

Sonderabdruck aus Heft 3—4, 1954, der

MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

W. Schöniger:

**Beschreibung eines elektrischen Ofens mit automatischer
Temperaturregelung für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher.**

Aus dem mikro-analytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz.

Beschreibung eines elektrischen Ofens mit automatischer Temperaturregelung für die Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher*.

Von

W. Schöniger.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Februar 1954.)

Mit der Entwicklung der direkten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in organischen Verbindungen durch Schütze¹, beruhend auf ersten, von Markert² und Hempel³ ausgeführten Versuchen, war ein wesentlicher Fortschritt in der organischen Elementaranalyse erzielt worden. 1940 gelang es Unterzaucher⁴, aus diesem Verfahren eine maßanalytische Mikromethode zu entwickeln, so daß es nunmehr möglich ist, mit Einwaagen von 3 bis 5 mg Substanz den Sauerstoffgehalt organischer und auch anorganischer Verbindungen direkt blindwertfrei zu ermitteln.

Wie bekannt, beruht das Verfahren auf folgendem Prinzip: Die Substanz wird im Stickstoffstrom thermisch zersetzt, worauf man die Spaltprodukte über einen auf 1120° C erhitzten Kohlekontakt leitet; der Sauerstoff ist dann quantitativ in Form von Kohlenstoffmonoxyd vorhanden. Anschließend wird dieses mit Anhydro-Jodsäure (HJ₂O₂)⁵ bei 120° C zu Kohlenstoffdioxyd oxydiert, und das dabei entstandene Jod nach Absorption in Natronlauge und anschließender Oxydation zu Jodat maßanalytisch bestimmt.

Unterzaucher weist bereits in seiner ersten Publikation⁴ und auch später⁶ immer wieder darauf hin, daß für das Gelingen der mikroanalytischen Sauerstoffbestimmung die Apparatur blindwertfrei arbeiten muß. Dafür ist neben einer Reihe anderer Faktoren die Einhaltung einer konstanten Temperatur des Kohlekontakt-Ofens von ausschlaggebender Bedeutung. Die empirisch ermittelte optimale Reaktionstemperatur liegt

* Herrn Univ.-Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

bei 1120° C, die untere Grenze bei 1100° C. Diese Temperatur soll möglichst konstant gehalten werden, da Temperaturschwankungen über $\pm 5^\circ \text{C}$ bereits Blindwerte ergeben können und, sofern diese Schwankungen während der Ausführung einer Analyse auftreten, deren Gelingen in Frage stellen.

Im folgenden wird ein in unserem Laboratorium entwickelter Ofen mit Steuerungseinrichtung beschrieben, der es ermöglicht, dieser Forderung auch bei Spannungsschwankungen bis zu 20% gerecht zu werden.

Prinzip: Der Ofen ist mit zwei Heizwicklungen versehen und wird mit Niederspannung (36 V) betrieben. Zu diesem Ofen ist eine Hilfs-

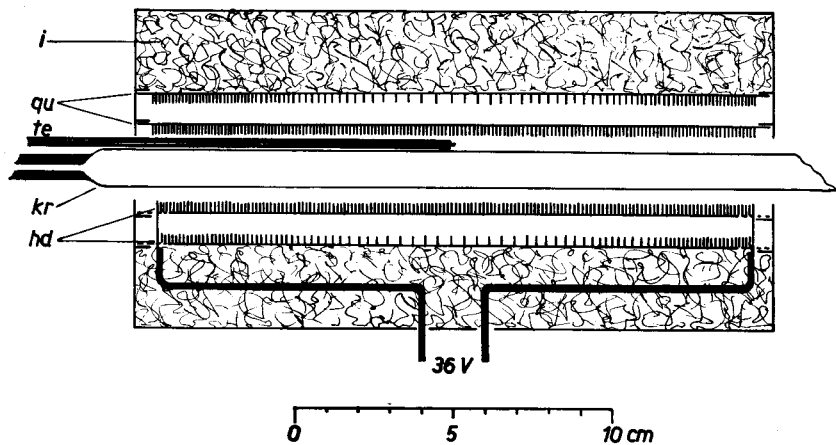


Abb. 1. *i* = Isolationsmaterial, *qu* = Quarzglasrohr, *hd* = Heizdraht, *te* = Thermoelement, *kr* = Kohlekontaktrohr.

heizung parallel geschaltet, deren Temperatur mittels eines Ausdehnungsstabes über ein Relais konstant gehalten wird.

Der Kontaktofen (Abb. 1). Um eine möglichst gleichmäßige Temperatur über die gesamte Ofenlänge zu erreichen, wird eine doppelte Heizdrahtwicklung verwendet. Ein auch von *Kirsten*⁷ empfohlenes Kanthal A 1-Band* ($4 \times 1 \text{ mm}$, zirka $0,1 \Omega/\text{m}$; 7 m) wird hochkant zu einer Spirale von 19 mm Innendurchmesser (zirka 110 Windungen) gewickelt. Diese Spirale wird in ein Quarzglasrohr gezogen, so daß sie sich im heißen Zustand nicht durchbiegen kann. Da die einzelnen Windungen nur zirka 0,8 mm voneinander entfernt sind, ist es nicht möglich, den an beiden Ofenenden durch die Abstrahlung verursachten Temperaturabfall durch engere Wicklungen an den Enden zu kompensieren. Zu diesem Zweck wird eine zweite Heizspirale verwendet, die aus dem gleichen

* Cr-Al-Co-Fe-Legierung, hergestellt von der Firma Kanthal Ab, Hallstammar, Schweden, bis 1350° C verwendbar.

Material (9 m) hergestellt ist. Diese hat einen Innendurchmesser von 40 mm (70 Windungen) und wird ebenfalls in einem Quarzglasrohr befestigt. Zum Unterschied von der ersten Spirale wird sie jedoch vor dem Einbau so gestreckt, daß die einzelnen Windungen der Spirale an den Enden dicht beieinander liegen, während der Abstand in der Mitte größer ist.

Beide Quarzröhren werden, wie aus der Abbildung hervorgeht, zentrisch übereinander geschoben, dazwischen befindet sich kein Isoliermaterial. Die Heizspiralen sind **parallel geschaltet**, die Stromzuführung von den Ofenklemmen zu den **Spiralen erfolgt** über vierfach übereinander verschweißtes Kanthal A 1-Band. **Das Ofengehäuse** hat einen Durch-

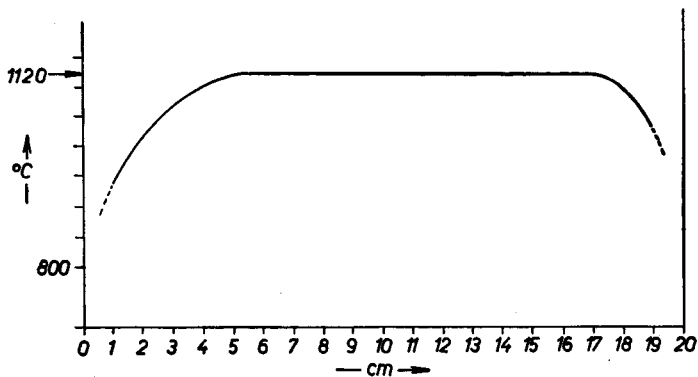


Abb. 2.

messer von zirka 100 mm und ist 200 mm lang. Der Raum zwischen der äußeren Quarzröhre und der Gehäusewand ist locker mit **reinstem** Asbest oder besser noch mit Quarzwolle zu füllen.

Auf völlige Eisenfreiheit des verwendeten Isoliermaterials ist **besonders** zu achten, da nach unseren Erfahrungen schon geringe **Eisenspuren** ein frühzeitiges „Durchbrennen“ der Stromzuführungsdrähte **verursachen**.

Dieser Ofen benötigt zirka $\frac{1}{2}$ Stunde, um die geforderte **Temperatur** von 1120° C zu erreichen. Die Temperaturverteilung **über die gesamte Ofenlänge** (gemessen mit einem Thermoelement in einem Quarzrohr) geht aus Abb. 2 hervor.

Die **Steuerungseinrichtung** (Abb. 3). Der **Kontaktofen** ist an die Sekundärseite eines Transformators (36 V, 35 Amp.)* angeschlossen. Vor diesem befindet sich ein Regeltransformator (0 bis 250 V, 6 Amp.)**, mit dessen Hilfe die Primärspannung des Ofentransformators variiert

* Moser-Glaser u. Co. A. G., Muttenz bei Basel, Typ K 1,25/Leistung 1,25 KVA.

** E. Lapp u. Co., Zürich, Typ TR/Leistung 1500 VA.

werden kann. (Es sei bemerkt, daß dieser zweite Transformator nicht unbedingt nötig ist.) An der Primärseite des Regeltransformators ist die Hilfsheizung parallel angeschlossen⁸. Sie besteht aus einem Messingstab, auf dem ein Heizdraht isoliert aufgewickelt ist. Zur Isolation können mehrere Lagen dünnen Asbestpapiers oder Glasgewebe verwendet werden. Der Messingstab ist an beiden Enden konisch ausgedreht und lagert zwischen dem Schaltstift eines „microswitch“* und der Spitze einer Stellschraube. Die Führung der Stellschraube und der Schalter sind starr miteinander verbunden. Der Schalter betätigt ein Relais**. Je nach Stellung des Relais wird nun die Hilfsheizung — und somit auch der parallel geschaltete Kontaktofen — entweder direkt mit 220 V geheizt, oder mit einem Bruchteil der Netzspannung, da ein zweiter Stromkreis über einen Schiebewiderstand (90Ω , 4 Amp.) geleitet wird. Diese Steuerungseinrichtung wird am besten in einem Gehäuse befestigt, um sie vor direktem Luftzug zu schützen***.

Das Einstellen der geforderten Temperatur von 1120°C wird ein für allemal wie folgt vorgenommen: Der Schiebewiderstand wird zur Hälfte vorgelegt, durch den Kontaktofen ein an einem Ende verschlossenes Stück Quarzrohr gesteckt und in dieses ein Thermoelement (Pt—Pt/Rh) so eingeführt, daß sich dessen Lötstelle ungefähr in der Ofenmitte befindet.

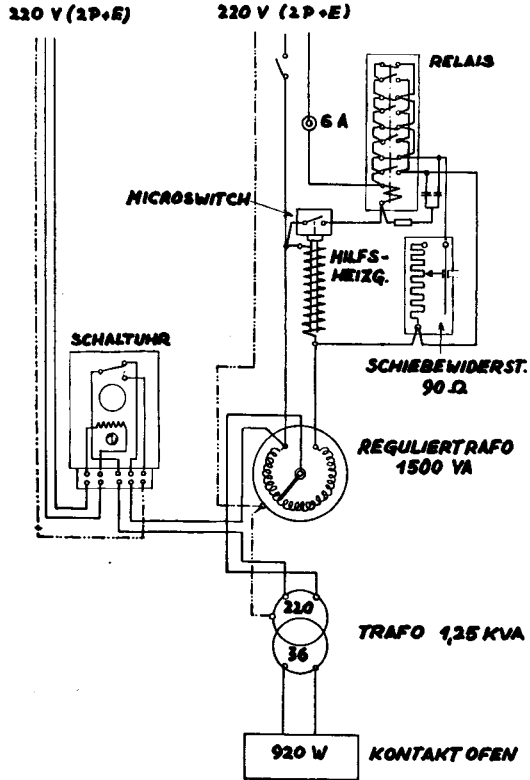


Abb. 3.

* Microswitch, Div. of Minneapolis-Honeywell Regulator Co., Freeport, Ill., USA.

** Brown Boveri, Typ P 8 a r m.

*** Die Steuerungseinrichtung wird von der Fa. Dr. ing. chem. H. Hösli, Bischofzell, Schweiz, hergestellt.

Die Stellschraube der Steuerungseinrichtung ist möglichst weit herausgedreht. Sobald zirka 1100°C erreicht sind, zieht man die Stellschraube soweit an, bis der Schalter und durch ihn das Relais betätigt wird. Dadurch wird erreicht, daß der Kontaktofen — ebenso wie die Hilfsheizung — nicht mehr mit 220 V, sondern mit der durch den Schiebewiderstand

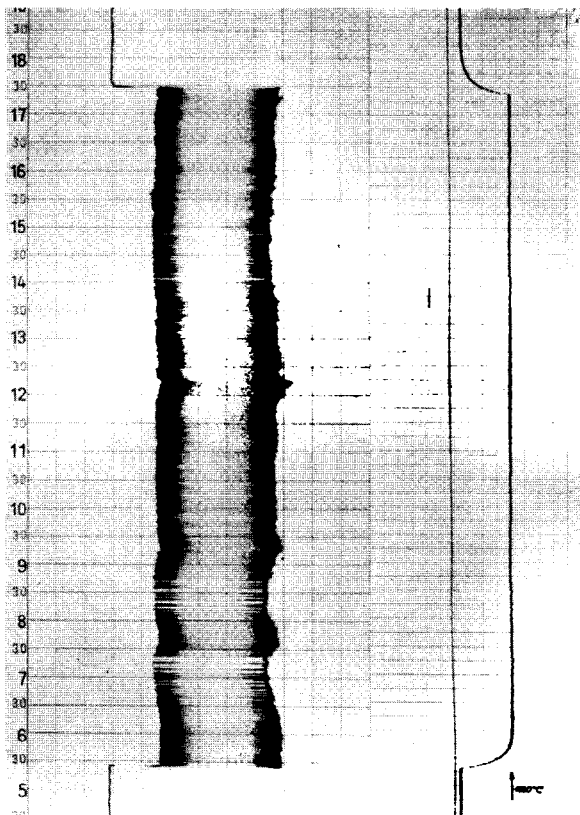


Abb. 4.

Rechts Temperaturkurve, links Spannungskurve (volle Netzspannung bzw. reduzierte Spannung).

reduzierten Spannung geheizt wird. Nach 20 bis 30 Sekunden hat sich die Temperatur der Hilfsheizung soweit erniedrigt, daß durch die dadurch bedingte Kontraktion des Messingstabes der Schalter betätigt wird, und die Heizung wieder mit der vollen Netzspannung erfolgt. Mit dem Schiebewiderstand wird die Netzspannung nur soweit reduziert, daß beim Heizen über den zweiten Stromkreis die Temperatur des Kontaktofens innerhalb der zulässigen Schwankung von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ abnimmt. Man

erhitzt einige Stunden und „spielt“ durch Betätigen der Stellschraube die Temperatur genau auf 1120°C ein.

Nach dem Zusammenbau der ganzen Apparatur wird das Thermoelement in den Kontaktofen neben das Quarzrohr eingeführt und fixiert (vgl. Abb. 1).

Der Vorteil der beschriebenen Anordnung ist, daß der Kontaktofen immer unter Spannung steht und nie ganz ausgeschaltet wird. Dadurch wird eine größtmögliche Konstanz der Temperatur erreicht. Die geringen Schwankungen, die bei den einzelnen Schaltungen zu beobachten sind, treten im Quarzrohr und somit im Kohlekontakt nicht auf. Sie sind darauf zurückzuführen, daß sich die Lötstelle des Thermoelementes in unmittelbarer Nähe des freien Heizdrahtes befindet und praktisch dessen Temperaturänderungen anzeigt.

In Abb. 4 sind die, mittels eines Thermo- bzw. Spannungsschreibers an einem Tag aufgenommenen Temperatur- bzw. Spannungskurven dargestellt. Es wurde mit Absicht ein Tag ausgewählt, an dem große Netzschwankungen auftraten, um die Zuverlässigkeit der Steuerungseinrichtung unter Beweis zu stellen.

Schließlich sei erwähnt, daß es vorteilhaft ist, den Kontaktofen auch über Nacht unter Spannung zu lassen. Um aber die Heizwicklung weitestgehend zu schonen, ist es empfehlenswert, die Spannung und somit auch die Temperatur über Nacht zu reduzieren. Dies kann entweder von Hand mittels des eingebauten Regeltransformators oder automatisch mittels einer Schaltuhr (siehe Abb. 3) durch Herabsetzen der Spannung auf 127 V erfolgen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Kontaktofen für die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffes nach *Unterzaucher* beschrieben, der mit 36 V betrieben wird und über mindestens $\frac{2}{3}$ der Ofenlänge die geforderte Temperatur von 1120°C hat. Die Konstanthaltung der Ofentemperatur wird durch eine parallel geschaltete Hilfsheizung erreicht, die über ein Relais auf konstanter Temperatur gehalten wird und den Kontaktofen automatisch steuert.

Summary.

A description is given of a contact furnace for the microanalytical determination of oxygen by the *Unterzaucher* method. It operates at 36 volts and yields the required temperature of 1120° over at least $\frac{2}{3}$ of its length. The furnace temperature is kept constant by means of an auxiliary heating element, connected in parallel, which is maintained at constant temperature through a relay, and automatically controls the contact furnace.

Résumé.

On décrit un four-programme pour le micro-dosage de l'oxygène d'après *Unterzaucher*; il fonctionne sous 36 V et les $\frac{2}{3}$ au moins de la longueur du

four sont maintenus à la température exigée de 1120° C. La température constante est maintenue grâce à une résistance chauffante montée en dérivation qui, par l'intermédiaire d'un relais maintient automatiquement le four en thermostat.

Literatur.

- ¹ *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241, 245 (1939).
- ² *F. Markert*, Diss. Techn. Hochschule Dresden 1904.
- ³ *W. Hempel*, Gasanalytische Methoden. S. 364. Braunschweig: Vieweg u. Sohn. 1913.
- ⁴ *J. Unterzaucher*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
- ⁵ *J. Unterzaucher*, Analyst **77**, 584 (1952).
- ⁶ *J. Unterzaucher*, Mikrochem. **36/37**, 706 (1951); Ind. chim. Belg. **18**, 15 (1952); Bull. soc. chim. France (5) **20**, C 71 (1953).
- ⁷ *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 805 (1953).
- ⁸ *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 150 (1943).