

WALTER WALISCH

Eine Ultramikroschnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen

Aus der Analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

Die Verbindung wird im Helium/Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden über ein mit Kupfer gefülltes Reduktionsrohr geleitet, das den Sauerstoff zurückhält und Stickoxyde zu Stickstoff reduziert, anschließend durch eine kleine Silicagelsäule, in der das Wasser adsorbiert wird. Dann treten Kohlendioxyd und Stickstoff mit dem Heliumstrom in eine Katharometerzelle ein. Die auftretende Brückenspannung wird von einem Kompensationsintegrator integriert, so daß eine dem (C+ N)-Gehalt proportionale Größe erhalten wird. Nach Durchlaufen eines Puffer- und eines Kohlendioxyd-Absorptionsrohres tritt der Stickstoff in die zweite Katharometerzelle ein und ruft dort eine dem Stickstoffgehalt proportionale Integratorumdrehung hervor. Jetzt wird das Wasser durch Aufheizen der Silicagelsäule ausgetrieben und auf gleiche Weise vom Integrator angezeigt. In einer Stunde können vier C,H,N-Bestimmungen mit Einwaagen von ca. 1 mg durchgeführt werden.

Bekanntlich weisen die Preglschen Verfahren zur Kohlenstoff, Wasserstoff- sowie zur Stickstoffbestimmung folgende Nachteile auf:

- a) Bei stickstoffhaltigen Verbindungen verläuft die C,H-Bestimmung zuweilen nicht einwandfrei.
- b) Eine gleichzeitige Bestimmung von C, H und N ist nicht möglich.
- c) Die C,H- sowie die N-Bestimmung sind beide sehr zeitraubend, zur Durchführung der Verfahren ist nicht nur eine langjährige Übung, sondern auch noch eine „spezielle Begabung“ erforderlich.
- d) Das Fortschreiten der Verbrennung kann nicht von einem Schreiber registriert werden, so daß quantitative Feststellungen über ein spezifisches Verbrennungsverhalten einzelner Verbindungen unmöglich sind; die Suche nach eventuellen Fehlerquellen ist meist mühselig.
- e) Eine weitergehende Automatisierung — und damit die Ausschaltung individueller Fehler — stößt auf große Schwierigkeiten.
- f) Eine Ausweitung der Verfahren auf die immer notwendiger werdende Ultramikroanalyse erscheint nicht möglich.

Da wir auch mit den von einer ganzen Reihe von Autoren¹⁾ beschriebenen Abänderungen des Preglschen Verfahrens keine uns befriedigenden Erfahrungen machten, stellten wir uns die Aufgabe, eine Verbrennungsmethode zu entwickeln, bei der die Nachteile a)–c) vollständig, die Nachteile d)–f) zum größten Teil beseitigt waren.

¹⁾ Da umfangreiche Darstellungen über moderne Entwicklungen der Mikroelementaranalyse vorliegen (z. B. PREGL/ROTH, Quantitative Organische Mikroanalyse, Springer Verlag, Wien 1958; H. MALISSA, Mikrochim. Acta 1960, 127; H. WAGNER, Chimia [Zürich] 13, 213 [1959]), verzichten wir auf ein ausführliches Literaturverzeichnis und erwähnen ausdrücklich nur die Arbeiten, die für die Entwicklung der von uns beschriebenen Methode eine Rolle gespielt haben.

Die meisten der angeführten Mängel sind auf die beim klassischen C,H-Verfahren übliche *gravimetrische* Bestimmung der Verbrennungsprodukte zurückzuführen. Wir fanden, daß sich die Nachteile d) und e) sowohl durch Messung der Änderung der elektrischen wie der thermischen Leitfähigkeit beseitigen lassen.

Im ersten Falle werden die Verbrennungsprodukte von geeigneten Elektrolytlösungen absorbiert; aus der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit wird auf die absorbierte Menge geschlossen. Wir haben diese Möglichkeit mit einer Kohlrausch-Brücke (Empfindlichkeit 0.001%) eingehend geprüft und festgestellt, daß *keine* lineare Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit der Absorptionslösung und der absorbierten CO₂-Menge besteht. Wesentlich nachteiliger als diese Nichtlinearität (die reproduzierbar ist und durch Verwendung einer Eichkurve oder durch ein geeignetes Linearisierungsglied kompensiert werden kann) wirken sich die Notwendigkeit einer *sehr guten* Temperaturkonstanz der Leitfähigkeitsmeßzelle sowie die Unmöglichkeit einer 100-prozentigen Absorption bei kleinem Volumen der Absorptionsflüssigkeit aus.

Da sich durch Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Absorptionslösungen keine in *allen* Punkten befriedigende Lösung des gestellten Problems erreichen ließ, entschieden wir uns für die Messung der thermischen Leitfähigkeit, die zur Indikation bei der Gaschromatographie mit großem Erfolg herangezogen wird ²⁾.

Wie Vorversuche zeigten, ist die Empfindlichkeit der handelsüblichen Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen (Katharometer) so groß, daß der Kleinheit der Einwaage praktisch keine Grenzen gesetzt sind. Dagegen läßt sich eine brauchbare Beziehung zwischen der vom Katharometer abgegebenen Größe und der Konzentration der Verbrennungsprodukte im Trägergas nur dann realisieren, wenn diese Konzentration sehr klein ist. Dies bedingt eine so kleine Einwaage, daß uns die Empfindlichkeit einer normalen Mikrowaage nicht mehr genügend erschien; nach Auskunft einer bekannten Waagenfirma befand sich eine Ultramikrowaage in Entwicklung.

Die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bedingt eine Rohrfüllung, welche Stickoxyd quantitativ zu Stickstoff reduziert. Hier bot sich die bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL gebräuchliche Kupferfüllung an. Wie u. a. G. KAINZ, A. RESCH und F. SCHÖLLER³⁾ gezeigt haben, werden von einer an die übliche Verbrennungsrohrfüllung anschließenden Kupferfüllung die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte nicht beeinflußt. Wir entwickelten, ausgehend von der von KAINZ und Mitarbb. beschriebenen Anordnung, eine Verbrennungsapparatur⁴⁾, die bei der C, H- sowie bei der N-Bestimmung im mehrjährigen Routinebetrieb getestet und für gut befunden wurde. Im ersten Falle diente Stickstoff mit einem Sauerstoffzusatz von ca. 5% als Trägergas; die Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser erfolgte mit der klassischen gravimetrischen Methode. Im zweiten Falle

²⁾ In jüngster Zeit wurden zwei Verfahren beschrieben (A. A. DUSWALT und W. W. BRANDT, *Analytic. Chem.* **32**, 272 [1960]; O. E. SUNDBERG und C. MARESH, ebenda **32**, 274 [1960]), in denen die Verbrennungsprodukte kondensiert und dann einem normalen Gaschromatographen zugeführt wurden. Auch diese Methoden basieren auf der Messung der Wärmeleitfähigkeitsänderung.

³⁾ *Mikrochim. Acta* **1956**, 850.

⁴⁾ Da wir nicht täglich reduzieren wollten, wichen wir insofern vom Kainzschens Verfahren ab, als wir die Kupferfüllung nicht im eigentlichen Verbrennungsrohr, sondern in einem gesonderten Reduktionsrohr untergebracht haben, welches abnehmbar an das Verbrennungsrohr anschließt und wegen des wesentlich größeren Fassungsvermögens die Durchführung von ca. 500 Analysen ohne zwischenzeitliche Reduktion des Kupfers erlaubt. Ferner benutzten wir zur Reduktion der verbrauchten Kupferfüllung keinen Wasserstoff; die hohe Löslichkeit von Wasserstoff in metallischem Kupfer bedingt nämlich bei jeder Verbrennung die Bildung einer kleinen Menge Wasser, die den Wasserstoffwert fälscht. Reduziert man dagegen die verbrauchten Kupferfüllungen bei möglichst niedriger Temperatur mit Kohlenmonoxyd, so treten weder Wasser- noch Kohlendioxydblindwerte auf.

verwendeten wir Kohlendioxyd, dem durch Elektrolyse von Perhydrol gewonnener Sauerstoff zugesetzt wurde, als Trägergas. Der entstandene Stickstoff wurde in einem Mikroazotometer aufgefangen und gemessen. Die Verwendung eines neutralen Trägergases (z. B. Helium) mit entsprechendem Sauerstoffzusatz kann sicherlich in beiden Fällen nichts ändern; damit war das Problem der gleichzeitigen C,H,N-Bestimmung von der Verbrennungsseite her in zufriedenstellender Weise gelöst.

Die Wärmeleitfähigkeitsmessung liefert als Endgröße keine Zahlen, aus denen sich die gesuchten Werte direkt errechnen lassen; man erhält eine Größe, die im Idealfall zu jedem Zeitpunkt der Konzentration der zu bestimmenden Komponente proportional ist. Um die gesuchte Größe berechnen zu können, muß man die von der Meßzelle abgegebenen Werte *sehr genau* integrieren. Die in der Gaschromatographie gebräuchlichen Verfahren (Ausplanimetrieren, Ausschneiden des Kurvenzuges und Wiegen oder Ausrechnen nach bestimmten Näherungsverfahren) sind hier zu ungenau und umständlich. Viel einfacher und genauer ist es dagegen, die vom Katharometer abgegebene Größe direkt einem Integrator zuzuleiten. Da ein Integrator von ausreichender Präzision im Handel nicht erhältlich war, entwickelten wir einen „Elektronisch gesteuerten Motorzähler mit Kompensationsschaltung zur Gleichstrom- und stromlosen Spannungsintegration“⁵⁾, der eine Integration mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1\%$ gestattet.

PRINZIP DES VERFAHRENS

Das die zu untersuchende Verbindung enthaltende Platinschiffchen wird mittels einer magnetisch betätigten Vorrichtung in die heiße Zone des Verbrennungsrohres eingeschoben (Abbild. 1). Die dort entstehenden Verbrennungs- und Zersetzungsprodukte werden zur Vervollständigung der Verbrennung von dem als Treibgas dienenden Helium/Sauerstoff-Gemisch über Kupferoxyd von ca. 900° geleitet. In einem hinter dem Verbrennungsrohr angebrachten Reduktionsrohr werden eventuell entstandene Stickoxyde von aktiviertem Kupfer zu Stickstoff reduziert und der überschüssige Sauerstoff durch Bildung von Kupferoxyd zurückgehalten, so daß aus dem Reduktionsrohr Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff austreten. Nach Durchlaufen eines kleinen, aufheizbaren Silicagelrohres, welches in kaltem Zustande das bei der Verbrennung entstandene Wasser bindet, strömt das Helium/Kohlendioxyd/Stickstoff-Gemisch durch die Zelle z eines vollständig symmetrischen Katharometers und kommt dann in ein Pufferrohr, dessen Volumen so bemessen ist, daß die Front der Verbrennungsabgase das Ende des Pufferrohres erst dann erreicht, wenn der Verbrennungsvorgang mit Sicherheit abgeschlossen ist. Hinter das Pufferrohr ist ein großes Absorptionsrohr mit Natronasbest/Magnesiumperchlorat-Füllung geschaltet, welches das Kohlendioxyd zurückhält, so daß in die Zelle Z des Katharometers, das an dieses Absorptionsrohr angeschlossen ist, nur noch Helium mit Stickstoff eintritt. Nach Durchlaufen dieser zweiten Zelle tritt das Helium mit dem eventuell darin enthaltenen Stickstoff ins Freie.

Im Gleichgewichtszustand, vor Beginn einer Verbrennung, werden beide Zellen des Katharometers von Helium durchströmt. Die zentrisch in den Zellen angeordneten Platindrähte, die einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke bilden, an die eine konstante Spannung $2U$ angelegt ist, haben demnach den gleichen elektrischen Widerstand ($r = R$). Bei entsprechender Einstellung des anderen Brückenzweiges ist dann die

⁵⁾ W. WALISCH, Dtsch. Bundespat. Nr. 1051386.

Wheatstone-Brücke im Gleichgewicht und die resultierende Brückenspannung ϵ ist Null. Treten dagegen Kohlendioxyd und Stickstoff neben Helium in z auf, so ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des den Widerstand umgebenden Gases und damit auch r . Die an der Wheatstoneschen Brücke resultierende Spannung ϵ wird in erster Näherung der CO_2 - und N_2 -Konzentration proportional sein. Legt man ϵ an die Eingangsklemmen eines geeigneten Integrators, so ist die Größe $W = \int \epsilon dt$ zu jedem Zeitpunkt proportional der Menge an Kohlendioxyd + Stickstoff, welche z von Beginn der Verbrennung an durchflossen hat, wenn die Gasströmungsgeschwindigkeit konstant ist. Nach Beendigung der Verbrennung tritt wieder nur Helium in z ein, ϵ ist wieder Null und das dann vom Integrator angezeigte W' ist ein Maß für den $(C + N)$ -Gehalt der verbrannten Verbindung. Der Gleichgewichtszustand bleibt jetzt solange bestehen, bis die Front der Verbrennungsgase und damit Stickstoff in Z eintritt. Hieraus wird eine Brückenspannung ϵ resultieren (dieses Mal aber aus leicht ersichtlichen Gründen mit entgegengesetztem Vorzeichen) und der Integrator wird die Größe W um einen dem Stickstoffgehalt der verbrannten Verbindung proportionalen Wert W_N verkleinern und, wegen der Gleichheit der Katharometerzellen, kann jetzt die dem gesuchten Kohlenstoffgehalt proportionale Integratorgröße W_C abgelesen werden.

Befindet sich kein Stickstoff mehr in Z (dies ist daran zu erkennen, daß ϵ wieder Null wird), so erhitzt man das Silicagel auf ca. 200°C und erreicht damit, daß das adsorbierte Wasser wieder abgegeben wird. Dieses durchläuft jetzt z , ruft dementsprechend eine erneute Brückenspannung hervor, die vom Integrator zu W_H integriert wird. Da W_H der Wassermenge proportional ist, kann also auch der Wasserstoffgehalt der Verbindung auf diese Weise gemessen werden. Nachdem alles Wasser z durchlaufen hat, läßt man das Silicagel wieder abkühlen und die nächste Verbrennung kann beginnen.

MESSERGEBNISSE

Die primäre Kontrolle der einwandfreien Funktion der Anordnung erfolgte durch Verbrennung von Benzoesäure bei sehr verschiedenen Einwaagen (Tab. 1)

Tab. 1. Verbrennung von Benzoesäure mit verschiedenen Einwaagen. g = eingewogene Menge in mg, W_C = Zählerablesung (Anzahl der Integratorumdrehungen) für Kohlendioxyd; W_H = Zählerablesung für Wasser

g	W_C	W_H	W_C/g	W_H/g
0.4331	911	195	2102	452
0.7374	1548	351	2099	476
0.7700	1618	360	2101	468
0.9616	2022	444	2103	462
0.9697	2032	451	2097	465
1.0931	2290	509	2095	467
1.1518	2423	552	2104	478
1.1860	2493	559	2102	472
1.2622	2655	610	2103	483
1.2754	2685	599	2103	470
1.4614	3083	705	2110	482
	Mittelwerte:		2102	470

Durch ein Linearisierungsglied (s. experimenteller Teil) wurde erreicht, daß W_C/g unabhängig von der Einwaage ist (Tab. 1). Da der Kohlenstoff der Benzoesäure vor

Eintritt in das Katharometer quantitativ in Kohlendioxyd umgewandelt wurde, muß also auch W_C/gC eine Konstante sein ($C =$ Kohlenstoffgehalt der Benzoesäure). Entsprechend gilt für den Kohlenstoff anderer organischer Verbindungen, wenn C' , W'_C und g' die Werte einer unbekanntenen Verbindung bedeuten, folgende Gleichung:

$$W_C/gC = W'_C/g'C' \quad \text{oder mit } c = Cg/W_C \quad C' = cW'/g'$$

Der Faktor c ist eine zeitunabhängige Apparatekonstante. Es genügt also eine einmalige genaue Bestimmung dieses Faktors mittels einer Eichsubstanz; der C-Gehalt anderer Verbindungen kann dann durch Messung von W'/g' leicht ermittelt werden. Analoge Betrachtungen lassen sich für den Wasserstoff- und Stickstoffgehalt anstellen, und es können so die entsprechenden Konstanten h und n festgelegt werden. In Tab. 2 sind die auf diese Weise bestimmten C-, H- und N-Gehalte einiger Verbindungen mit extrem verschiedenen Gehalten wiedergegeben.

Tab. 2. Verbrennung von Halogen, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Verbindungen. In den Spalten Gef. und Ber. stehen die Prozentgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; g bedeutet wieder die Einwaage in mg

	Verbindung ⁶⁾	g	C	Gef.		C	Ber.	
				H	N		H	N
I	$C_7H_5ClO_2$	1.0449	53.9	3.21	—	53.72	3.22	—
		1.7790	54.1	3.24	—	—	—	—
II	$C_7H_5BrO_2$	1.1110	41.9	2.47	—	41.81	2.51	—
		1.5377	41.8	2.48	—	—	—	—
III	$C_7H_5JO_2$	1.4037	33.9	1.95	—	33.90	2.03	—
		1.7175	33.9	2.00	—	—	—	—
IV	$C_5H_8O_3S$	1.2615	40.6	5.37	—	40.54	5.44	—
		1.2734	40.5	5.37	—	—	—	—
V	$C_{14}H_{14}O_2S$	0.8488	68.6	5.80	—	68.28	5.73	—
		0.9461	68.2	5.73	—	—	—	—
VI	$C_7H_{13}N_3O$	0.9446	54.4	8.55	26.8	—	—	—
		1.0547	54.3	8.50	27.2	54.17	8.44	27.08
VII	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	1.3696	53.9	8.50	27.2	—	—	—
		0.8390	63.6	5.20	15.3	63.15	5.30	14.73
VIII	$C_{10}H_{13}NO_4$	1.1167	63.6	5.27	14.2	—	—	—
		1.0260	63.5	5.35	5.4	63.15	5.30	5.67
IX	$C_6H_6N_4O_4$	1.0895	63.3	5.39	5.9	—	—	—
		0.8526	36.7	3.07	27.6	36.37	3.05	28.28
		0.9076	36.7	3.05	27.4	—	—	—

DIE LEISTUNGSFÄHIGKEIT DER ANORDNUNG

Ein Vergleich der theoretischen mit den gefundenen Werten in Tab. 2 ergibt eine für die normale Praxis ausreichende Übereinstimmung. Lediglich bei Verbindungen mit sehr hohen Molekulargewichten dürfte die maximale Unsicherheit im C-Wert mit 0.5 abs. % und im N-Wert mit 1 abs. % etwas zu groß sein (diese Fehlergrenzen wurden durch eine große Zahl von Messungen bestimmt). Erstaunlich gut — im Vergleich zu den klassischen Verfahren — sind die Wasserstoffwerte mit 0.1 abs. %.

Die Methode ist noch zu jung, um alle Fehlerursachen mit Sicherheit festzulegen und ihre Beseitigung zu versuchen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß durch Verbesserung der

⁶⁾ I = Chlor-benzoesäure; II = Brom-benzoesäure; III = Jod-benzoesäure; IV = 1-Thio-tetrahydropyron-(3)-S-dioxyd; V = *p*-Tolyl-benzyl-sulfon; VI = Semicarbazon des Cyclohexanons; VII = *O*-Methyläther des *N*-Methyl-isatin-3-oxims; VIII = *N*-Methyl-3-hydroxy-4-carbäthoxy-carbostyryl; IX = 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.

elektrischen Nullkonstanz die C- und N-Werte noch um den Faktor Zwei verbessert werden können. Weitere Verbesserungen in diesen Werten dürften dann allerdings nur mit großem Aufwand möglich sein, da die Unsicherheit im C-Wert dann schon wesentlich von der Unsicherheit in der Einwaage und der nur angenäherten Linearisierung bestimmt wird, und da der Stickstoffwert, wegen der durch das Pufferrohr bedingten flachen Bande und der ungünstigen Integrationskonstante (1 mg Stickstoff ruft nur $\frac{1}{4}$ der Integratorumdrehung hervor, die 1 mg Kohlenstoff hervorruft, während 1 mg Wasserstoff, bezogen auf Kohlenstoff, die dreifache Anzahl Integratorumdrehungen zur Folge hat), nie sehr genau bestimmbar sein wird.

Abgesehen von der uns nicht ganz befriedigenden Sicherheit in den C- und N-Werten und der noch nicht ausreichenden Langzeitkonstanz der Faktoren c , h und n (letztere ist wahrscheinlich auf Schwankungen des Außendruckes zurückzuführen und kann demnach beseitigt werden), besitzt die geschilderte Apparatur nur Vorteile. Neben der kurzen Dauer einer Analyse (die in Tab. 1 und Tab. 2 angeführten 30 Verbrennungen wurden in knapp 8 Std. durchgeführt) wären noch die Gleichzeitigkeit der C-, H- und N-Bestimmung und die geringe Einwaage hervorzuheben. Letztere könnte noch sehr weitgehend vermindert werden. Nach Gleichung (11) geht die an die Brückenschaltung angelegte Spannung in der 3. Potenz ein, so daß eine — mit einfachsten Mitteln erreichbare — Verdopplung der Brückenspannung eine achtmal größere Empfindlichkeit, d. h., achtmal kleinere Einwaagen zur Folge hätte. Auch der Integrator erlaubt eine Verkleinerung der Einwaage, so daß Einwaagen von 50 γ prinzipiell realisierbar erscheinen. Wir haben uns mit einer Verkleinerung der Einwaagen auf 1 mg begnügt, gleichbedeutend mit einer Verringerung des Materialbedarfs um den Faktor 10. Ferner wollten wir sicher gehen, daß von der Einwaage her keine zusätzlichen Fehler das Resultat unnötig verfälschen; die von uns verwendete METTLER-Waage gestattet die Einwaage von 1 mg mit einer Sicherheit von 1 γ .

Für sehr wesentlich halten wir auch die Tatsache, daß, abgesehen von der Einwaage, persönliche Fehler weitgehend ausgeschaltet sind. Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, daß die kleine Einwaage 1000 bis 5000 Analysen mit *einer* Verbrennungsrohrfüllung ermöglicht (je nach dem Schwefel- bzw. Halogengehalt der Verbindungen); in dieser Zeit müssen lediglich, nach ca. 500 Verbrennungen, die Füllung des Absorptionsrohres erneuert und das Kupfer im Reduktionsrohr reduziert werden.

Ich danke Herrn Professor Dr. B. EISTERT und Herrn Professor Dr. M. R. F. ASHWORTH für die Förderung dieser Arbeit. Die Ultramikrowaage wurde vom FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, das zu den Vorversuchen benutzte Registrierpotentiometer von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zur Verfügung gestellt. Ein wesentlicher Teil der zahllosen Kontrollverbrennungen wurde von Frl. E. RIEDSCHY durchgeführt. Auch hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

Ableitung geeigneter Meßbedingungen

Zur Bestimmung des Einflusses der verschiedenen Parameter auf die bei dem geschilderten Verfahren erhaltene Ausgangsgröße W ist es erforderlich, die Beziehung zwischen der Brückenspannung ϵ und der Fremdgaskonzentration in einer der Katharometerzellen abzuleiten.

Bedeutet t und T die Temperaturen der Katharometerwiderstände r und R (bezogen auf die Umgebungstemperatur), ω und Ω die Wärmeleitfähigkeiten der in den Zellen z und Z enthaltenen Gase und e und E die sich an r und R einstellenden Spannungen, so lassen sich folgende Gleichungen aufstellen, wenn r_0 der Widerstand von r und R bei Umgebungstemperatur und a eine für beide Zellen gleiche Katharometerkonstante repräsentiert:

$$e + E = 2U \quad (1) \quad e/r = E/R \quad (2)$$

$$r = r_0 (1 + \alpha t) \quad (3) \quad R = r_0 (1 + \alpha T) \quad (4)$$

$$e^2/r = a \omega t \quad (5) \quad E^2/R = a \Omega T \quad (6)$$

Durch Kombination von (3) mit (5) sowie (4) mit (6) erhält man:

$$\begin{aligned} r &= r_0 (1 + \alpha e^2/r a \omega) & R &= r_0 (1 + \alpha E^2/R a \Omega) \\ 2r &= (4 r_0 \alpha e^2/a \omega + r_0^2)^{1/2} + r_0 & 2R &= (4 r_0 \alpha E^2/a \Omega + r_0^2)^{1/2} + r_0 \end{aligned}$$

Durch Kombination der beiden letzten Ausdrücke miteinander und mit Gleichung (2) ergibt sich mit $m = 4\alpha/r_0 a$:

$$r/R = e/E = \frac{1 + (1 + m e^2/\omega)^{1/2}}{1 + (1 + m E^2/\Omega)^{1/2}} \quad (7a)$$

Wird U ausreichend klein gewählt, so sind me^2/ω und mE^2/Ω wesentlich kleiner als Eins, und man erhält mit ausreichender Näherung:

$$e/E = 1 + me^2/4\omega - mE^2/4\Omega \quad (7b)$$

Befindet sich die Brücke für $\omega = \Omega$ im Gleichgewicht, so lassen sich mit Hilfe von Gleichung (1) folgende Beziehungen aufstellen:

$$e = U + \epsilon \quad (8a) \quad E = U - \epsilon \quad (8b)$$

Nimmt man eine lineare Abhängigkeit zwischen der Fremdgaskonzentration x und der Wärmeleitfähigkeit des resultierenden Gasgemisches an, so gilt, wenn Ω' die Wärmeleitfähigkeit des reinen Fremdgases bedeutet:

$$\omega = \Omega [1 - x (1 - \Omega'/\Omega)] = \Omega (1 - bx) = \Omega (1 - y) \quad (9)$$

Setzt man (8a), (8b) und (9) in (7b) ein, so ergibt sich, bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in ϵ :

$$\epsilon = \frac{m U^3 y / 8 \Omega}{1 - y - m U^2 / 4 \Omega + m U^2 y / 8 \Omega} \quad (10)$$

Bei Verwendung von Helium als Trägergas ist Ω'/Ω bei allen zu messenden Fremdgasen (Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff) wesentlich kleiner als Eins, d. h.: $0 < y < 1$. Bei kleiner Fremdgaskonzentration ist $y \ll 1$ und man erhält aus Gleichung (10) in erster Näherung die für eine Diskussion geeignete Beziehung:

$$\epsilon = -\frac{m U^3}{8 \Omega} \left(1 + \frac{m U^2}{4 \Omega}\right) y + \frac{m U^3}{8 \Omega} \left(1 - \frac{m U^2}{8 \Omega}\right) y^2 \approx -\frac{m U^3 y}{8 \Omega} (1 + y) \quad (11)$$

Im Gültigkeitsbereich von Gleichung (11), d. h., bei kleinen Fremdgaskonzentrationen, dürfte die lineare Abhängigkeit zwischen Fremdgaskonzentration und Wärmeleitfähigkeit praktisch gewährleistet sein. Da alle anderen gemachten Voraussetzungen mit Sicherheit erfüllt sind, dürfte Gleichung (11) den wahren Sachverhalt gut wiedergeben, und es resultiert die bedauerliche Tatsache, daß die Brückenspannung nur dann der Fremdgaskonzentration proportional ist, wenn diese *sehr klein* ist und y gegenüber Eins vernachlässigt werden kann.

Setzt man voraus, daß die Proportionalität zwischen ε und y und demnach auch zwischen ε und x gesichert ist, so ergibt sich, wenn v die *konstante* Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches durch die Katharometerzelle und X_0^1 die im Zeitraum $(\Theta_1 - \Theta_0)$ durch diese Zelle geströmte Fremdgasmenge bedeutet, für die vom Integrator während dieses Zeitraumes gelieferte Größe W_0^1 :

$$W_0^1 = \int \varepsilon d\Theta = \frac{m U^3}{8 \Omega} \int y d\Theta = \frac{b m U^3}{8 \Omega v} X_0^1 = f X_0^1 \quad (12)$$

Strömt zur Zeit Θ_0 noch kein Fremdgas durch das Katharometer, und ist die Fremdgaskonzentration zur Zeit Θ_1 schon wieder auf Null gefallen, so ist die vom Integrator gelieferte Größe W_0^1 der gesamten Fremdgasmenge proportional.

Zur Abschätzung des Einflusses der verschiedenen Parameter auf die Genauigkeit des auf diese Weise bestimmten X -Wertes bilden wir die maximale Unsicherheit $\delta X/X$:

$$\delta X/X = \delta W/W + \delta f/f = \delta W/W + \delta b/b + \delta m/m + \delta \Omega/\Omega + \delta v/v + 3\delta U/U \quad (13)$$

Damit der X -Wert brauchbar ist (der Kohlenstoffgehalt soll mit einer relativen Genauigkeit von mindestens $\pm 0.5\%$ bestimmt werden können), müssen, wie aus Gleichung (13) hervorgeht, folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Integration muß mit einer Genauigkeit von mindestens 0.1% durchgeführt werden und das bei einer Größe, deren Zeitverhalten in etwa einer Gaußschen Fehlerkurve entspricht.
2. Die in der Hauptsache temperaturabhängigen Parameter b , m und Ω bedingen eine Thermostatisierung des Katharometers.
3. Die Strömungsgeschwindigkeit im Katharometer muß — unabhängig von den gleichzeitig in anderen Teilen der Apparatur stattfindenden Vorgängen (Gasentwicklung, Gasabsorption) und unabhängig von der jeweiligen Gaszusammensetzung — mit sehr großer Genauigkeit konstant gehalten werden.
4. Damit die empirische Ermittlung des Faktors f (durch Verbrennung einer Verbindung mit bekanntem X -Wert) nicht dauernd wiederholt werden muß, soll die an die Brücke angelegte Spannung eine Langzeitkonstanz von $\pm 0.03\%$ aufweisen.

Berücksichtigt man die Tatsache, daß auch noch mit weiteren, weniger gut faßbaren Fehlerquellen (z. B. Einwaagefehler, Druckschwankungen, Nichtproportionalität zwischen ε und x) gerechnet werden muß, so erhebt sich die Forderung, die greifbaren Fehlerquellen möglichst ganz auszuschalten, um die anderen Einflüsse desto leichter fassen und gegebenenfalls beseitigen zu können.

Die Meßanordnung

Die unter Berücksichtigung der im letzten Kapitel gezogenen Schlußfolgerungen aufgebaute Meßapparatur läßt sich am besten darstellen, wenn man die drei Hauptbestandteile — den Verbrennungsteil, den Katharometerteil und den Integrator — getrennt behandelt.

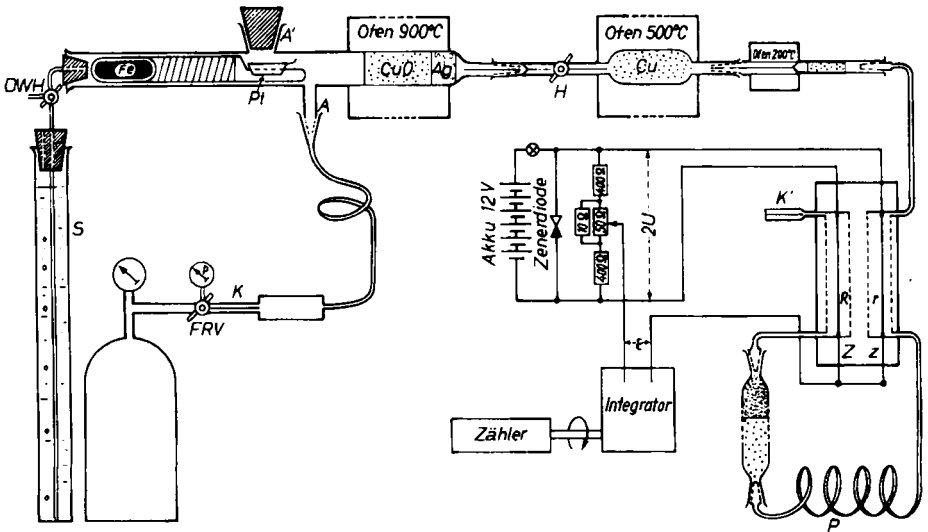
Verbrennungsteil: Wie aus Abbild. 1 hervorgeht, strömt das Trägergas (96.5% He, 3.5% O₂) aus einer Druckflasche über ein Feinreduzierventil FRV durch die Kapillare K über das mit Magnesiumperchlorat gefüllte Vortrockenrohr durch den seitlichen Ansatz A in das Verbrennungsrohr. Der Druck p wird mittels des Feinreduzierventils so eingestellt, daß ein kleiner Teil des Trägergases durch das hintere Ende des Verbrennungsrohres über den Drei-

wegehahn DWH und die Wassersäule S ausströmt. Hierdurch wird erreicht, daß im Verbrennungsrohr immer ein konstanter Druck herrscht, dessen Wert allein von der Höhe h der Wassersäule bestimmt wird. Durch diese Art der Anordnung wird weiterhin erreicht, daß atmosphärische Verunreinigungen, die möglicherweise durch die Gummistopfenverschlüsse des seitlichen Einfüllstutzens A' und des hinteren Ende des Verbrennungsrohres in dieses eingedrungen sind, nicht in den eigentlichen Verbrennungsraum gelangen können, da sie sofort wieder durch den Dreiwegehahn und über die Wassersäule ins Freie geblasen werden. Ferner ermöglicht diese Anordnung das Einstellen und das Herausnehmen des Platinschiffchens Pt in die Apparatur, ohne daß Fremdgase in den Verbrennungsraum gelangen können. Während dieses Vorganges wird nämlich der Hahn H geschlossen und der Dreiwegehahn DWH so gestellt, daß das Trägergas durch den letzteren oder durch A' sofort ins Freie gelangt. Nachdem der Schiffchenwechsel stattgefunden hat, wird A' wieder geschlossen, H und DWH bleiben aber noch einige Zeit in ihrer jetzigen Stellung, so daß eventuell eingedrungene Fremdgase bei der jetzt herrschenden sehr großen Strömungsgeschwindigkeit, die ja unter diesen Umständen allein durch p und K bestimmt ist, sehr schnell aus dem Verbrennungsrohr entfernt werden. Ist dieser Zustand erreicht, so werden die beiden Hähne wieder in die normale Betriebsstellung gebracht, und der Großteil des Trägergases strömt wieder über den Verbrennungsraum in die Meßapparatur ein. Hinter der zweiten Katharometerzelle befindet sich eine thermostatisierte sehr enge Kapillare K', durch die das Trägergas ins Freie strömt. Da der Strömungswiderstand der ganzen Apparatur klein ist gegenüber dem Strömungswiderstand dieser Kapillare K', herrscht praktisch in der ganzen Apparatur der konstante Druck h und demnach ist auch die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Apparatur sehr genau konstant, da bekanntlich die Strömungsgeschwindigkeit durch eine Kapillare bei gleicher Gaszusammensetzung allein durch Druck und Temperatur bestimmt wird.

Das Platinschiffchen steht im Einschieberohr, welches ebenso wie das Verbrennungsrohr aus Quarz angefertigt ist. Im hinteren Ende des Einschieberohres ist ein kleiner Magnetstab Fe eingeschmolzen, so daß das Einschieberohr und damit das Platinschiffchen sehr einfach mittels eines weiteren Stabmagneten von außen in den Brenner geschoben werden kann, wenn die Apparatur sich nach dem Einstellen des Schiffchens wieder im Gleichgewicht befindet. Die Füllung des Verbrennungsrohres besteht in der Hauptsache aus dem üblichen Kupferoxyd. Lediglich am Ende befindet sich etwas Silberwolle, die es ermöglicht, auch Halogen und Schwefel enthaltende Verbindungen zu verbrennen. Da sich der Anfang der Silberwolle im heißen Brenner, das Ende aber im Freien befindet, existiert sicher eine Zone, in der sich die für die auszuübende Funktion günstigste Temperatur einstellt. Das Verbrennungsrohr endet in einem 5-mm-Schliffkern, der die Verbindung zu dem aus Pyrexglas angefertigten Reduktionsrohr herstellt (innerer Durchmesser 1.7 cm, Länge 30 cm). Es befindet sich in einem aus Pyrexglas angefertigten elektrischen Ofen, so daß das Fortschreiten der Oxydation dauernd verfolgt werden kann. Es ist mit dem üblichen Kupferoxyd gefüllt, das bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit mit Kohlenmonoxyd bei ca. 250°C reduziert wurde⁴⁾. Die für das Reduktionsrohr angegebenen Dimensionen sind ziemlich kritisch; nimmt man ein kleineres Rohr, so sind die Banden der Verbrennungsprodukte sehr spitz, wodurch die Integration aus den schon erwähnten Gründen sehr erschwert wird; nimmt man ein größeres Reduktionsrohr, so werden die Banden zu sehr verflacht, und die Geschwindigkeitseinstellung nach jeder Bande dauert zu lange.

Katharometerteil: An das Reduktionsrohr schließt sich über einen NS 5 das ebenfalls aus Pyrexglas bestehende Silicagelrohr (Außendurchmesser 5 mm) an. Die am hinteren Ende befindliche Silicagelfüllung (als Silicagel wurde die Kolonnenfüllung J₀ der Fa. Perkin-Elmer verwendet) hat eine Länge von 1.5 cm und einen äußeren Durchmesser von 3 mm, so daß die CO₂-Bande nicht verzerrt wird. Der kleine verschiebbare Ofen (ein Rosenthal-

Widerstand mit 5-mm-Bohrung) befindet sich normalerweise über dem ungefüllten Anfang des Rohres. Erst wenn das bei der Verbrennung entstandene Wasser gemessen werden soll, wird dieser Ofen über das Silicagel geschoben. Aus dem Silicagerohr treten die Verbrennungs-



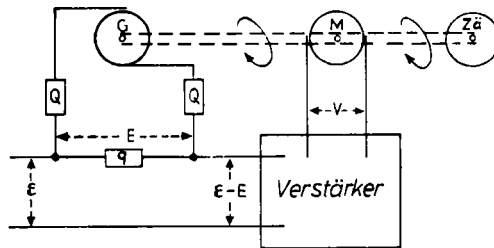
Abbild. 1. Die Meßanordnung

produkte über einen 5-mm-Messingschliffkern und ein 1.5–2-mm-Messingrohr in die erste Katharometerzelle⁷⁾ ein. Mit dem Ausgang der ersten Katharometerzelle ist das Pufferrohr P, ein 6 m langes, in Spirale gewendeltes Kupferrohr 4–6 mm, fest verlötet. Ein kürzeres Rohr mit größerem Querschnitt ist nicht geeignet, da hierdurch die Stickstoffbande zu sehr verflacht würde. Das Pufferrohr endet in einem 10-mm-Messingschliffkern, der die Verbindung zu dem aus Pyrexglas angefertigten Absorptionsrohr, Länge 15 cm, Außendurchmesser 2 cm, herstellt. Das Absorptionsrohr ist mit einer Füllung von 10 cm Natronasbest und 5 cm Magnesiumperchlorat bestückt. Der Übergang zum Eingang der zweiten Katharometerzelle erfolgt ebenfalls mit einem Messingschliffkern, der wieder fest mit dem Katharometer verlötet ist. Das Trägergas tritt über die *sehr enge* Kapillare K', die, wie schon erwähnt, in Verbindung mit der Höhe der Wassersäule h die Strömungsgeschwindigkeit bestimmt, ins Freie. (In unserer Anordnung ist h 130 cm bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ccm/Min.) Zur Gewährleistung einer konstanten Umgebungstemperatur sind der Katharometerblock und die Kapillare K' mittels eines Umlaufthermostaten auf 50°C thermostatisiert.

Die elektrische Schaltung des Katharometerteiles geht ebenfalls aus Abbild. 1 hervor. Ergänzend sei noch gesagt, daß es sich bei dem Potentiometer zur Nulleinstellung um ein Wendepotentiometer mit einer Auflösung von $2 \cdot 10^{-4}$ handelt. Die Zenerdiode (ZL 6 der Firma Intermetall), an der die an die Brücke angelegte Spannung abgegriffen wird, ist zur Verringerung des Einflusses von Temperaturschwankungen (der Temperaturkoeffizient der Zenerspannung beträgt bei einer ZL 6 ca. $3 \cdot 10^{-4}/\text{Grad}$) auf ein Kupferblech montiert, das ebenfalls von dem Umlaufthermostaten konstant auf 50°C gehalten wird. Als Arbeitswiderstand der Zenerdiode dient eine kleine Glühbirne (6 V; 0.25 Amp.), welche die Stabilisierungseigenschaften der Zenerdiode gegenüber Änderungen der Akku-Spannung um den Faktor Zwei verbessert und zusätzlich die Funktion einer Signallampe und einer Sicherung erfüllt.

⁷⁾ Hochtemperaturkatharometer von Griffin and George Ltd., London.

Integrator: Die *genaue* Integration der Katharometerspannung stellt wohl die größte Schwierigkeit bei dem geschilderten Verfahren dar. Unsere ursprüngliche Absicht, einen der in I. c.⁵⁾ zur Integration sehr kleiner Spannungen angegebenen Wege — lineare Verstärkung mittels eines Kompensationsverstärkers oder eines mit einem Hilfspotentiometer ausgerüsteten Registrierpotentiometers und anschließende Integration — einzuschlagen, scheiterte daran, daß sich mit handelsüblichen Mitteln keine ausreichend lineare Verstärkung erzielen ließ, so daß die Integration durch die vorausgegangene Verstärkung unnötig verfälscht wurde. Wir entwickelten deshalb, ausgehend von dem in I. c.⁵⁾ angegebenen Prinzip, einen Kompensationsintegrator für sehr kleine Spannungen. Die Arbeitsweise dieses Kompensationsintegrators geht aus der in Abbild. 2 wiedergegebenen schematischen Darstellung hervor.



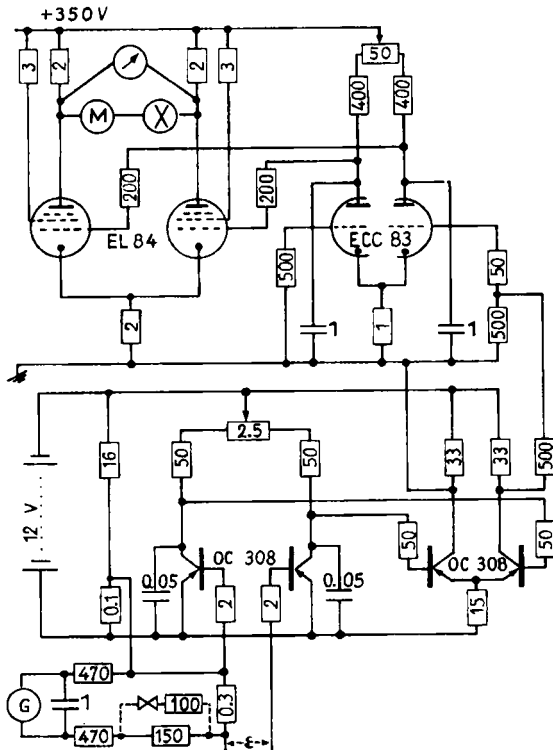
Abbild. 2. Prinzipschaltbild des Integrators

Ein Pol der zu integrierenden Spannung ϵ liegt direkt, der andere Pol über den Widerstand q am Eingang eines Verstärkers. An q wird durch einen Gleichspannungsgenerator G ein Spannungsabfall E erzeugt, so daß am Verstärker die Spannung $\epsilon - E$ anliegt. Ist k die erzielte Verstärkung, so wird am Ausgang des Verstärkers die Spannung $V = k(\epsilon - E)$ abgegeben. Diese Spannung V wird einem Gleichstrommotor M zugeführt, dessen Achse mit der Generatorachse starr gekuppelt ist, so daß Motor und Generator die gleiche Drehzahl w haben. Ist diese Drehzahl ungefähr der am Motor anliegenden Spannung proportional, dies ist praktisch bei allen Gleichstrommotoren der Fall, so ergibt sich mit $w = aV = bE = ak(\epsilon - E)$:

$$E = \epsilon / (1 + b/ak)$$

Ist $b/ak \ll 1$ (dies läßt sich durch einen genügend großen Verstärkungsfaktor immer erreichen), so gilt im Gleichgewichtszustand mit sehr guter Näherung $\epsilon = E$. Der vom Generator erzeugte Spannungsabfall E wird demnach allein von ϵ bestimmt, und Änderungen in den Proportionalitätsfaktoren a und k haben keinen Einfluß mehr auf E . Setzt man noch voraus, daß die Beziehung $w = bE$ streng erfüllt ist (diese Beziehung läßt sich mit konstanten Widerständen q und Q und handelsüblichen Generatoren ohne weiteres realisieren), so ergibt sich aus $\epsilon = E = w/b$, daß die Drehzahl von Motor und Generator streng proportional der Katharometerspannung ϵ ist. Kuppelt man die Achse von Motor und Generator mit einem Zählwerk $Zä$, so ist die von diesem zwischen zwei Zeiten gemessene Anzahl der Umdrehungen gleich dem Integral von ϵ zwischen diesen beiden Zeiten. Da Änderungen in der Belastung sich nur im Faktor a bemerkbar machen, stören sie die Integration nicht. Verändert man die zu integrierende Spannung sprunghaft, so stellt sich der Gleichgewichtszustand praktisch momentan ein, da eine Verschiedenheit von E und ϵ eine um k verstärkte Änderung der am Motor anliegenden Spannung zur Folge hat, die die Verschiedenheit rückgängig zu machen sucht. Bemerkenswert ist noch, daß der Eingangswiderstand der Anordnung im Gleichgewichtszustand sehr groß ist, so daß die bei der Ableitung der Katharometergleichung gemachte Annahme der stromlosen Integration in ausreichendem Maße erfüllt ist.

Wie wir gezeigt haben, hängt die Genauigkeit der Integration mit der beschriebenen Anordnung allein von der Proportionalität zwischen w und E sowie von einer ausreichend großen Verstärkung ab. Die erste Voraussetzung wird in ausgezeichnetem Maße von dem Servomotor Birotax Type II (Brion, Leroux; Paris) erfüllt, der zwei getrennte Wicklungen von sehr geringem Trägheitsmoment auf dem gleichen Anker hat, von denen eine als Motorwicklung, die andere als Generatorwicklung dient. Dieser Servomotor hat eine maximal zulässige Drehzahl von 6000 Umdr./Min. bei einer angelegten Spannung von 100 Volt. Der Faktor a hat demnach einen Wert von 60 Umdr./Min. Volt. Soll die maximal zu erwartende Katharometerspannung — in unserem Falle hatte sich hierfür ein Wert von 30 mVolt ergeben — die maximale Drehzahl hervorrufen, so errechnet sich der Faktor b zu 200000 Umdr./Min. Volt. Fordert man, daß $b/ak < 0.003$ (damit die Anlage auch noch bei sehr kleinem ε einwandfrei arbeitet, darf b/ak keinesfalls größer sein), so errechnet sich die erforderliche Verstärkung zu ca. 1000000. Eine derart hohe Gleichspannungsverstärkung mit *ausreichender Nullkonstanz* stellt ein schwieriges elektronisches Problem dar. Das Schaltbild der von uns erarbeiteten Lösung, deren Nullkonstanz allerdings noch nicht ganz zufriedenstellend ist, ist in Abbild. 3 wiedergegeben⁸⁾.



Abbild. 3. Schaltung des Integratorverstärkers; Widerstände in kΩ; Kapazitäten in μF

Ergänzend zum Schaltbild des Verstärkers sei noch bemerkt, daß sich der in Abbild. 3 nicht eingezeichnete Netzteil aus normalen Bauelementen (Netztransformator, Gleichrichter-

⁸⁾ Zusatz b. d. Korr.: Inzwischen wurde an Stelle der beiden Transistoreingangsstufen in den Integratorverstärker der Meßverstärker Type M (Fa. Knick, Berlin) eingebaut. Hierdurch konnte die Nullkonstanz wesentlich verbessert werden.

röhre und Siebgliedern) zusammensetzt, und daß die beiden Transistorpaare zur Verbesserung der Nullkonstanz zwischen dicken Kupferblechen montiert sind. Die in den Motorkreis eingezeichnete Signallampe dient als Sicherung. Das der Motorwicklung parallel geschaltete Meßinstrument erleichtert die Nulleinstellung mittels eines der beiden Potentiometer und erlaubt es, den Verbrennungsverlauf zu beobachten.

Die Qualität des Integrators wurde durch Anlegen bekannter Spannungen während genau bekannter Zeitintervalle überprüft. Der Quotient aus gefundener Umdrehungsgeschwindigkeit und angelegter Spannung w/ϵ ist in Abbild. 4 in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen. Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, ist, abgesehen von dem leichten Abfall bei ganz kleinen und ganz großen Spannungen, die Proportionalität zwischen w und ϵ mit einer Sicherheit von 0.1% gewährleistet.

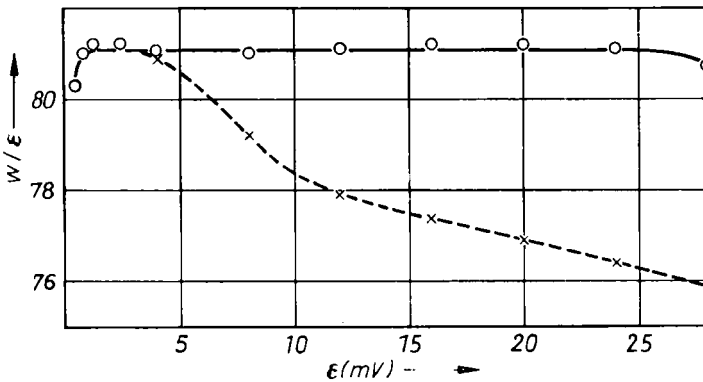


Abbildung 4. w/ϵ als Funktion von ϵ ;

—○— ohne Linearisierungsglied; ---x--- mit Linearisierungsglied

Führt man unter Verwendung des linear arbeitenden Integrators Verbrennungen mit einer Verbindung und verschieden großen Einwaagen durch, so findet man beim Kohlenstoffwert, daß der Quotient W_C/g (W_C = vom Zählwerk angezeigte Umdrehungszahl für CO_2 ; g = Einwaage) mit größer werdender Einwaage zunimmt. Dies ist nicht verwunderlich, denn 1 mg Kohlenstoff ergibt ca. 2 ccm Kohlendioxyd; bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/Min. und einer Halbwertsbreite von 1 Min. bedeutet das, daß die maximale Kohlendioxydkonzentration im Trägergas etwa 10% beträgt. Da eine weitere Verflachung der Kohlendioxydbande nur mit sehr großem Zeitverlust erkaufte werden kann, läßt sich also der Idealfall — Proportionalität zwischen ϵ und Fremdgaskonzentration — nicht realisieren, da, wie aus Gleichung (11) hervorgeht, hierzu die maximale Fremdgaskonzentration 1% nicht überschreiten dürfte. Die sonst bei nicht linearen Problemen übliche Verwendung einer Eichkurve ist in diesem Fall unmöglich, da die Kohlendioxydbande bei verschiedenen Verbindungen einen sehr unterschiedlichen Verlauf hat; es bleibt somit nur noch die Lösung, den Integrator so abzuändern, daß w/ϵ mit größer werdendem ϵ so abnimmt, daß die Zunahme von ϵ/y mit größer werdendem y hierdurch gerade kompensiert wird. In brauchbarer Näherung haben wir diesen Effekt dadurch erreicht, daß wir parallel zu dem in Abbild. 3 im Generatorkreis gezeichneten Widerstand von 150 k Ω eine Serienschaltung, bestehend aus einer Zenerdiode OAZ 200 (Valvo) und einem Widerstand von 100 k Ω , legten. Mit diesem Linearisierungsglied erhält man für $w/\epsilon = f(\epsilon)$ die ebenfalls in Abbild. 4 dargestellte Abhängigkeit. Da die unter Verwendung dieses korrigierten Integrators durchgeführten Kontrollverbrennungen bei verschieden großen Einwaagen ein konstantes W_C/g ergeben, kann umgekehrt aus dem Verlauf von $w/\epsilon = f(\epsilon)$ auf die Beziehung zwischen ϵ und y geschlossen werden. Da die

Maximalkonzentrationen von Wasser und Stickstoff in den Katharometerzellen wesentlich kleiner sind als die Maximalkonzentrationen an Kohlendioxyd (in beiden Fällen betrug die im ungünstigsten Fall beobachtete maximale Katharometerspannung ca. 3 mV), arbeitet der Integrator bei der Ermittlung des Wasserstoff- und des Stickstoffwertes praktisch linear.

Beschreibung der Durchführung einer Analyse

Der Hahn H (Abbild. 1) wird geschlossen, der Dreiweghahn DWH wird so gestellt, daß das ganze Trägergas sofort ins Freie strömt. Der Gummistopfen der Öffnung A' wird entfernt und das in der Einschiebevorrichtung stehende Schiffchen aus der Apparatur genommen. Das zweite Schiffchen mit der eingewogenen Substanz wird in die Einschiebevorrichtung gestellt und die Öffnung A' wird sofort geschlossen. Jetzt läßt man die Apparatur ca. 30 Sek. in diesem Zustand. Wie in Blindversuchen festgestellt wurde, reicht diese Zeit aus, um alle aus der Atmosphäre in die Apparatur eingedrungenen Gase aus dieser zu entfernen. Nach Ablauf dieser Zeit dreht man den Dreiweghahn wieder auf Betriebsstellung, wartet ca. 5 Sek., bis der Arbeitsdruck im Verbrennungsrohr wieder eingestellt ist — dies wird durch das Aufsteigen von Gasblasen in der Wassersäule S angezeigt — und öffnet den Hahn H. Da während der Minute, die der ganze bisher geschilderte Vorgang gedauert hat, der Druck im übrigen Teil der Apparatur stark abgefallen ist, was durch das Aufhören des Gasblasenstroms in S nach Öffnen von H sichtbar wird, stellt man in der bis zur Wiedereinstellung des Gleichgewichtszustandes zur Verfügung stehenden Zeit das leere Schiffchen auf die Waagschale, das Zählwerk des Integrators auf Null und korrigiert, falls erforderlich, die Nullstellung des Integrators. 30 Sek. nach Öffnen von H beginnen wieder Gasblasen in S aufzusteigen und das Schiffchen wird mittels der Einschiebevorrichtung in den Brenner eingeschoben. Zur Kontrolle der verschiedenen Vorgänge ist es vorteilhaft, in diesem Moment eine Stoppuhr zu betätigen. Nach 20 Sek. beginnt sich der Integrator zu drehen, erreicht nach 50 Sek. ein spitzes Maximum und läuft dann langsam aus. Bei unzersetzter verdampfenden oder sublimierenden Verbindungen hat die Kohlendioxyd/Stickstoff-Bande die erste Katharometerzelle nach 2—3 Min. vollständig durchlaufen und die Summe Kohlendioxyd + Stickstoff wird am Zählwerk abgelesen. (Bei verkohlenden Verbindungen hingegen läuft diese Bande wesentlich langsamer aus, und es kann der ungünstige Fall eintreten, daß bei stickstoffhaltigen Verbindungen der Stickstoff schon in die zweite Zelle eintritt, wenn die erste Bande noch nicht ausgelaufen ist.) Nachdem das Gemisch der Verbrennungsprodukte das Pufferrohr passiert hat, wird das Kohlendioxyd absorbiert und der eventuell vorhandene Stickstoff tritt nach 4,5 Min. in die zweite Katharometerzelle ein und ruft dort eine umgekehrte Drehung des Integrators hervor. Wenn der Integrator nach ca. 7 Min. wieder zum Stillstand kommt, wird auf dem Zählwerk der Kohlendioxydwert abgelesen und das Zählwerk wieder auf Null gestellt. Dann schiebt man die Einschiebevorrichtung mit dem Platinschiffchen aus dem Brenner zurück und gleichzeitig den kleinen Ofen über das Silicagel. (Bei stickstofffreien Verbindungen kann die zuletzt genannte Operation schon nach 5 Min. vorgenommen werden.) Während sich der Integrator infolge des jetzt in die erste Katharometerzelle eintretenden Wassers zu drehen beginnt, wird die nächste Probe in das Schiffchen eingewogen, das zu Beginn in die Waage gestellt wurde. Nach 12 Min. (bei stickstofffreien Verbindungen nach 10 Min.) ist der Integrator wieder zum Stillstand gekommen und der Wasserwert wird am Zähler abgelesen. Damit ist der Vorgang beendet, und die nächste Verbrennung kann beginnen. (Ist bei besonders schwer verbrennbaren Verbindungen der oben erwähnte Fall eingetreten, so kann der Stickstoffgehalt der Verbindung nicht bestimmt werden, während Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hiervon nicht berührt werden.) Die Ausrechnung der gesuchten Gehalte erfolgt mit Hilfe von Faktoren, die durch Verbrennung von Verbindungen mit bekannten C-, H- und N-Gehalten ermittelt worden sind.