

EINIGE BEMERKUNGEN ZUR PRÄZISION DER FÜR DIE DIREKTE ENTHALPIOMETRISCHE ANALYSE VORGESCHLAGENEN DOPPELINJEKTIONSMETHODE

J. BRANDŠTĚR

*Chemisches Institut,
Technische Hochschule, 662 38 Brno*

Eingegangen am 4. Januar 1976

In der Arbeit wird die Präzision der direkten Injektionsenthalpiometrie mit Bezug auf die Konstruktion der Apparate und auf die einzelnen Verfahrensschritte der Messungen diskutiert. Eingehender wird die früher vorgeschlagene Doppelinjektionsmethode, deren Verwendung entgegen den ursprünglichen Voraussetzungen begrenzt ist, durchgenommen. Es werden die Möglichkeiten einer weiteren Präzisierung der Analysenergebnisse der direkten enthalpiometrischen Methode angeführt.

Durch die rapide Entwicklung der Apparatechnik in den letzten Jahren wurde die Verbreitung der Methoden der thermometrischen Analyse günstig beeinflusst. Während in der thermometrischen Titration die Verwendung eines nichttemperierten Reagens möglich ist, wird bei der direkten Injektionsenthalpiometrie (DIE) das temperierte Reagens im gewissen Überschuß auf einmal zugegeben und die durch die beobachtete Reaktion verursachte Temperaturänderung der Lösung gemessen.

Insofern durch die Zugabe des temperierten Reagens (am häufigsten aus Tauchpipetten) zufolge der Verdünnungs-, Dissoziations- und andere Wärme oft eine Temperaturänderung verursacht wird, kann dieser Störeinfluß durch Verwendung eines Zweibecher-Kalorimeters mit zwei Thermistoren beseitigt werden, wo der Wert des Blindversuchs durch die Differential-schaltung beider Thermistoren automatisch abgelesen wird. Zum Großteil läßt sich jedoch die Zusammensetzung des Reagens, ggf. der zu analysierenden Lösung so einstellen, daß der Blindversuch den Nullwert aufweist. Dann besteht die Hauptaufgabe der Zweibecheranordnung darin, die durch Mischen verursachte Wärme und Wärmeaustausch mit der Umgebung zu kompensieren.

Ein unterschiedlicher Zutritt wird bei der Doppelinjektionsmethode vorgeschlagen¹. Es wird in einem Becher mit einem Thermistor gearbeitet, auf Grund der Angaben der Autoren müssen die Lösungen vor ihrem Mischen nicht temperiert werden. Zwecks Eliminierung des Einflusses ungleicher Temperatur beider zu mischenden Lösungen wird das Reagens in die zu analysierende Lösung zweimal nacheinander eingespritzt. Der Unterschied beider so festgestellten Temperaturimpulse $\Delta T = \Delta T' - \Delta T''$ wird als proportional dem Gehalt der untersuchten Komponente in der Probe angenommen. In der Einleitung des Artikels wird von den Autoren angeführt, daß diese neue Methode, bei der 2 bis 3 ml Reagens in 20 ml der zu analysierenden Lösung ohne Temperieren zugegeben werden, nicht länger als drei Minuten dauert. Aus der theoretischen Analyse des Fehlers der Doppeleinspritzungsmethode kommen die Autoren zum Schluß, daß die Präzision selbst in dem Fall besser als 1% sein soll, wenn der Temperaturunterschied der zu analysierenden Lösung und des Reagens 25 mal größer ist als der ΔT -Wert.

Diese Angabe erweckt sicher Aufmerksamkeit, da die Möglichkeit von der Temperierung der verwendeten Lösungen abzusehen, die thermometrische Analyse erleichtern würde. Die in der Arbeit¹ angeführten Bestimmungsergebnisse sind vielversprechend, ebenso wie die Ergebnisse der Doppeleinspritzungsmethode bei der enthalpiometrischen Keton²- und Aldehydbestimmung³. In keiner dieser Publikationen werden jedoch von den Autoren im experimentellen Teil weder Angaben über die Temperaturunterschiede der zu analysierenden Lösungen und Reagentien bei der Konstruktion der Eichkurve oder bei den Bestimmungen angeführt, noch die Korrektheit der theoretischen Fehlerberechnungen experimentell bestätigt.

An der Hand mehrerer Beispiele werden in dieser Arbeit die Einschränkungen der Doppeleinspritzungsmethode mit Rücksicht auf die erreichbare Präzision und Reproduzierbarkeit diskutiert und es werden einige Faktoren angeführt, die die Präzision der direkten Injektionsenthalpiometrie beeinflussen.

Die Autoren führen in der diskutierten Arbeit¹ die Gleichungen für die Berechnung des absoluten Fehlers ε_{dT} , bzw. des Relativfehlers der Doppeleinspritzungsmethode an, die durch die unterschiedliche Temperatur beider gemischten Lösungen T_A und T_B verursacht wurden; sie ergeben sich aus der Berechnung von Q'_{dT} , bzw. Q''_{dT} , wobei es sich um Wärmemengen handelt, die bei der ersten (zweiten) Einspritzung lediglich zufolge des Temperaturunterschiedes der beiden gemischten Lösungen freigegeben werden, wodurch die Temperaturänderungen $\Delta T'_{dT}$, bzw. $\Delta T''_{dT}$ hervorgerufen werden:

$$Q'_{dT} - Q''_{dT} = C_B \{ [(T_B - T_A) C_E + Q_S] / (C + C_B) + \bar{T} \Delta \tau \}, \quad (1)$$

wo C die Wärmekapazität des Kalorimeters einschließlich 20 ml der zu analysierenden Lösung, C_B die Wärmekapazität von 2 ml Reagens, Q_S die Summe der durch die Reaktion-, Verdünnungswärme u.s.w. verursachten Wärmetönung, \bar{T} den mittleren Temperaturgradienten im Zeitintervall $\Delta \tau$ zwischen beiden Einspritzungen bedeuten.

Da durch die Größe Q_S die direkte Proportionalität der Konzentrationsabhängigkeit von $Q' - Q''$ nicht beeinflusst wird, führen die Autoren an, daß der absolute Fehler ε_{dT} als

$$\varepsilon_{dT} = C_B^2 (T_A - T_B) / (C + C_B) + C_B \bar{T} \Delta \tau \quad (2)$$

ausgedrückt werden kann.

Die bei den Messungen herrschenden Versuchsbedingungen können so angeordnet werden, daß das letzte Glied der Gleichung, $C_B \bar{T} \Delta \tau$, Null gleich ist und damit der absolute Messungsfehler ε_{dT} lediglich von den Größen C , C_B , T_A und T_B abhängig wäre. Zwecks Vereinfachung wird von den Autoren desweiteren der C_B -Wert mit Bezug auf den C -Wert vernachlässigt und der zuletzt berechnete sehr kleine Relativfehler führt zu dem optimistischen Schluß, daß die Temperaturdifferenz beider gemischter Lösungen bis 25 mal höher sein kann als die gemessenen Temperaturunterschiede ΔT , ohne daß der Relativfehler 1% übersteige.

Die Methoden der direkten Enthalpiometrie beruhen auf der Messung der Temperaturunterschiede. Bei der Doppelspritzungsmethode handelt es sich um die Feststellung $\Delta T = \Delta T' - \Delta T''$, wofür die Ausdrücke

$$\Delta T' = \Delta T'_{dT} + \Delta T_r = [(T_B - T_A) C_B / (C + C_B)] + \Delta T_r, \quad (3)$$

$$\Delta T'' = [(T_B - T_A - \Delta T') C_B] / (C + 2C_B) \quad (4)$$

abgeleitet werden können, wo ΔT_r die nur durch die Reaktion verursachte Temperaturänderung bedeutet. Die Berechnung des möglichen, lediglich durch die unterschiedliche Temperatur beider gemischter Lösungen T_A und T_B verursachten Fehler ist sehr einfach beim Blindversuch. Für den Unterschied $\Delta T'_{dT} - \Delta T''_{dT}$ gilt bei $\Delta T_r = 0$

$$\Delta T'_{dT} - \Delta T''_{dT} = \frac{(T_B - T_A) C_B}{C + C_B} - \frac{(T_B - T_A - \Delta T'_{dT}) C_B}{C + 2C_B} = \frac{(T_B - T_A) 2C_B^2}{(C + C_B)(C + 2C_B)}. \quad (5)$$

Wie aus dem letzten Ausdruck hervorgeht, kann man vollkommen identische Ergebnisse nur dann erhalten, wenn $T_B - T_A$ konstant ist. Welche Temperaturunterschiede zwischen beiden gemischten Lösungen gestattet sind, um das Übersteigen des Relativfehlers über die tragbare Grenze zu vermeiden, kann auf Grund der angeführten Beziehungen berechnet werden.

Eichkurven bei verschiedenen T_A - und T_B -Werten. Meistens wird zunächst der Satz der Standardlösungen der zu bestimmenden Komponente gemessen. Wird das zu ihrer Verdünnung verwendete Wasser und die Reagenzlösung im selben Laboratorium verwahrt und ist die Verdünnungswärme nicht groß, sind sämtliche Lösungen de facto fast austemperiert und es treten keine Schwierigkeiten auf.

Häufig muß der Satz der Standardlösungen verschieden eingestellt werden, so daß die Lösungen verschiedene, zum Großteil auch von der Laboratoriumstemperatur unterschiedliche Temperatur aufweisen. Dasselbe betrifft auch die für die Analyse bestimmten Proben, so daß es laufend geschieht, wenn sich T_A , T_B und T_{Lab} ohne Temperieren um 5 bis 10 K von einander unterscheiden. Es möge also berechnet werden, welchen Verlauf die Eichkurve annimmt, wenn sich die Temperatur beider gemischter Lösungen beispielsweise um 5 K unterscheiden (ungefähr die Hälfte des Limits, das die Autoren zulassen).

Es sei die Temperatur T_A von 20 ml der zu analysierenden Lösung und des Kalorimeters 20,00°C und ihre Wärmekapazität $C = C_A + C_{cal} = 125,4 \text{ J K}^{-1}$, die Temperatur von 2 ml Reagenzlösung $T_B = 20,00^\circ\text{C}$, $C_B = 8,37 \text{ J K}^{-1}$ und die Reaktionswärme bei fünf Standardlösungen eine solche, daß 0; 20,06; 40,12; 60,18; 80,24 J frei werden. In Abbildung 1 wird durch die Gerade 1 die Methode mit einer

Einspritzung, durch die Gerade $1'$ die Methode mit zwei Einspritzungen versinnbildlicht. Der Richtungskoeffizient der Geraden $1'$ erweist sich größer und die Entfernung zwischen den Geraden 1 und $1'$, die in diesem Fall nur durch die $\Delta T''$ -Werte gegeben ist, kann auf Grund der Beziehung (4) berechnet werden.

Bei $T_A = T_B$ müßte man von den gemessenen $\Delta T''$ -Werten nichts subtrahieren, um korrekte Ergebnisse zu erhalten. Bei der Doppeleinspritzungsmethode subtrahiert man jedoch die von Null verschiedenen $\Delta T''$ -Werte und erhält damit hinsichtlich der tatsächlichen Werte der Reaktionswärme zwar inkorrekte, aber verwendbare Werte, da bei $T_A - T_B = \text{konst.}$ die Konzentrationsabhängigkeit der zu untersuchenden Komponente von ΔT linear bleibt.

Eine weitere Eichgerade möge mit den gleichen Angaben wie im vorhergehenden Fall berechnet werden, nur T_A sei $20,00^\circ\text{C}$ und $T_B = 25,00^\circ\text{C}$ (Gerade $2'$) und schließlich im Gegenteil für $T_A = 25,00^\circ\text{C}$ und $T_B = 20,00^\circ\text{C}$ (Gerade $3'$).

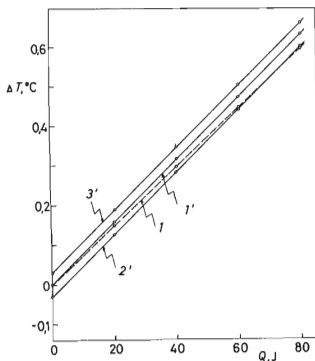
Wie aus dem Diagramm hervorgeht, werden sich die erreichten Ergebnisse zwischen den Geraden $2'$ und $3'$, also mit dem gegenseitigen Unterschied bis um $0,0736^\circ\text{C}$ für jede Menge der zu bestimmenden Komponente finden, wenn die Temperatur der zu analysierenden Lösung T_A höher oder niedriger bis um 5 K ist, als die Reagentemperatur T_B . Die Eichkurve und die eigentliche Bestimmung müssen also offensichtlich unter praktisch gleichen Temperaturbedingungen, besonders damit $T_A - T_B = \text{konst.}$, durchgeführt werden, wo nur die Konzentrationsabhängigkeit von ΔT geradlinig ist.

ABB. 1

Eichkurven bei verschiedenen Temperaturen der zu analysierenden Lösung und des Reagens

Volumen der zu analysierenden Lösung 20 ml, Volumen des Reagens 2 ml, Wärmekapazität des Kalorimeters mit der Lösung $C = C_A + C_{\text{cal}} = 125,4 \text{ JK}^{-1}$. Die Kurven sind für fünf Standardlösungen berechnet, die bei der Reaktion $Q = 0; 20,06; 40,12; 60,18; 80,24 \text{ J}$ in Freiheit setzen.

Kurve 1: $T_A = T_B = 20,00^\circ\text{C}$, Methode mit einer Einspritzung. Kurve $1'$: dasselbe mit der Doppeleinspritzungsmethode. — Kurve $2'$: $T_A = 20,00^\circ\text{C}$, $T_B = 25,00^\circ\text{C}$. Kurve $3'$: $T_A = 25,00^\circ\text{C}$, $T_B = 20,00^\circ\text{C}$.



EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Zur experimentellen Überprüfung dieser Berechnungen wurde eine Messungsserie mittels des Apparates „Entalpiograf“ (VUT, Brno) durchgeführt, also unter etwas unterschiedlichen Bedingungen als in der Arbeit¹ diskutierten. Es wurden 1,12 Millimol in 100 ml Lösung mittels 7,5 ml 0,2N-HCl neutralisiert. Die Temperatur der Hydroxidlösung bewegt sich in Grenzen von 20,6 bis 22,9°C, die Reagentemperatur von 20,6 bis 21,8°C. Die Impulshöhe von sieben Bestimmungen betrug 135–166–170–180–188–192 und 204 mm, der nicht lineare Verlauf der Abhängigkeit des Widerstandes des verwendeten Thermistors von der Temperatur im Intervall von 20,6 bis 22,9°C konnte einen Fehler von maximal 0,8% verursachen. Vier charakteristische Kurven sind in Abb. 2 angeführt und dokumentieren die sehr schlechte Reproduzierbarkeit der wiederholten Messungen, wenn $T_A - T_B$ verschiedenen Wert aufweist.

Wie die Ergebnisse zeigen, ermöglicht die Methode mit zwei Einspritzungen unter in den Arbeiten^{1,2} angeführten Bedingungen nicht, Fehler bis über 30 Rel.% zu vermeiden. Die Reagentemperatur ändert sich in der Regel im Messungsverlauf einer nicht großen Probenserie nur verhältnismäßig wenig, wenn sich die Laboratoriumstemperatur nicht zu plötzlich ändert. Daraus geht hervor, daß die verwendbaren Ergebnisse ohne Temperieren der Probe- oder Standardlösungen nicht erreicht werden können.

Einfluß der Laboratoriumstemperatur

Ausschließlich der Notwendigkeit, die Temperatur beider gemischter Lösungen auf einen gewissen annehmbaren Unterschied, je nach Größe des noch zulässigen Fehlers, einzustellen, muß auch der Wärmeübergang zwischen dem gemessenen System und der Umgebung in Betracht gezogen werden, der vor allem durch den Unterschied zwischen der Laboratoriumstemperatur T_{Lab} und der Temperatur der zu analysierenden Lösung einschließlich der entsprechenden Teile des Kalorimeters T und desweiteren auch der Konstruktionen der Meßeinrichtung gegeben ist.

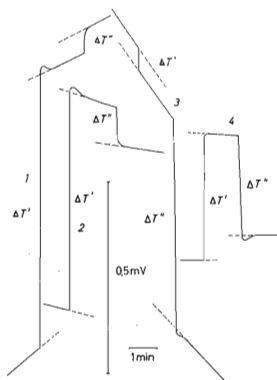


ABB. 2

Thermometrische Kurven der Neutralisationsreaktion mit der Doppeleinspritzungsmethode bei verschiedenen Temperaturen der zu analysierenden Lösung und des Reagens

Es wurden 1,12 Millimol KOH in 100 ml Lösung durch Zugabe von 7,5 ml 0,2N-HCl neutralisiert; Thermistor 12 NR 15, Brückenspannung 500 mV

Kurve	T_{Lab}	T_A	T_B	ΔT , mm
1	20,9	20,5	20,6	180
2	21,7	22,3	21,8	188
3	21,2	22,9	21,3	137
4	21,0	21,5	20,8	166

Einer der sehr wichtigen Faktoren, der die Präzision der Messung mittels der Doppeleinspritzungsmethode beeinflusst, besteht in der Neigung des Vorreaktions- und Nachreaktionskurventeils, da durch diese Teile der Aufzeichnung des Registrieremillivoltmeters die Geraden zur Ablese der den $\Delta T'$ und $\Delta T''$ proportionalen Temperaturimpulshöhen nach der ersten und zweiten Einspritzung durchgelegt werden. Insoweit zwischen dem zu messenden System und der Umgebung kein Wärmeaustausch erfolgt, ist der Vorreaktionskurventeil parallel mit einer Seite des Aufzeichnungspapiers, das Impulsverzeichnis ist zu ihr praktisch senkrecht, wobei seine Höhe mit einer maximal möglichen Präzision abgelesen werden kann. Gelangt ein in der üblichen Wheastonschen Brücke angeschlossener Thermistor mit einem Widerstand von 2 bis 5 k Ω , einer Thermistorspannung unter 1 V und einem Schreiberbereich von 0–2 mV zur Anwendung, ist es unumgänglich notwendig, daß $|T - T_{\text{Lab}}| < 2$ K ist. Ansonsten ist die Neigung des Vorreaktionskurventeils größer als 40 bis 45°C, so daß die Präzision der Ablese der Impulshöhen merklich gesenkt ist. Insofern die freigegebene Reaktionswärme ungefähr 40 J beträgt, wodurch eine Temperaturänderung der zu analysierenden Lösung um ungefähr 0,3 K verursacht wird, erhält man eine annehmbare Neigung des Vor- und Nachreaktionskurventeils bei annähernd $|T - T_{\text{Lab}}| < 1$ K. Da sich die durch das Mischen zugeführte Wärme ziemlich erheblich äußert – in der Regel 2 bis 8 J min⁻¹ (siehe⁵) – ist es am günstigsten, die für die Analyse bestimmten Lösungen auf eine Temperatur um ungefähr 0,5 K höher als die Laboratoriumstemperatur zu temperieren. Beispiele der Neigung des Vorreaktionskurventeils sind in Abb. 3 veranschaulicht. Die Kurvenform wird auch durch die Geschwindigkeit der Papierverschiebung, die in der Regel mit 20 bzw. 40 mm min⁻¹ gewählt wird, beeinflusst.

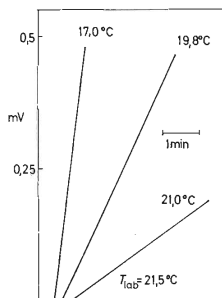


ABB. 3

Neigung des Vorreaktionskurventeils bei verschiedenen Unterschieden der Temperatur der zu analysierenden Lösung und des Labors

Schreiberbereich 0–1 mV, Papierverschiebung 20 mm min⁻¹, Thermistor 12 NR 15, Brückenspannung 500 mV.

Außerdem muß in Betracht gezogen werden, daß größere Unterschiede zwischen T und T_{Lab} nicht erwünschte Erhöhung des Wertes des Gliedes $\bar{T}\Delta\tau$ (Gleichung (11) und (12) der Arbeit¹) bedeuten, wodurch die Präzision und Reproduzierbarkeit der Messung erheblich beeinflußt wird. Dies sind also weitere Gründe, warum bei präziser Arbeit die Temperierung nicht umgangen werden kann.

Einfluß der Wärmekapazität des Kalorimeters

Wie aus Gleichung (13) der Arbeit¹ hervorgeht, sollten günstigere Ergebnisse bei niedrigen Werten des Verhältnisses C_B/C erreicht werden. Die Autoren führen an, daß dieses Verhältnis gewöhnlich einen unter 0,02 liegenden Wert aufweisen sollte. In der Arbeit wird empfohlen, mit 2 bis 3 ml Reagens und 20 ml zu analysierender Lösung zu arbeiten, so daß die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters also wenigstens 330 J K^{-1} betragen müßte. Die Reaktion wurde im Dewar-Gefäß durchgeführt, und da die spezifische Wärme des Glases ungefähr $0,75 \text{ J g}^{-1}$ beträgt, mußte die Masse des Reaktionsgefäßes fast 400 g betragen. Werden die Koeffizienten des Wärmeübertritts, die Glaswärmeleitfähigkeit des Dewar-Gefäßes und die Zeit von bloßen zwei bis drei Minuten, wo die gesamte Analyse beendet sein soll, in Betracht gezogen, muß damit gerechnet werden, daß sich das System im Augenblick der Messung im erheblichen Temperaturgleichgewicht befindet.

Wesentlich bessere Ergebnisse werden bei vielen kalorimetrischen Messungen einschließlich DIE allgemein in Einrichtungen erreicht, die so adaptiert sind, daß die Messung fast beim Temperaturgleichgewicht des Systems durchgeführt werden konnte. Soll sich das Gleichgewicht genügend schnell einstellen, ist es unerlässlich, in Reaktionsbechern mit minimaler Wärmekapazität (unter $5 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$), die in die Dewar-Gefäße eingelegt werden, zu arbeiten^{6,7}. Am geeignetesten sind Becher aus Schaumpolystyrol, deren Masse geringer als 1,8 g ist. Die Instrumente sind gewöhnlich vom isoperibolischen, nicht aber vom adiabatischen Typ. Für analytische Zwecke ist es angezeigt, eine solche Konstruktion des Apparates zu wählen, der einen schnellen Austausch der Probelösungen ermöglicht, aber gleichzeitig im größtmöglichen Maß den Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindert.

Es muß auch daran erinnert werden, daß die Werte der Reaktionswärmen, besonders die einiger Fällungs- und komplexbildenden Reaktionen von der Temperatur abhängig sind, weshalb ein gewisses Temperieren auch aus diesem Grund erforderlich ist.

Verbesserungsmöglichkeiten der Ergebnisse der Doppeleinspritzungsmethode durch zweckmäßige Änderung der Messungsbedingungen

Es möge eine Verbesserung der Ergebnisse durch Senkung des zugegebenen Volumens der Reagenslösung auf 0,5 ml versucht und mit Hilfe der Beziehungen (3) und (4) der maximal mögliche Bestimmungsfehler bei dauernd gleicher Menge der

reagierenden Komponente berechnet werden, wobei diese eine Temperaturdifferenz $\Delta T = 0,2$ K, bzw. $0,5$ K, aber bei verschiedenen T_A - und T_B -Werten verursacht.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, kann erst im Fall, daß sich die Temperatur von $0,5$ ml Reagens von der Temperatur der zu analysierenden Lösung um nicht mehr als 2 K unterscheidet und daß gleichzeitig die Reaktionswärme eine solche ist, daß sie $\Delta T > 0,5$ K bewirkt, der Fehler der Doppeleinspritzungsmethode theoretisch unter 1% gesenkt werden.

Die Senkung des Reagensvolumens auf bloße $0,5$ ml könnte allerdings beim Volumen der zu analysierenden Lösung von 20 ml die Anwendung der Doppeleinspritzungsmethode ziemlich einschränken, da für zahlreiche Bestimmungen das Reagens nicht im erforderlichen Überschuß vorhanden ist. Es könnte allerdings zur Analyse eine kleinere Menge der zu analysierenden Komponente herangezogen werden, dies hätte aber wieder eine zu niedrige Reaktionswärme zur Folge; damit ist die Situation ohne Temperieren ziemlich kompliziert.

Bei allen diesen Berechnungen wurden von uns Optimalbedingungen in Betracht gezogen, wo sich keine anderen Einflüsse, beispielsweise Temperaturänderung der Lösung zwischen beiden Einspritzungen geltend machen. Ist die Zeit zwischen beiden Einspritzungen kurz, ist zwar der Störeinfluß des Faktors $\bar{T} \Delta \tau$ begrenzt, die zweite Einspritzung wird jedoch unter den Bedingungen eines erheblichen Temperaturungleichgewichts durchgeführt, insofern ganz zufällig $T_A + \Delta T' = T_{cal}$ gleicht.

In einigen Fällen gibt DIE gute und reproduzierbare Ergebnisse auch bei Reaktionen, die nur beispielsweise zu $96-98\%$ verlaufen. Die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Reaktionsprodukte hin würde zwar ein größeres Volumen des zugegebenen Reagens ermöglichen, das aber nicht über gewisse Grenzen erhöht werden sollte. In solchen Fällen würde bei der Doppeleinspritzungsmethode die zweite Einspritzung des Reagens eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Reaktionsprodukte hin verursachen und diese Komponente des $\Delta T'$ -Wertes würde dann nicht korrekt vom durch die erste Einspritzung gewonnenen $\Delta T'$ -Wert abgezogen werden.

Zum Abschluß der Arbeit¹ wird von den Autoren angeführt, daß der systematische Relativfehler bei der Doppeleinspritzungsmethode ungefähr $3,6$ mal kleiner ist als bei der Methode mit nur einer Einspritzung. Dies würde allerdings nur in dem Fall gelten, wenn die Lösungen bei keiner der beiden zu vergleichenden Methoden temperiert würden, ein Umstand, der bei der Methode mit einer Einspritzung vollkommen ungewöhnlich wäre. Bei dieser DIE-Methode konnten die Apparatur und die Verfahren so vervollkommen werden, daß die Präzision und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sie auch bei Schiedsanalysen geeignet erscheinen läßt⁸. Wie immer die Autoren der neuen Methode¹ bestrebt sind, dem Temperieren der Lösungen auszuweichen, wird dies offensichtlich nicht vollkommen möglich sein.

In der Jetztzeit wird eine Gedächtnisanlage mit Zähler vorbereitet⁹, mittels derer die Temperaturunterschiede T_A , T_B und T_{Lab} in die Berechnung einbezogen werden könnten, so daß dann das Temperieren auf das notwendigste Maß begrenzt werden kann. Bei billigen Betriebsgeräten wird jedoch mit einer gewissen Temperierung der verwendeten Lösung auch weiterhin gerechnet werden müssen.

LITERATUR

1. Šťastný M., Volf R., Vulterin J., Štráfelda F.: diese Zeitschrift 39, 1431 (1974).
2. Vulterin J., Straka P., Šťastný M., Volf R.: Chem. Prům. 24, 618 (1974).
3. Vulterin J., Straka P., Šťastný M.: Česk. Farm. 24, 10 (1975).
4. Brandštetr J., Sapáková P.: diese Zeitschrift 38, 2249 (1973).
5. Brandštetr J., Malinger M., Kupec J.: Bulletin of the Technical University in Brno 1973, p. 37.
6. Sajó I.: *Termometria*, p. 89. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1971.
7. Brandštetr J.: Vorgetragen auf der Versammlung Euroanalysis II, Budapest, August 1975.
8. Sajó I.: Vorgetragen auf der Versammlung Euroanalysis II, Budapest, August 1975.
9. Brandštetr J., Sapáková P., Kupec J.: Vorgetragen auf dem 31. Kongreß der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft, Ústí n/L., Oktober 1975.

Übersetzt von K. Grundfest.