

Sonderabdruck aus Heft 1—6, 1956, der

# MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

Aus dem **Mikroanalytischen** Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung der Sandoz A. G., Basel, Schweiz

## Beitrag zur mikroanalytischen Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher

Von

**W. Schöniger**

Mit 3 Abbildungen

*(Eingelangt am 7. April 1955)*

Die im hiesigen Laboratorium seit geraumer Zeit im täglichen Betrieb befindliche Sauerstoffapparatur läuft in Übereinstimmung mit der von *Unterzaucher* aufgestellten Forderung blindwertfrei. Desgleichen hat sich der bei uns entwickelte Ofen ausgezeichnet bewährt<sup>1</sup> und zeigt selbst nach nunmehr über 10.000 Betriebsstunden keinerlei Ermüdungserscheinungen.

Im folgenden soll nun über eine Beobachtung berichtet werden, die über die Dauer der Verwendbarkeit des Kohlekontaktes Aufklärung gibt. Vorausgeschickt sei, daß die Quarzrohre und der Kohlekontakt (Gasruß CK 3) bei der von *Unterzaucher*<sup>2</sup> angegebenen Stelle bezogen werden, die Anhydrojodsäure wurde nach Vorschrift hergestellt und ist einwandfrei.

Nach ungefähr 600 durchgeführten Analysen (entspricht einer Betriebszeit von ungefähr drei Monaten) zeigen die Rohre Ermüdungserscheinungen, die sich darin äußern, daß Testanalysen Unterwerte ergeben, die außerhalb der zulässigen Fehlergrenze liegen. Ein Blindwert tritt auch zu diesem Zeitpunkt nicht auf. Um daher Fehlresultaten aus dem Wege zu gehen, wird ein Kontaktrohr routinemäßig nach drei Monaten ausgewechselt. Um die möglichen Ursachen dieser Erscheinung aufzuklären, wurden mehrere „verbrauchte“ Rohre aufbewahrt und schließlich gemeinsam untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Rohre vorsichtig aufgeschnitten, um möglichst verschiedene Stellen der Kohlefüllung gesondert untersuchen zu können.

Dabei zeigte sich folgendes: Die an Stelle von Quarzfäden verwendeten

Quarzsplitter waren durch eingelagerte Kohle (von den verkrackten Substanzen herrührend) an der Ofeneintrittsseite so fest miteinander



Abb. 1

verbunden, daß der ganze „Pfropf“ mit dem Hammer zerschlagen werden mußte (Abb. 1). Eine ungefähr 20 bis 30 mm lange Schicht des gekörnten Gasrusses war, ebenfalls an der Ofeneintrittsseite, grau verfärbt, die im ungebrauchten Zustand schwarzen, weichen Kügelchen waren hart und ließen sich nicht mehr zerdrücken (Abb. 2). Beim Aufschlagen konnte beobachtet werden, daß einige vollkommen „durchgefärbt“ und hohl waren, andere hingegen waren nur mit einer grauen Schicht überzogen.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß der Gasruß durch die ständige Erhitzung auf 1120° C teilweise graphitisiert war. Um eine Bestätigung dieser Annahme zu erhalten, wurden zwei Proben, die von verschiedenen Abschnitten der Rohrfüllung entnommen waren, sowie eine Probe des ungebrauchten Gasrußes einer Röntgenfeinstruktur-



gebraucht      ungebraucht  
Abb. 2

Untersuchung unterzogen. Die Untersuchung wurde von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Abt. Röntgenographie, Zürich, durchgeführt. Der Bericht darüber sei hier auszugsweise mitgeteilt:

„Von den drei Gasrußproben (ungebraucht, Ofeneintritt und Ofenmitte) wurden Röntgenpulveraufnahmen hergestellt und nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren mit Kupfer-K-Strahlung untersucht. Von Probe 2 (Ofeneintritt) wurde je noch eine Aufnahme vom noch schwarzen Inneren der Kügelchen und von deren grauer Schale gemacht, wobei es allerdings nicht gelang, die Anteile vollständig zu trennen.

Anfangen von Probe 1 (ungebraucht) über Probe 3 (Ofenmitte) und Inneres von Probe 2 zum Äußeren von Probe 2 zeigt sich eine zunehmende Anzahl von Interferenzen mit in gleicher Richtung zunehmender Intensität und Schärfe. Die an einer Schale von Probe 2 (Ofeneintritt) erhaltenen Linien stimmen bereits sehr gut mit den stärksten Interferenzen von Graphit überein, wenn auch ihre Intensität und ihre Schärfe viel geringer als beim Graphit ist.

Die Inaktivierung des Gasrußes ist somit offensichtlich auf eine zunehmende Kristallisation des zuerst (röntgen-) amorphen Rußes zurückzuführen. Die graue Außenschicht der Rußkügelchen vom Ofeneintritt ist am besten kristallisiert und hat bereits eine Struktur, die sehr ähnlich wie diejenige von grob-kristallinem, natürlichem Graphit ist.“

Die diesem Bericht beigegebenen Abbildungen (Abb. 3) zeigen deutlich

die erwähnte Graphitierung des ursprünglich amorphen Gasrußes. Da nun die Graphitierung der Kontaktkohle — kenntlich an der Grauverfärbung des Rußes — in einigen Rohren bis über 30 mm in den Ofen hinein erfolgt war, ergab sich daraus zwangsläufig die Erklärung für die

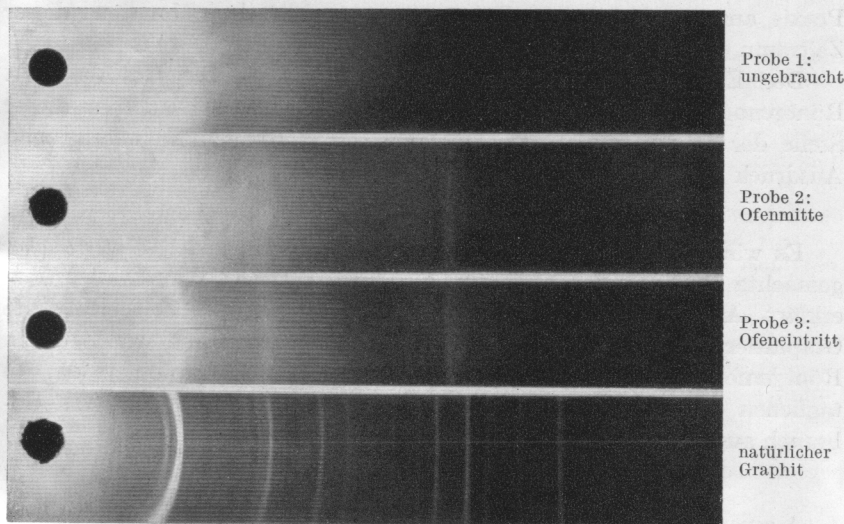


Abb. 3

„Ermüdung“ der Rohrfüllung. Diese Feststellung steht auch in Übereinstimmung mit der von *Unterzaucher*<sup>3</sup> aufgestellten Forderung, daß bei Verwendung einer mehr kristallinen Kohle eine längere Kontaktschicht als die empfohlene, 100 mm lange, zu verwenden ist.

Wahrscheinlich ist die Graphitierung nicht auf eine allmähliche Umwandlung der Kontaktkohle zurückzuführen — gegen diese Annahme spricht die Tatsache, daß gerade die Rußkügelchen am Ofeneintritt am weitesten graphitisiert sind —, sondern darauf, daß sich der von der vercrackten organischen Substanz herrührende Kohlenstoff in kristalliner Form abscheidet. Ein weiterer Beweis für diese Annahme ist, daß die zur Fixierung der Rohrfüllung verwendeten Quarzsplitter an der Ofeneintrittseite fest miteinander verbunden sind, was bei Abscheidung von amorphem Kohlenstoff sicher nicht der Fall wäre.

Es ist deshalb empfehlenswert, nicht nur dem Auftreten von weißen Flecken an der Innenwand des Quarzrohres — ein sicheres Zeichen für dessen Unbrauchbarwerden — erhöhtes Augenmerk zuzuwenden, sondern auch auf die nicht zu vermeidende Graphitierung der Rohrfüllung zu achten. Während sich jedoch Fehler am Quarzrohr durch das Auftreten eines mehr oder minder großen Blindwertes selbst bemerkbar machen,

sind die durch die zunehmende Graphitierung der Kontaktkohle verursachten Fehlresultate unangenehmer, da sie sich nur im Auftreten von Unterwerten bei den Analysen zeigen. Diese werden aber immer häufiger die zulässige Fehlergrenze unterschreiten.

Um daher Enttäuschungen sicher zu vermeiden, ist die von uns geübte Praxis anzuempfehlen, ein Rohr nach ungefähr drei Monaten (dieser Zeitraum entspricht ca. 500 bis 600 Analysen) auszuwechseln.

Der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Abt. Röntgenographie, Zürich (Leitung: Dr. W. Epprecht), sei auch an dieser Stelle der Dank für die Durchführung der Röntgenuntersuchung zum Ausdruck gebracht.

### Zusammenfassung

Es wird über eine bei der Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher* gemachte Beobachtung berichtet, die das Auftreten von Unterwerten erklärt. Als Grund hierfür wird die innerhalb längerer Zeit erfolgende Graphitierung der Kontaktrohrfüllung festgestellt. Diese wurde durch Röntgenfeinstruktur-Aufnahmen bewiesen. Es wird empfohlen, ein im täglichen Gebrauch befindliches Kontaktrohr nach dreimonatigem Gebrauch auszuwechseln, um Fehlresultate zu vermeiden.

### Summary

A report is given of an observation made in the determination of oxygen by the *Unterzaucher* procedure. It leads to low values. The reason was found to be the graphitization of the contact tube filling after prolonged use. This was demonstrated by means of Röntgen fine structure photographs. It is recommended that a contact tube, which is in daily use, be exchanged after three months to avoid erroneous results.

### Résumé

On rend compte d'une observation effectuée lors du dosage de l'oxygène d'après *Unterzaucher* et qui donne lieu à des erreurs par défaut. On a établi qu'elle était due à la graphitisation du remplissage du charbon de contact qui se produit au cours d'une longue période d'emploi. La preuve en a été établie par spectrographie aux rayons X. Pour éviter des résultats erronés, il est recommandé de renouveler après trois mois d'usage les remplissages de charbon qui sont utilisés quotidiennement.

### Diskussion

H. H. H. Friker (Rheinberg): Ich hätte eine Frage zur Haltbarkeit der Quarzrohre. Wieviel Analysen hält bei Ihnen ein Quarzrohr etwa aus?

H. W. Schöniger: Darüber kann ich insofern nur bedingt Auskunft geben, als wir eben wegen dieser Graphitierungserscheinung nach einem Vierteljahr generell Rohr und Füllung auswechseln. Innerhalb dieser Zeit werden mit einem Rohr etwa 600 bis 800 Analysen ausgeführt. Aber die Rohre selbst sind auch nach drei Monaten vollkommen einwandfrei. *Unterzaucher* hat als Kriterium angegeben, es darf keine einzige matte oder trübe Stelle im Rohr auftreten.

H. H. H. *Friker*: Haben Sie beobachtet, ob chlorhaltige Substanzen das Rohr schneller verbrauchen?

H. W. *Schöniger*: Nein, da kann ich keine Auskunft geben. Denn nur 10% unserer Substanzen sind chlorhältig und sie kommen, so wie sie anfallen, zur Analyse.

H. H. H. *Friker*: Ich selbst habe einmal Tetrachlorchinon analysiert und da war das Rohr nach zwei oder drei Bestimmungen unbrauchbar geworden.

H. J. *Unterzaucher* (Leverkusen): Zu Ihrer ersten Anfrage, über die Zahl der Analysen, die mit einem Rohr ausgeführt werden können, haben wir einen gewissen Überblick. Es ist sehr verschieden und es kommt nach unseren Erfahrungen darauf an, ob mit den Analysesubstanzen viel oder wenig anorganisches Material in das Quarzrohr gelangt. Denn Metallspuren sind für Quarz bei hoher Temperatur sichtlich nicht gut. Wir haben z. B. die Erfahrung gemacht, daß ein Rohr oft schon nach einer Woche auszuwechseln ist; andererseits waren 960 Analysen mit einem Rohr das Höchste, was wir erreichen konnten. Der Durchschnitt wird sein: 400, 500, 600 Analysen. Aber, wie gesagt, es kommt auf die Reinheit der Substanzen an bzw. darauf, ob nicht metallische Bestandteile in das Rohr kommen. — Zu Ihrer Anfrage bezüglich hochhalogenierter Substanzen oder überhaupt halogenhaltiger Substanzen ist zu sagen, daß bei niedrigem Halogengehalt keine Störungen zu befürchten sind. Bei sehr hohem Halogengehalt ist es auch bei uns ab und zu vorgekommen, daß Störungen auftraten, und zwar insofern, als die Rohre sehr stark angegriffen wurden. Was die Werte der Analysen betrifft, waren Störungen nicht zu bemerken. Aber die Rohre gehen bei sehr viel Halogen sehr viel schneller zugrunde.

H. H. H. *Friker*: Sie gehen zugrunde, dann gibt es anschließend natürlich falsche Werte.

H. J. *Unterzaucher*: Ja. Aber ich kann mich nicht erinnern, daß die Füllung schon nach 200 oder 300 Analysen unbrauchbar gewesen wäre.

H. H. H. *Friker*: Tetrachlorchinon enthält über 50% Chlor. Und wir erhielten die Substanz außerordentlich rein, anorganische Substanzen können also nicht darin gewesen sein.

H. J. *Unterzaucher*: Wir haben eine Reihe von Chloraminanalysen ausgeführt und eine Reihe von hochhalogenierten Verbindungen analysiert und konnten diese Erscheinung nicht feststellen.

H. H. H. *Friker*: Ja, das wird dann sicher auch am Quarzmaterial liegen.

H. J. *Unterzaucher*: Ja, das wollte ich gerade auch sagen. Daran liegt natürlich sehr viel.

H. H. H. *Friker*: Die Graphitierung habe ich auch bei uns festgestellt. Das ist aber nichts Besonderes. Wir wechseln die Füllung dann einfach aus.

H. J. *Unterzaucher*: Ich habe in Leverkusen genau die gleichen Erfahrungen gemacht und die gleichen Röntgenbilder dieser graphitierten Kohle gesehen wie Dr. *Schöniger*. Wir behelfen uns dadurch, daß wir mit der Stromgeschwindigkeit von 10 cm<sup>3</sup> auf 8 oder 7 cm<sup>3</sup> pro Minute zurückgehen. Damit ist eine längere Kontaktdauer geschaffen, so daß die graphitierte, weniger reaktionsfähige Kohle immerhin noch imstande ist, die Reaktion quantitativ ablaufen zu lassen.

H. L. *Blom* (Geleen): Wir haben auch die Erscheinung der Graphitierung beobachtet und haben versucht, diesen graphitierten Kohlenstoff mit Sauerstoff zu verbrennen. Das ist auch gelungen. Ich weiß nicht mehr, ob wir das

aus der Literatur haben oder ob wir das aus Eigenem gemacht haben. Es geht sehr gut.

H. W. Schöniger: Meines Wissens ist in einer der ersten Arbeiten von Dr. *Unterzaucher* angegeben, die schwarz gefärbte Zone vor dem Ofen durch Umkehrspülung und durch Einblasen von Luft oder Durchleiten von Sauerstoff bei ausgeschaltetem Kontaktröhr herauszubrennen. Aber den graphitierten Teil in der eigentlichen Kontaktfüllung, den können Sie natürlich so nicht entfernen. Diese Graphitierung, von der ich hier gesprochen habe, liegt 3 cm innerhalb des 1120°-Ofens. Und dort mit Sauerstoff zu brennen, könnte gefährlich werden.

#### Literatur

- <sup>1</sup> W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 320.
- <sup>2</sup> J. Unterzaucher, Bull. soc. chim. France (3) **20**, C 71 (1953).
- <sup>3</sup> J. Unterzaucher, Analyst **77**, 584 (1952).