

# ÜBER VERFEINERUNG DER MIKRO-KOHLNSTOFF- WASSERSTOFFBESTIMMUNG DURCH VERBESSERTE WÄGETECHNIK.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

A. FRIEDRICH und H. STERNBERG.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Oktober 1936.)

In einer vorangehenden Mitteilung<sup>1</sup> wurde über ein neues Modell verschließbarer Absorptionsapparate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung berichtet und im Zusammenhang damit auch die Frage der Gewichtskonstanz solcher Apparate behandelt. Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über Wägung und Gewichtskonstanz berechtigen nun zur Annahme, daß es auf diesem Wege möglich sein müßte, durch Verkleinerung der Apparate eine wesentliche Verfeinerung der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung anzustreben. Entsprechende Wägungsmöglichkeit vorausgesetzt, wäre die Durchführung dieser Bestimmung mit Substanzmengen von 0,3 bis 0,5 mg denkbar. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde gleichzeitig eine Verbesserung der Absorptionsapparate durchgeführt, die im folgenden kurz beschrieben wird.

Bei den oberwähnten Absorptionsapparaten wurde in bezug auf ihre Dimensionierung vor allem darauf Bedacht genommen, eine möglichst kleine Oberfläche zu erzielen. Diese erprobten Apparate haben bei manchen Fachkollegen Widerspruch gefunden, und zwar wurde fast übereinstimmend darauf hingewiesen, daß diese Appa-

<sup>1</sup> Mikrochemie 13, 23 (1935).

rate ein zu geringes Fassungsvermögen für Kohlendioxyd besitzen und daher zu oft einer Neufüllung bedürfen.

Da nun die Einführung des Kontrollrohres die Möglichkeit bietet, alle durch Wechsel des Luftdruckes, der Temperatur und der Feuchtigkeit bedingten Gewichtsänderungen genau zu messen und in Rechnung zu stellen, konnte eine mäßige Vergrößerung des Apparates und damit auch seiner Oberfläche ohne Bedenken durchgeführt werden.

Die Abänderung ist aus der Abbildung ersichtlich; der Apparat ist prinzipiell gleich wie früher, nur beim Einsatzrohr wurde das

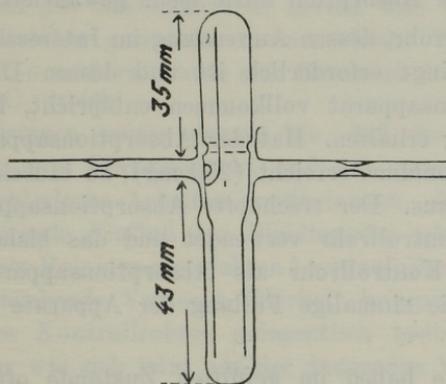


Abb. 1.

bisherige Griffstück in eine oben geschlossene Röhre umgewandelt. Der Gasstrom, welcher bei der Bohrung eintritt, wird bis in den obersten Teil des Apparates geleitet, verteilt sich dort über einem kleinen Wattebausch und passiert nun das Einsatzrohr (von oben nach unten) seiner ganzen Länge nach. Die Apparate wurden so gebaut<sup>2</sup>, daß ein kleiner Kanal von der Bohrung weg der Wand entlang nach oben führt; eine Wandseite dieses Kanales wird durch die Wandung des Einsatzrohres gebildet. In der Abbildung ist dieser Kanal nicht eingezeichnet, sondern nur schematisch angedeutet.

Zur Füllung des Apparates gibt man in den obersten Teil des

<sup>2</sup> PAUL HAACK, Wien, IX.

Einsatzrohres (Kuppel) einen kleinen Wattebausch (Gasverteilung), dann eine ungefähr 6 cm lange Schichte Ascarite oder Natronasbest und an diese direkt anschließend Anhydron bis zur Mündung (1 cm), welche wieder durch einen kleinen Wattebausch abgeschlossen wird. Bei voller Sicherheit für eine quantitative Absorption kann der Apparat 250 mg Kohlendioxyd aufnehmen. Eine Füllung des Apparates reicht somit für 20 bis 40 Analysen, je nach dem Kohlenstoffgehalt der Substanzen und der Größe der Einwaage. Versuche, die maximale Aufnahmefähigkeit für Kohlendioxyd festzustellen ergaben, daß zwischen 300 und 350 mg Gewichtszunahme die quantitative Absorption nicht mehr gewährleistet ist.

Das Kontrollrohr, dessen Anwendung im Interesse einer exakten Analyse unbedingt erforderlich ist und dessen Dimensionierung dem Absorptionsapparat vollkommen entspricht, kann auch die gleiche Füllung erhalten. Hat der Absorptionsapparat die zulässige Gewichtszunahme erreicht (250 mg), so tauscht man die beiden Apparate aus. Der erschöpfte Absorptionsapparat wird von nun an als Kontrollrohr verwendet und das bisher verwendete, unverbrauchte Kontrollrohr als Absorptionsapparat. Auf diese Weise reicht die einmalige Füllung der Apparate für 40 bis 80 Analysen.

Die Apparate haben im gefüllten Zustande oft etwas Übergewicht. Um dies auszugleichen gibt man auf den Boden der Hülse einige Bleischrote; sind beide Apparate mit Bleischroten zu versehen, so nimmt man in einem Falle größere Schrote, im anderen Falle Vogeldunst, um sie leicht voneinander unterscheiden zu können. Die Feststellung, ob ein Apparat Übergewicht hat erfolgt nach seiner Füllung, jedoch noch vor dem Einfetten des Schliffstückes.

Für die Absorption von Wasser wurde vorläufig der bisherige Apparat<sup>3</sup> beibehalten. Trotz seiner Verschiedenheit gegenüber dem neuen Kontrollrohr wurden die Korrekturen des Kontrollrohres angewendet, da eventuelle Abweichungen durch den günstigen Umrechnungsfaktor für Wasserstoff nicht so stark zur Geltung kommen.

<sup>3</sup> und <sup>4</sup> l. c.

## Versuche über Wägung und Gewichtskonstanz.

Die in der erwähnten Mitteilung<sup>4</sup> beschriebene Einführung des Kontrollrohres bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung hat sich in der Praxis ausgezeichnet bewährt. So konnten selbst Anfänger nach zweitägiger Übung an der Apparatur die Analysen fortlaufend mit einer Genauigkeit von 0,2% durchführen, ein Ergebnis, das selbst der geübte Mikroanalytiker, wenn er ohne Kontrollrohr arbeitet, nicht erreicht. Als weiteres Beispiel für die wertvolle Korrektur, welche das Kontrollrohr ermöglicht, sei auf die Versuche von E. DITTLER und R. REISSNER<sup>5</sup> hingewiesen, welche die Verbrennung von Diamanten nach dieser Methode durchführten. Obwohl die Einwaage sehr gering war (1,940 mg und 1,840 mg) und daher geringste, unvermeidliche Wägefehler sich bemerkbar machen müßten, wurde eine Genauigkeit von +0,06% C bzw. — 0,17% C erreicht.

Diese Erfahrungen weisen darauf hin, daß die Mikroverbrennungsapparatur mit Platinkontakt und die neuen Absorptionsapparate ein fehlerloses Arbeiten gewährleisten. Auch der immer gefürchtete störende Einfluß des Bleidioxides scheint nach dem von uns geübtem Reinigungsverfahren<sup>6</sup> wegzufallen; diesbezüglich sollen noch eingehende Versuche Klarheit bringen. Die vor der Einführung des Kontrollrohres gelegentlich beobachteten Fehlerresultate waren, wie sich jetzt aus der dauernden Verwendung des Kontrollrohres ergibt, durch eine fehlerhafte Durchführung der Wägung bedingt. Ehe noch Versuche in Angriff genommen werden können auf kleinere Einwaagen bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zurückzugehen, müssen die derzeit noch bestehenden Fehlerquellen aufgeklärt werden, welche bei Einwaagen von 3 bis 4 mg Substanz, eine Abweichung der Resultate bis zu 0,2% bedingen. Hieher gehört zunächst eine genaue Kenntnis über die Korrektur, welche das Kontrollrohr ermöglicht.

Die Gewichtsänderung des Kontrollrohres stellt eine Resultierende aus drei verschiedenen Einflüssen dar:

1. Auftrieb,
2. Nullpunktsänderung der Waage,
3. Auswirkungen der Luftfeuchtigkeit.

<sup>5</sup> Zentrablatt f. Min. Abt. A, Nr. 4, S. 97—101 (1936).

<sup>6</sup> A. FRIEDRICH: Die Praxis der quant.-org. Mikroanalyse (1933).

Von diesen drei Komponenten läßt sich der Auftrieb leicht berechnen. Die zweite Komponente, die Nullpunktsänderung der Waage, muß immer unmittelbar nach jeder Wägung bestimmt werden, eine Forderung, die sich aus den eingehenden Untersuchungen von E. SCHWARZ-BERCKAMPF<sup>7</sup> über den Temperaturkoeffizienten der Waage, von selbst ergibt. Den Einfluß der dritten Komponente zu bestimmen bildet den wesentlichsten Punkt der begonnenen Untersuchungen.

Der Wert, den solche Untersuchungen für die genaue Kenntnis der bei der Wägung auftretenden Fehler besitzen, sei nachstehend an einem Beispiel gezeigt: Das gefüllte Kontrollrohr hatte ein Gewicht von rund 11 g, eine Dichte von annähernd 1,6 und einen Hohlraum von 1,8 cm; die Dichte wurde durch Auftrieb des geschlossenen Apparates im Wasser bestimmt, der Hohlraum durch Ausmessung mit Benzol (vergleiche BOETIUS<sup>8</sup>). Aus diesen Daten und bei Verwendung der üblichen Schrottara<sup>9</sup> (Dichte zirka 8) berechnet sich für eine Temperatursteigerung von 1° C bei gleichbleibendem Luftdruck eine Gewichtszunahme von rund 20  $\gamma$ . Eine geringe Änderung der Luftfeuchtigkeit kann den Auftrieb nur in ganz untergeordnetem Maße beeinflussen; eine Änderung des Luftdruckes um 1 mm Hg würde eine Gewichtsänderung von rund  $\pm 9 \gamma$  bewirken.

Bei Wägung offener Absorptionsapparate (PREGL) oder bei geschlossenen Apparaten die vor der Wägung kurz gelüftet werden, erfährt die berechnete Gewichtsänderung eine Korrektur, die dem Auftrieb entgegengesetzt ist. Im vorliegenden Falle wird durch die Temperatursteigerung von 1° C das Luftvolumen von 1,8 cm eine Expansion erfahren, welche das Gewicht des Apparates um 8  $\gamma$  verringert. Die Auswirkung dieser Temperatursteigerung wäre sonach nicht 20  $\gamma$  sondern nur 12  $\gamma$ . Stellt man nun die Nullpunktsänderung der Waage in Rechnung, so zeigt sich in vielen Fällen, daß die experimentell festgestellten Gewichtsveränderungen bis zu 20  $\gamma$  von den berechneten

<sup>7</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 69, 321 (1926).

<sup>8</sup> Über Fehlerquellen bei d. mikroanalyt. Best. des Kohlen- und Wasserstoffes Seite 92; Verlag Chemie 1931.

<sup>9</sup> Vergleiche R. S. WILLIAMS; Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 8, 229—230 (1936).

Werten abweichen. Aus dieser Beobachtung geht hervor, daß die alleinige Berücksichtigung des Auftriebes und der Nullpunktsänderung der Waage für die exakte Durchführung der Wägung nicht ausreicht.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen ergibt sich die Frage, ob es gleichgültig ist, ein Kontrollrohr mit Schrottara zu verwenden, oder ob nicht auch die Verwendung eines Absorptionsapparates als Tara für die Korrektur der Wägung genügt. Nimmt man einen Absorptionsapparat als Tara, so müßte dieser vor jeder Wägung gelüftet und abgewischt werden, um annähernd ähnliche Bedingungen zu schaffen; überdies wäre jedesmal die Nullpunktsbestimmung der Waage unbedingt notwendig. Dadurch ist aber bereits der Vorteil einer einfachen Tarawägung aufgehoben. Im Hinblick auf eine Verfeinerung der Methodik, bei welcher Gewichts-differenzen von wenigen Gamma berücksichtigt werden müßten, wäre es ferner wichtig, festzustellen, ob die Apparate, welche abwechselnd mit verschiedenen Mengen Sauerstoff und 100 ccm Luft durchströmt werden, immer ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch enthalten.

Vergleichende Versuche mit zwei Kontrollrohren haben gezeigt, daß für die hier beschriebenen Absorptionsapparate das Gewicht durchschnittlich mit einer Genauigkeit von  $\pm 4\gamma$  reproduzierbar ist, unabhängig vom Wechsel der äußeren Bedingungen. Dieser Wägefehler allein, der sich bei einer Differenzwägung im ungünstigen Falle auf  $\pm 8\gamma$  vergrößern kann, bedingt bei einer Substanzeinwaage von rund 3 mg, die sich erfahrungsgemäß für diese Bestimmungen am besten eignet, einen Fehler von 0,07% C und 0,03% H. Es ist zu erwarten, daß bei Verwendung bedeutend verkleinerter Absorptionsapparate, bei welchen auf die Bequemlichkeit eines großen Aufnahmevermögens für Kohlendioxyd und Wasser keine Rücksicht genommen wird, ferner bei Verwendung einer entsprechend empfindlichen Waage, dieser Reproduktionsfehler noch weiter herabgesetzt werden kann. Schon die Verwendung einer empfindlicheren Waage allein, welche die exakte Einwaage von 1 mg Substanz ermöglicht, würde mit den derzeit in Verwendung stehenden Apparaten die Verbrennung von 1 mg Substanz mit einem Fehler von 0,22% C zulassen.

Schließlich sei noch auf folgende Beobachtungen kurz hingewiesen. Bei fortlaufenden Analysen und gleichbleibenden äußeren Bedingungen zeigt das Kontrollrohr nicht Gewichtskonstanz, sondern regelmäßig eine Zunahme von etwa 10  $\gamma$ . Durch Zuhilfenahme eines zweiten Kontrollrohres, welches im Waagengehäuse verblieb, konnte festgestellt werden, daß diese Zunahme durch Aufnahme von Feuchtigkeit (Schlauchverbindungsstück) bedingt sein müssen. Diese Feststellung bezieht sich jedoch nur auf die Schlauchverbindungsstücke zwischen den Apparaten, nicht aber auf das Verbindungsstück zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Wasser-Absorptionsapparat. Für dieses Verbindungsstück bestehen, wie aus den erschöpfenden Untersuchungen J. LINDNERS<sup>10</sup> über die Fehlerquellen in der Elementaranalyse hervorgeht, ganz außergewöhnliche Bedingungen. Dieses Schlauchstück hat eine wesentlich höhere Temperatur, wird abwechselnd von vollkommen trockenen und feuchten Gasen durchströmt und ist schließlich noch der Einwirkung von Kondenswasser ausgesetzt. Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, daß trotz der genauen Reproduzierbarkeit des Gewichtes der Absorptionsapparate und Weglassung des Bleidioxydes der zu erwartende Fehler von 0,03% nur zufallsweise erreicht wird. In der Regel bewegen sich die Abweichungen bis zu 0,12%. Es ist selbstverständlich, daß für die Verfeinerung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit Herabsetzung der Substanzeinwaagen diese Fehlermöglichkeit vollkommen ausgeschaltet werden muß.

Die Untersuchungen werden von H. STERNBERG fortgesetzt.

Herrn Dr. THORALV ØSTERUD (Tromsø) sei an dieser Stelle für seine liebenswürdige Mithilfe bei der Berechnung der meteorologischen Einflüsse bestens gedankt.

<sup>10</sup> J. LINDNER: Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Verlag Chemie 1935.