

3446 - 30/5/01 - 88

Beratzen-Holten, am 11. Juli 1944
V.L.G. o.

001000

herren rechtsr. F. Martin
Direktor F. Agemian
Dipl.-Ing. Lier

Über eine modifizierte Methode zur Cobaltbestimmung
in Halbmikro-Mengen.

Die zur Zeit immer schwieriger werdende Feschaffung von Kobalt aller Art zwingt dazu, die bisher gebräuchlichen Analysemethoden eingehend zu überprüfen, um evtl. durch Arbeitserinnerung Metall und Arbeitszeit einzusparen. Grundsätzlich eröffnen sich hierzu zwei Wege: er ein besteht in dem Bereimmeten gänzlich neuer und moderner erfahrener Anstelle bisher gebräuchlicher, aber veralteter Arbeitsweisen, der andere Weg besteht in einem Bergung von den bisher angewandten Analysemethoden auf Halbmikro- oder Mikromethoden. Beide Wege sind in letzter Zeit vom Versuchsleiter W mit Erfolg beschritten worden.

Zur ersten Gruppe zählt eine von uns in jüngster Zeit entwickelte Methode der fotometrischen Cobaltbestimmung mittels des Lange-Holzerimeters mit nachgeschalteter multiplex-Spektrometer. Es ist uns hierbei gelungen, Cobaltmengen zwischen 1 und 5 mg/l schnell und einfach ohne Abwundern, kostspieliger Reagenzien und zu bestimmen. Bei Mengen zwischen 1 und 15 mg/l beträgt die Genauigkeit 1%, zwischen 5 und 15 mg/l immer noch 3%. Besonders bei den niedrigeren Werten ist es wesentlich, daß es neben unserer Arbeitsweise möglich ist, ohne das Wasser in der Literatur häufig verwendete Kobalt-hexamid in letzten auszukommen. Bei beiden Methoden wird das Sulfat zitratometrisch in wässriger Lösung titriert. Während die Bestimmung großer Mengen Cobalt bei uns noch keine praktische Anwendung gefunden hat, wie die Bestimmung kleiner Mengen Cobalt zur Zeit liegend bei der Überwachung der Abwasser der Kettwefabrik durchgeführt und stellt zur Zeit die einzige Überhaupt in dieser Disziplin beweisbare Schnellmethode dar, die befriedigend erachtet wird. Über beide Verfahrensweisen soll demnächst ein Bericht herausgegeben werden.

Auch auf dem anderen Gebiet, nämlich die bisher gebräuchlichen Zirkromethoden durch Albmikro- oder mikroverfahren zu ersetzen, wird schon seit längerer Zeit von uns gearbeitet. Es sei hier nur an die Mikro-NH- und -NY-Methode sowie die Mikro- und erinnert, welche die entsprechenden Zirkromethoden abgelöst haben und sich in vielen Fällen von Analysen restlos bekräftigen. Die bisher erreichte Reparaturausbildungsmittel und Techniken liegen in die Hunderte von kg, während die Reparaturarbeitszeit und -kosten 50% und höher liegt.

001001

Die mehrstufige erläuterte Modifikation der "Friedl"-Methode schlägt die gleiche Lösung vor, allerdings ist es uns hier bisher noch nicht gelungen, auf einen direkten Weg heranzukommen. Wir begnügen uns zur Zeit mit einer halbmikroarbeitsweise, die die Rechnung am Schluß des erzieltes zeigen wird, gelingt es uns aber trotzdem, ein Resultat zu erhalten, das sicher benötigter Wagen einzusparen und darüber hinaus noch 4 - 5% der bisherigen Arbeitsszeit.

aus Papierersparnisgründen schlagen wir eine Tafel vor, welche verzeichnet werden, die bei der Bearbeitung der einzelnen erhaltenen Zahlen bzw. das ausgewertete Arbeitsmaterial in entsprechenden Kurven, Tabellen, Diagrammen usw. wiedergegeben. Es steht dieses Material auf Wunsch jedem Interessenten bei unseren Kosten meines Wissens zur Verfügung.

Grundsätzlich unterscheidet sich das reziproze Verfahren von den üblichen Methoden, daß keine Injektionen vorgenommen werden, sondern es zu untersuchende Lenzin bzw. die Tabelle, welche jetzt ja praktisch immer kommt sein Kriterium, werden, ehe wir sie schon früher z.B. bei der Visko-Zelle, geprägt haben, eingestellt. Einfachlich bei Alkohol mit einer -Zahl über 7 führt das Injizieren zu Erfolg, um mehr freien die 1-Zahlen zu niedrig gefunden. Erst nachdem ist die verhältnismäßig hohe Viskosität der höheren Lenzin, die eingestellte Zunge läuft nicht weiter, kann man das bei uns verwendung nur darauf an, alkohol im Gemisch mit verwendung Schleimsäureresten und reinem ungen sauren, Pfeiffer und stehen zu analysieren, was z.B. fallen in der Reihenrichtung bis zu 5 oder 6 aufzutreten. Dann eine Untersuchung, ob jetzt, daß die Tropfzeiten hierbei der Reihenfolge foliert ist die entsprechenden imwegen. Es anzuwendende z.B. es zu analysierenden Stoffes richtet sich nach der Vermuthen, die der 1-Zahl. Weiter unten ist eine kleine Tabelle angegeben, aus der die nach unseren Erfahrungen anzuwendende Zunge bei der ungünstiger zu erwartenden 1-Zahl zu entnehmen ist.

Das Acetylierungsverfahren erzielt hat in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erfahren, lediglich die Anzahl von 5 auf 2 ist herabgesetzt worden. Es pipettieren nicht, wie früher, mit einer Pipettiersonde ab, sondern haben uns eine kleine Zigarette erfertigen lassen, ohne daß sich die 1-Zahl sehr exakt und genau entnehmen lassen. Die Zeichnung ist dem Bericht beigegeben. - Die Reaktionsschwerpunkte sind auf 6 und 8 eingestellt. Der Reaktionsschwerpunkt ist auf 6 und 8 eingestellt. Regenbarer Friedl-Methode herabgesetzt und reicht auch unseren Versuchen ~~ausser~~ für den weiteren völlig aus. - Es verwendeten Acetylierungsmöglichkeiten sind, wie gewöhnlich die bei der makromethode, ausserdem besteht sich die Ausführung von Pfeiffer & Friedl, Catalog-Nr. 3416, mit Zimaleschiff 16.

Die verwendeten chemikalien sind die gleichen die bei der makromethode: Pyridin, Essigsäureanhydrid und Celulol. Das ist die Inwendung von Wasserzucker-Lilalauge gegenüber alkoholischer Lilalauge bei der alten Makromethode. Neben dem Anteil einer beachtlichen Ersparnis am Acetylalkohol kommt hinzu, daß Pyridin bei wacker gefärbten sondirn, bei deren Prüfung die Titration in homogener Phase einige Schwierigkeiten herauftrete.

zunächst durch die Acryltentbildung eine einschlagsfrei. Beobachtung des Carbamschlages, der ausschließlich in der dickeren Lase stattfindet, gewährleistet ist.

Zusammensetzung der Reaktionslösung: 25 g Acrylsäurechlorid, frisch destilliert, werden in einem 200 ccm-Meßkolben mit 75 ccm Pyridin reinst. versetzt und mit 100 ccm p.a. bis zur Marke aufgefüllt. Mithilfe von dem Meßkolben gut verschlossen, ist diese Lösungsmittelangabe praktisch unverändert halb leer. Zur Titration verwendet wird wässrige KOH, die sich in einer automatischen Bürette nach will befindet. Die Bürette besitzt ein Volumen von 25 ccm und gestattet noch 1/2 ccm abulesen. Die verwendeten Mikropipetten können durch ausziehen geeigneter Kapillaren selbst hergestellt werden. Bei der Bestimmung ihres Volumens vergleiche den Bericht Nachtrag zu dem Bericht über eine neue Projektionsmethode vom 22.1.1941.

Arbeitsweise: Aus der Tropfenzubürette, die das Acrylierungsgemisch enthält, werden 2 ccm in das Acrylierungskübelchen gegeben, sobald ein evtl. vorhandener kalter Tropfen vorsichtig gegeben, sobald ein evtl. vorhandener kalter Tropfen vorsichtig gegeben, sobald ein evtl. vorhandener kalter Tropfen vorsichtig gegeben, an der Lippe des Acrylierungskübelchens abgestrichen wird. An der Lippe des Acrylierungskübelchens abgestrichen wird. Danach pipettiert mittels der Mikropipette die vorher geführten 1/2-Zahlinterpretationen inwage ab und gibt sie zu der Acrylierungslösung hinzu. Auf einem kleinen elektrischen Heizbad, das für Serienbestimmungen bestimmt ist und zwölf Einsatzstellen hat, wird nun mit aufgesetztem Steigrohr 6° in. geöffnet, sobald die Temperatur zweckmäßig erreicht ist und 95° gehalten wird. Zweckmäßig wird ab und zu vorsichtig umgedreht. Nach dieser Zeit werden mittels eines kleinen Kübelchens durch das Steigrohr 4 ccmasser hinzugegeben, und zwar wird während des Zugabens das Kübelchen gesiezt, um all die des Steigrohrs gut mitasser auszuspülen. Während dieser Operation wird das Steigrohr vom Kübelchen nicht abgenommen. Zur Verseifung des unverbrauchten Acrylsäurechlorids erhitzt man nun noch ca. 10 Min. ebenfalls bei 90°, lässt abkühlen, spült mit einer Spritze flüssig kurz das Steigrohr nochmal mit wenigasser aus, nimmt dieses dann ab und titriert unmittelbar anschließend mit wässriger KOH. Als Indikator werden 2-3 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung angewandt. Man titriert auf bleibende Rosafärbung. Es ist nicht notwendig, die Filtration unter Stierstoff auszuführen. Die Filtration ist in gleicher Weise anzusetzen.

Berechnung:

a = verbrauchte ccm $\frac{N}{5}$ KOH beim Blindversuch

b = verbrauchte ccm $\frac{N}{5}$ KOH beim Hauptversuch

f = Faktor der $\frac{N}{5}$ KOH

11,22 = Äquivalentfaktor für $\frac{N}{5}$ KOH

* x_1 = Inwage der zu untersuchenden Benzinzinmengen in g

$$\text{OHZ} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 11,22}{x_1}$$

001003

- 4 -

Zahlenbeispiel: Angewendet wurde Amylaldehyd reinat, theoretische $\text{M}_2\text{-Zahl} = 637$. Pipettiert laut Tabelle 1,76 ccm ($P_{20} = 1,810$), also 0,78732 g.

Verbrauchte ccm 1% beim Blindversuch: 24,5

" " " Hauptversuch: 19,5

Faktor der $\frac{n}{5}$ M2-Lösung: 1,986

$$\text{OHZ} = \frac{(24,5 - 19,5) \cdot 1,986}{0,78732} = 633$$

Besondere Hinweise: Kurz vor Beendigung der Titration ist es zweckmäßig, das Acetylierungsäölchen mit dem Rest des in einem Verschlussstopfen aus, las zu versetzen und mittels Durchkuschütteln, um eine vollständige Durchmischung der Reagenzien vor mit der Benzinsphase zu erreichen. Meistens reicht der erste oder Übermischschütteln dann schon die bleibende Setztflamme an, die dann auch bei erneutem kräftigen Schütteln nicht mehr verschwindet. - Entält die zu untersuchende Analysenprobe freie Säuren, so ist die gefundene M2-naturlich in Rechnung zu stellen, und zwar erhöht sich die gefundene M2 jeweils um den gefundenen M2-Wert, da beide Methopen auf das Äquivalentgewicht von KOH = 56,1 bezug nehmen.

Tabelle

Über die der ungefähren M2-Zahl entsprechende Einwage.

M2-Zahl g.	Pipettenvol. ccm	Einwage g.
600 - 700	1,05	1,4
300 - 600	1,1	1
100 - 300	1,2 - 1,5	1,15 - 1,4
50 - 100	1,7	1,7 - 1,8
10 - 50	2,0	1,5
10	5,7	3,5 - 4

Die nachstehende Alkulation zeigt die Materialverbrauche nach der neuen Arbeitsweise, verglichen mit der bisherigen Arbeitsmethode. Die angegebenen Preise sind den Städten von 1940 entnommen und beziehen sich auf eine Bestimmung.

Alkulation

Verbrauch an:	Vakromethode		Halbmikromethode	
	Menge ccm	Preis Rpfg.	Menge ccm	Preis Rpfg.
Amylaldehyd	25	13,8	-	-
Toluol p.a.	2,5	1,5	1,1	1,6
Cyridin reinst	1,9	1	1,75	1,4
Sesigkureanhydrid p.a.	,6	2,3	,25	1,13
KOH p.a.	,75 g	2,5	,34	2,2
		17,1		1,33

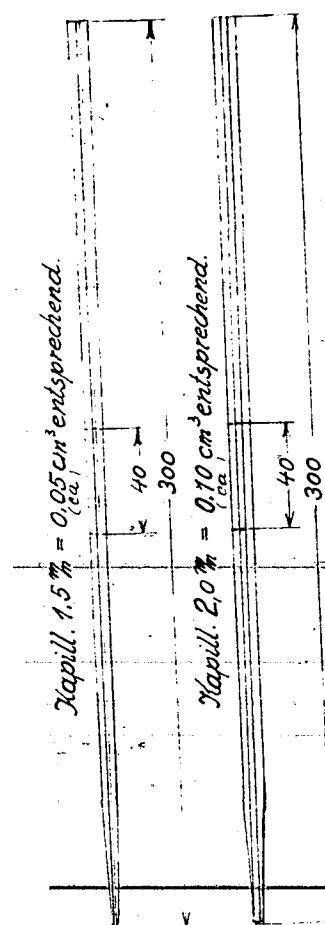
- 5 -

Vie ersichtlich, betragen die reinen Chemikalienkosten nach der neuen Methode nur noch 8 % gegenüber der alten Methode. Darüber hinaus tritt eine Ersparnis an Arbeitszeit und Arbeitskräften ein, die ungefähr mit 30 - 40 % gegenüber der Makromethode in Rechnung zu setzen ist, sodaß nach der neuen Arbeitsweise sich die Kosten pro Einzelbestimmung nur noch auf 4 - 5% gegenüber der Makromethode belaufen.

Mikropipetten
U 1 U 0 5

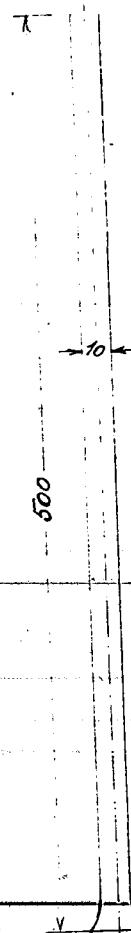
Abb. 1

Abb. 2

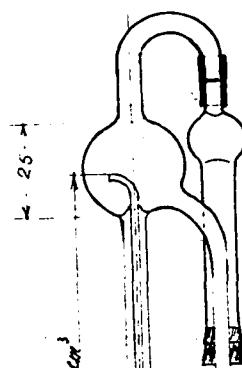


**Acetylierungs-
steigrohr**

Abb. 3



Autom. Mikro-Bürette
Abb. 5



Kapill. 2,5-3,0% = 2,0 cm³

