanovení se přidá 5 kapek některého z uvedených indikátorů a titruje se do změny zbarvení. Pak se teprve provede přesné stanovení; přidá se asi o 0,3 ml manganistanu méně než při předešlé titraci a pak teprve 2 kapky indikátoru. Stěny Erlenmeyerovy baňky se opláchnou horkou destilovanou vodou a roztok se dotitruje po kapkách do změny zbarvení. Výsledky, získané při tomto postupu, uvádí tab. 1. Titraci lze vykonat též

potenciometricky; při menší koncentraci kyseliny je potenciální skok větší.

Tato metoda dovoluje použít čistého síranu hydrazinu i pro stanovení faktoru přibližně 0,1 n roztoku manganistanu. Tab. 2 ukazuje stanovení faktoru manganistanu na síran hydrazinu a na jiné základní látky.

Tabulka 1
Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku
 $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

okyseleno	spotřeba 0,1 n roztoku manga- nistanu* v ml	průměr
50 ml HCl (1 : 2)	29,82	29,76
50 ml HCl (1 : 2)	29,76	
50 ml HCl (1 : 2)	29,78	
50 ml HCl (1 : 2)	29,76	
50 ml HCl (1 : 2)	29,76	
50 ml HCl (1 : 2)	29,79	
50 ml H_2SO_4 (1 : 4)	29,74	29,75
50 ml H_2SO_4 (1 : 4)	29,78	
50 ml H_2SO_4 (1 : 4)	29,73	
50 ml H_2SO_4 (1 : 4)	29,76	

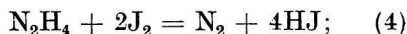
* Faktor stanoven na kyselinu šťavelovou nebo šťavelan sodný.

Jednotlivé navážky jsou nevýhodné pro malý ekvivalent.

Jak patrně, síran hydrazinu dává výsledky poněkud kolísavé, přesto však uspokojivé; kyselina šťavelová nebo šťavelan sodný poskytují výsledky přesnější, poněvadž tyto látky jsou čistší.

Stanovení jodem

Jod reaguje s hydrazinem v neutrálním prostředí podle rovnice:



v kyselém prostředí reakce probíhá jen velice zvolna. Reakce (4) použil R. Stolle [3] k odměrnému stanovení hydrazinu; k otupení kyseliny přidává kyselý uhličitán sodný. Titruje jodem za použití škrobového mazu. Ke konci titrace je však odbarvování škrobového mazu příliš zdlouhavé. Proto I. M. Kolthoff [11] doporučuje titrovat bez škrobu do žlutého zbarvení, jež vytrvá 2 minuty. Podle sovětských norem [22] se stanoví čistota síranu hydrazinu (GOST 5841—51) nebo chloridu hydrazinu (GOST 5856—51) podobně přímo jodometricky a titruje se do žlutého zbarvení, jež vytrvá 5 minut.

Německé Merckovy předpisy [24] titrují soli hydrazinu dle Stolleho, J. Rosin [25] (americké standarty) navažuje 0,1 g síranu hydrazinu, přidává jod v přebytku a titruje zpět sirnatánem. Malé navážky jsou ovšem velmi nevýhodné.

Potenciometrické stanovení hydrazinu jodem je zdlouhavé. Potenciální křivka již od počátku titrace značně stoupá a při ekvivalenci není dosti zřetelná. Proto tento způsob stanovení nepřichází v praxi v úvahu. E. Rupp [4] doporučuje místo bikarbonátu Seignettovu sůl nebo octan sodný a přidává

přebytek jodu, však bez zvláštních výhod. Mimo to je odměrné stanovení z rozdílu vždy méně výhodné.

Obrácená přímá titrace roztoku jodu odměrným roztokem síranu hydrazinu probíhá poněkud lépe; proto je doporučován síran hydrazinu (p. a.) i jako základní látka k stanovení faktoru jodového roztoku [12].

Tabulka 2

základní látka	navážky v g	spotřeba cca 0,1 n roztoku KMnO ₄ v ml	faktor	průměr	nalezeno % základní látky*
kyselina štavelo- vá (Spolek pro chemickou a hut. výrobu)	0,2564	39,58	1,0277	1,0271	—
	0,2901	44,81	1,0271		
	0,2357	36,43	1,0265		
kyselina štavelo- vá (Merck)	0,2713	41,92	1,0267	1,0268	100,04
	0,2600	40,19	1,0263		100,08
	0,2902	44,81	1,0274		99,97
šfavelan sodný (Kahlbaum)	0,3101	45,07	1,0268	1,0270	100,05
	0,2434	35,42	1,0267		100,02
	0,2776	40,32	1,0275		99,96
síran hydrazinu p. a. (Kahlbaum) sušený 2 hod. při 150° C	0,1484	44,33	1,0290	1,0305	99,81
	0,1381	41,20	1,0303		99,72
	0,1465	43,77	1,0288		99,82
	0,1518	44,92	1,0387**		98,87
	0,1370	40,72	1,0340		99,31
	1,6264	24,31	1,0284		99,88
	do odměrky 500 ml (t. j. přesně 0,1 n roztok) a	24,34	1,0274		100,00
	odbyřetová- no vždy 25 ml, t. j. 0,8132 g	24,29	1,0293		1,0281
	24,33	1,0277	99,96		
	24,32	1,0280	99,92		

* K výpočtu procentického obsahu základní látky v navážce ze spotřeby odměrného roztoku KMnO₄ použili jsme faktoru roztoku manganistanu v hodnotě 1,0271 (stanovený na kyselinu štavelovou).

** Nepočítalo se do průměru.

Podle jiného postupu [9] se přidává nejprve jod v přebytku a pak roztok alkalického hydroxydu, takže hydrazin se oxyduje vzniklým jodnanem. Po okyselení se uvolněný jod titruje sirnatanem.

Upravený postup podle GOST

Do 250 ml Erlenmeyerovy baňky se odpipetuje nebo odbyretuje 30 ml přibližně 0,1 n roztoku síranu (nebo chloridu) hydrazinu; přidá se 1 g NaHCO_3 (dle Kolthoffa se přidává pouze 0,5 g NaHCO_3) a titruje se 0,1 n roztokem jodu bez indikátoru, až vzniklé žluté zbarvení vytrvá 5 minut. Výsledky podává tab. 3.

Tabulka 3
Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

Tabulka 4 (viz str. 617)
Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

množství NaHCO_3 v g	spotřeba 0,1 n roztoku jodu v ml	průměr
0,5	30,18	30,24
	30,27	
	30,24	
	30,28	
	30,23	
	30,20*	
1	30,17*	30,02
	30,07	
	30,00	
	29,98	
	30,03	
	29,90	
1,5	29,88	29,87
	29,85	
	29,84	
	29,91	
	29,81*	

použitý indikátor	spotřeba 0,1 n roztoku jodič- nanu v ml	průměr
chloroform	29,75	29,75
	29,72	
	29,71	
	29,77	
	29,76	
	29,80	
<i>Viktoria rubin</i>	29,61	29,53
	29,57	
	29,54	
	29,44	
	29,54	
	29,47	
potenciometr	29,43*	29,61
	29,60*	
	29,75*	
	29,50*	
	29,74*	
	29,62*	

* Po rozpuštění NaHCO_3 roztok stál ještě 10 min. a potom byl teprve titrován, do průměru nebylo počítáno.

* Titrováno v kádince.

Podle uvedeného postupu získají se výsledky poněkud kolísavé a téměř o 1% vyšší, než poskytuje stanovení manganistanem. Přesnost stanovení je ovlivněna těmito nepříznivými okolnostmi:

1. Zneutralisovaný roztok hydrazinové soli se snadno oxyduje vzdušným kyslíkem. Nechá-li se roztok po rozpuštění NaHCO_3 ještě několik málo minut v klidu, je spotřeba jodu menší.

2. Poměrně malé rozdíly ve váze přidaného bikarbonátu (0,5, 1, 1,5 g) mají značný vliv na výsledek. Se stoupajícím množstvím NaHCO_3 klesá úměrně spotřeba jodu.

3. Reakce (4) probíhá v neutrálním prostředí značně pomalu, takže konec titrace nedá se přesně zjistit. Dokazuje to i nemožnost použít k indikaci mazu škrobového nebo potenciometru.

R. A. Penneman [21] určuje použitelné rozmezí $\text{pH} = 7\text{--}7,4$, které kontroluje během titrace pH -metrem a upravuje případným přidáním roztoku bikarbonátu. Aby stanovení bylo ještě přesnější, doporučuje titrovat v proudu dusíku, aby se vyloučila možnost oxydace vzdušným kyslíkem.

Z uvedeného je zřejmo, že přesnost stanovení hydrazinu jodem je pochybná.

Stanovení jodičnanem

G. S. Jamieson [7] používá k stanovení hydrazinu Andrewsova způsobu titrace jodičnanem v prostředí asi 20% HCl . Titrace probíhá podle rovnice:



za použití chloroformu nebo chloridu uhličitého. Titruje se do odbarvení chloroformu, který je rozpouštěným jodem červeně zbarven; titrovaným roztokem nutno intenzivně třepat. Proto F. G. Smith a C. S. Wilcox [20] k indikaci doporučují ve vodě rozpustná barviva *Viktorie rubín* nebo *kyselou čern 10 B*. Poněvadž roztok po titraci je sytě žlutě zbarven chloridem jodným, nutno přidat ku konci titrace nejméně 5 kapek 0,2% roztoku indikátorového barviva, aby změna barvy byla dostatečně zřetelná, a titrovat při teplotě aspoň 30° C. Tento způsob indikace podle našich zkušeností dává výsledky poněkud kolísavější než za použití chloroformu. Přestože odbarvení chloroformové vrstvy není zvlášť zřetelné, jsou výsledky Jamiesonovým postupem velmi dobré (viz tab. 4, str. 616).


Přezkoušeli jsme též potenciometrickou indikaci, která je též v literatuře doporučována [16]; titrační křivka však není příliš zřetelná a výsledky poněkud kolísají. V. Hovorka [13] při titraci hydrazinu jodičnanem přidává dissociovanou rtuťnatou sůl, která váže vznikající jodid jako nerozpustný HgJ_2 .

Upravený postup podle Jamiesona: do 300 ml Erlenmeyerovy baňky se odbyretuje 30 ml cca 0,1 n roztoku hydrazinové soli; přidá se 80 ml HCl (1 : 1), 5 ml chloroformu a titruje se odměrným roztokem jodičnanu (o faktoru 1), až zmizí růžové zbarvení chloroformové vrstvy. Při použití azobarviv se přidává 5 kapek 0,2% roztoku barviva teprve ke konci titrace.

Stanovení bromičnanem

A. Kurtenacker a J. Wagner [8] použili Gyóryho způsobu pro stanovení trojmocného antimonu nebo arsenu ve zředěné kyselině solné k bromáto-

CHEMICKÉ ZVESTI



ROČNÍK VII, ČÍSLO 10
1953

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA

metrickému stanovení hydrazinu za horka s indigokarmínem jako indikátorem. Lze přidat též bromid draselný, ačkoliv stanovení je spolehlivé i bez použití bromidu, poněvadž bromid vzniká z bromičnanu při titraci. Rovněž při potenciometrické titraci neposkytuje přídavek KBr žádných výhod [16].

Zjistili jsme, že se stejnými výsledky lze použít k okyselení kyseliny sírové (1 : 4), ale jen v přítomnosti většího množství (asi 2—3 g) KBr. Bez přídavku bromidu probíhá totiž též reakce (2) a výsledky jsou příliš nízké, což již dříve zjistil A. W. Brown a F. F. Shetterly [6].

Vhodnými indikátory při těchto stanoveních vedle indigokarmínu jsou též azobarviva *Viktoria rubín* nebo *kyselá čern 10 B*, jichž jsme použili při stanovení hydrazinu manganistanem.

Upravený postup podle Kurtenackera a Wagnera

Do 250 ml Erlenmeyerovy baňky se odbyretuje 30 ml cca 0,1 n roztoku hydrazinové soli; přidá se 50 ml HCl 1 : 1 (nebo 50 ml H₂SO₄ 1 : 4 a 2—3 g KBr), zahřeje se na 80—90° C a titruje 0,1 n roztokem bromičnanu (o faktoru 1) buď potenciometricky nebo za použití některého z uvedených azobarviv jako indikátoru. Výsledky, získané tímto postupem, jsou shrnuty v tab. 5 a přesně souhlasí s výsledky stanovení manganistanem (tab. 1).

Tabulka 5

Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku
N₂H₄·H₂SO₄

Tabulka 6

Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku
N₂H₄·H₂SO₄

okyseleno	spotřeba 0,1 n roztoku bromič- nanu drasel- ného v ml	průměr
50 ml HCl (1 : 1) bez přídavku KBr	29,80	29,78
	29,78	
	29,76	
	29,80	
	29,75	
	29,79	
50 ml H ₂ SO ₄ (1 : 4) za přídavku 2 g KBr	29,81	29,80
	29,79	
	29,82	
	29,78	
	29,79	
	29,82	

okyseleno	spotřeba 0,1 n roztoku síranu ceričitého v ml	průměr
50 ml HCl (1 : 1)	29,80	29,77
	29,76	
	29,78	
	29,76	
	29,76	
	29,79	
100 ml H ₂ SO ₄ (1 : 2)	29,79	29,79
	29,77	
	29,79	
	29,83	
	29,80	
	29,77	

Stanovení síranem ceričitým

Hydrazin se oxyduje síranem ceričitým přibližně podle rovnice:



Zjistili jsme, že za přítomnosti bromidu za horka oxyduje se hydrazin ve zředěné kyselině solné nebo sírové kvantitativně podle rovnice (1) a využili jsme této reakce ke stanovení solí hydrazinu. Postup je zcela obdobný jako při stanovení manganistanem. Je však nutné, aby prostředí bylo poněkud kyselejší. Ve zředěnějších kyselinách vzniká totiž též síran amonný podle rovnice (6) a výsledky jsou nízké. Vhodnými indikátory jsou i zde indigokarmín, *Viktoria rubín* nebo *kyselá čern 10 B*.

Postup:

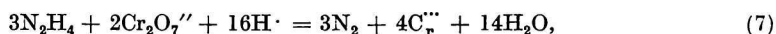
Do 250 ml Erlenmeyerovy baňky se odbyretuje 30 ml cca 0,1 n roztoku hydrazinové soli, přidají se 2—3 g KBr, 50 ml HCl (1 : 1) nebo 100 ml H₂SO₄ (1 : 2), zahřeje se na 80—90° C a titruje 0,1 n roztokem síranu ceričitého buď potenciometricky nebo za použití některého z uvedených indikátorů. Výsledky, získané tímto postupem, jsou uvedeny v tab. 6 a dokonale souhlasí s výsledky při obdobném stanovení manganistanem (tab. 1, str. 614). Faktor roztoku síranu ceričitého byl stanoven potenciometricky na šťavelan sodný.

Výhodnější je titrace ve zředěné HCl, výsledky za použití kyseliny sírové poněkud kolísají.

Stanovení faktoru odměrného roztoku síranu ceričitého na obvyklé základní látky naráží na nedostatek vhodné barevné indikace. Kromě trifenylmetanových barviv *eriglaucinu A* a *eriozeleně B*, navržených J. Knopem a O. Kubelkovou, je vhodná též potenciometrická indikace, kterou však nelze všude provádět. Doporučujeme proto síran hydrazinu (p. a.) jako základní látku za použití uvedených barevných indikátorů, které zřetelně a přesně označují konec titrace.

Stanovení dvojchromanem

Oxydace hydrazinu dvojchromanem neprobíhá jednoznačně podle rovnice:



nýbrž se tvoří i amonná sůl. Výsledky kolísají a jsou značně nízké. Proto došavadní pokusy o stanovení hydrazinu dvojchromanem byly podle literatury bezúspěšné [6, 9].

I v tomto případě však přídavek bromidu draselného způsobí, že reakce probíhá podle rovnice (7). Roztokem dvojchromanu draselného přímo však titrovat nelze, poněvadž oxydace bromidu dvojchromanem probíhá s určitým

zpožděním, což lze sledovati i potenciometricky. Přidávali jsme proto odměrný roztok dvojjchromanu v přebytku, který byl stanoven jodometricky. Výsledky poněkud méně kolísají při titraci ve zředěné kyselině sírové než za použití HCl a jsou průměrně asi o 2% nižší nežli podle přesného stanovení manganistanem.

Postup:

Do 250 ml Erlenmeyerovy baňky se odbyretuje 30 ml cca 0,1 n roztoku hydrazinové soli a přidají se 2 g KBr, 50 ml H_2SO_4 (1 : 4) nebo 80 ml HCl (1 : 1). Roztok se zahřeje na 80—90° C a z byřety se zvolna připustí 40 ml 0,1 n roztoku dvojjchromanu (o faktoru 1). Po vychladnutí se přidá 10 ml 10% roztoku KJ a uvolněný jod se titruje ihned 0,1 n roztokem sirnatanu na škrobový maz. Faktor roztoku sirnatanu byl stanoven na 0,1 n roztok $K_2Cr_2O_7$ ve zředěné kyselině sírové.

Tabulka 7
Titrace 30 ml cca 0,1 n roztoku $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

okyseleno	spotřeba 0,1 n roztoku sirnatanu sodného	objem 0,1 n roztoku $K_2Cr_2O_7$ potřebný k oxydaci hydrazinu	průměr
80 ml HCl (1 : 1)	10,71	29,29	29,05
	10,54	29,46	
	11,42	28,58	
	11,13	28,87	
50 ml H_2SO_4 (1 : 4)	11,10	28,90	29,03
	10,89	29,11	
	10,89	29,11	
	11,01	28,99	

Ostatní způsoby stanovení hydrazinu

Byla ještě navržena četná stanovení hydrazinu, při nichž se však používá málo obvyklých nebo nestálých roztoků, nebo vyžadují příliš pečlivého a opatrného provádění, takže se v praxi neujala. Tak je známa titrace chloraminem, jež je podobná jako stanovení jodem [15,18]. Nebo O. Tomiček [17] titruje hydrazin chlornanem potenciometricky. Stanovení ferrikyanidem z rozdílu [9, 19] je choulostivé již proto, že vyžaduje zásaditého prostředí.

Síran hydrazinu je i ve vodním roztoku velice stálý, je proto doporučen jako základní látka pro stanovení faktoru roztoku hydroxydu alkalického [3, 10], jodu [12], manganistanu [11], chloraminu [15] aneb síranu ceričitého. Na výhodných redukčních vlastnostech hydrazinu se zakládá stanovení četných látek povahy oxydační [23, 2, 5].

Souhrn

1. Navrhujeme nový způsob přímého stanovení hydrazinu manganistanem za horka v kyselém prostředí za přítomnosti KBr. Jako indikátor doporučujeme azobarviva *Viktoria rubín* nebo *kyselá čern 10 B*, která jsou výhodnější než indigokarmín. Titrovat lze též bez barevného indikátoru potenciometricky.

2. Zjistili jsme, že místo manganistanu lze užít síranu ceričitého za přídavku KBr. Oba způsoby stanovení hydrazinu poskytují shodné výsledky.

3. Seznali jsme, že z navržených dosavadních metod ke stanovení soli hydrazinu nejlépe vyhovuje bromičnan. Stanovení jodem je již méně spolehlivé.

4. Při stanovení hydrazinu dvojjchromanem draselným za přídavku KBr z rozdílu stanoví se přebytek odměrného roztoku dvojjchromanu jodometricky. Výsledky jsou asi o 1—2% nižší.

ОКСИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ГИДРАЗИНА

A. ЙИЛЕК, И. БРАНДШТЕП
Военная техническая академия, Брно

Выводы

1. Предлагается новый способ прямого определения гидразина перманганатом при температуре 80-90° в кислой среде в присутствии KBr. В качестве индикатора рекомендуются азокрасители Виктория рубин и кислый черный 10 В, которые удобнее чем индигокармин. Возможно тоже титрование без цветного индикатора потенциметрическим путем.

2. Определено, что вместо перманганата можно пользоваться серноокислым церием (4) с добавкой KBr. Оба метода определения гидразина дают согласные результаты.

3. Из методов предложенных до сих пор для определения солей гидразина, пригоднее всего оказалась броматометрия. Иодометрическое определение уже не так надежное.

4. При определении гидразина двухромовоокислым калием с добавкой KBr из разности, определяется избыток рабочего раствора бихромата иодометрическим путем. Результаты при этом методе на 1-2% ниже.

Получено в редакции 18-го мая 1953 г.

OXYDIMETRISCHE BESTIMMUNG VON HYDRAZINSALZEN

A. JÍLEK, J. BRANDŠTETR
Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

1. Es wird eine neue Methode zur direkten Hydrazinbestimmung durch Kaliumpermanganat in heissem Zustand bei saurerer Lösung unter Zusatz von Kaliumbromid angeführt. Als Indikatoren werden Azofarbstoffe Victoria Rubin oder Naphtolblauschwarz 10 B empfohlen, da sie vorteilhafter sind als Indigokarmin. Die Titration kann auch potentiometrisch ohne Farbenindikator durchgeführt werden.

2. Wir haben festgestellt, dass anstatt Kaliumpermanganat auch Cerisulfat unter Zusatz von Kaliumbromid verwendet werden kann. Beide Methoden der Hydrazinbestimmung geben gleichlautende Resultate.

3. Von den vorgeschlagenen bisherigen Methoden zur Bestimmung von Hydrazinsalzen entspricht am besten die bromatometrische. Die jodometrische Bestimmung ist weniger verlässlich.

4. Im Falle der bichromatometrischen Differenzbestimmung des Hydrazins unter Zusatz von Kaliumbromid wird das überschüssige Kaliumbichromat jodometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind um 1—2% geringer.

In die Redaktion eingelangt den 18. V. 1953

LITERATURA

1. Sabanejev A., Ž. Rus. fiz. chim. obč. 31, 375 (1899); Ztrbl. 70, II, 33 (1899).
2. Purgotti A., Gazz. chim. Ital. 26, 599 (1900); Z. anal. Chem. 40, 169 (1901).
3. Stolle R., J. prakt. Chem. 66, 332 (1902); Z. anal. Chem. 42, 622 (1903).
4. Rupp E., J. prakt. Chem. 67, 140 (1903); Z. anal. Chem. 42, 663 (1903).
5. Roberto U., Roncalli F., Ind. chim. 6, 93 (1904); Ztrbl. 75, I, 1295 (1904).
6. Brown A. W., Shetterly F. F., J. Amer. Chem. Soc. 30, 53 (1908); 31, 738 (1909).
7. Jamieson G. S., Z. anal. Chem. 52, 782 (1913).
8. Kurtenacker A., Wagner J., Z. anorg. allg. Chem. 120, 261 (1922).
9. Cuy E. J., Bray W. C., J. Amer. Chem. Soc. 46, 858, 1786, 1796 (1924).
10. Gilbert E. C., J. Amer. Chem. Soc. 46, 2658 (1924).
11. Kolthoff J. M., J. Amer. Chem. Soc. 46, 2009 (1924).
12. Cattelain E., Bull. Soc. chim. 39, 1279 (1926); C. A. 29⁴ (1927).
13. Hovorka V., Collection 3, 285 (1931).
14. Smith F., Bliss H., J. Amer. Chem. Soc. 53, 2091 (1931).
15. Komarovskij A. S., Filonova V. F., Korenman J. M., Ž. obč. chim. 6, 742 (1933).
16. Stelling O., Svensk Kem. Tid. 45, 3 (1933); Ztrbl. 104, I, 3600 (1933).
17. Tomiček O., Filipovič P., Collection 10, 414 (1938).
18. Samek B., Časopis čs. lékařnictva 21, 77 (1941).
19. Dernbach C. J., Mehlig J. P., Anal. Chem. 14, 58 (1942).
20. Smith F. G., Wilcox C. S., Anal. Chem. 14, 49 (1942).
21. Pennenman R. A., Audrieth L. F., Anal. Chem. 20, 1058 (1948).
22. *Reaktivy organičeskije*, Sbornik standartov, Moskva 1951.
23. Schmidt J., *Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie* (Die chemische Analyse I), Stuttgart 1907.
24. Merck E., *Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit*, Darmstadt 1939.
25. Rosin J., *Reagent Chemicals and Standards*, New York 1946.

Došlo do redakcie 18. V. 1953