

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung von Wasserstoff. Zur Wasserstoffbestimmung in flüssigen Kohlenstoffen empfiehlt M. PŘIBYL¹ die Messung der Absorption der β -Strahlung, die sich viel einfacher und rascher durchführen läßt als die übliche Elementaranalyse durch Verbrennung. Die theoretischen Grundlagen und die mathematische Behandlung des vorgeschlagenen Verfahrens werden ausführlich dargelegt. Die Grundlage der Bestimmung bildet die Tatsache, daß der Wasserstoff β -Strahlen weit stärker absorbiert als der Kohlenstoff oder die anderen leichten organogenen Elemente. Der Massenabsorptionskoeffizient ist bei Wasserstoff etwa doppelt so groß wie bei den anderen Elementen. Die zur Durchführung der Bestimmung dienende Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei übereinander stehenden Duralzylindern. Am Boden der zentralen Bohrung des unteren Zylinders befindet sich die β -Strahlenquelle (einige $\mu\text{C } ^{90}\text{Sr}$). Die Strahlung passiert die am Oberteil des Zylinders befindliche Küvette aus Glas von sehr kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die etwa 2 g des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs enthält, nämlich so viel, daß die Intensität der austretenden Strahlung etwa 15000 Imp/min beträgt. Die Intensität wird mit dem im oberen Duralzylinder untergebrachten Geiger-Müller-Zähler gemessen. Der Wasserstoffgehalt c_{H} wird einer Eichkurve entnommen, die die c_{H} -Abhängigkeit von dem Ausdruck $(\log I_0' + B - \log I)/q$ wiedergibt. Die Abhängigkeit ist linear (I_0' und I sind die Intensitäten der β -Strahlung vor und nach Durchdringen der Probe, B ist eine Konstante, q die Dichte der Probe). — Die Dauer einer Analyse (15–20 min) kann bei Serienarbeit auf 10 min verkürzt werden. Die gelieferten Resultate sind mit einer mittleren Standardabweichung von $\pm 0,18\%$ H_2 reproduzierbar und mit den absoluten Werten der Verbrennungsanalyse gut vergleichbar. Die eigentliche Messung und die Auswertung der Meßergebnisse sind von der Temperatur und von der Zeit unabhängig. Die Methode eignet sich vorzüglich zur Betriebskontrolle der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsprozesse besonders bei der Herstellung und Verarbeitung von Schmierölen. Den wichtigsten Nachteil der Methode stellt die Unmöglichkeit dar, auf die beschriebene Art die KW-Stoffe von $\text{KP} < 200^\circ \text{C}$ zu analysieren (erhebliche Verluste durch Flüchtigkeit während der Wägung und Behandlung der Probe). — Die GM-Röhren haben nur eine beschränkte Lebensdauer (max. 100 Analysen), der Koinzidenzfehler und die Arbeitscharakteristik der Röhren müssen regelmäßig kontrolliert werden. — In einer weiteren Mitteilung berichtet M. PŘIBYL² über eine verbesserte Meßeinrichtung bei der Wasserstoffbestimmung. Die Intensität der β -Strahlung wird nun mit Hilfe von zwei Ionisationskammern in Kompensationsschaltung gemessen. Diese Meßweise ermöglicht, die Nachteile der früheren direkten Meßmethode zum großen Teil zu eliminieren und erlaubt die Gehalte an Wasserstoff mit einem relativen Fehler von $\pm 0,03\%$ zu erfassen. — Die neue Meßeinrichtung ist mit zwei gleichen Strontiumstrahlern (von je 20 mC ^{90}Sr -Gehalt) versehen, deren Strahlung durch Blenden gegebenenfalls völlig abgeschirmt werden kann. Die Strahlung der einen Quelle passiert die Meßzelle mit dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff und dann den Meßkeil in der Ionisations-Meßkammer, die Strahlung der anderen Quelle geht durch den Hilfskeil in die Ionisations-Vergleichskammer. Mit Hilfe des Meßkeils, der mit einer Mikrometerschraube verschoben werden kann, wird der Ionisationsstrom der Meßkammer dem Strom der Vergleichskammer angepaßt. Die zur Indizierung der Differenz zwischen beiden Ionisationsströmen dienende elektrische Meßeinheit (einfache Brücke mit zwei elektrometrischen Trioden, Galvanometer von 10^{-9} Amp. Empfindlichkeit; Gesamtempfindlichkeit der Einheit, je nach Größe des eingesetzten Eintrittswiderstands, von etwa 10^{-15} Amp.) arbeitet dann als Nullinstrument. Die

Meßzelle entsteht nach Zusammenschrauben beider Hälften des Duralblocks, in dem alle Teile der Meßeinrichtung zusammengepackt sind, als ein in 2 mm Tiefe ausgebohrter Raum, in den zwei Röhrchen führen (zum Füllen und Beseitigen der zu analysierenden KW-Proben und zum Reinigen der Zelle). Die Abdichtung der Zelle geschieht mit kohlenwasserstoffunlöslichem Schmierfett (z. B. Glycerin-Stärkegemisch). Der Meß- und Hilfskeil sind aus Umaplex (Polymethylmethacrylat) verfertigt und sind sorgfältig geschliffen. Durch Bohrungen des Duralblocks fließt Temperierungswasser aus einem Thermostaten. — Vor Beginn einer Analyse wird die Meßzelle bei geschlossenen Blenden der β -Strahlen mit einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Äthyläther) durchgespült und im Luftstrom getrocknet. Dann bringt man mit einer Injektionsspritze etwa 2,5 ml der zu untersuchenden KW-Stoffprobe in die Zelle. Nach Kontrolle der Null-Lage der elektrischen Meßeinheit werden die Blenden entfernt, und die Ströme in beiden Kammern werden bei erniedrigter Empfindlichkeit des Galvanometers durch Drehen der Mikrometerschraube des Meßkeils einander angeglichen. Nach Wiederherstellung der vollen Empfindlichkeit werden die Galvanometerauslässe für zwei Werte der Meßkeileinstellung, die sich voneinander um 0,05 mm unterscheiden sollen, je 5 min lang registriert. Nach photographischem Verarbeiten des Registrierpapiers werden durch die erschienenen Linien Geraden durchgelegt und durch Interpolation zwischen den so erhaltenen Mittelwerten wird die genaue Einschiebungstiefe des Meßkeils bestimmt, die der Nullanzeige des Galvanometers entspricht. Gleichzeitig wird die Dichte der zu analysierenden Probe bei derselben Temperatur bestimmt, bei der die Absorptionsmessung vorgenommen worden ist. — Die gefundenen Angaben werden in den Ausdruck $c_H = (h + 19,596/22,013 \cdot \rho) - 1,1784$ eingesetzt (darin bedeuten h die Einschiebungstiefe des Meßkeils (in Millimetern); ρ die Dichte der Probe (in Gramm je Milliliter). Der Ausdruck dient zur Berechnung des Wasserstoffgehalts von Proben, die ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Von den sauerstoff-, stickstoff-, schwefel- und chlorhaltigen Verunreinigungen, die in den zu untersuchenden flüssigen Brennstoffen bzw. Schmierölen vorhanden sein können, müssen nur die beiden letzten (Schwefel in Gehalten von $> 0,2\%$) bei der Wasserstoffbestimmung rechnerisch berücksichtigt werden. Für schwefelhaltige Proben gilt dann der Ausdruck $c_H = (h + 19,596/22,013 \cdot \rho) - 1,1784 - 0,25 \cdot c_s$, worin c_s den Schwefelgehalt der Probe (auf beliebige unabhängige Art bestimmt) bedeutet. Die Werte der Konstanten in den obigen Ausdrücken werden durch Kalibrierung der Meßeinrichtung mit Standardsubstanzen erhalten. Die beschriebene Methode kann mit Vorteil zu Serienanalysen benutzt werden und läßt sich auch für kontinuierliche Messungen auf einfache Art zureichten.

¹ Chem. Průmysl 9, 576—578 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Techn. Militárakademie Brno (Brünn) (ČSSR). — ² Chem. Průmysl 10, 240—243 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) M. HŘIVNÁČ

Konduktometrische Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen. S. GREENFIELD¹ ersetzt das übliche Absorptionsröhrchen in der Preglschen Apparatur durch eine Leitfähigkeitszelle, die mit Kalilauge gefüllt ist. Auf diese Weise wird es möglich, Kohlenstoff in Proben bis zu 1 mg mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,29 \mu\text{g}$ zu bestimmen. Eine abgeänderte Ausführung der von P. F. HOLT und H. J. CALLOW² angegebenen Apparatur (Abb. 1) und die Arbeitsweise werden eingehend beschrieben. — Das Arbeitsvolumen beträgt 16 ml mit einer Länge des Blasenweges von 100 cm. Das kleine Volumen und der lange Blasenweg garantieren eine vollständige Absorption von Kohlendioxid bei gleichzeitiger, gut meßbarer Änderung der Leitfähigkeit. — Als Konduktometer