

3446 - 30/501 - 88

Berchtesgaden, den 11. Juli 1944  
VL 2. 9.

001000

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. G. G. G. G.  
Hpi.-In. G. G. G.

Über eine modifizierte Methode zur Cobaltbestimmung  
in Halbleitern

Die zur Zeit immer schwieriger werdende Beschaffung von Halbleitern aller Art zwingt dazu, die bisher gebräuchlichen analytischen Methoden eingehend zu überprüfen, um evtl. durch Verbesserungen Material- und Arbeitszeit einzusparen. Grundsätzlich eröffnen sich hierzu zwei Wege: der eine besteht in der Vereinfachung gänzlich neuer und moderner Verfahren anstelle bisher gebräuchlicher, aber veralteter Arbeitsweisen, der andere Weg besteht in einem Übergang von den bisher angewandten Makroanalysen auf Halbleiter- oder Mikroanalysen. Beide Wege sind in letzter Zeit von Versuchsleiter H mit Erfolg beschritten worden.

Zur ersten Gruppe zählt eine von uns in jüngerer Zeit entwickelte Methode der fotometrischen Cobaltbestimmung mittels des Lange-Folorimeters mit nachgeschaltetem Multiplier-Wellenmeter. Es ist uns hierbei gelungen, Cobaltmengen zwischen 0,5 und 5  $\mu\text{g/l}$  schnell und einfach ohne Anwendung kostspieliger Chemikalien zu bestimmen. Bei Mengen zwischen 10 und 150  $\mu\text{g/l}$  beträgt die Genauigkeit 1%, zwischen 5 und 10  $\mu\text{g/l}$  immer noch 3%. Besonders bei den niedrigeren Werten ist es wesentlich, daß es bei unserer Arbeitsweise möglich ist, ohne das bisher in der Literatur häufig verwendete Cobalt-Nedoxid in bester Auszubekommen. Bei beiden Methoden wird das Nulfat photometrisch in wässriger Lösung festgestellt. Während die Bestimmung großer Mengen Cobalt bei uns noch keine praktische Anwendung gefunden hat, wird die Bestimmung kleiner Mengen Cobalt zur Zeit laufend bei der Überwachung der Abwässer der Motorfabrik durchgeführt und stellt zur Zeit die einzige überhaupt in diesem Bereich angewendbare Schnellmethode dar, die befriedigend arbeitet. Über weitere Verfahrensweisen soll demnächst ein Bericht herausgegeben werden.

Auch auf dem anderen Gebiet, nämlich die bisher gebräuchlichen Makromethoden durch Halbmikro- oder Mikroverfahren zu ersetzen, wird schon seit längerer Zeit von uns gearbeitet. Es sei hier nur an die Mikro-M- und -V-Methoden sowie die Mikrozahl erinnert, welche die entsprechenden Makromethoden abgelöst haben und sich in vielen Tausenden von Analysen restlos bewährten. Die bisher erreichte Präzisionsausgangswerte sind demnach hier jetzt in die Hunderte von  $\mu\text{g}$ , während die Präzisionswerte Arbeitsstunden und -kräften 50% und höher liegt.



zunehmend durch die Eissteinbildung eine eisrandfreie Beobachtung des Farbumschlages, der ausschließlich in der eisrigen Phase stattfindet, gewährleistet ist.

Zusammensetzung der Reaktionslösung: 25 g Seigepurenhypocrit, frisch destilliert, werden in einem 200 ccm-Meßkolben mit 75 ccm Pyridin reinat versetzt und mit  $\text{NaCl}$  p.p. bis zur Marke aufgefüllt. Füllt man den Meßkolben gut verschlossen, ist diese Lösung, mindestens praktisch unverändert haltbar. Zur Titration verwendet wird  $\frac{1}{5}$  wässrige  $\text{KOH}$ , die sich in einer automatischen Bürette nach  $\frac{1}{5}$  ml befindet. Die Bürette besitzt ein Volumen von 25 ccm und gestattet noch  $\frac{1}{2}$  ccm abzulesen. Die verwendeten Mikropipetten können durch anderen geeigneter Kapillaren selbst hergestellt werden. Bei der Bestimmung ihres Volumens vergleiche den Bericht: Nachtrag zu dem Bericht über eine neue Mikrodosiermethode vom 22.1.1944.

Arbeitsweise: Aus der Ferrateibürette, die das Titrationsgemisch enthält, werden 2 ccm in das Titrationskölbchen gegeben, wobei ein evtl. vorhandener halber Tropfen vorsichtig an der Wand des Titrationskölbchens abgestreift wird. Man pipettiert mittels der Mikropipette die der ungenaueren Wertempfindung entsprechende Inzage ab und gibt die zu dem Titrationsgemisch hinzu. Auf einem kleinen elektrischen Heizbad, das für Serienbestimmungen bestimmt ist und zwölf Liter fassen kann, wird nun mit aufgesetztem Steigrohr  $60^\circ \text{C}$  im. erhitzt, wobei die Temperatur zweckmäßig zwischen  $70^\circ$  und  $95^\circ$  gehalten wird. Zweckmäßig wird ab und zu vorsichtig umgeschüttelt. Nach dieser Zeit werden mittels einer kleinen Kapillare durch das Steigrohr 4 ccm Wasser hinzugegeben, und fortwährend während des Zugabens des Kölbchen gerührt, so daß die des Steigrohres gut mit Wasser auszuspülen. Während dieser Operation wird das Steigrohr vom Kölbchen nicht abgenommen. Zur Verseifung des unverbrauchten Seigepurenhypocrits erhitzt man nun noch ca. 10 Min. ebenfalls bei  $90^\circ$ , läßt abkühlen, spült mit einer Spritzflasche kurz das Steigrohr nochmal mit wenig Wasser aus, nimmt dieses dann ab und titriert unmittelbar anschließend mit  $\frac{1}{5}$  wässriger  $\text{KOH}$  als Indikator werden 2 - 3 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung angewandt. Man titriert auf bleibende Rosa-Färbung. Es ist nicht notwendig, die Titration unter Stickstoff auszuführen. Ihre Blindprobe ist in gleicher Weise anzusetzen.

#### Berechnung:

- a = verbrauchte ccm  $\frac{1}{5}$   $\text{KOH}$  beim Blindversuch  
 b = verbrauchte ccm  $\frac{1}{5}$   $\text{KOH}$  beim Hauptversuch  
 f = Faktor der  $\frac{1}{5}$   $\text{KOH}$   
 11,22 = Äquivalentfaktor für  $\frac{1}{5}$   $\text{KOH}$   
 g = Einwaage der zu untersuchenden Substanzmenge in g

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

001003

Zahlenbeispiel: Angewendet wurde Amylalkohol rein, theoretische  $NZ$ -Zahl = 637. Pipettiert laut Tabelle:  $V_{\text{Probe}} = 1,70$  ccm ( $D_{20} = 0,810$ ), also 0,8732 g.

Verbrauch an  $NZ$  beim Blindversuch: 24,5  
 " " " Hauptversuch: 19,5  
 Faktor der  $\frac{n}{N}$  -Lösung: 1,986

$$NZ = \frac{(24,5 - 19,5) \cdot 11,22 \cdot 1,986}{0,8732} = 633$$

Besondere Hinweise: Kurz vor Beendigung der Titration ist es zweckmäßig, das Nötilyerungsgäßchen mit dem  $NZ$  durch einen Verschlussstopfen aus Glas zu verschließen und kräftig durchzuschütteln, um eine vollständige Durchmischung der beiden Phasen mit der Benzolphase zu erreichen. Meistens zeigt der meiste oder übernächste Tropfen dann schon die bleibende Verfärbung an, die dann auch bei erneuten kräftigen Schütteln nicht mehr verschwindet. - Enthält die zu untersuchende Analyseprobe freie Säuren, so ist die gefundene  $NZ$  natürlich in Rechnung zu stellen, und zwar erhöht sich die gefundene  $NZ$  jeweils um den gefundenen  $NZ$ -Wert, da beide Methoden auf das Äquivalentgewicht von  $NZ = 56,1$  Bezug nehmen.

Tabelle

über die der ungefähren  $NZ$ -Zahl entsprechende Pipetage.

<u><math>NZ</math>-Zahl ca.</u>	<u>Pipettenvol. ca.</u> ccm	<u>Pipetage ca.</u> g
600 - 700	2,5	2,4
300 - 600	1,1	1
100 - 300	0,2 - 0,5	0,15 - 0,4
50 - 100	1,0	0,7 - 0,8
10 - 50	2,0	1,5
10	5,0	3,5 - 4

Die nachstehende Kalkulation zeigt die Materialersparnis nach der neuen Arbeitsweise, verglichen mit der bisherigen Makromethode. Die angegebenen Preise sind dem Katalog von Merck entnommen und beziehen sich auf eine Bestimmung.

Kalkulation

Verbrauch an:	Makromethode		Halbmikromethode	
	Menge ccm	Preis Spfg.	Menge ccm	Preis Spfg.
Amylalkohol	25	13,8	-	-
Toluol p.p.	2,5	1,5	1,1	0,6
Pyridin reinst	1,9	1,7	0,75	0,4
Essigsäureanhydrid p.p.	0,6	0,3	0,25	0,13
$NZ$ p.p.	0,75	0,5	0,3	0,2
		17,1		1,33

001004

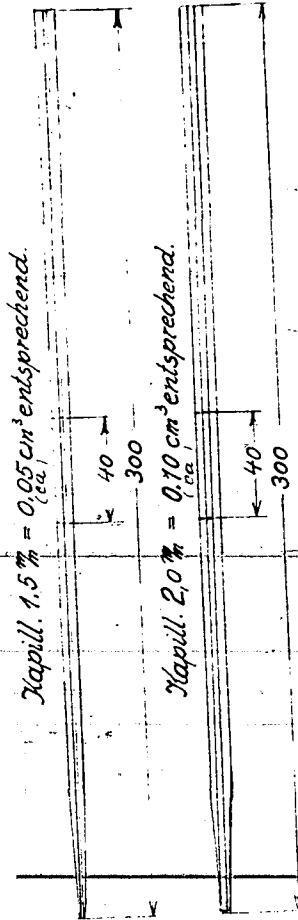
- 5 -

Wie 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 Unkosten pro Einzelbestimmung nur noch auf 4 - 5% gegenüber der Makromethode belaufen.

**Mikropipetten**  
J 1005

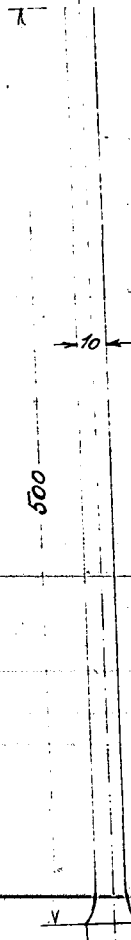
Abb. 1

Abb. 2



**Acetylierungs-  
steigrohr**

Abb. 3



**Autom. Mikro-Bürette.**  
Abb. 5

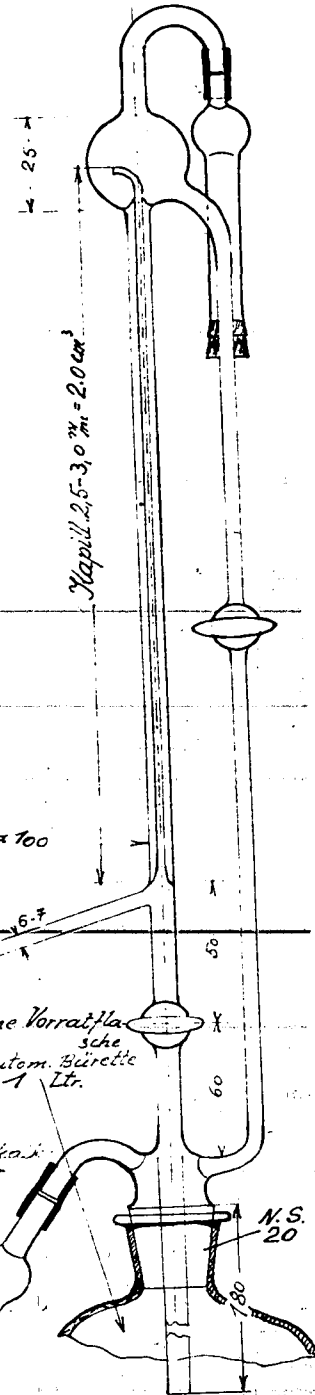
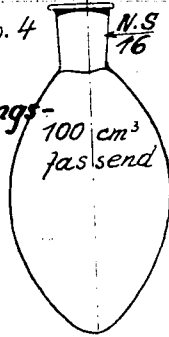


Abb. 4

**Acetylierungs-  
kolben.**



braune Vorratflasche  
zu autom. Bürette  
1 Ltr.

Natronkalk-  
rohr

N.S.  
20