

AUTOMATION IN DER ORGANISCHEN ANALYSE I.

MIKRO- UND ULTRAMIKROBESTIMMUNG VON SAUERSTOFF

K.UBIK, J.HORÁČEK und V.PECHANEC

*Institut für organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6*

Dem Andenken an Prof. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.

Eingegangen am 14. November 1970

Es wurden einige, bei der Pyrolyse organischer, sauerstoffhaltiger Substanzen in Wasserstoffatmosphäre verlaufende Reaktionen untersucht und auf ihrer Grundlage wurde eine einfache und exakte Schnellmethode zur Sauerstoffbestimmung in organischen, neben C, H, O noch S, Cl, Br und J enthaltenden Substanzen ausgearbeitet. Das Prinzip der Methode beruht auf der pyrolytischen Zersetzung der zu analysierenden Verbindung im Wasserstoffstrom und nachfolgender Führung der Pyrohydrolysenprodukte durch eine Schicht von auf 1050°C erhitztem, platinierter Ruß (50% Pt). An ihm werden die sauerstoffhaltigen Verbindungen in Kohlenmonoxid überführt, dessen Menge durch Messen der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches mittels Katharometers bestimmt wird. Falls die zu analysierende Substanz noch Schwefel und Halogene enthält, bilden sich aus ihnen unter den Bestimmungsbedingungen Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Halogenwasserstoffe, die sich an Natronasbest und am 5 Å-Molekularsieb sorbieren. Die gesamte Bestimmung, die Probeneinwaagen inbegriffen, dauert 12 Minuten und der absolute Fehler übersteigt nicht $\pm 0,30\%$.

Die Entwicklung der analytischen Methoden ist auf die Verminderung des Verbrauchs an zu analysierender Verbindung und auf Analysenbeschleunigung gerichtet. Dieses Bestreben wird von der Automation, die darüberhinaus den Einfluß des „persönlichen Faktors“ vermindert, unterstützt. Die Automation in der organischen Analyse äußert sich vor allem in der Einführung von programmgesteuerten Verbrennungsöfen, in der Trennung der Reaktionsprodukte und in der quantitativen Bestimmung der gesuchten Komponente. In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit den zwei zuletzt genannten Bereichen. Zur Trennung der Reaktionsprodukte ist die Kombination der Absorption mit der Gaschromatographie, wodurch die Trennung des Gasgemisches und damit fallweise auch die gleichzeitige Bestimmung von mehr Elementen leicht ermöglicht wird, und zum Nachweis die Wärmeleitfähigkeit mit dem Durchflußkatharometer augenscheinlich am vorteilhaftesten. Sein Vorteil beruht auf der Einfachheit, Empfindlichkeit und bei Einhaltung des konstanten Durchflusses und Druckes des Trägergases, des konstanten Glühstroms und einer präzisen Thermostatisierung ist es auch hinreichend exakt. Die genannten Elemente der Automation

beabsichtigen wir sukzessive in der organischen Elementaranalyse zu verwerten; in der vorliegenden Arbeit bedienen wir uns ihrer zur Sauerstoffbestimmung.

Über die Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen, wo zur Trennung der Reaktionsprodukte Absorption und Adsorption, ggf. Diffusion¹⁵, und zum Nachweis der zu bestimmenden Komponente Wärmeleitfähigkeit herangezogen wird, wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht¹⁻¹⁸. In sämtlichen Abhandlungen erfolgt zuerst die Überführung des Sauerstoffs der organischen Substanz an reinem Ruß^{1-3,5,7,8,10,11,13,16,17} oder an mit Platin^{2,12,14,15} oder Nickel^{4,6,9} präpariertem Ruß in Kohlenmonoxid und bestimmt es als solches^{1-7,10,11,14,16,18} oder es wird zu Kohlendioxid oxydiert^{8,9,12,13,15} oder auch zu Methan reduziert¹⁷. Der Nachweis des Kohlenmonoxids, bzw. -dioxids erfolgt in allen Fällen mittels Katharometers und als Trägergas dient Helium^{1,2,4-6,8-15,18}, Wasserstoff^{3,7} oder ihr Gemisch¹⁰ sowie das Gemisch von Argon mit Wasserstoff¹⁷.

Zur Sauerstoffbestimmung erachteten wir die Kombination von Wasserstoff als Trägergas mit einer aus platinierter Ruß bestehenden Kontaktmasse als am vorteilhaftesten. Wasserstoff reagiert zum Unterschied vom inerten Helium mit den pyrolytischen Produkten, verringert damit ihre Zahl (aus schwefelhaltigen Verbindungen entstehen nur Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffspuren, bei halogenierten Verbindungen Halogenwasserstoff¹⁹) und erleichtert damit die Eliminierung dieser Störverbindungen. Weitere Vorteile bei Verwendung des Wasserstoffs bestehen in seiner leichten Zugänglichkeit und der etwas größeren Wärmeleitfähigkeit. Bei Verwendung von platinierter Ruß erzielt man im Vergleich mit reinem Ruß quantitative Konversion der sauerstoffhaltigen Pyrolysenprodukte zu Kohlenmonoxid bei niedrigerer Temperatur, bei der auch die Korrosion des Quarzrohrs durch Wärme und Kohlenstoff niedriger ist^{11,20}. Wasserstoff als Trägergas wirkt im Reaktionsrohr bei höherer Temperatur gleichzeitig als Reduktionsmittel. Er reagiert mehr oder weniger mit den pyrolytischen Produkten der zu analysierenden Substanz, mit dem Kohlenstoffkontakt und mit den bei der Reaktion der Pyrolysenprodukte mit der Kontaktfüllung entstehenden Produkten; die auf diese Weise sich bildenden Substanzen werden im weiteren als „Reaktionsprodukte“ bezeichnet. Um die Optimalbedingungen für die Sauerstoffbestimmung feststellen zu können, wurde von uns der Verlauf der angeführten Reaktionen untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien

Der platinierter Ruß (50% Pt) wurde aus granuliertem Ruß, Marke GTG (Urxovy závody Ostrava), mit einer Körnung von 0,3–1,0 mm hergestellt. Der Ruß wurde vorerst durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) gereinigt und nach Waschen mit Wasser im Trockenschrank getrocknet. Dann wurden in die wäßrige Lösung von 26 g Hexachlorplatin(IV)-säurehexahydrat 10 g gereinigter Ruß gegossen, worauf die Suspension im Trockenschrank bei 120°C zur Trockne verdampft wurde. Das gewonnene Produkt wird darauf zuerst 2 Stunden im Stickstoffstrom bei 900°C und dann ungefähr 5 Stunden im Wasserstoffstrom bei 1100°C geglüht.

Reaktion von Wasserstoff mit platiniertem und reinem Ruß

Der Wasserstoff durchströmte eine 4 cm lange, in einem Quarzrohr mit dem Innendurchmesser von 10 mm untergebrachte Schicht von platiniertem (50% Pt), bzw. reinem Ruß, mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/min. Die Schichttemperatur wurde sukzessive erhöht und bei jeder Temperatur wurde am Rohraustritt mit einer Injektionsspritze eine Gasprobe entnommen, deren Zusammensetzung gaschromatographisch (Porapak Q, 80–100 Siebmaschen, 3 m, \varnothing 3 mm, -22°C) ermittelt wurde.

Wie festgestellt wurde, reagiert der Wasserstoff bei höherer Temperatur mit dem Kohlenstoff der Füllung unter Bildung von Methan, wobei das Platin die Reaktion katalysiert (Abb. 1). Dem Reaktionsrohr entströmt demnach ein Gemisch von Wasserstoff mit einer kleinen Menge Methan. Die Zusammensetzung dieses „Trägergases“ bei der dann zur Sauerstoffbestimmung verwendeten Temperatur (d.i. $1050 \pm \pm 15^{\circ}\text{C}$) schwankt so geringfügig, daß die Null-Linie des Schreibers durch sie nicht beeinflusst wird und daß sie praktisch als konstant angenommen werden kann. Durch die Länge der platinieren Rußfüllung bis zu 10 cm (Abb. 1, Punkt A) wird die Menge des freigewordenen Methans nicht wesentlich beeinflusst. Die Reaktion des Wasserstoffs mit Ruß und platiniertem Ruß wurde auch in Heliumatmosphäre überprüft. In den eine 4 cm lange Schicht von platiniertem oder reinem Ruß mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 30 ml/min durchströmenden Heliumstrom wurden 5 ml Wasserstoff injiziert, worauf die Menge des austretenden Methans gaschromatographisch (Porapak Q, 80–100 Siebmaschen, 3 m, \varnothing 3 mm, -22°C) bestimmt wurde (Abb. 2).

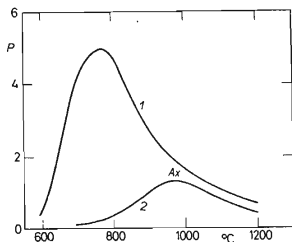


ABB. 1

Temperaturabhängigkeit der Methanbildung bei der Reaktion des Wasserstoffs mit Ruß

P Volumprozent des Methans im Wasserstoff; 1 4 cm-Schicht von platiniertem Ruß (50% Pt), 2 4 cm-Schicht von reinem Ruß; A 10 cm-Schicht von platiniertem Ruß (50% Pt).

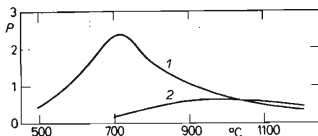


ABB. 2

Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Wasserstoffs mit Ruß im Heliumstrom

P % des in Reaktion getretenen Wasserstoffs. 1 4 cm-Schicht von platiniertem Ruß (50% Pt), 2 4 cm-Schicht von reinem Ruß.

Reaktion von Wasserstoff mit den durch Pyrolyse entstandenen Substanzen und den „Reaktionsprodukten“

Bei der hydropyrolytischen Zersetzung einer organischen Substanz entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte, deren Zusammensetzung hauptsächlich vom Typ der zu analysierenden Substanz, von der Temperatur sowie von der Dauer der Zersetzung und desweiteren von einerseits zwischen den Zersetzungsprodukten und Wasserstoff, andererseits fallweise zwischen den Zersetzungsprodukten untereinander verlaufenden Reaktionen abhängig ist. Beim Durchtritt durch die Glühzone verringert sich die Anzahl der Hydropyrolysenprodukte und es verbleiben von ihnen nur die wärmebeständigsten. Beispielsweise bei der Zersetzung einer organischen, C, H, O, N, S und Halogene enthaltenden Substanz sind dies Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser, Schwefelwasserstoff, Schwefel Kohlenstoff, Stickstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Stickstoffmonoxid und Halogenwasserstoffe¹⁹.

Um die Optimalbedingungen für die Sauerstoffbestimmung wählen zu können, stellten wir das Schicksal der genannten Zersetzungsprodukte beim Durchgang durch die Schicht des platinieren Rußes (50%) in Abhängigkeit von der Temperatur fest. Auf Grund unserer Feststellung strömen Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Halogenwasserstoffe, Stickstoff, Ammoniak und Cyanwasserstoff auch nach dem Durchgang durch den aus platinierem Ruß bestehenden 8 cm langen Kontakt bis zur untersuchten Temperatur von 1100°C aus dem Reaktionsrohr. Methan zersetzt sich an platinierem, bzw. reinem Ruß (Abb. 3) in Abhängigkeit von der Temperatur auf die Weise, daß es bei 780°C, bzw. 1150°C und höher (Götz³ gibt bei ähnlichen Bedingungen 1130°C an), dem Reaktionsrohr nur in Mengen entströmt, die der

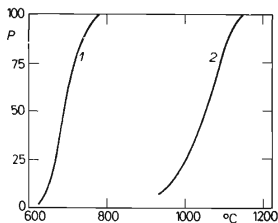


ABB. 3

Temperaturabhängigkeit der Methanzersetzung an Ruß.

P % des zersetzten Methans. 1 8 cm-Schicht von platinierem Ruß (50%Pt), 2 8 cm-Schicht von reinem Ruß.

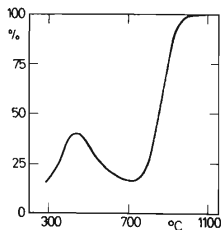


ABB. 4

Temperaturabhängigkeit der Konversion vom Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid (in %) an einer 8 cm-Schicht von platinierem Ruß (50% Pt)

Gleichgewichtsreaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff entsprechen (Abb. 1). Von den sauerstoffhaltigen Hydropyrolysenprodukten reagiert Kohlendioxid am schwierigsten²¹, für dessen quantitative Konversion zu Kohlenmonoxid Bedingungen, d.h. Schichtlänge und -temperaturen gefunden werden mußten.

Zwecks Feststellung der Optimaltemperatur wurde von uns in der Weise vorgegangen, daß in den eine 8 cm lange Schicht von platinierter Ruß in einem Quarzrohr mit einem 10 mm-Innendurchmesser durchströmenden Wasserstoffstrom (30 ml/min) bei jeder zu prüfenden Temperatur 0,5 ml Kohlendioxid injiziert wurden, wobei die das Reaktionsrohr verlassende Kohlenmonoxidmenge gaschromatographisch (Porapak Q, 80–100 Siebmaschen, 3 m, \varnothing 3 mm, -22°C) ermittelt wurde. Wie festgestellt wurde, erfolgt bei der Temperatur von 1030°C und darüber quantitative Konversion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid (Abb. 4). Die Menge des aus dem Reaktionsrohr strömenden Kohlenmonoxids sinkt im Temperaturintervall von 400 bis 700°C . Wir erklärten uns dies mit der Reduktion des Kohlenmonoxids durch den Wasserstoff. Unsere Ansicht überprüften wir mittels Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der durch Wasserstoff an platinierter Ruß bewirkten Kohlenmonoxidreduktion. Die Versuche wurden analog wie bei der Ermittlung der Konversion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid durch Injizieren von 0,3 ml Kohlenmonoxid durchgeführt.

Wie festgestellt wurde, verläuft an platinierter Ruß eine Reihe von Reaktionen. Kohlenmonoxid wird zum Teil zu Methan und Wasser reduziert und diese beiden Verbindungen reagieren in Abhängigkeit von der Temperatur teilweise weiter.

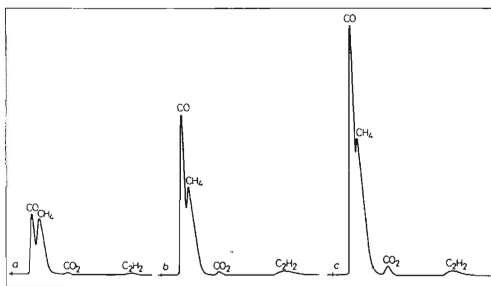


ABB. 5

Abhängigkeit der CO-Beständigkeit am platinierter Ruß (50% Pt) im Wasserstoffstrom bei 600°C von der Menge des zugeführten CO
ml CO: a 0,5, b 0,6, c 1.

Methan zersetzt sich weiter zu Kohlenstoff und Wasserstoff, Wasser reagiert mit Ruß unter Bildung von Kohlendioxid, das am Ruß zum Teil zu Kohlenmonoxid reduziert wird, wobei sich der Zyklus wiederholt. Die Kohlenmonoxidreduktion beginnt ungefähr bei 370°C und erreicht das Maximum bei annähernd 800°C, wobei ca. 80% CO reduziert werden. Durch weitere Temperaturerhöhung sinkt die Kohlenmonoxidreduktion und von 1030°C an durchströmt das Kohlenmonoxid die Schicht des platinieren Rußes ohne Veränderung. Nach Verkürzen der platinieren Rußschicht auf 1 cm bleibt der Charakter des Reaktionsverlaufs unverändert.

Desweiteren wurde von uns die Abhängigkeit der Kohlenmonoxidreduktion von der dosierten Menge untersucht. Es wurde von uns dabei so vorgegangen, daß in den eine 4 cm lange Schicht vom auf 600°C erhitzten platinieren Ruß durchströmenden Wasserstoffstrom sukzessive 0,3, 0,6 und 1 ml Kohlenmonoxid injiziert wurden. Die Zusammensetzung des aus dem Reaktionsrohr austretenden Gasgemisches wurde nach Überführung des Wassers in Acetylen (CaC_2 , 80°C) gaschromatographisch (Porapak Q, 80–100 Siebmaschen, 3 m, \varnothing 3 mm, Raumtemperatur) ermittelt (Abb. 5a,b,c). Wie sich zeigte, sinkt der Anteil des reduzierten Kohlenmonoxids mit der steigenden Menge des injizierten Kohlenmonoxids. Bei analogen Versuchen mit reinem Ruß und im leeren Rohr erfolgt bis zur untersuchten Temperatur von 1100°C keine Kohlenmonoxidreduktion.

Es wurde auch die Konversion von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Länge der Schicht des platinieren Rußes bei der konstanten Temperatur von 1050°C festgestellt. Es wurden sukzessive 0,3 ml Kohlendioxid auf die 1, 4 und 8 cm lange Schicht von platinieren Ruß injiziert. Die mit Hilfe eines Integrators berechneten Flächen der Wärmeleitfähigkeitskurven des Kohlenmonoxids waren die gleichen und es genügt demnach offensichtlich 1 cm platinierter Rußes zur quantitativen Konversion des Kohlendioxids zu Kohlenmonoxid. Durch Verlängerung der Rußschicht werden die Wärmeleitfähigkeitskurven des Kohlenmonoxids nur um ein wenig breiter und ihre Höhe verringert sich. Dies wird durch die größere Kontaktfläche verursacht.

Wie aus den angeführten Versuchen hervorgeht, muß bei dem vorausgesetzten Verlauf der Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas und vom platinieren Ruß mit einer über 1030°C liegenden Temperatur gearbeitet werden, bei der als einziges, das Reaktionsrohr verlassendes sauerstoffhaltiges Produkt Kohlenmonoxid in Betracht kommt. Zur Bestimmung diente eine 8 cm lange Schicht von platinieren Ruß, die durch eine Watteschicht in zwei Teile geteilt wurde, so daß beim Verbrennen der ersten Schicht und fallweisem Abrutschen der Füllung nicht der Fall eintritt, daß die Hydropropyrolsenprodukte über dem Ruß durchgehen.

Eliminierung interferierender Verbindungen

Enthält die zu analysierende Substanz Schwefel und Halogene, treten aus dem Reaktionsrohr noch Schwefelwasserstoff, Spuren von Schwefelkohlenstoff und Halogenwasserstoffe aus¹⁹, die entfernt werden müssen. Hierzu genügt es, zwischen das Reaktionsrohr und das Katharometer ein Absorptionsröhrchen mit Natronasbest und ein 5 Å-Molekularsieb zu schalten.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen entstehen unter den Bestimmungsbedingungen Stickstoffmonoxid, Ammoniak, Cyanwasserstoff und elementarer Stickstoff¹⁹. Wie von uns experimentell festgestellt wurde, reagiert Stickstoffmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff an platinierterm Ruß unter Entstehen von Kohlenmonoxid, Ammoniak und Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoff kann an Natronasbest, Ammoniak am 5 Å-Molekularsieb oder an Oxalsäure²² sorbiert werden, der elementare Stickstoff wird von Kohlenmonoxid am leichtesten an einer chromatographischen Kolonne getrennt. Dieses Verfahren gestattet jedoch nicht nur die Trennung beider Komponenten, sondern auch deren quantitative Bestimmung. Dies hat aber nur dann Bedeutung, wenn es gelingt, allen Stickstoff der zu analysierenden Substanz in elementaren Stickstoff überzuführen. Da dies jedoch die Lösung einer ganzen Reihe von Teilproblemen erfordert, entschlossen wir uns, vorerst die Sauerstoffbestimmung in stickstofffreien Substanzen auszuarbeiten und das die Analyse stickstoffhaltiger Substanzen betreffende Problem mit der gleichzeitigen Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung zu lösen.

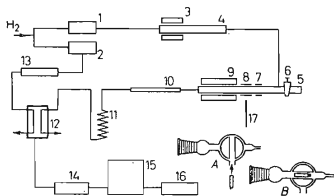


ABB. 6

Schema der Apparatur zur Sauerstoffbestimmung

1, 2 Manostaten, 3 Ofen für 500°C, 4 Reinigungsrohr, gefüllt mit Aktivkupfer und 5 Å-Molekularsieb, 5 Reaktionsrohr, 6 Hahn, 7 Sicherungsofen, 8 Zersetzungsofen, 9 Reaktionsofen für 1050°C, 10 Absorptionsröhrchen mit Natronasbest und 5 Å-Molekularsieb, 11 Kupferkühlspirale, 12 Katharometer, 13 Absorptionsröhrchen mit 5 Å-Molekularsieb, 14 Wheatstone'sche Brücke, 15 Schreibgerät, 16 Integrator, 17 Kühlluftzufuhr. A, B Einzelheiten des Hahns 6 beim Einrücken des Schiffchens und Verdrängen der Luft durch Wasserstoff.

Vorgang bei der Sauerstoffbestimmung

Reagentien und Apparat

Das zur Reinigung des Trägergases verwendete Aktivkupfer wird aus pulverförmigem Kupfer (Lachema, Brno) auf die Weise hergestellt, daß das Pulver bei einem Druck von 150 atm/cm^2 zusammengepreßt wird, die gewonnenen Granulen gemahlen werden und der Anteil von 0,3 bis 1,0 mm bei 500°C mittels Wasserstoffs reduziert wird. Das 5 \AA -Molekularsieb (Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase, Bratislava) mit einer Körnung von 0,25–0,5 mm wurde vor der Verwendung durch fünfstündiges Erhitzen bei 350°C im Strom von trockenem Stickstoff aktiviert. Die Apparatur ist in Abb. 6, die Einzelheiten der Reaktionsfüllung und die Positionseinstellung des Ofens sind in Abb. 7 veranschaulicht. Sämtliche Glasschliffe wurden mit Apiezon L (Edwards High Vacuum, Ltd.) geschmiert und mit Federn abgesichert. Zur Einwaage der festen Proben diente ein Schiffchen mit den Dimensionen 2,5 . 2,5 . 10 mm aus 0,05 mm-starkem Platinblech. Die Flüssigkeiten wurden in Quarzkapillaren eingewogen. Das Zweikammern-Katharometer vom Durchflußtyp mit Wolframdraht (Widerstand ca. 30 Ohm) wurde mittels Polystyrolschaums wärmeisoliert.

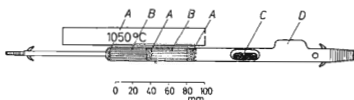


Abb. 7

Füllung des Reaktionsrohrs und Anbringen des Ofens

A Quarzwatte, B platinierter Ruß (50% Pt), C Quarzeinlage mit eingeschmolzenem Eisenkern, D Kammer.

Arbeitsgang

Das Schiffchen, bzw. die Kapillare, wird mit der Probe in den Kern des Hahnes 6 eingelegt und mit dem Kern wird gedreht (Abb. 6 A, B). Mit Rücksicht auf den Widerstand der Füllung des Reaktionsrohrs strömt nun der Wasserstoff durch den Hahn und wäscht aus dem Schiffchen die Luft aus. Gleichzeitig wird auch, um die Probe in das kalte Rohr zu verschieben, mit dem Abkühlen des Zersetzungsofens 8 mittels Luftstroms aus dem Schlauch 17 begonnen. Im Verlauf einer Minute ist die Luft aus dem Schiffchen gespült. Die Einlage C (Abb. 7) wird mit einem Magneten in der Kammer D festgehalten und das Schiffchen, bzw. die Kapillare, wird mittels rostfreien Drahtes in den Zersetzungsofen geschoben. Der Hahn wird geschlossen und auf die Stabilisierung des Druckes und Trägergasdurchflusses wird zwei Minuten gewartet. Im Verlauf dieser Zeit wird die Verschiebung des Registrierpapiers beim Schreibgerät EZ 4 (Laboratorní přístroje, Prag) 15 eingeschaltet und der Integrator AIK (Forschungsinstitut für Makromolekularchemie, Brno) eingestellt²³. Nach Ablauf von zwei Minuten wird die Einlage C mittels des Magneten in den Sicherungsofen 7 geschoben und dieser wird eingeschaltet, wobei die Einlage Expansion der Pyrolyseprodukte gegen den Trägergasstrom verhindert. Im Verlauf von 5 Sekunden, in denen der Ofen $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ erreicht, wird der Zersetzungsofen eingeschaltet und die Luftkühlung unterbrochen. Der Zersetzungsofen wird gleichfalls während 5 Sekunden auf 1000 bis 1100°C aufgeheizt und damit die zu analysierende Substanz augenblicklich zersetzt. Beide Öfen

werden im Verlauf von 20 Sekunden ausgeschaltet. Die Hydropyrolysenprodukte durchlaufen während dessen die Schicht des platinieren Rußes, wo sich die sauerstoffhaltigen Komponenten zu Kohlenmonoxid konvertieren und Methan zerlegt wird. Hinter dem Reaktionsrohr werden, wenn es sich um eine schwefel-, gegebenenfalls um eine halogenhaltige Substanz handelt, im Absorptionsröhrchen 10 an Natronasbest Schwefelwasserstoff und Halogenwasserstoffe und am Molekularsieb Schwefelkohlenstoff sorbiert. Weiter strömt also im Trägergas lediglich Kohlenmonoxid, welches nach Durchlaufen einer Kühlspirale in die Meßkammer des Katharometers 12 eintritt und eine seiner Konzentration proportionale Wärmeleitfähigkeitsänderung hervorruft. Das Signal aus der Brücke 14 empfängt der Schreiber 15 und zeichnet die Kurve, deren Fläche der Integrator 16 berechnet und die Impulszahl ausdrückt. Die Menge des in der zu analysierenden Probe enthaltenen Sauerstoffs wird dann aus der Eichkurve abgelesen, die die Abhängigkeit der Sauerstoffmenge in Mikrogrammen von der Anzahl der Impulse ausdrückt. Die Eichkurve (Abb. 8) wurde aus den Analysenergebnissen der Standardsubstanzen (Benzoesäure, Benzoin, n-Oktadekanol) konstruiert. Eine typische Aufzeichnung der Wärmeleitfähigkeitskurve des Kohlenmonoxids ist in Abb. 9 gegeben und einige Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung sind in Tabelle I angeführt.

Bei der Ultramikrobestimmung, also bei unter 1 mg liegenden Probeneinwaagen, die auf einer Sartorius-Mikrowaage in den Grenzen der Milligrammskala durchgeführt wurden, bleiben die Apparatur und der gesamte Bestimmungsvorgang die gleichen, nur der Bereich des Schreibgeräts wird auf höhere Empfindlichkeit, die auch bei der Konstruktion der neuen Eichkurve erforderlich ist, umgeschaltet. Die Ergebnisse der Ultramikroanalysen sind in Tabelle II angeführt.

Neben dem Integrator bedienen wir uns zum Messen der Fläche der Wärmeleitfähigkeitskurve des Kohlenmonoxids eines Planimeters. Zu diesem Zweck wurde die Verschiebung des Schreib-

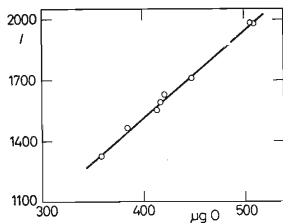


ABB. 8

Eichkurve
I Integratoranzeige

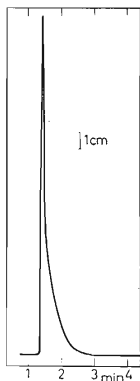


ABB. 9

Aufzeichnung der Wärmeleitfähigkeitskurve
des Kohlenmonoxids

TABELLE I
Sauerstoffmikrobestimmung in organischen Substanzen

Substanz	Eingewogen mg	% O		Unterschied %
		ber.	gef.	
Vanillin	2,245	31,55	31,71	+0,16
$C_8H_8O_3$	1,542		31,71	+0,16
	1,976		31,42	-0,13
Benzoessäure	1,049	26,21	26,31	+0,10
$C_7H_6O_2$	1,203		26,27	+0,06
	2,191		25,92	-0,29
	1,635		26,24	+0,03
Dimethylsulfoxid	1,901	20,48	20,62	+0,14
C_2H_6OS	1,871		20,48	$\pm 0,00$
	1,792		20,76	+0,28
<i>p</i> -Chlorbenzoessäure	2,215	20,44	20,63	+0,19
$C_7H_5ClO_2$	2,269		20,36	-0,08
	2,037		20,18	-0,26
<i>m</i> -Jodbenzoessäure	3,781	12,90	13,06	+0,16
$C_7H_5JO_2$	4,198		13,10	+0,20
Methylester der 3,7,11-tri- methyl-2,10-dodekadien- säure	2,830	12,68	12,40	-0,28
$C_{12}H_{29}O_2$	3,324		12,49	-0,19

TABELLE II
Sauerstoff-Ultramikrobestimmung in organischen Substanzen

Substanz	Eingewogen mg	% O		Unterschied %
		ber.	gef.	
Vanillin	0,774	31,55	31,80	+0,25
$C_8H_8O_3$	0,831		31,40	-0,15
Benzoessäure	0,676	26,21	26,03	-0,18
$C_7H_6O_2$	0,663		26,31	+0,10
	0,824		26,33	+0,12
	0,573		25,91	-0,30
	0,765		26,27	+0,06

papiers von 20 auf 60 mm/min erhöht, um die Fläche der verzeichneten Kurve (um 50 cm²) zu erhöhen und den Fehler der planimetrischen Messung zu verringern. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle III angeführt.

TABELLE III

Sauerstoffmikrobestimmung in organischen Substanzen

Die Fläche der Kohlenmonoxidkurve wurde mittels Planimeters gemessen.

Substanz	Eingewogen mg	% O		Unterschied %
		ber.	gef.	
Vanillin	1,762	31,55	31,50	-0,05
C ₈ H ₈ O ₃	1,651		31,65	+0,10
Benzoessäure	2,186	26,21	26,48	+0,27
C ₇ H ₆ O ₂	1,694		26,15	-0,06
	2,079		25,97	-0,24
	1,913		26,39	+0,18
1,3,4,6-Tetra- <i>o</i> -benzoyl-D-fructo- furanos-1-en	1,763	24,89	24,96	+0,07
C ₃₄ H ₂₆ O ₉	2,621		24,61	-0,28
1,4,5,6-Tetra- <i>o</i> -benzoyl-2,3-anhydro- D-allitol	2,417	24,80	24,59	-0,21
C ₃₄ H ₂₈ O ₉				

DISKUSSION

Bei dem beschriebenen Verfahren zur Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen handelt es sich um die erste Methode, welche die Verwendung des aus platinierem Ruß bestehenden Kontaktes mit Wasserstoff als Trägergas und mit der Wärmeleitfähigkeitsdetektion des zu bestimmenden Produktes verbindet. Der platinierete Ruß zusammen mit dem Wasserstoff als Trägergas, jedoch mit gravimetrischer Bedienung, wurde bereits von Mietasch und Horáček²² herangezogen. Diese Autoren arbeiteten mit einer Kontakttemperatur von 950°C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 ml/min, d.h. unter für Stickstoff und Argon als Trägergas überprüften und empfohlenen Bedingungen, und daher gab ihre Methode nicht immer vollkommen zufriedenstellende Ergebnisse. Es mußten daher vorerst die Reaktionen untersucht werden, die bei der Bestimmung verlaufen, und die Arbeitsbedingungen namentlich Kontakttemperatur und Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases

danach gewählt werden. Die von uns gewählte Arbeitstemperatur des Kontaktes von 1050°C bietet die Gewähr, daß auch bei geringfügigem Schwanken der Ofentemperatur die Kontakttemperatur stets über 1030°C liegt; dies ist die niedrigste Temperatur, bei der als einziges sauerstoffhaltiges Produkt Kohlenmonoxid existiert. Die Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases mußte so gewählt werden, daß eine exakte Messung des Kohlenmonoxids mit dem Katharometer ermöglicht wurde, daß die Analysendauer tunlichst kurz war und daß zur quantitativen Konversion der sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukte zu Kohlenmonoxid eine kurze Kontaktschicht genügte. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurde eine Durchflußgeschwindigkeit von 30 ml/min gewählt.

Die Zersetzung der zu analysierenden Substanz konnte im dynamischen oder stationären Zustand durchgeführt werden; wir wählten mit Rücksicht auf die Einfachheit der Apparatur die Zersetzung unter dynamischen Bedingungen. Da es bei der Verwendung des Katharometers von Vorteil ist, die zu bestimmende Komponente in kleinem Volumen und auf einmal in das Katharometer einzulegen, muß die Probe in möglichst kurzer Zeit zersetzt werden. Dies wurde durch Aufwickeln eines Widerstandsdrahtes direkt auf das Reaktionsrohr erreicht. Mit einem solchen Ofen wird im Verlauf von 5 Sekunden eine Temperatur von 1000 bis 1100°C erzielt, so daß die Substanzzerersetzung fast augenblicklich verläuft.

Die Fehler in den Ergebnissen der Sauerstoffmikrobestimmung bei Verwendung des Integrators sind im wesentlichen die gleichen wie bei Benützung eines Planimeters, und zwar deshalb, weil der verwendete Integrator keinen eigenen Verstärker besaß, so daß das Signal mittels Potentiometers erst aus dem Schreibgerät abgenommen wurde. Unter diesen Umständen muß zum Fehler des Integrators auch der Fehler des Schreibgeräts zugerechnet werden. Wichtig ist, daß beide Arten der Flächenauswertung Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung in den üblichen Grenzen von $\pm 0,30\%$ geben.

LITERATUR

1. Harris C. C., Smith D. M., Mitchel J. Jr.: *Anal. Chem.* 22, 1297 (1950).
2. Suchanec R. R.: *Dissertation Abstr.* 22, 719 (1961).
3. Götz A., Bober H.: *Z. Anal. Chem.* 181, 92 (1961).
4. Terentev A. P., Turkeltaub A. M., Bondarevskaja E. A., Domočkina L. A.: *Dokl. Akad. Nauk UdSSR* 148, 1316 (1963).
5. Boos R. N.: *Microchem. J.* 8, 389 (1964).
6. Kuznecova L. V., Stoljarova E. N., Dolyčín S. L.: *Ž. Anal. Chim.* 20, 836 (1965).
7. Pipel G., Römer S.: *Mikrochim. Acta* 1966, 1039.
8. Kainz G., Wachberger E.: *Z. Anal. Chem.* 222, 278 (1966).
9. Walisch W., Marks W.: *Mikrochim. Acta* 1967, 1051.
10. Meade C. F., Keyworth D. A., Brand V. T., Deering J. T.: *Anal. Chem.* 39, 512 (1967).
11. Ehrenberger F., Weber O.: *Mikrochim. Acta* 1967, 513.
12. Culmo R.: *Mikrochim. Acta* 1968, 811.

13. Nikolajeva N. A., Dolgopolskaja P. I., Rezler R. Y.: *Armenian. Chim. Ž.* 21, 941 (1968).
14. Belcher R., Dryhurst G., Macdonald A. M.: *Anal. Letters* 1, 807 (1968).
15. Marzadro M., Mazzeo-Farina A.: *Annali Ist. Sup. Sanità* 4, 608 (1968).
16. Duran G., Aluise V. A.: *Anal. Chem.* 41, 495 (1969).
17. Klesment I.: *Mikrochim. Acta* 1969, 1237.
18. Smith S. K., Krause D. W.: *Anal. Chem.* 40, 2034 (1968).
19. Novák V.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Pardubice 1966.
20. Belcher R., Ingram G., Majer J. R.: *Talanta* 16, 881 (1969).
21. Kainz G., Scheidel F.: *Mikrochim. Acta* 1966, 624.
22. Mietasch P. M., Horáček J.: *diese Zeitschrift* 30, 2889 (1965).
23. Slaviček I.: *Chem. průmysl* 17, 567 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.