

262. Vollautomatische Anlage zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen an Milligramm- und Submilligramm-Mengen unter Verwendung einer selbstintegrierenden Wärmeleitfähigkeitsmessmethodik

von J. T. Clerc, R. Dohner, W. Sauter und W. Simon¹⁻⁵⁾

(26. VIII. 63)

1. Einleitung. – In Anlehnung an die Arbeiten von PREGL⁶⁾ erfolgt die quantitative Routinebestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen nahezu ausschliesslich durch gravimetrische Erfassung der Oxydationsprodukte der untersuchten Proben. Das Verfahren beansprucht eine verhältnismässig einfache Apparatur und kann Ergebnisse hoher Präzision liefern. An Probemengen von 3–4 mg lassen sich im allgemeinen sowohl für Kohlenstoff als auch für Wasserstoff Standardabweichungen einer Einzelbestimmung von 0,15⁷⁾ bis 0,20%⁸⁾ absolut erzielen⁹⁾. Eine prinzipielle Grenze in der Anwendbarkeit des PREGL'schen Verfahrens liegt darin, dass es auch beim Einsatz empfindlicherer Waagen nicht möglich ist, diese Methodik ohne grossen Verlust an Messgenauigkeit auf Probemengen von 1 mg und weniger anzuwenden¹⁰⁾. Der Hauptnachteil der Methodik ist jedoch der, dass sie nur dann zu Analysenergebnissen der angegebenen Genauigkeit führt, wenn sie von ge-

1) W. SIMON, P. F. SOMMER & G. H. LYSSY, *Microchem. J.* 6, 239 (1962).

2) W. SIMON & J. T. CLERC, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1963.

3) W. SIMON, The Society for Analytical Chemistry, Microchemistry Group, Summer Meeting, London 1963.

4) W. SIMON, *Chimia* 16, 312 (1962).

5) P. F. SOMMER, W. SAUTER, J. T. CLERC & W. SIMON, *Helv.* 45, 595 (1962).

6) Vgl. H. ROTH & F. PREGL, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1947.

7) Privatmitteilung Dr. O. SCHWARZKOPF, Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside 77, N. Y., USA.

8) Privatmitteilung Dr. H. WAGNER, Mikroanalytisches Laboratorium der J. R. GEIGY A.G., Basel.

9) Die angegebenen Standardabweichungen beruhen auf mehrjähriger Erfahrung der entsprechenden Laboratorien⁷⁾⁸⁾ und stimmen mit jenen überein, die sich aus veröffentlichten Daten ermitteln lassen. Durch Vergleich der berechneten mit den gefundenen Gehalten an Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich zum Beispiel aus den im Jahre 1956 in der Zeitschrift *Helvetica Chimica Acta* erschienenen, aus total 9 Laboratorien stammenden Analysenergebnissen Standardabweichungen s von 0,25 bzw. 0,17 (% absolut) für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen (1284 Freiheitsgrade). Diesen Daten ist jedoch insofern nicht zu grosses Gewicht zuzuordnen, da s infolge der zweifelhaften Reinheit der Proben etwas grösser als der Standardfehler der Messmethodik ausfallen könnte. Eine gewisse Kompensation dürfte dadurch eintreten, dass Analysenergebnisse mit extrem grosser Abweichung von den theoretischen Werten kaum veröffentlicht werden.

10) J. A. KUCK, P. L. ALTIERI & A. K. TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1954, 1; J. R. M., *Chem. Products* 21, 446 (1958); G. KAINZ, *Mikrochemie* 40, 299 (1953); *Österr. Chemiker-Ztg.* 57, 216 (1956). Entsprechend einer Privatmitteilung von Dr. O. SCHWARZKOPF⁷⁾ befindet sich in seinem Laboratorium eine Methodik mit gravimetrischer Erfassung der Oxydationsprodukte in Ausarbeitung, die sich auf Probemengen von 1 mg und darunter anwenden lassen soll.

schultem Personal mit einem besonders hohen Mass an Geschicklichkeit, Ausdauer und Konzentrationsfähigkeit eingesetzt wird.

Obschon einige Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff an einer einzigen Probe organischer Verbindungen bekannt sind¹¹⁻¹⁴), werden heute im Routinebetrieb im allgemeinen entsprechend der klassischen Arbeitsweise Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig an einer ersten und Stickstoff an einer zweiten Probe bestimmt.

Eine Methodik zur Routineanwendung der Elementaranalyse, die dazu geeignet wäre, die allgemein üblichen PREGL'schen Methoden zu ersetzen, muss, wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung⁵) dargelegt wurde, die folgenden Bedingungen erfüllen (vgl. auch ¹4)):

a) Es muss eine Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und vorteilhaft auch Stickstoff in einem Analysengang an Proben organischer Verbindungen verschiedenster Zusammensetzung möglich sein.

b) Die Standardabweichung einer Einzelbestimmung darf bei einer Probemenge von rund einem Milligramm nicht grösser sein als jene der konventionellen Verfahren mit Probemengen von etwa 3 bis 4 mg (Standardfehler einer Einzelbestimmung $\leq 0,2\%$ absolut).

c) Der für eine Einzelbestimmung benötigte Zeitaufwand muss kleiner sein als jener der konventionellen Verfahren (< 20 Minuten).

d) Die Methodik darf keine besonderen Ansprüche hinsichtlich Geschicklichkeit und Konzentrationsfähigkeit des Analytikers stellen, so dass die Beeinflussung der Analysenergebnisse durch menschliche Unzulänglichkeiten auf ein Minimum reduziert wird.

e) Der apparative Aufwand soll infolge der bestechenden Einfachheit der konventionellen Apparaturen verhältnismässig klein gehalten werden.

Da sich einerseits die meisten auszuführenden Operationen in jedem Analysengang in derselben genau vorgegebenen Weise wiederholen, und da andererseits ein gleichförmiger Operationsablauf von besonderer Wichtigkeit ist, ist es naheliegend, Zielsetzung d) durch eine möglichst weitgehende Automation des Bestimmungsprozesses zu gewährleisten. Die Zielsetzung a) lässt sich vorläufig nur durch eine trockene Verbrennung der zu untersuchenden Proben und quantitative Bestimmung der Verbrennungsprodukte erreichen. Dementsprechend umfasst die Elementaranalyse die in Tab. 1 zusammengestellten Operationen¹). Eine Automation der Prozesse 1-6 (Tab. 1) dürfte höchstens unter sehr speziellen Umständen (z. B. Prozesskontrolle) ökonomisch sein¹). Im Gegensatz dazu ist eine Automation der Prozesse 2-6 bzw. 2-5 im Rahmen der heute üblichen Routineanwendung der Mikroelementar-

¹¹) H. WEITKAMP & F. KORTE, *Chemie-Ing.-Techn.* 35, 429 (1963).

¹²) CH. MARESH, O. E. SUNDBERG, R. A. HOFSTADER & G. E. GERHARDT, *Microchemical Journal Symposium Series, Vol. II, Microchemical Techniques*, University Park 1961, N.D. Cheronis ed., New York, London 1962, S. 387; C. F. NIGHTINGALE & J. M. WALKER, *Analyt. Chemistry* 34, 1435 (1962); vgl. auch ^{2b}).

¹³) W. WALISCH, *Chem. Ber.* 94, 2314 (1961); *Trans. New York Acad. Sci. Ser. II*, 25, 693 (1963).

¹⁴) G. BERRAZ, *An. Inst. Invest. ci. tecnol. (Argentina)* 7, 70 (1937); *An. Soc. ci. argent., Secc. Santa Fé* 9, 9 (1937); W. KIRSTEN, *Chim. analyt.* 40, 253 (1958); W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1957, 545; J. W. FRAZER, *ibid.* 1962, 993; J. W. FRAZER & R. CRAWFORD, *ibid.* (in Vorbereitung).

analyse angezeigt. In der Literatur mit dem Begriff «automatisch» bzw. «vollautomatisch» bezeichnete Verfahren umfassen im allgemeinen lediglich eine Mechanisierung bzw. Automation des Teilprozesses 3 oder 3 und 4 (Tab. 1)¹⁵⁾. Kürzlich ist über ein Gerät mit der Automation der Prozesse 3 bis 6 berichtet worden¹¹⁾.

Tabelle 1. Teiloperationen einer Elementaranalyse

Operation	Operation
1 Probenahme, Einwaage	4 Trennung der Oxydationsprodukte
2 Einführung der Probe in Verbrennungstrakt	5 Quantitative Bestimmung der Oxydationsprodukte
3 Oxydation der Probe	6 Datenverarbeitung

Zur Umgehung der gravimetrischen Erfassung der Verbrennungsprodukte, auf die die meisten Mängel der klassischen Methoden der Elementaranalyse zurückzuführen sind⁴⁾, sind Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen der Teilprozess 5 (Tab. 1) manometrisch bzw. gasvolumetrisch¹⁴⁾¹⁶⁾, massanalytisch¹⁷⁾, konduktometrisch¹⁸⁾, massenspektrometrisch¹⁹⁾, spektroskopisch²⁰⁾, coulometrisch²¹⁾, sowie mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsmessungen in strömenden Systemen^{11–13)}^{22–29)} ausgeführt wird.

¹⁵⁾ B. BOBRÁNSKI, *Mikrochim. Acta* 1956, 1735; T. T. WHITE, V. A. CAMPANILE, E. J. AGAZZI, L. D. TESELLE, P. C. TAIT, F. R. BROOKS & E. D. PETERS, *Analyt. Chemistry* 30, 409 (1958); T. KÔNO, *Mikrochim. Acta* 1958, 461; vgl. auch M. VEČEŘA²⁶⁾ & J. UNTERZAUCHER¹⁷⁾.

¹⁶⁾ L. HACKSPILL & G. D'HUART, *Bull. Soc. chim. France* [4] 35, 800 (1924); L. HACKSPILL & G. HEECKEREN, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 177, 59 (1923); R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE & A. A. BOTHNER-BY, *Analyt. Chemistry* 24, 1298 (1952); D. R. CHRISTMAN, N. E. DAY, P. R. HANSELL & R. C. ANDERSON, *ibid.* 27, 1935 (1955); J. J. NAUGHTON & M. M. FRODYMA, *ibid.* 22, 711 (1950).

¹⁷⁾ A. JOHANSSON, *Analyt. Chemistry* 26, 1183 (1954); J. LINDNER, *Z. analyt. Chem.* 66, 305 (1925); Mikro-massanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin 1935, S. 367; J. UNTERZAUCHER, *Chemie-Ing.-Techn.* 22, 39 (1950); *Mikrochim. Acta* 1957, 448; R. BELCHER, J. H. THOMPSON & T. S. WEST, *Analyt. chim. Acta* 19, 148, 309 (1958).

¹⁸⁾ N. E. GEL'MAN, M. O. KORSHUN, VAN VEN-YUN & N. A. BALASHOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR*. 129, 1046 (1959); N. E. GEL'MAN & VAN VEN-YUN, *Zhur. anal. Khim.* 15, 487 (1960); H. MALISSA, *Mikrochim. Acta* 1957, 553 (vgl. auch³⁴⁾); S. GREENFIELD, *Analyst* 85, 486 (1960); S. GREENFIELD & R. A. D. SMITH, *ibid.* 87, 875 (1962); E. L. BENNET, J. H. HARLEY & R. M. FOWLER, *Analyt. Chemistry* 22, 445 (1950); G. HEYNE, *Techn.-wiss. Abhandl. Osram-Ges.* 6, 163 (1942).

¹⁹⁾ A. V. GROSSE, S. G. HINDIN & A. D. KIRSHENBAUM, *Analyt. Chemistry* 21, 386 (1949); A. D. KIRSHENBAUM, S. G. HINDIN & A. V. GROSSE, *Naturc* 160, 187 (1947).

²⁰⁾ J. A. KUCK, J. W. BERRY, A. J. ANDREATCH & P. A. LENTZ, *Analyt. Chemistry* 34, 403 (1962); vgl. auch J. N. SHOOLERY, *NMR and EPR Spectroscopy*, London, New York 1960, S. 122.

²¹⁾ F. A. KEIDEL, *Analyt. Chemistry* 31, 2043 (1959); L. G. COLE, M. CZUHA, R. W. MOSLEY & D. T. SAWYER, *ibid.* 31, 2048 (1959); H. S. HABER & K. W. GARDINER, *Microchem. J.* 6, 83 (1962); W. OELSEN, H. HAAS & G. GRAUE, *Arch. Eisenhüttenw.* 22, 225 (1951).

²²⁾ O. E. SUNDBERG & C. MARESH, *Analyt. Chemistry* 32, 274 (1960).

²³⁾ M. L. PARSONS, S. N. PENNINGTON & J. M. WALKER, *Analyt. Chemistry* 35, 842 (1963).

²⁴⁾ F. CACACE, R. CIPOLLINI, G. PEREZ & E. POSSAGNO, *Gazz. chim. ital.* 91, 804 (1961).

²⁵⁾ R. H. REITSEMA & N. L. ALLPHIN, *Analyt. Chemistry* 33, 355 (1961).

²⁶⁾ M. VEČEŘA, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 26, 2298, 2308 (1961); *Talanta* 8, 446 (1961).

²⁷⁾ A. A. DUSWALT & W. W. BRANDT, *Analyt. Chemistry* 32, 272 (1960).

²⁸⁾ A. M. VOGEL & J. J. QUATTRONE, *Analyt. Chemistry* 32, 1754 (1960).

²⁹⁾ O. N. HINSVARK & P. B. BELTZ, *Analyt. Chemistry* (in Vorbereitung); O. N. HINSVARK, *Chem. Eng. News*, Januar, 62 (1963).

Keine der vorgeschlagenen Methoden vermag jedoch den Zielsetzungen a) bis e) voll und ganz gerecht zu werden. Verfahren, in welchen die Verbrennungsprodukte mittels Wärmeleitfähigkeitsmessung erfasst werden, erscheinen besonders vielversprechend¹⁾ und sind dementsprechend in den letzten Jahren auch intensiv bearbeitet worden^{11-13) 22-29)}. Sie beruhen darauf, dass die Oxydationsprodukte¹¹⁾¹³⁾²⁵⁾²⁶⁾²⁸⁾²⁹⁾ oder ihre Konversionsprodukte¹²⁾²²⁾²⁴⁾²⁶⁾²⁷⁾ mit Hilfe eines Trägergasstromes getrennt einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle zugeführt werden (vgl. ³⁾³⁰⁾) und die zeitlichen Integrale der Katharometersignale bei konstantem Trägergasstrom ermittelt werden. Diese Integrale werden mit jenen verglichen, die analog bei der Verbrennung von Standardverbindungen erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über eine Methodik berichtet, die eine gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen an Milligramm- und Submilligramm-Mengen durch Wärmeleitfähigkeitsmessung zulässt, die gegenüber den in neuerer Zeit bekannt gewordenen Verfahren^{11-13) 22-29)} die Vorteile aufweist, dass erstens in einem statischen System gearbeitet wird, in welchem die Signale der Katharometer wesentlich reproduzierbarer sind, als dies in dynamischen Systemen der Fall ist³¹⁾, und dass zweitens keine zeitliche Integration des Katharometersignals notwendig ist. Damit werden die grossen durch die Integration und die Schwankungen in der Geschwindigkeit des Trägergasstromes verursachten Messfehler eliminiert, und der verhältnismässig grosse Aufwand¹¹⁾¹³⁾, der durch die Integration mit einer Präzision von etwa 0,1% bedingt ist, entfällt.

Bei der Anwendung von Wärmeleitfähigkeitsmessungen zu quantitativen Bestimmungen steht erschwerend im Wege, dass der Konzentrationsbereich, in welchem eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration einer Komponente und der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches bzw. des Katharometersignals besteht, beschränkt ist³²⁾ (vgl. auch ¹³⁾). Er ist umso kleiner, je verschiedener die Molekelmassen, Stossdurchmesser und intermolekulare Kräfte der Komponenten sind³²⁾. Infolge der kleinen Wärmeleitfähigkeitsunterschiede zwischen Sauerstoff und den zu bestimmenden Komponenten (Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff) findet im allgemeinen das vom obenerwähnten Gesichtspunkt aus betrachtet ungünstige Helium als Trägergas Verwendung³²⁾. Da in den beschriebenen Verfahren^{11-13) 22-29)} im Bereiche der Wärmeleitfähigkeitsmesszellen Konzentrationen an zu bestimmenden Komponenten bis zu 10% durchaus möglich sind¹³⁾, ergeben sich nichtlineare Eichfunktionen¹¹⁾¹³⁾²⁹⁾. Fehler, die bei der Approximation derartiger Eichfunktionen durch lineare Beziehungen auftreten, lassen sich durch das Arbeiten mit sehr kleinen Probenmengen sowie durch Verwendung von Korrekturgliedern reduzieren¹¹⁾¹³⁾. Routinemessungen an Probenmengen unter einem Milligramm sind jedoch infolge der Gefahr der Beeinflussung der Messergebnisse durch menschliche Unzulänglichkeiten als Ersatz für klassische Mikromethoden nicht wünschenswert. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren ermöglicht es, die Konzentrationen an zu bestimmenden Kom-

³⁰⁾ W. SIMON, Vortrag anlässlich der IV. Arbeitstagung über Gas-Chromatographie vom 22. April 1963 in Tübingen. In Vorbereitung zur Veröffentlichung in *Z. anal. Chem.*

³¹⁾ E. R. WEAVER in W. G. BERL, *Physical Methods in Chemical Analysis II*, New York 1951.

³²⁾ M. H. BARSKY, The Pennsylvania State University, Ph. D., 1961; University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan, USA.

ponenten auch bei Probemengen von mehreren Milligramm im Bereiche der Katharometer unter 1% zu halten, so dass Nichtlinearitätsfehler vernachlässigbar sind.

Eine quantitative Oxydation der Probe zu Kohlendioxid und Wasser ohne individuelle Anpassung der Verbrennung an die zu analysierende Substanz ist zweifellos dann gewährleistet, wenn die Probe möglichst lange³³⁾ zusammen mit einem Überschuss an Sauerstoff bei hohen Temperaturen³⁴⁾ verweilt. Obschon verschiedene Autoren berichten, dass mit Hilfe geeigneter Sauerstoffdonatoren eine quantitative Oxydation der verschiedensten organischen Verbindungen in inerte¹²⁾²²⁾²⁹⁾³⁵⁾ oder sauerstoffarmer Atmosphäre¹¹⁾¹³⁾ zu erreichen ist, häufen sich Angaben³⁶⁾, wonach sich unter diesen Bedingungen unvollständige Verbrennungen einer beachtlichen Zahl von Proben (z.B. Phosphorverbindungen, cyclische Stickstoffverbindungen) in Mengen von 3–4 mg ergeben. Auf Grund eigener Erfahrungen verwenden wir heute in Übereinstimmung mit diesen Angaben und im Gegensatz zu früheren Arbeiten¹⁾⁴⁾⁵⁾ ein statisches System in Sauerstoff zur Probenverbrennung. Diese Oxydationsmethode entspricht im wesentlichen den Vorschlägen von INGRAM & BELCHER³³⁾.

2. Prinzip der Messmethodik. – Die zu untersuchende Probe wird in einem einseitig stets offenen³⁴⁾ Verbrennungsrohr in Sauerstoff verbrannt. Das entstehende Gasgemisch wird dann mit Helium als Spülgas über die Restriktion 11 und Hahn 1

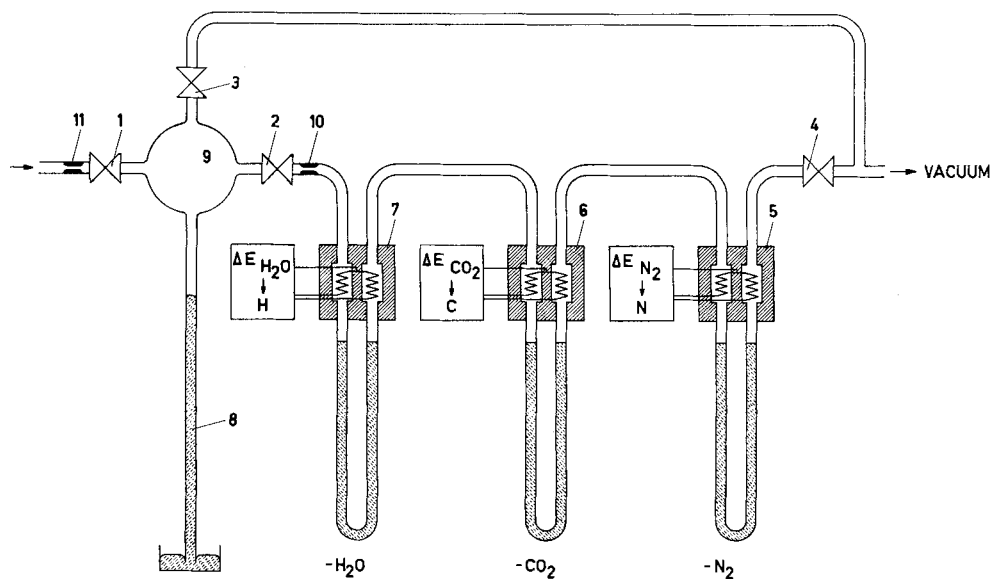


Fig. 1. Prinzip der Messanordnung

³³⁾ G. INGRAM, Microchemical Journal Symposium Series, Vol. II, Microchemical Techniques, University Park 1961, N. D. Cheronis ed., New York, London 1962, S. 495; Analyst 86, 411 (1961); R. BELCHER, & G. INGRAM Analyt. chim. Acta 4, 118 (1950).

³⁴⁾ H. MALISSA, Mikrochim. Acta 1960, 127.

³⁵⁾ L. SYNEK & M. VEČEŘA, Chem. Listy 51, 1551 (1957); M. VEČEŘA & L. SYNEK, Mikrochim. Acta 1960, 208.

³⁶⁾ The determination of carbon and hydrogen. A discussion of instrumental methods. The Society for Analytical Chemistry Microchemistry Group, Summer Meeting, London 1963.

(Fig. 1) in ein vorher evakuiertes Gefäss 9 derart eingesogen, dass ein konstanter Enddruck (Manometer 8) erreicht wird. Überschüssiger Sauerstoff wird vor dem Eintritt des Gasgemisches in 9 entfernt, und Stickoxide werden zu Stickstoff reduziert. Das Gasgemisch strömt anschliessend in ein vorher ebenfalls evakuiertes System, bestehend aus drei in Serie geschalteten Wärmeleitfähigkeitsmesszellen (5, 6, 7 in Fig. 1). Zwischen den beiden Messkanälen des ersten Katharometers 7 wird das Wasser aus dem Gasgemisch entfernt, so dass das nach dem Druckausgleich im stationären Zustand am ersten Katharometer gemessene Differenzsignal $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$ proportional dem Wassergehalt des Gasgemisches ist. Analog werden zwischen den beiden Messkanälen des zweiten bzw. dritten Katharometers 6 bzw. 5 das Kohlendioxid bzw. der Stickstoff entfernt, so dass die Differenzsignale ΔE_{CO_2} bzw. ΔE_{N_2} der zweiten bzw. dritten Wärmeleitfähigkeitsmesszelle proportional dem Kohlendioxid- bzw. Stickstoff-Gehalt der Gasphase sind. Die Differenzsignale $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$, ΔE_{CO_2} und ΔE_{N_2} werden relativ zu jenen Signalen bestimmt, die in analoger Weise ohne Einführung einer Probe erhalten werden (Nullpunktbestimmung). Das Volumen sowie der Druck und die Temperatur des Gasgemisches im Gefäss 9 vor der Dilatation sind konstant, so dass die Grössen $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$, ΔE_{CO_2} bzw. ΔE_{N_2} in erster Näherung der effektiv eingewogenen Menge Wasserstoff μgH , Kohlenstoff μgC bzw. Stickstoff μgN in der untersuchten Probe proportional sind:

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mu\text{gH}_K, \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \cdot \mu\text{gC}_K, \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{N}_2} = k_{\text{N}_2} \cdot \mu\text{gN}_K, \quad (3)$$

wobei k_i zeitlich invariante Apparatekonstanten sind. Die Wärmeleitfähigkeit λ_7^M des Gasgemisches auf der Meßseite von Katharometer 7 lässt sich aus dem Molenbruch x_i und den Wärmeleitfähigkeiten λ_i der Komponenten i berechnen:

$$\lambda_7^M = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} \cdot \lambda_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} \cdot \lambda_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} \cdot \lambda_{\text{He}}. \quad (4)$$

Infolge der Entfernung von Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff aus der Gasphase durch die entsprechenden Ab- bzw. Adsorptionsmittel zwischen den beiden Messkanälen der Katharometer 5, 6 und 7 ergeben sich Änderungen in dem ursprünglich im Gefäss 9 enthaltenen Molenbruch x_i der zu bestimmenden Komponenten:

$$x_i = \frac{G_i \cdot T \cdot 22,4 \cdot 760}{M_i \cdot V \cdot P \cdot 273} \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

Dabei sind:

M_i bzw. G_i : Molekulargewicht bzw. Gewicht (in μg) der Komponente i .

V , T bzw. P : Volumen (in ml), Temperatur (in $^\circ\text{K}$) bzw. Druck (in Torr) im Volumen 9 (vgl. Fig. 1).

Da nach der Absorption des Wassers $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ und $x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} = 1$ wird, ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit λ_7^R der Referenzseite des Katharometers 7:

$$\lambda_7^R = \frac{x_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \lambda_{\text{CO}_2} + \frac{x_{\text{N}_2}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \lambda_{\text{N}_2} + \frac{x_{\text{He}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \lambda_{\text{He}}. \quad (6)$$

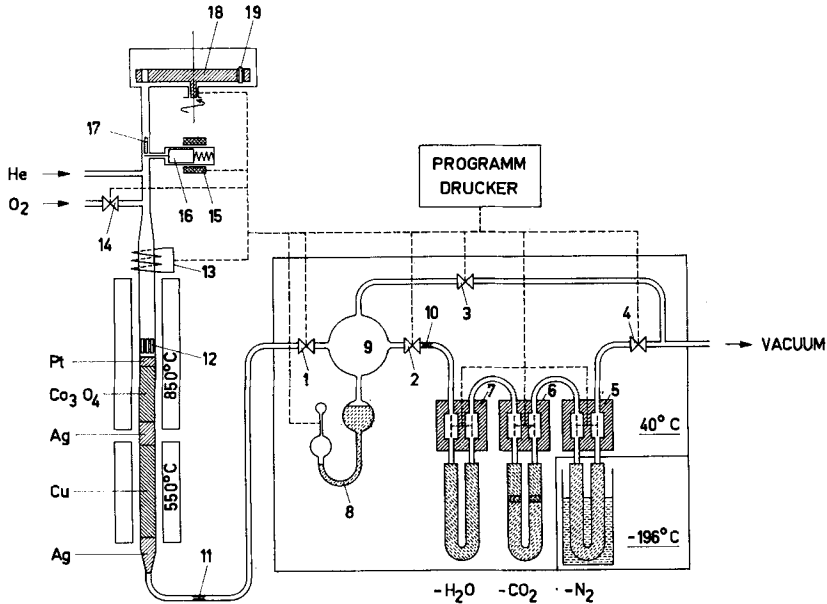


Fig. 2. Schematische Darstellung der Messanlage

Das Differenzsignal $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$ lässt sich aus der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz

$$\Delta\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta\lambda_7 = \lambda_7^{\text{M}} - \lambda_7^{\text{R}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}} (x_{\text{CO}_2} \cdot \lambda_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} \cdot \lambda_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} \cdot \lambda_{\text{He}}) \quad (7)$$

ableiten.

Analog ergibt sich:

$$\lambda_8^{\text{R}} = \frac{x_{\text{N}_2}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2})} \cdot \lambda_{\text{N}_2} + \frac{x_{\text{He}}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2})} \cdot \lambda_{\text{He}}, \quad (8)$$

$$\lambda_5^{\text{R}} = \frac{x_{\text{He}}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2})} \cdot \lambda_{\text{He}} = \lambda_{\text{He}}. \quad (9)$$

Da

$$\lambda_7^{\text{R}} = \lambda_6^{\text{M}} \quad (10)$$

und

$$\lambda_8^{\text{R}} = \lambda_5^{\text{M}} \quad (11)$$

wird schliesslich:

$$\Delta\lambda_{\text{CO}_2} = \Delta\lambda_6 = \lambda_6^{\text{M}} - \lambda_6^{\text{R}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \lambda_{\text{CO}_2} - \frac{x_{\text{CO}_2}}{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}}) [1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2})]} \cdot (x_{\text{N}_2} \cdot \lambda_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} \cdot \lambda_{\text{He}}), \quad (12)$$

$$\Delta\lambda_{\text{N}_2} = \Delta\lambda_5 = \lambda_5^{\text{M}} - \lambda_5^{\text{R}} = \frac{x_{\text{N}_2}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2})} \cdot (\lambda_{\text{N}_2} - \lambda_{\text{He}}). \quad (13)$$

Aus den Gleichungen (7), (12) und (13) geht hervor, dass die von Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff erzeugten Signale durch die Menge der übrigen im System vor-

handenen Komponenten beeinflusst werden. Die effektiven Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen $\Delta\lambda_i$ der Komponenten i lassen sich durch Division mit einem Faktor f_i ³⁷⁾ derart korrigieren, dass die daraus entstehenden Grössen $\Delta\lambda_{i,K}$ nach ihrer Korrektur von der Menge der übrigen anwesenden Komponenten im Gegensatz zu $\Delta\lambda_i$ sich linear mit der Konzentration von i ändern:

$$\Delta\lambda_i \cdot \frac{1}{f_i} = \Delta\lambda_{i,K} = \Delta\lambda_{i,L} \quad (14)$$

Für ein Zweikomponentensystem mit den Wärmeleitfähigkeiten λ_i und λ_{He} (He: Trägergas) der beiden Komponenten lässt sich als Spezialfall die Beziehung ableiten:

$$\Delta\lambda_{i,L} = x_i (\lambda_i - \lambda_{\text{He}}) \quad (15)$$

Der Zusammenhang zwischen $\Delta\lambda_{i,L}$ und x_i ist hier somit theoretisch stets linear.

Aus (14) und (15) wird:

$$f_i = \frac{\Delta\lambda_i}{\Delta\lambda_{i,L}} = \frac{\Delta\lambda_i}{x_i (\lambda_i - \lambda_{\text{He}})} \quad (16)$$

Die Faktoren f_i lassen sich somit aus (16), (5) und einer der Beziehungen (7), (12) und (13) für eine bestimmte Apparatur (V , T , P konstant) in Funktion der Menge verbrannter Elemente tabellieren³⁷⁾ ³⁸⁾. Für die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur (vgl. auch Tab. 6) sind die Werte $f_{\text{H}_2\text{O}}$, f_{CO_2} und f_{N_2} den Tabellen 2, 3 und 4 zu entnehmen. Daraus ist ersichtlich, dass die Korrekturen in der Grössenordnung von Promillen liegen. Zur Ermittlung von Werten die zwischen den tabellierten Grössen liegen, ist eine lineare Interpolation zulässig. Analog zu (14) lassen sich an Stelle der Wärmeleitfähigkeiten die eingewogenen Mengen μgX korrigieren:

$$\mu\text{gH}_K = \mu\text{gH} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (17)$$

$$\mu\text{gC}_K = \mu\text{gC} \cdot f_{\text{CO}_2}, \quad (18)$$

$$\mu\text{gN}_K = \mu\text{gN} \cdot f_{\text{N}_2}. \quad (19)$$

Analysendaten werden vorteilhaft so ausgewertet, dass nach der Verbrennung von Testverbindungen die Regressionsgeraden der Signale $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$, ΔE_{CO_2} und ΔE_{N_2} auf die μgH_K , μgC_K und μgN_K ermittelt werden (vgl. (1), (2), (3) und Fig. 9). Diese Regressionen ergeben aus den gemessenen Signalen $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$, ΔE_{CO_2} und ΔE_{N_2} zu analysierender Proben vorläufige Werte für die vorhandene Menge Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Sie sind noch für den Einfluss der Konzentration der übrigen Komponenten zu korrigieren, indem sie durch f_i dividiert werden. Aus den so erhaltenen Grössen μgX und der Einwaage der betreffenden Verbindung ergeben sich die effektiven Prozentgehalte an Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff.

3. Aufbau der Messanlage, Durchführung der Messungen. -- Eine schematische Darstellung der Messanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Probeneinfüllung: Die zu untersuchenden Proben werden in einseitig verschlossene Röhrchen eingewogen und zur Gewährleistung vollständiger Verbrennung mit je etwa 5–7 mg Kobaltoxid³⁵⁾ unter- und überschichtet. Besonders gut haben sich Silberröhrchen einer Länge von 21 mm mit

³⁷⁾ Die Werte f_i sind mittels einer programmgesteuerten Rechenanlage IBM 1620 berechnet worden. Wir sind gerne bereit, nach Angabe der notwendigen Daten für Interessenten Tabellen zu erstellen.

³⁸⁾ Die verwendeten Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten sind:

He: $36,40 \cdot 10^{-5}$; N_2 : $6,86 \cdot 10^{-5}$; CO_2 : $4,14 \cdot 10^{-5}$; H_2O : $5,00 \cdot 10^{-5}$ [$\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$].

Tabelle 2. Korrekturfaktoren f_{H_2O}

$\mu\text{gN} \backslash \mu\text{gC}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0	1,0000	0,9992	0,9983	0,9974	0,9966	0,9957	0,9949	0,9940	0,9931	0,9923	0,9914
20	0,9999	0,9991	0,9982	0,9973	0,9965	0,9956	0,9948	0,9939	0,9930	0,9922	0,9913
40	0,9999	0,9991	0,9982	0,9973	0,9965	0,9956	0,9948	0,9939	0,9930	0,9922	0,9913
60	0,9998	0,9990	0,9981	0,9972	0,9964	0,9955	0,9947	0,9938	0,9929	0,9921	0,9912
80	0,9997	0,9989	0,9980	0,9971	0,9963	0,9954	0,9946	0,9937	0,9928	0,9920	0,9911
100	0,9996	0,9988	0,9979	0,9970	0,9962	0,9953	0,9945	0,9936	0,9927	0,9919	0,9910
120	0,9996	0,9988	0,9979	0,9970	0,9962	0,9953	0,9945	0,9936	0,9927	0,9919	0,9910
140	0,9995	0,9987	0,9978	0,9969	0,9961	0,9952	0,9944	0,9935	0,9926	0,9918	0,9909
160	0,9994	0,9986	0,9977	0,9968	0,9960	0,9951	0,9943	0,9934	0,9925	0,9917	0,9908
180	0,9994	0,9986	0,9977	0,9968	0,9960	0,9951	0,9943	0,9934	0,9925	0,9917	0,9908
200	0,9993	0,9985	0,9976	0,9967	0,9959	0,9950	0,9942	0,9933	0,9924	0,9916	0,9907

Tabelle 3. Korrekturfaktoren f_{CO_2}

$\mu\text{gN} \backslash \mu\text{gH}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0025	1,0030	1,0035	1,0040	1,0045	1,0050
20	0,9999	1,0004	1,0009	1,0014	1,0019	1,0024	1,0029	1,0034	1,0039	1,0044	1,0049
40	0,9999	1,0004	1,0009	1,0014	1,0019	1,0024	1,0029	1,0034	1,0039	1,0044	1,0049
60	0,9998	1,0003	1,0008	1,0013	1,0018	1,0023	1,0028	1,0033	1,0038	1,0043	1,0048
80	0,9997	1,0002	1,0007	1,0012	1,0017	1,0022	1,0027	1,0032	1,0037	1,0042	1,0047
100	0,9996	1,0001	1,0006	1,0011	1,0016	1,0021	1,0026	1,0031	1,0036	1,0041	1,0046
120	0,9995	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0025	1,0030	1,0035	1,0040	1,0045
140	0,9995	1,0000	1,0005	1,0010	1,0015	1,0020	1,0025	1,0030	1,0035	1,0040	1,0045
160	0,9994	0,9999	1,0004	1,0009	1,0014	1,0019	1,0024	1,0029	1,0034	1,0039	1,0044
180	0,9993	0,9998	1,0003	1,0008	1,0013	1,0018	1,0023	1,0028	1,0033	1,0038	1,0043
200	0,9993	0,9998	1,0003	1,0008	1,0013	1,0018	1,0023	1,0028	1,0033	1,0038	1,0043

Tabelle 4. Korrekturfaktoren f_{N_2}

$\mu\text{gH} \backslash \mu\text{gC}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0	1,0000	1,0008	1,0016	1,0025	1,0034	1,0043	1,0051	1,0059	1,0068	1,0076	1,0084
10	1,0005	1,0013	1,0021	1,0030	1,0039	1,0048	1,0056	1,0064	1,0073	1,0081	1,0089
20	1,0010	1,0018	1,0026	1,0035	1,0044	1,0053	1,0061	1,0069	1,0078	1,0086	1,0094
30	1,0015	1,0023	1,0031	1,0040	1,0049	1,0058	1,0066	1,0074	1,0083	1,0091	1,0099
40	1,0020	1,0028	1,0036	1,0045	1,0054	1,0063	1,0071	1,0079	1,0088	1,0096	1,0104
50	1,0025	1,0033	1,0041	1,0050	1,0059	1,0068	1,0076	1,0084	1,0093	1,0101	1,0109
60	1,0030	1,0038	1,0046	1,0055	1,0064	1,0073	1,0081	1,0089	1,0098	1,0106	1,0114
70	1,0035	1,0043	1,0051	1,0060	1,0069	1,0078	1,0086	1,0094	1,0103	1,0111	1,0119
80	1,0040	1,0048	1,0056	1,0065	1,0074	1,0083	1,0091	1,0099	1,0108	1,0116	1,0124
90	1,0045	1,0053	1,0061	1,0070	1,0079	1,0088	1,0096	1,0104	1,0113	1,0121	1,0129
100	1,0050	1,0058	1,0066	1,0075	1,0084	1,0093	1,0101	1,0109	1,0118	1,0126	1,0134

einem äusseren Durchmesser von 2,0 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm bewährt, deren unteres Ende zugequetscht wird. Röhrchen von Proben, die explosionsartig verbrennen, werden vorteilhaft auch oben verschlossen. Derartige Röhrchen sind vorgängig mit einer seitlichen Bohrung von etwa 1 mm Durchmesser zu versehen. Bis zu 16 dieser Kapillaren 19 (Fig. 2) lassen sich in vertikale Bohrungen einer horizontal liegenden und um eine vertikale Achse drehbare Platte 18

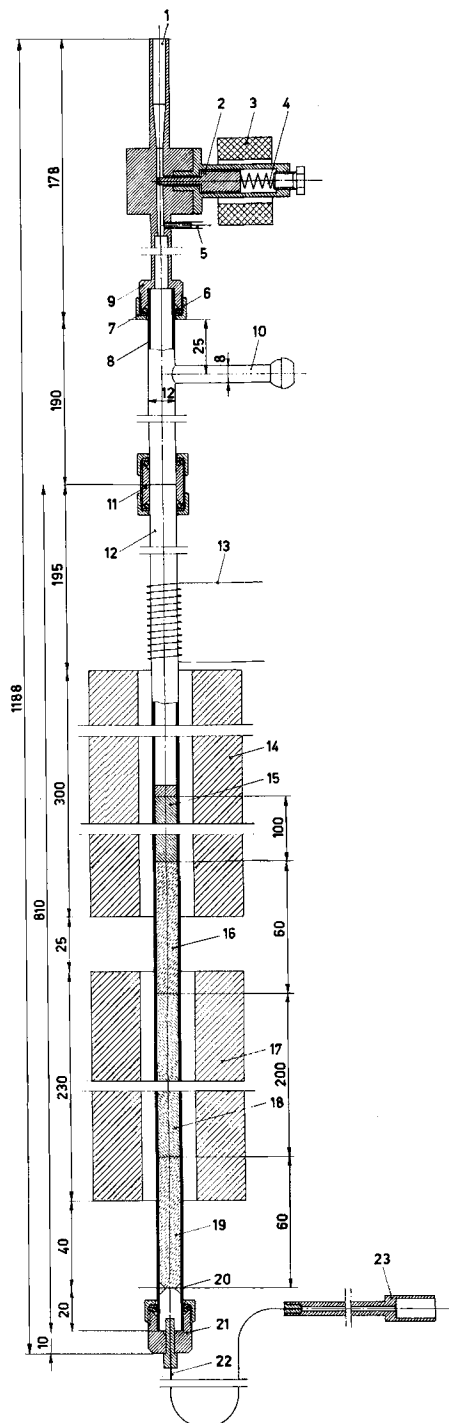


Fig. 3. *Verbrennungstrakt mit Probeneinlass*

- 1 Probeneinlassöffnung
- 2 Weicheisenstab
- 3 Magnetspule
- 4 Feder
- 5 Heliumeinlass
- 6 O-Ring
- 7 Überwurfmutter
- 8 Pyrexrohr
- 9 Schleuse
- 10 Sauerstoffeinlass
- 11 Kupplung analog 6, 7, 8 und 9 (Messing)
- 12 Quarzrohr
- 13 Platinspirale
- 14 Ofen (Dr. H. HöSLI, Bischofszell)
- 15 Kobaltoxid auf Bimsstein (mit Pt-Netz (1 cm) überschichtet)
- 16 Silberwolle
- 17 Ofen (Dr. H. HöSLI, Bischofszell)
- 18 Kupferfüllung
- 19 Silberwolle
- 20 Einstiche
- 21 Kupplung analog 6, 7, 8 und 9 (Messing)
- 22 Injektionskanüle aus rostfreiem Stahl.
(Äusserer Durchmesser: 0,4 mm, innerer Durchmesser: 0,2 mm, Länge: 200 mm.)
- 23 Aufsteckkupplung (Messing)

einlegen. Diese Platte (Durchmesser 70 mm) ist mit einem Gehäuse versehen und lässt sich mit diesem zusammen vom oberen Ende des Verbrennungsrohres abheben. Das Gehäuse mit der Platte hat unter anderem die Funktion eines Exsikkators. Mit Hilfe eines Motors lässt sich die Platte 18 derart drehen, dass die Bohrungen mit den Probenkapillaren über das obere Ende des senkrecht stehenden Verbrennungsrohres zu liegen kommen. Eine Kapillare nach der anderen lässt sich dadurch in das Verbrennungsrohr bringen. Die Probenkapillare (vgl. 17 von Fig. 2) wird vorerst oberhalb der Einleitungsstelle von Helium in das Verbrennungsrohr durch einen seitlich mittels einer Feder eingeführten Metallstab daran verhindert, in die geheizte Zone zu fallen. Helium strömt dauernd mit einer Geschwindigkeit von rund 150 bis 200 ml/Min. durch einen seitlichen Ansatz in den Verbrennungstrakt. Dieses Helium entweicht teilweise oder vollständig durch das obere Ende des Verbrennungsrohres und die Probeneinfüllvorrichtung in die Laboratmosphäre und spült somit die Probenkapillare 17 in der Schleuse sowie die in der Platte 18 vorgelegten Proben 19.

Oxydation der Probe: Unmittelbar vor der Verbrennung wird das Ventil 14 kurzzeitig geöffnet, so dass sich der Teil des Traktes zwischen der Kobaltoxidfüllung und dem Heliumeinlass mit Sauerstoff füllt. Die Magnetspule 15 wird anschliessend durch einen Impuls aktiviert und dadurch der Eisenkern 16 mit der seitlich in das vertikale Rohr eingeführten Verlängerung zurückgezogen, worauf die Probenkapillare mit der Probe in die ständig geheizte Verbrennungszone fällt (12 von Fig. 2). Einige Zeit später wird die Spirale 13, welche die kalte Zone des Verbrennungsrohres unmittelbar ausserhalb des Ofens (850 °) umschliesst, in rund 10 s auf etwa 1000° aufgeheizt. Dadurch werden Kohlenstoffabscheidungen, die sich beim Verbrennen gewisser Verbindungen ergeben, oxydativ entfernt. Das System verbleibt während total etwa 30 s stationär, worauf das Gasgemisch durch Öffnen von 1 in das vorher evakuierte Pyrex-Glasgefäss 9 eingesogen wird. Sauerstoff wird dabei durch Kupfer bei 550°, und Störclemente wie Halogene und Schwefel werden mittels Silberwolle entfernt. Aus Sicherheitsgründen strömt das Gasgemisch über $\text{Co}_3\text{O}_4^{35}$. Die Notwendigkeit dieser Füllung ist jedoch nicht untersucht worden. Eine Restriktion 11 (Kapillare 22 von Fig. 3) begrenzt die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches auf maximal 100 ml/Min. Das Volumen 9 zwischen den Hahnen 1, 2, 3 und dem Manometer 8 ist genügend gross, um sämtliche Verbrennungsprodukte aufzunehmen, die mit Helium vollständig aus dem Verbrennungstrakt gespült werden, wobei überschüssiges Helium ständig am oberen Ende des Verbrennungsrohres austritt. Der Druck in 9 wird durch das Manometer 8 gemessen. Bei einem vorgewählten Enddruck schliesst die Quecksilbersäule den Stromkreis zwischen den Kontakten 2 und 4 (vgl. Fig. 4), worauf das Ventil 1 (Fig. 2) die Gaszufuhr unterbricht. Die Probenkapillaren sind nach etwa 20 Analysen aus dem Verbrennungstrakt zu entfernen, und nach etwas über 100 Messungen empfiehlt sich eine Reduktion der Kupferfüllung. Deshalb ist der Verbrennungstrakt so angeordnet worden, dass das Verbrennungsrohr bequem auswechselbar ist. Es ist durchaus möglich, die angegebenen Kapazitäten durch Änderung der Rohrabmessungen zu verbessern.

Quantitative Bestimmung der Oxydationsprodukte: Das in 9 eingeschlossene, aus Helium, Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff bestehende Gasgemisch entspannt sich durch Öffnen von 2 durch die Verengung 10 (Injektionskanüle) in das vorher evakuierte System der Katharometer 5,

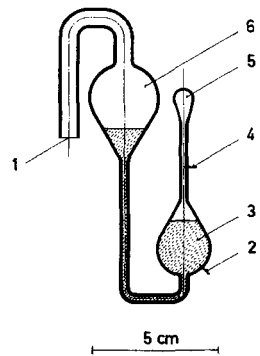


Fig. 4. Manometer

1 Anschluss an Reservoir 9 (Fig. 2) mittels O-Ring; 2, 4 Metallkontakte; 3 Quecksilber; 5 ständig abgeschlossenes Gasvolumen; 6 Reservoir zum Auffangen des Quecksilbers 3 während des Evakuierens.

6 und 7 zwischen den Hahnen 2 und 4 (Fig. 2). Die Verengung 10 verhindert eine Kondensation von Wasser, die bei einer plötzlichen adiabatischen Expansion eintreten könnte. Sobald ein stationärer Zustand erreicht wird, erfolgt die Messung der Brückenspannung in der Reihenfolge Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff (vgl. Fig. 5). Dazu werden die drei Brücken, von denen nur eine in Fig. 5 wiedergegeben ist, nacheinander mit Hilfe eines selbsttätigen Stufenschalters an die Potentialmessvorrichtung angeschlossen. Entsprechend Fig. 5 werden die Signale jeweils mit einer an R 7 abgegriffenen Spannung verglichen. Die Differenzspannung liegt am Eingang eines Servoverstärkers. Sein Ausgang speist einen Servomotor M, der über eine Rutschkupplung und einen Schneckenantrieb (Untersetzung 1:100) mit R 7 zum Abgleichen des Katharometersignals mechanisch gekoppelt ist. Die Antriebsachse des Schneckengetriebes steht starr mit einem Umdrehungszähler mit Druckvorrichtung³⁹⁾ in Verbindung, so dass schliesslich die in Zehntelumdrehungen registrierte Zahl direkt proportional der an R 7 abgegriffenen Spannung und somit auch direkt proportional dem Katharometersignal ist.

Einzelheiten über die mit vier Filamenten ausgerüsteten und mit 200 mA Stromstärke gespeisten Katharometer finden sich in Fig. 6.

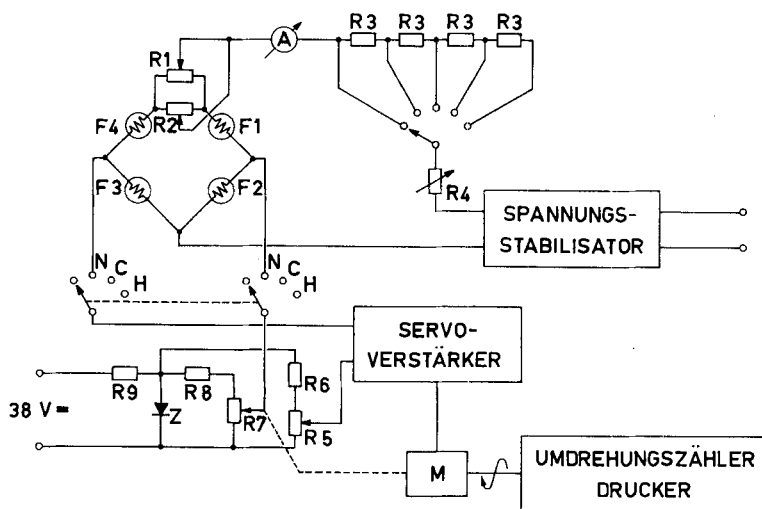


Fig. 5. Schallanordnung der Katharometer

R 1 bzw. R 7: Potentiometer 25 bzw. 200 Ω , 10 Umdrehungen (*Helipot* Modell A der *HELIPOT CORP.*, South Pasadena, Calif., USA); R 2: Regelwiderstand, 4,7 Ω , 10 W; Widerstände: R 3: 22 Ω , 5,5 W; R 4: 25 Ω , 25 W; R 5: 10 Ω , 3 W; R 6: 18 K Ω , 1 W; R 8: 92 K Ω , 1 W; R 9: 5,5 K Ω , 5,5 W; Z: Zenerdiode BZY 25 (*INTERMETALL*, Düsseldorf, Deutschland); F 1 bis F 4: Wolframfilamente, 25 Ω , mit Glas überzogen (*BODENSEWERK PERKIN-ELMER & Co. GMBH*, Überlingen, Deutschland); A: Messinstrument 0–400 mA; M: Servomotor *Honeywell* 362480 ohne Getriebe; Servoverstärker: *Honeywell* 12 X 377886-3 (*MINNEAPOLIS-HONEYWELL REGULATOR CO.*, Philadelphia, Pa., USA); Spannungsstabilisator: Gleichspannungs-Speisegerät für niedrige Spannungen PE 4803 (*PHILIPS*).

Entfernung der Oxydationsprodukte: Wasser wird mittels Magnesiumperchlorat, Kohlendioxid mit Lithiumhydroxid (beide bei 40°) und Stickstoff mit Silicagel (0,2 bis 0,5 mm Korngrösse) bei –196° (flüssiger Stickstoff) entfernt. Zur Aufnahme der Füllungen dienen U-Röhre (Länge: 20 cm, innerer Durchmesser: 6 mm), mit welchen die Anschlüsse 3 und 4 der Katharometer (Fig. 6) überbrückt werden. Die Anschlüsse 3 und 4 des letzten Katharometers (5 in Fig. 2) stehen

³⁹⁾ Druckzählwerk aus einem Printing Integrator Modell 194 B der Firma *PERKIN-ELMER CORP.*, Norwalk, Conn., USA.

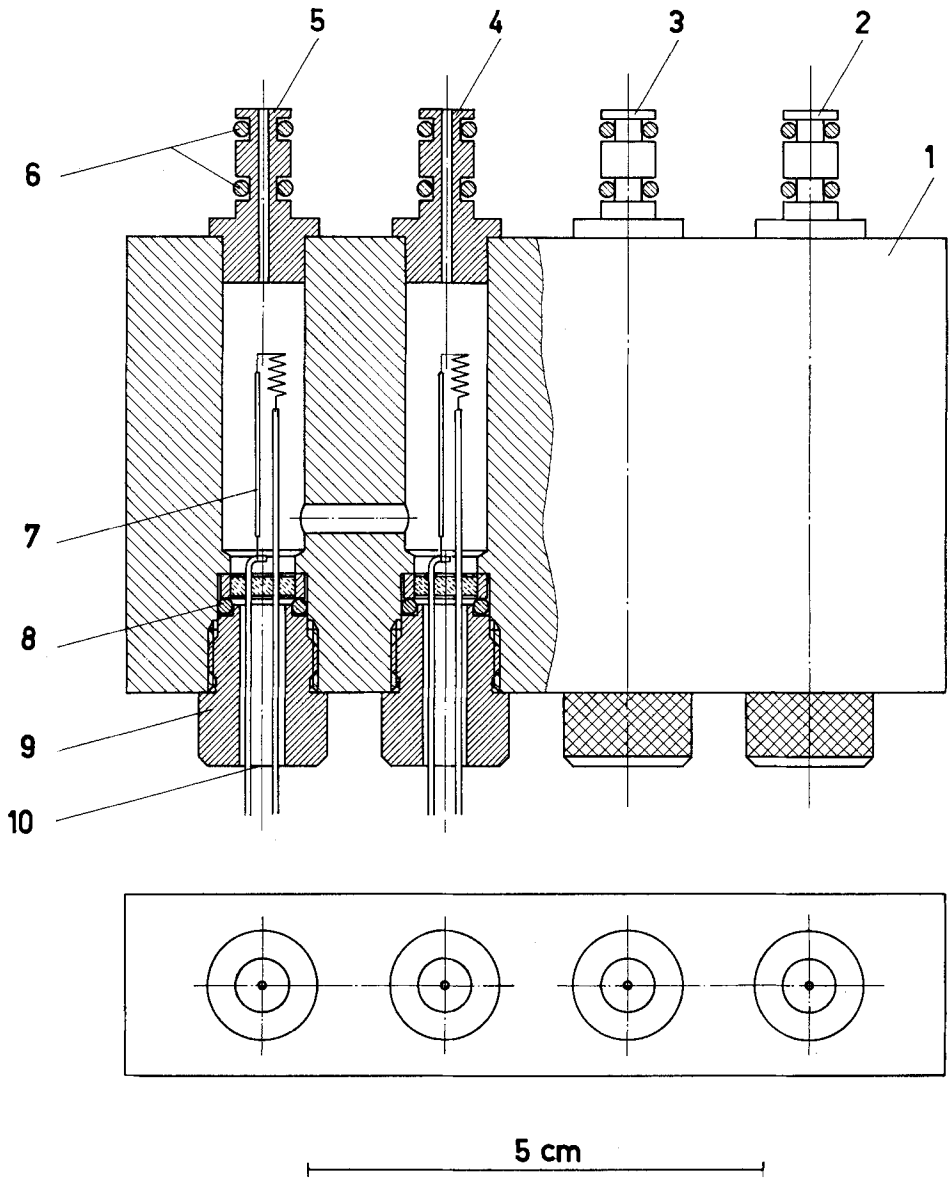


Fig. 6. Katharometer

1 Messingblock; 2 Gasauslass; 3, 4 Anschlüsse mit O-Ring-Dichtung zum Aufstecken der U-Rohre (vgl. unten) bzw. der Zuleitung zur Stickstoff-Entfernung; 5 Gaseinlass; 6, 8 O-Ringe; 7 Wolframfilamente (vgl. F 1 bis F 4 in Fig. 5); 9 Mutter; 10 Zuleitung zu Filament.

über Kupferrohre (Länge 50 cm, innerer Durchmesser: 2 mm) mit dem entsprechenden U-Rohr in Verbindung, das sich ausserhalb des Luftthermostaten (vgl. unten) in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten DEWAR-Gefäss befindet. Natronasbest ergab unter den vorliegenden Versuchsbedingungen im Gegensatz zu Lithiumhydroxid keine quantitative Absorption von Kohlen-

dioxid⁴⁰⁾. Zur Entfernung des Wassers, das bei der Kohlendioxidaufnahme entsteht, ist vor und nach der Lithiumhydroxidfüllung Magnesiumperchlorat in das Absorptionsrohr einzufüllen.

Ventile: Da die Betriebssicherheit handelsüblicher Produkte nicht befriedigte, finden die in Fig. 7 skizzierten, pneumatisch betätigten Ventile an Stelle der Hahnen 1, 2, 3 und 4 von Fig. 2 Verwendung. Diese Ventile haben sich bei Dauertests mit mehr als 100 000 Schaltungen als vollständig betriebssicher erwiesen. Zur Betätigung dient Druckluft von 4 atü, die mittels Magnetventilen (Typ 131/6/3 der Firma LUCIFER S.A., Genève) dosiert wird.

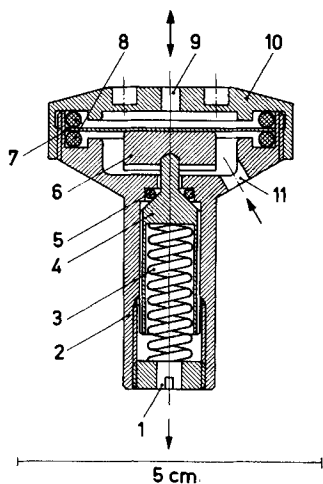


Fig. 7. *Pneumatisch betätigtes Ventil*

1 Gasauslass; 2 Messinggehäuse; 3 Druckfeder; 4 Stempel; 5 O-Ring (Dichtung zwischen Gaseinlass und Gasauslass); 6 Kraftübertragung von 7 auf 4; 7 Membran aus Federstahl; 8 O-Ringe; 9 Drucklufteinlass für Ventilbetätigung; 10 Messingdeckel; 11 Gaseinlass. (Nähere Angaben sind einer demnächst im *Microchemical Journal* erscheinenden Notiz zu entnehmen.)

Thermostat: Das Glasreservoir 9 mit den Ventilen 1 bis 4, dem Manometer 8, den Katharometern 5 bis 7 sowie den Absorptionsrohren für Kohlendioxid und Wasser (Fig. 2) sind in einem Luftthermostaten mit Luftumwälzung und Zweipunktregelung von $40,00 \pm 0,06^\circ\text{C}$ untergebracht.

Gasversorgung: Helium (OHIO CHEMICAL & SURGICAL EQUIPMENT Co.) bzw. Sauerstoff (SAUERSTOFF- & WASSERSTOFF-WERKE AG., Luzern) werden über Kupferoxid und Kupfer bzw. Kupferoxid bei 600° sowie über Natronasbest und Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur gereinigt.

Vakuum: Das Meßsystem sollte auf mindestens 1 Torr evakuiert werden.

Programm: Auf eine Wiedergabe der Schaltanordnung zur Festlegung des Operationsablaufes, der in Tabelle 6 festgehalten ist, wird verzichtet. In der beschriebenen Anlage ist im Hinblick auf prinzipielle Untersuchungen eine besonders flexible Programmeinheit eingesetzt worden. Sie könnte im Rahmen der Routineanwendung der Methodik drastisch vereinfacht werden.

4. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate. – Der schematische Verlauf der Katharometersignale ist in Fig. 8 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, dass die gemessenen Potentiale nach beschränkter Zeit absinken. Dies ist auf Diffusion der Komponenten in die Ab- bzw. Adsorptionsfüllungen zurückzuführen, wobei beim besonders starken Abfall im Falle des Wassers zusätzlich Adsorption an den Metalloberflächen mitwirken dürfte. Als Folge des ausserordentlich reproduzierbaren Signalverlaufes lassen sich dementsprechend die Brückensignale für Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff 30, 120 bzw. 180 Sekunden nach Öffnen von 2 (Fig. 2) messen. Dabei ist jedoch lediglich der Zeitpunkt für die Messung des Signals des Katharometers 7

⁴⁰⁾ E. KLOPFENSTEIN, Diplomarbeit ETH, Zürich 1962.

(Fig. 2) kritisch. Der verhältnismässig langsame Potentialanstieg bei der Stickstoffbestimmung ist auf den grossen Druckabfall an der entsprechenden Adsorptionsfüllung zurückzuführen.

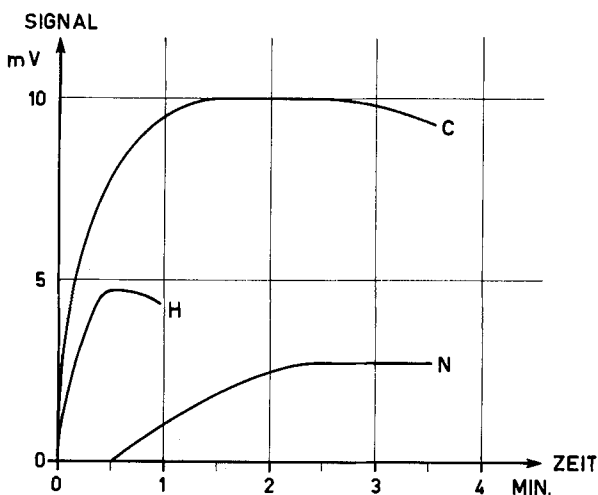


Fig. 8. Schematischer Verlauf der Katharometersignale

In Tab. 5 sind die Ergebnisse einer Charge C,H,N-Bestimmungen zusammengestellt, die von der Messanlage ohne jeglichen menschlichen Eingriff einschliesslich der digitalen Wiedergabe der Signale auf einem Registrierstreifen durchgeführt wurden. Die 15 Proben sind lediglich manuell⁴¹⁾ eingewogen und schliesslich gemeinsam in der

Tabelle 5. Resultate einer Charge vollautomatischer C,H,N-Bestimmungen

Probe	Einwaage [mg]	C [%]		H [%]		N [%]	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Saccharose	1,034	42,10	41,79	6,48	6,47	—	—
	1,450		42,36		6,50		—
	1,336		41,90		6,46		—
	1,254		42,36		6,60		—
Acetanilid	1,222	71,09	71,46	6,71	6,61	10,36	10,76
	1,364		71,23		6,59		10,73
	1,211		70,80		6,60		10,20
Alanin	1,547	40,44	40,39	7,92	7,91	15,72	15,87
	1,673		40,24		7,89		15,32
	1,125		40,53		8,02		15,71
	1,191		40,38		8,06		15,60
Benzoessäure	1,189	68,84	68,87	4,95	4,92	—	—
	1,226		68,76		4,92		—
	0,990		69,20		5,06		—
	1,374		68,54		4,88		—

⁴¹⁾ CAHN RG *Electrobalance* (CAHN INSTRUMENT COMPANY, Paramount, Calif., USA). Wir danken Herrn Dr. LEE CAHN sowie der Firma N. ZIVY & CIE. S.A., Basel, für die probeweise Überlassung der Waage.

Probeneinfüllvorrichtung (18 in Fig. 2) vorgelegt worden. Tab. 5 zeigt, dass die an Mengen um 1 mg erzielten Ergebnisse den gestellten Bedingungen (1.b) weitgehend genügen.

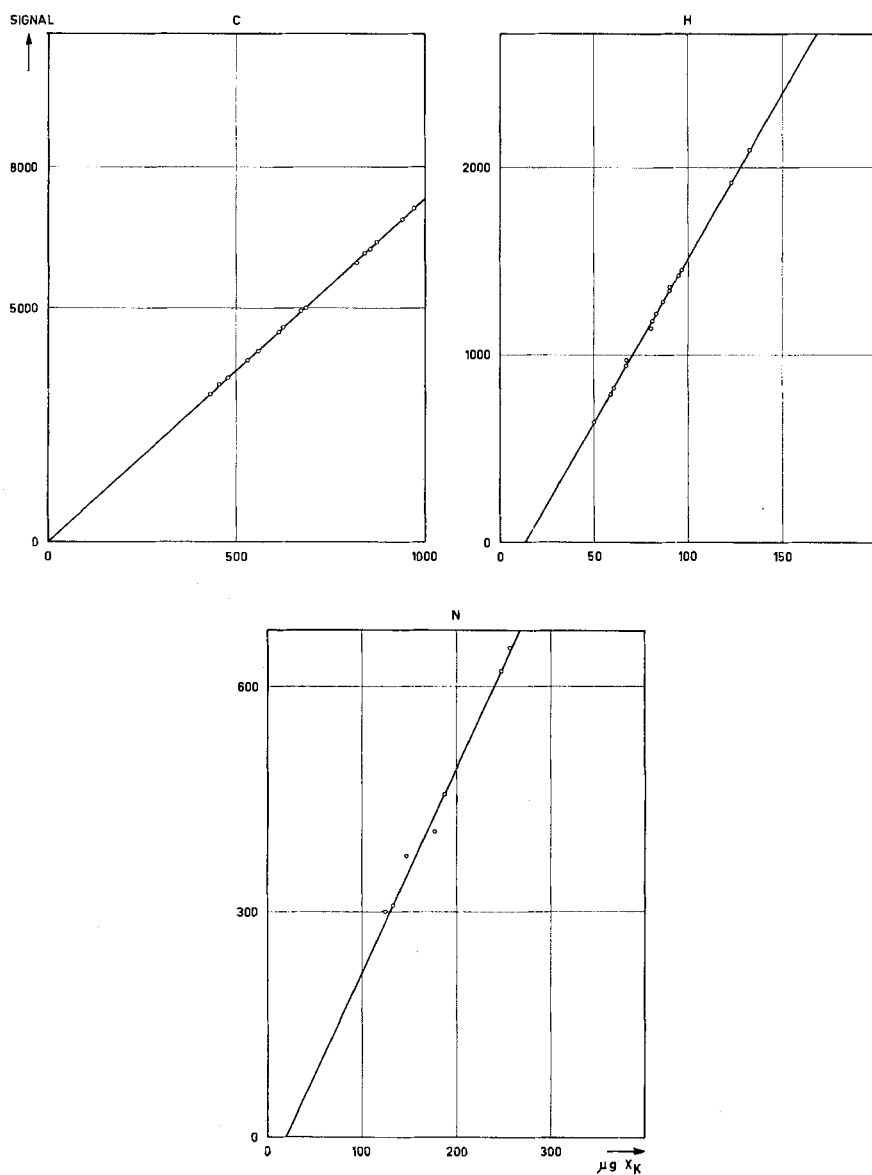


Fig. 9. Linearität des Meßsystems

Die durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelten Funktionen sind:

$$\mu\text{g } H_K = 14,2 + 0,05635 \text{ Digits}; \mu\text{g } C_K = 4,9 + 0,13613 \text{ Digits}; \mu\text{g } N_K = 19,3 + 0,36638 \text{ Digits}$$

(509,3 Digits entsprechen 1 mV)

Auf Grund der bis heute vorliegenden Erfahrung ergeben sich mit Hilfe der beschriebenen Anlage an Probemengen zwischen 0,5 und 2,0 mg Standardabweichungen s (% absolut)⁴²⁾ einer Einzelbestimmung von

$$C : s = 0,20\%; \quad H : s = 0,08\%; \quad N : s = 0,30\%$$

Bis jetzt sind Verbindungen der Elemente C, H, N, O, Cl, Br, J, F, S, P, As, Hg und Co ohne Störung analysiert worden. Explosionsartig verbrennende Verbindungen wie aromatische Nitrokörper und Perchlorate führten zu keinen Schwierigkeiten. Ein kobalthaltiges organisches Perchlorat, das sich mit konventionellen Methoden nicht korrekt analysieren liess, ergab einwandfreie Messresultate. Leichtflüchtige Verbindungen lassen sich in vollständig abgeschlossenen Glaskapillaren zur Verbrennung bringen.

Aus Fig. 9, in der die Daten von Tab. 5 wiedergegeben sind, ist ersichtlich, dass die lineare Beziehung zwischen gemessenem Signal und Probemenge in hohem Masse erfüllt ist. Der erstaunlich gut reproduzierbare negative Blindwert für die Wasserstoffbestimmung dürfte auf Adsorption von Wasser zurückzuführen sein (vgl. auch ⁵⁾).

Die Ergebnisse von Tab. 5 wurden mit Hilfe des in Tab. 6 angegebenen Operationsablaufes ermittelt. Es ist möglich, diesen Ablauf nach verschiedenen Gesichtspunkten zu verbessern. So lässt sich die totale Dauer einer Einzelbestimmung von 13 auf 7 Minuten reduzieren²⁾. Für die minimal benötigte Analysendauer ist die Summe der Zeiten massgebend, die für das Einsaugen der Verbrennungsprodukte in das Volumen 9 (Fig. 2) sowie für die Dilatation mit Signalbestimmung (vgl. oben) benötigt wird.

Eine Abschätzung der Leistungsfähigkeit der Anlage mit ihren Grenzen ergibt sich aus einer einfachen Fehlerrechnung. Der prozentuale Gehalt an Komponente X [%] lässt sich näherungsweise prinzipiell nach Gleichung (20) berechnen:

Tabelle 6. *Operationsablauf, Apparatekonstanten*

Zeit nach Start des Programms [Min]	Operation (vgl. Fig. 2)
0	Start; Ventile 3 und 4 öffnen (1 ist zu, 2 offen)
1	Ventil 2 schliessen; Ventil 14 öffnen; Füllen des Verbrennungstraktes mit O ₂
2	Ventil 14 schliessen; Aktivieren des Solenoids 15; die Probe fällt aus der Schleuse ins Verbrennungsrohr
2,5	Ventil 3 schliessen, Ventil 1 öffnen; Probenteller 18 drehen; nächste Probe fällt in die Schleuse; Pt-Spirale 13 während 20" einschalten
10	Ventile 1 und 4 schliessen; Ventil 2 öffnen
(auf Signal von Manometer 8)	
10,5	H ₂ O-Signal drucken, Meßsystem auf CO ₂ -Signal umschalten
12	CO ₂ -Signal drucken, Meßsystem auf N ₂ -Signal umschalten
13	N ₂ -Signal drucken, Meßsystem auf H ₂ O-Signal umschalten. Beginn des nächsten Zyklus
	$V = 322,2$ ml (Volumen 9 zwischen 1, 2, 3 und 8 (Fig. 2))
	$P = 605,3$ Torr (Druck in 9 nach Einsaugen der Oxydationsprodukte)
	$T = 313^\circ$ K
	$V_{\text{Tot.}} = 463$ ml (Volumen zwischen 1, 3, 4 und 8 (Fig. 2))

⁴²⁾ Vgl. auch G. MARX, Diplomarbeit ETH, Zürich 1962.

$$X[\%] = k^* \cdot \frac{(E - E_0)}{w} \cdot \frac{P}{T} \cdot U^{-3} \quad (20)$$

Es sind:

- k^* Proportionalitätsfaktor
- E Signal der Komponente X (absolut) [Digits]
- E_0 Nullpunkt [Digits]
- w Einwaage [μg]
- P Einsaug-Enddruck [Torr]
- T absolute Temperatur [$^\circ\text{K}$]
- U Spannung am Katharometer [Volt]

Die Varianz $V(X)$ ergibt sich aus (20) mittels partieller Ableitung nach den Parametern A_i ⁴³):

$$V(X) = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial A_i} \right)^2 \cdot V(A_i) = X^2 \left(\frac{V(E) - V(E_0)}{(E - E_0)^2} + \frac{V(w)}{w^2} + \frac{V(P)}{P^2} + \frac{V(T)}{T^2} + \frac{9 V(U)}{U^2} \right). \quad (21)$$

Für die Varianz der Temperatur lässt sich aus der beobachteten Temperaturkonstanz des Luftthermostaten $V(T) = 9 \cdot 10^{-4} (^\circ\text{K})^2$ ermitteln. Eine Schätzung ergibt $V(P) = 0,01 (\text{Torr})^2$. Durch mehrmaliges Wägen eines Testgewichtes unter den genau gleichen Bedingungen, wie sie bei der Einwaage der Probe herrschten, wurde $V(w) = 4,4 (\mu\text{g})^2$ erhalten. Dieser Wert liesse sich durch günstigeres Aufstellen der Waage wesentlich verkleinern, was uns aus praktischen Gründen nicht möglich war. Messungen mit Hilfe eines Präzisionskompensators (Potentiometer 8687 der LEEDS & NORTHRUP Co., Philadelphia, Pa., USA) führten zu $V(U) = 1,4 \cdot 10^{-6} (\text{Volt})^2$. Die Potentialmessung mit dem Analog-Digital-Wandler (Fig. 5) ist dadurch überprüft worden, dass genau bekannte Potentiale mit Hilfe des oben erwähnten Kompensators eingegeben und die entsprechenden Anzeigen ausgedruckt wurden. Die so erhaltene Varianz beträgt: $V(E) = V(E_0) = 21,8 (\text{Digits})^2$, wobei 509,3 Digits einer Spannung von 1 mV entsprechen. Für Einwaagen von 1 mg, $T = 313^\circ\text{K}$, $P = 605,3 \text{ Torr}$ und $U = 12 \text{ Volt}$ lassen sich für einige hypothetische Verbindungen aus (21) und den Angaben von Fig. 9 die in Tab. 7 zusammengestellten Standardabweichungen berechnen. Es ist daraus ersichtlich, dass die mit Hilfe der Fehlerrechnung ermittelten Werte s sehr gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Wie zu erwarten ist, sind die berechneten Werte durchwegs etwas kleiner. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass gewisse Parameter nicht ohne weiteres durch die Fehlerrechnung erfasst werden konnten. So wird zum Beispiel durch (21) lediglich der Einfluss der Temperatur auf die Konzentration der betrachteten Komponente und nicht der Einfluss auf das asymmetrische Verhalten der Wärmeleitfähigkeitsmesszellen berücksichtigt. Ebenso sind Fehler bedingt durch zeitliche Änderungen in den Filamenten, unvollständige Probenverbrennung usw. vernachlässigt worden. Aus Tab. 7 geht hervor, dass für die Kohlenstoffbestimmung die Einwaage, für die Stickstoffbestimmung die Potentialmessung die dominierende Fehlerquelle ist. Bei der Verwendung von Thermistoren an Stelle von Filamenten kann bei gleichbleibender Nullpunktstabilität ein etwa 4mal grösseres Signal erhalten werden. Damit wird der Fehlerbeitrag der Potentialmessung wesentlich verkleinert, was sich besonders in der Standardabweichung der Stickstoffbestimmung auswirkt. Mit den heute erhältlichen Ultramikrowaagen lässt sich bei adäquater Aufstellung der Waage und entsprechender

⁴³) O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, London 1954, S. 37.

Sorgfalt in der Einwaage der Wägefehler um eine Grössenordnung verkleinern. Da schliesslich die Varianz der Potentialmessvorrichtung im wesentlichen durch die Nichtlinearität des verwendeten Potentiometers R 7 (Fig. 5) bedingt ist, kann auch hier mit bescheidenem Mehraufwand eine beachtliche Verbesserung erzielt werden. So sollte es durchaus möglich sein, mit der beschriebenen Methodik Simultanbestim-

Tabelle 7. *Resultate der Fehlerrechnung*

Verbindung	Standardabweichung s in % absolut					Total
	bedingt durch Varianz von					
	Signal- messung	Einwaage	Druck	Temperatur	Spannungs- stabil.	
15% H	0,037	0,032	0,003	0,001	0,005	0,049
10% H	0,037	0,021	0,002	0,001	0,003	0,043
5% H	0,037	0,010	0,001	0,001	0,002	0,039
95% C	0,089	0,199	0,016	0,009	0,028	0,221
65% C	0,089	0,136	0,011	0,006	0,019	0,165
35% C	0,089	0,073	0,006	0,004	0,016	0,117
20% N	0,242	0,042	0,003	0,002	0,006	0,246
15% N	0,242	0,032	0,003	0,001	0,005	0,244
10% N	0,242	0,021	0,002	0,001	0,003	0,243

mungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit Standardabweichungen s (% absolut) von

$$C : s = 0,10\% ; H : s = 0,05\% ; N : s = 0,15\%$$

durchzuführen.

Die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff lässt sich eliminieren, indem im Katharometer 5 das U-Rohr entfernt und die Wärmeleitfähigkeit des Helium/Stickstoff-Gemisches auf der Meßseite mit jener von Helium auf der Referenzseite verglichen wird, das dort eingeschlossen ist oder laufend direkt aus der Gasversorgung eingeführt wird²⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾.

Die in dieser Arbeit beschriebene Messanlage, die den eingangs gestellten Bedingungen a) bis e) voll und ganz zu genügen vermag, lässt sich nach unwesentlichen Änderungen des Verbrennungstraktes auch für die direkte Sauerstoffbestimmung verwenden. Wir werden darüber, sowie über die Anwendung des Messprinzips bei der Simultanbestimmung anderer Elemente, zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

Der Firma PERKIN-ELMER CORP., Norwalk, Conn., USA., danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Überlassung von Material. – Die Arbeit wurde aus den ARBEITS-BESCHAFFUNGSKREDITEN DES BUNDES (Forschungsprojekt Nr. 617) unterstützt, wofür wir aufrichtig danken.

⁴⁴⁾ Privatmitteilung J. WELLAND, PERKIN-ELMER LTD., Beaconsfield/Bucks, England.

⁴⁵⁾ Infolge der verschieden grossen Wärmeabgabe der Filamente der Katharometer im evakuierten und gasgefüllten Meßsystem ergeben sich im Katharometerblock von 5 (Fig. 2) bei einer derartigen Anwendung (Asymmetrie) Temperaturgradienten, die die Signaleinstellung verzögern. Daher empfiehlt sich der Einsatz von Thermistoren mit der gegenüber Filamenten bedeutend kleineren Wärmeerzeugung. Thermistoren (Typ G 112 der Firma FENWAL ELECTRONICS, INC., Framingham, Mass., USA) haben sich an Stelle der Filamente auch in 6 und 7 (Fig. 2) als vorteilhaft erwiesen.

SUMMARY

An analyser for the simultaneous determination of carbon, hydrogen and nitrogen in organic compounds is described. The samples are burned in a static system in oxygen and the combustion products are determined using a self-integrating thermal conductivity method. Up to 16 previously weighed samples of 0.5 ÷ 2.0 mg are analysed without any manual help and the results are presented in digital form. One determination takes between 7 and 13 minutes. At present the standard error of a single determination is 0.20, 0.08 and 0.30% (absolute) for carbon, hydrogen and nitrogen, respectively, but these figures may easily be improved by minor modifications.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

263. Zuordnung von optisch aktiven Absorptionsbanden in trigonalen Komplexen des dreiwertigen Chroms und Kobalts

von Th. Bürer

(26. VIII. 63)

1. *Problemstellung.* Für oktaedrische Komplexe (Symmetrie O_h) der Übergangsmetalle darf die Zuordnung der Absorptionsbanden im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zu spin-erlaubten Elektronenübergängen innerhalb der d -Elektronen-Schale als gesichert betrachtet werden^{1) 2)}. Dies gilt insbesondere für jene Metalle, deren

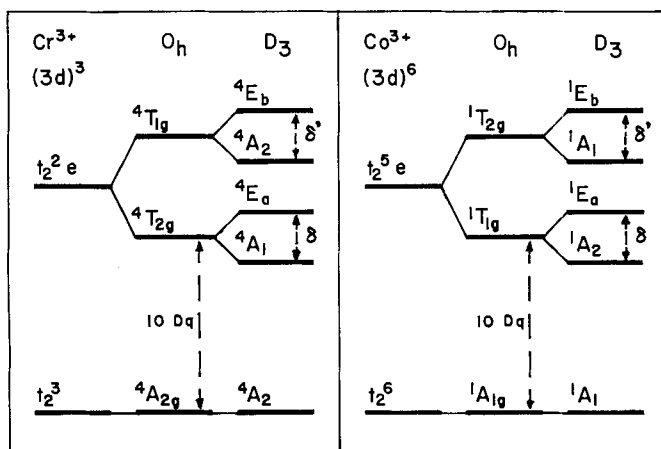


Fig. 1. Vereinfachtes Termschema für Cr^{3+} und Co^{3+} im starken Kristallfeld (strong field limit) der Symmetrie O_h (Oktaeder) und D_3 (Oktaeder entlang einer dreizähligen Achse gestaucht). $10 Dq$: oktaedrische Aufspaltung; δ : trigonale Aufspaltung.

¹⁾ C. J. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, London 1962.

²⁾ C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.