

Durch alle chlorierenden Agentien (HCl, chloridische Schmelzmittel) wird, neben gewöhnlicher Chlorierung zu $ZnCl_2$, Schwefel partiell aus dem ZnS-Gitter entfernt. Beim Glühen unter wasserfreiem HCl läßt sich die Bildung von freiem Zink direkt demonstrieren. — Wesentlich für die Herstellung der Luminophore ist, daß zugleich das Kristallwachstum gefördert wird, wobei überschüssige Zn-Atome zurückbleiben.

Infolge besonders starker Entschwefelung (abnorm hoher $[Zn]$ -Stellen-Konzentration) kann eine abnorm hohe Cu-Menge in Form von grünleuchtenden Cu-Zentren eingebaut werden.

Ein- und Auswanderung des Aktivators durch Diffusion

Die Konzentration der Schwefel-Fehlstellen nimmt ab, wenn das Zinksulfid (in Abwesenheit entschwefelnd wir-

kender Agentien) bei $400^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$ getempert wird. Da diese Fehlstellen (Zentren) als Acceptoren für den Aktivator (Cu) fungieren, so wandert beim Tempern ein Teil des Kupfers aus den Zentren aus, verläßt den ZnS-Kristall und sammelt sich auf der Kristalloberfläche. — Man kann aber bei $400^{\circ}\text{--}500^{\circ}\text{C}$ auch den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine Zunahme der Konzentration der S-Fehlstellen (und Cu-Zentren) erwirken, wenn man chlorierende und entschwefelnde Agentien auf den ZnS-Einkristall einwirken läßt. Es ist also ein Nachrücken der Schwefel-Fehlstellen von der Oberfläche ins Kristallinnere bei 400° bis 500°C realisierbar. Die hierbei entstehenden zusätzlichen Fehlstellen sind jedoch bei dieser Temperaturen nur dann stabil, wenn die freigewordenen Zn-Atome durch Aktivator-Atome, z. B. durch Cu ersetzt werden.

Eingegangen am 5. Oktober 1955 [A 747]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Ermittlung der Luftdichte und ihr Einfluß auf analytische Wägungen

Von Dr. A. von LÜPKE

Sartorius-Werke A.G. — Göttingen

Der Luftauftrieb kann bei analytischen Wägungen nur mit Kenntnis der Luftdichte berücksichtigt werden. Da man meist nur Relativwägungen zu machen braucht und es hierfür auf die Kenntnis der Luftdichteänderung ankommt, wird eine einfache Formel angegeben, die für alle praktischen Fälle die Luftdichte mit genügender Genauigkeit anzugeben gestattet. Die mitgeteilten Diagramme ermöglichen es, die Luftdichte-Änderung auf neuartige Weise ohne wesentliche Rechnung zu ermitteln sowie deren Einfluß auf das Wägeergebnis abzulesen und — nicht zuletzt — die Fälle zu erkennen, in denen die Korrektur unterbleiben kann. Außerdem sind Hilfsmittel gegeben für die Korrektur auf den luftleeren Raum, die jedoch nur in Sonderfällen nötig ist.

Obwohl das Endergebnis analytischer, insbes. mikroanalytischer Wägungen meist nur auf 1% genau angegeben werden soll, ist eine wesentlich höhere Genauigkeit dadurch erforderlich, daß meist Taramassen mit gewogen werden müssen, deren Größe die des Wägegutes um ein Vielfaches übersteigt. Je größer nun die Genauigkeit bei der Wägung sein soll, umso sorgfältiger müssen auch alle Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Hierzu gehört besonders der Luftauftriebseinfluß. Wann er berücksichtigt werden muß, hängt abgesehen von der verlangten Genauigkeit, im wesentlichen von der Dichte des Wägegutes im Verhältnis zur Dichte der verwendeten Gewichte ab. *Felgenträger*¹⁾ weist darauf hin, daß die Chemiker die Bedeutung des Luftauftriebes für die Genauigkeit des Wägeergebnisses oft nicht erkennen oder nicht berücksichtigen, da das zu kompliziert erscheint.

Seine Tabellen geben praktische Hilfen für alle derartigen Berechnungen bis zu höchsten Genauigkeiten, wie sie praktisch nur für Institute wie die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Frage kommen. Arbeiten von *H. Ulbricht*²⁾ enthalten nur Hinweise für die Berücksichtigung der Luftdichte, jedoch nicht für deren Ermittlung. Die im *Kohlrausch* und *D'Ans-Lax*³⁾ angegebenen Tabellen gestatten nur eine grobe Reduktion der Masse auf den luftleeren Raum bei normaler Luftdichte, sie sind jedoch nicht dazu geeignet, die Auftriebsänderungen bei Änderung der Luftdichte zu berücksichtigen.

Im folgenden sollen für die praktischen Bedürfnisse des Chemikers einfache und leicht zu handhabende Hilfen sowohl für die Ermittlung als auch für die Berücksichtigung der Luftdichte bei analytischen Wägungen gegeben werden, um damit die Scheu vor derartigen Operationen zu vermindern und so zu einer möglichst hohen Ausnutzung der Genauigkeit der heutigen Analysenwaagen beizutragen.

Wir unterscheiden: 1.) das Ermitteln der absoluten Masse, d. h. die Reduktion der ermittelten Werte auf den luftleeren Raum und 2.) das Ermitteln der Einflüsse von Luftdichteänderungen, die auch bei relativen Wägungen eine Rolle spielen. Meist wird nur der zweite Fall in Frage kommen, und da die Korrekturen hier höchstens den zehnten Teil des ersten betragen, erübrigen sie sich in manchen Fällen. Es ist jedoch unbedingt erforderlich, daß man sich über die Größe der Korrektur und ob sie notwendig ist, vollkommen im Klaren ist.

Einfluß von Luftdichteänderungen auf das Ergebnis relativer Wägungen

Allgemeiner Überblick

Der Zusammenhang zwischen der scheinbaren Massenänderung und der Luftdichte wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{M_V - M_L}{M_L} = \frac{\rho_L}{\rho_S} - \frac{\rho_L}{\rho_G} \quad (1)$$

wobei M_L die scheinbare Masse in Luft, M_V die auf das Vakuum reduzierte Masse, ρ_L die Luftdichte, ρ_S die Dichte der zu wägenden Substanz und ρ_G die Dichte der Gewichte ist. Durch eine Luftdichteänderung von 5%, wie sie im

¹⁾ *W. Felgenträger*: Feine Waagen, Wägungen und Gewichte, Berlin 1932, S. 249–53 und Tabellen S. 297–302.

²⁾ *H. Ulbricht*, Chemiker-Ztg. 79, 201 [1955]; Feinwerktechnik 59, 243 [1955].

³⁾ *F. Kohlrausch*: Praktische Physik, Leipzig 1944, 19. Auflage, Bd. 2, S. 503. *J. D'Ans u. E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, 2. Aufl., S. 1479.

Bereich des Normalen liegt, werden folgende Änderungen der scheinbaren Masse hervorgerufen:

$\rho_s =$	1	1,5	2	2,7	4	6	8,4	12	15	20	g/cm^3
mit Messing-Gewichten	-5,3	-3,3	-2,3	-1,6	-0,8	-0,3	0	+0,2	+0,3	+0,4	$\cdot 10^{-5}$
mit Al-Gewichten gewogen	-4,0	-1,8	-0,8	0	+0,8	+1,2	+1,6	+1,8	+1,9	+2,0	$\cdot 10^{-5}$

Tabelle 1

Scheinbare Massenänderung infolge von + 5 % Änderung der Luftdichte bei einer Dichte des Wägegutes

Diese Zahlen geben die scheinbaren Massenänderungen in mg bei 100 g Wägegut bzw. in μg bei 100 mg Wägegut an. Einen Begriff von der Größe der auftretenden Korrekturen gibt folgendes Zahlenbeispiel:

Bringt man ein 100g-Gewicht aus Messing von Luft ins Vakuum, so wird es scheinbar um 14 mg schwerer. Aber auch bei einer Änderung der Luftpumpe um nur 5%, beträgt die scheinbare Massenänderung bereits 0,7 mg, d. h. das 70fache der kleinsten ablesbaren Einheit bei Halbmikro-Waagen. Voraussetzung für die Bestimmung der scheinbaren Massenänderung ist natürlich die Kenntnis der Luftpumpeänderung, deren Berechnung im folgenden auf eine möglichst einfache Formel gebracht werden soll.

Berechnung der Luftpumpeänderung

Bekanntlich ist diese vom Barometerstand, von der Temperatur und der absoluten Luftpumpe abhängig; die letztere kann aus der relativen Feuchtigkeit und der Temperatur berechnet werden. Die folgende Formel gibt die Abhängigkeit der Luftpumpeänderung ΔD in % von diesen Größen an, wobei Δb die Änderung des Barometerstandes in mm Quecksilber, Δt die Änderung der Temperatur, t die Temperatur in Grad Celsius und Δf die Änderung der relativen Luftpumpe in % bedeutet.

$$\Delta D = 0,13 \Delta b - 0,35 \Delta t - 0,0005 t \cdot \Delta f \quad [\%] \quad (2)$$

Demnach wird eine Luftpumpeänderung von + 0,1% bei $t = 20^\circ\text{C}$ verursacht durch eine Luftpumpeänderung $\Delta b = + 0,8 \text{ mm Hg}$ oder eine Temperaturänderung $\Delta t = -0,29^\circ\text{C}$ oder eine Luftpumpeänderung $\Delta f = -10\%$.

Diese Formel gilt im Bereich von 5–30 °C. Um die Benutzung der Formel zu erleichtern, dient Bild 1, aus dem

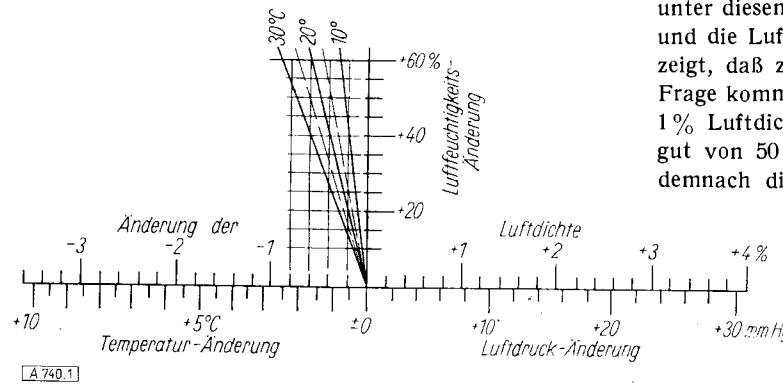


Bild 1

Diagramm zur Ermittlung der Luftpumpeänderung. Zur Ermittlung des Feuchteinflusses geht man von der Prozentzahl der Feuchtigkeitsänderung nach links zur Temperatur (nicht Temperatur-Differenz!) und liest darunter die Luftpumpeänderung ab. Die drei durch Temperatur-, Luftpumpe- und Feuchtigkeitsänderung bedingten Werte sind dann vorzeichenrichtig zu addieren

die drei Summanden leicht abgelesen werden können. Man sieht aus ihm auch auf den ersten Blick, daß der Feuchteinfluß verhältnismäßig gering ist und deshalb oft vernach-

lässtigt werden kann. Ein Zahlenbeispiel soll uns wieder einen Begriff von den möglichen Größen geben:

In einem Laboratorium herrsche morgens eine Temperatur von 17°C ; am Nachmittag, an dem die mit der am Morgen vorgenommenen korrespondierende Wägung durchgeführt wird, sei die Temperatur auf 21°C gestiegen. Die relative Luftpumpe soll dabei von 50 auf 40 % abgenommen haben, der Barometerstand sei von 758 auf 755 mm zurückgegangen. Diese Änderungen sind noch keineswegs ungewöhnlich. Durch Benutzung von Bild 1 erhalten wir:

$$\Delta D = -0,4 - 1,4 + 0,1 = -1,7 \%$$

Die Luftpumpe ist also unter den angegebenen Verhältnissen um annähernd 2 % zurückgegangen.

Berechnung der Auftriebsdifferenz

Da der Auftrieb das Gewicht der verdrängten Luft ist, also

$$A = \frac{\rho_L}{\rho_s} \cdot M \quad (3)$$

ist, erhalten wir für die Auftriebsänderung

$$\frac{\Delta A}{M} = 12 \cdot \frac{\Delta D}{\rho_s} \cdot 10^{-6} \quad (4)$$

wobei ΔD in Prozent einzusetzen ist. Wird M in g angegeben, so erscheint ΔA in μg . Diese Formel ergibt sich aus Gleichung 3 dadurch, daß für die Luftpumpe ρ_L der Mittelwert von $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ eingesetzt ist.

Ein Zahlenbeispiel soll dies wieder veranschaulichen:

Für $M = 100 \text{ g}$ und $\rho_s = 1$ ergibt sich für die im obigen Zahlenbeispiel ermittelte Luftpumpeänderung von -1,7 % eine relative Massenänderung $\frac{-12 \cdot 1,7 \cdot 10^{-6}}{1} = 20 \cdot 10^{-6}$, d. h. für 1 g Wägegut beträgt die Differenz 20 μg , für 100 g Wägegut 2,0 mg.

Notwendigkeit der Korrekturen

Um überflüssige Rechnungen zu vermeiden, ist es gut, die Größe der zu erwartenden Korrekturen von vornherein zu überschlagen. Bei Verwendung von Messing-Gewichten ist der Auftriebsfehler

$$\frac{\Delta A}{M} = \left(\frac{12}{\rho_s} - 1,43 \right) \Delta D \cdot 10^{-6}$$

Sollen z. B. die Abweichungen kleiner als 10^{-6} sein, also der Fehler nicht größer als 1 Millionstel des zu bestimmenden Wertes betragen, so bleibt der Auftriebsfehler solange unter diesem Wert wie die Substanzdichte größer ist als 5 und die Luftpumpeänderung unterhalb 1 % bleibt. Bild 2 zeigt, daß z. B. für Glas, das als Tara ja sehr häufig in Frage kommt, die scheinbare relative Massenänderung bei 1 % Luftpumpeänderung $2,4 \cdot 10^{-6}$ beträgt. Für ein Wägegut von 50 g und eine Luftpumpeänderung von 2 % ist demnach die scheinbare Massenänderung 0,34 mg.

Benutzung von geschlossenen Wägeln muß natürlich das gesamte Volumen berücksichtigt werden und nicht die Dichte des Glases; hierdurch können sich sehr niedrige Dichtewerte ergeben, und die notwendigen Korrekturen sind entsprechend groß; die Korrektur muß deshalb mit besonderer Sorgfalt berechnet werden. Bild 2a zeigt, daß z. B. für eine Dichte 1 und eine Luftpumpeänderung von 5 % schon für 1 g Wägegut die scheinbare Massenänderung 50 μg beträgt. Einige häufiger vorkommende Materialien sind in Bild 2b besonders markiert; man sieht, daß Korrekturen hauptsächlich für Substanzen geringerer Dichte angebracht werden müssen, während z. B. für Blei und sogar für Platin nur verhältnismäßig geringe Korrekturen bei Verwendung von Messing-Gewichten entstehen. Bild 3

zeigt als Beispiel für Glas ($\rho = 2,5$) die Korrekturwerte in Abhängigkeit von der Masse des Wägegutes und der Luftdichteänderung. Man kann hieraus leicht ersehen, in welchen Fällen man bei den einzelnen Waagentypen noch ohne

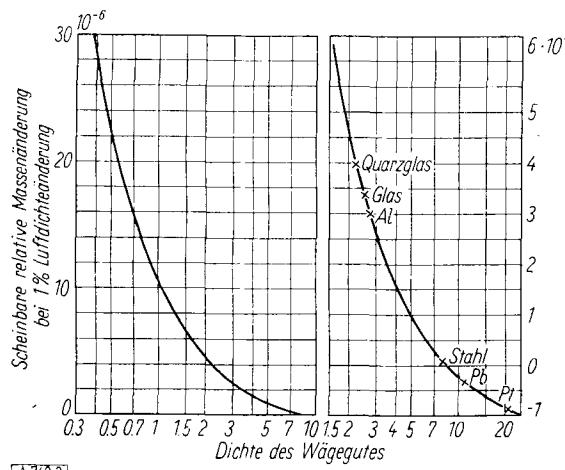


Bild 2a und b

Einfluß der Auftriebsänderung bei Wägungen mit Messing-Gewichten. Die abgelesenen Werte sind mit der Luftdichteänderung zu multiplizieren

Korrektur auskommt, weil der Fehler unterhalb der Ablesbarkeit der Waage liegt. Auf einer Halbmikrowaage z. B. ($10 \mu\text{g}$) ist bei einer Luftdichteänderung von 1% noch die Wägung von 3 g ohne Korrektur möglich; beträgt die Masse 30 g, so ist nur noch auf einer normalen Analysenwaage mit 0,1 mg Ablesbarkeit unter den gleichen Bedingungen eine Wägung ohne Korrektur zulässig.

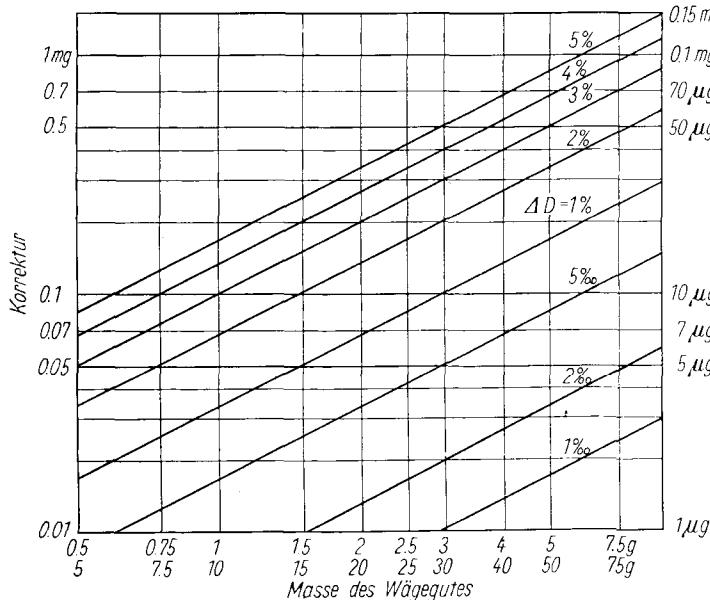


Bild 3

Auftriebskorrekturen für Glas ($\rho = 2,5$) gegen Messinggewichte ($\rho = 8,4$) bei verschiedenen Luftdichteänderungen ΔD . Die Zahlenwerte links gehören zu der unteren Zahlenreihe unter der Figur, die auf der rechten Seite zu der oberen

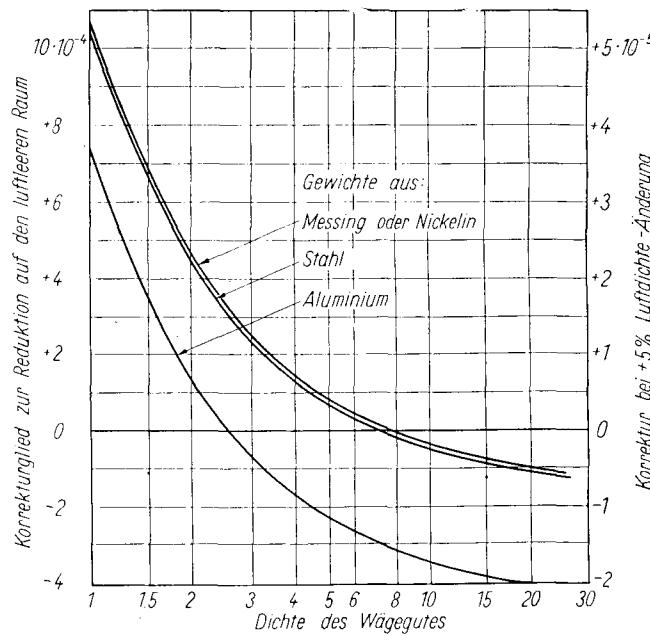
Bestimmung des absoluten Gewichts durch Reduktion auf luftleeren Raum

Diese Rechnung wird vor allen Dingen dann nötig sein, wenn man mit einer Vakuumwaage arbeitet und auf ihr die Substanzen einmal in Luft, das andere Mal in Vakuum oder einem anderen Gas wägt. Man wird dann die Wägung zweckmäßig immer auf den luftleeren Raum beziehen. Es werden im folgenden Hilfsmittel für eine grobe Bestimmung

des absoluten Luftauftriebes gegeben; bei höchsten Genauigkeitsforderungen sei auf die Literatur¹⁾ verwiesen. In Bild 4 ist die Reduktion der Wägung auf den luftleeren Raum in Abhängigkeit von der Dichte des Wägegutes dargestellt. Werden z. B. 10 g der Dichte 2,5 mit Messing-Gewichten gewogen, so beträgt die Korrektur 3,5 mg. Bei einer Reduktion auf den luftleeren Raum wird es auch nötig sein, die Verwendung von Bruchgrammgewichten aus Aluminium (im allgemeinen bis zu 30 mg) gesondert zu berücksichtigen. Werden z. B. beim Auswiegen eines Platin-Tiegels Bruchgrammgewichte von insgesamt 45 mg aus Al verwendet, so beträgt die hierdurch bedingte Korrektur nach Bild 4 ($\rho_{Pt} = 21$).

$$45 \text{ mg} \cdot (-4 \cdot 10^{-4}) = -18 \mu\text{g}$$

Grundsätzlich müßte auch bei der Ausnutzung des Neigungsbereiches, der ja eine Verlagerung des Balkenschwerpunktes nach der Gewichtsseite bedeutet, eine Korrektur entsprechend der Dichte des Balkens angebracht werden, worauf Ulbricht⁴⁾ aufmerksam macht. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß bei Analysenwaagen, bei denen der Neigungsbereich bis zu 100 mg betragen kann, bei Verwendung von Messing-Gewichten erst für Dichten unterhalb von 1 die Anzeigegrenze der Analysenwaagen (0,1 mg) erreicht wird. Das gleiche gilt für Halbmikro- und Mikrowaagen, bei denen sowohl der Neigungsbereich als auch die Anzeigegrenze um den Faktor 10 bzw. 100 tiefer liegt. Zeigt die Waage weniger als Vollausschlag an, so vermindert sich natürlich der Korrekturwert entsprechend. Man kann also sagen, daß bei einer Dichte des Wägegutes über 1 die Korrektur durch die Neigung des Balkens selbst bei der Reduktion auf den luftleeren Raum vernachlässigt werden kann.



Kurven zur Reduktion von Wägungen auf luftleeren Raum bei normaler Luftdichte ($D_0 = 1,2 \text{ mg/cm}^3$). Die Luftdichte $D_0 = 1,2$ gilt für $b = 760 \text{ mm}$, $\rho_t = +20^\circ\text{C}$ und 50 % relative Feuchte. Bei abweichenden Werten kann die Luftdichteänderung aus Bild 1 ermittelt und an der rechten Seite von Bild 4 die Korrektur abgelesen werden

Auf der rechten Seite von Bild 4 ist außerdem die Korrektur für 5% Luftdichteänderung abzulesen. Dies entspricht den Werten der Tabelle 1, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen, da bei einer scheinbaren Verminderung der Masse eine positive Korrektur angebracht werden muß.

Eingegangen am 16. Mai 1956

[A 740]

⁴⁾ H. Ulbricht, Chemiker-Ztg. 79, 204 [1955].