

COULOMETRISCHE BESTIMMUNG GERINGER KOHLEN-DIOXYDMENGEN IN GASGEMISCHEN

Von

J. PROSZT und Frau I. HEGEDÜS-WEIN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 13. November 1959)

Das Kohlendioxyd ist eines jener weitverbreiteten Gase, die in der Natur, im täglichen Leben, bei biologischen Prozessen (z. B. Fermentationen usw.), bei pflanzenphysiologischen und Bodenuntersuchungen, in den verschiedensten Industriezweigen, besonders aber in der chemischen und landwirtschaftlichen Industrie eine wichtige Rolle spielen. Obzwar sich das Kohlendioxyd auf den meisten Gebieten als gewissermaßen inaktives Gas verhält, muß seine Gegenwart und relative Menge dennoch oft als wesentlicher Faktor berücksichtigt werden. Besonders in jenen Fällen ist es wichtig, über die Menge des vorhandenen Kohlendioxyds möglichst genau informiert zu sein, in denen irgendein Prozess schon durch geringe Mengen dieses Gases wesentlich beeinflusst werden kann, oder in denen auf Grund des Vorhandenseins bestimmter Kohlendioxydmengen auf Art und Richtung eines in Gang befindlichen Prozesses wichtige Rückschlüsse gezogen werden können. Oft ist die genaue Kenntnis des Kohlendioxydgehalts von Gasen unumgänglich notwendig, und ebendeshalb sind jene Bestimmungsmethoden, mit deren Hilfe geringe CO_2 -Mengen in Gasen festgestellt werden können, seit jeher ein wichtiges Problem der analytischen Forschung.

In der einschlägigen Literatur wurden bereits mehrere Methoden beschrieben, die zur Durchführung solcher Bestimmungen geeignet sind. Außer den bekanntesten klassischen gasanalytischen Absorptionsmethoden wie z. B. dem ziemlich umständlichen Verfahren nach PETERSSON und PALMQUIST [1] ist besonders die Methode von SÁRLÓ [2] erwähnenswert, bei der eine bekannte Gasmenge durch Bariumhydroxydlösung geleitet und der Bariumhydroxydüberschuß mit Oxalsäure zurücktitriert wird. L. W. WINKLER [3] leitet das CO_2 -haltige Gas (Luft) durch Alkohol und titriert sodann mit Natriumkarbonatlösung, da die Reaktion in Alkohol fast dreimal so rasch verläuft, und somit eine direkte Titration möglich ist. Bei beiden Methoden bedeutet jedoch der Umstand, daß unter Ausschluß der atmosphärischen Luft und besonders der durch den Analytiker ausgeatmeten kohlenensäurereichen Luft gearbeitet werden muß, eine nicht geringe Unbequemlichkeit. Da es sich bei den erwähnten Methoden im allgemeinen um die Bestimmung geringer CO_2 -Mengen

handelt, geht es hier nicht nur um die Bequemlichkeit oder Umständlichkeit des Verfahrens, vielmehr müssen die erwähnten Faktoren auch als Fehlerquelle berücksichtigt werden. Im allgemeinen sind jedoch alle diese Methoden für die serienmäßige oder laufende Kontrolle nur unbequem, und unter ziemlich viel Arbeitsaufwand, verwendbar. Für Reihenuntersuchungen eignet sich in mancher Hinsicht noch die konduktometrische Methode SCHMITTS [4], bei der das CO_2 -haltige Gasgemisch durch eine mit Bariumhydroxydlösung beschickte spiralförmige Glasröhre geleitet und die CO_2 -Konzentration auf Grund der Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung errechnet wird.

Da es bei der Gasanalyse in der Mehrzahl der Fälle darauf ankommt, über die Zusammensetzung kontinuierlich strömender, gebildeter oder verbrauchter Gasgemische orientiert zu sein, und da die Wahrscheinlichkeit einer Änderung der Zusammensetzung bei Gasen viel größer ist als bei flüssigen oder festen Körpern, muß man zur Durchführung der notwendigen Bestimmungen möglichst über Verfahren verfügen, mit denen serienmäßige Analysen möglich sind. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, setzten wir uns die Ausarbeitung einer neuen Methode zum Ziel, und zwar einer solchen, mit deren Hilfe die Bestimmung eines geringen Kohlendioxydgehalts von Luft oder Gasgemischen möglichst rasch, bequem und mit der notwendigen Genauigkeit durchgeführt werden kann.

Die durch uns ausgearbeitete Bestimmungsmethode fußt auf folgenden Überlegungen:

Bekanntlich ist der Neutralisationsprozess, der sich zwischen Kohlendioxyd und den Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle abspielt, eine Zeitreaktion, deren Geschwindigkeit auch davon abhängt, auf welcher Oberfläche und unter welchen Bedingungen das Kohlendioxyd, das ausschließlich durch Diffusion in das alkalische Medium gelangen kann, mit den Hydroxyden reagiert. Schließt man stärkere Temperaturschwankungen aus, und gelingt es, eine Oberfläche von konstanter Größe und eine *konstante Basenkonzentration* d. h. also dauernd gleichbleibende Parameter zu sichern, wird die zur Neutralisation notwendige Zeit ausschließlich eine Funktion der CO_2 -Konzentration sein. Die Base — in unserem Fall Bariumhydroxyd — wird auf coulometrischem Wege aus Bariumchlorid in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator hergestellt und die Zeit der Entfärbung gemessen. Die Entfärbungszeit als Funktion der Kohlensäurekonzentration wird auf einer für den jeweiligen Apparat gültigen Kalibrationskurve festgehalten, auf der dann nach Bestimmung der Entfärbungszeit bei einem Gasgemisch unbekannter Zusammensetzung die fragliche Konzentration unmittelbar abgelesen werden kann.

Um dieses Prinzip in der Praxis erfolgreich anwenden zu können, mußte natürlich eine entsprechende und genau funktionierende Vorrichtung konstruiert werden, mit der die bereits erwähnten Grundbedingungen verlässlich erfüllt werden können. Wir erwähnen hier nur jene Apparatur, die im Laufe

der Versuche schließlich entwickelt wurde, und mit der wir jene Ergebnisse erreichen konnten, über die im folgenden berichtet werden soll.

Beschreibung der Apparatur. Die Einrichtung selbst ist ziemlich einfach und beansprucht keine besonderen Vorrichtungen und Instrumente.

Der wesentlichste Teil ist ein Glaszylinder, der oben und unten mit Hilfe von auf Gummidichtungen angelegten und entsprechend vorschraubten

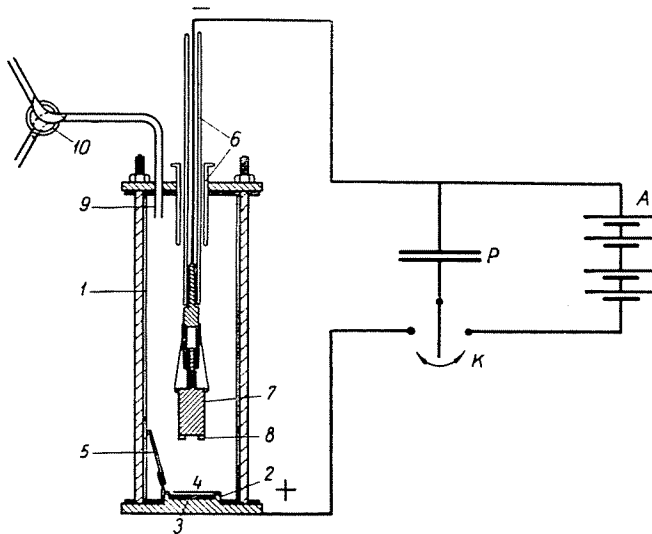


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des CO_2 -Gehalts von Gasgemischen

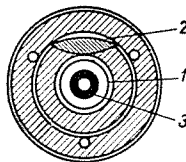


Abb. 2. Die Bodenplatte des Apparats in Aufsicht

Kupferplatten verschlossen ist (Abb. 1). Das Volumen des Glaszylinders beträgt 200 ccm. In der kreisrunden Vertiefung [2] in der unteren Kupferplatte liegt eine Silberscheibe [3] und auf dieser eine gleich große Whatman-Papierscheibe (Abb. 1 [4], Abb. 2 [1]), die zuvor mit der entsprechenden Elektrolytlösung durchtränkt wurde. Die Vertiefung in der Kupferplatte bzw. die Papierscheibe (Abb. 2 [1]) kann mit einem entsprechend großen, mit Gummi abgedichteten abklappbaren Deckel luftdicht bedeckt werden (Abb. 1 [5], Abb. 2 [2]), dessen Rolle weiter unten noch besprochen werden soll. Die Silberscheibe ist bei der Messung als Anode geschaltet. In die obere Deckplatte

des Zylinders ist ein KPG-Schliff eingebaut (6), in dem eine Glasröhre luftdicht auf und ab bewegt werden kann. Am unteren Ende dieser Glasröhre ist ein Kupferstab (7) und an diesem unten ein Silberring (8) angebracht, der über eine durch die Glasröhre geführte Leitung als Kathode geschaltet ist. Die bewegliche Kathode kann solcherart auf die mit dem Elektrolyten durchtränkte Papierscheibe gepreßt werden. Die Deckplatte des Zylinders ist außerdem auch mit einer Öffnung (9) versehen, über die der Innenraum des Zylinders mit einem Dreiweghahn (10) in Verbindung steht. Durch diesen wird der Zylinder mit dem zu untersuchenden Gasmischung gefüllt bzw. gespült oder evakuiert.

Wie bereits eingangs erwähnt, mußte auf der Kathode natürlich immer die gleiche Laugenmenge hergestellt werden. Anfangs versuchten wir dies mit Hilfe eines dilatometrischen Mikrocoulometers zu erreichen [5], doch erwies sich diese Methode — da es sich hier um die

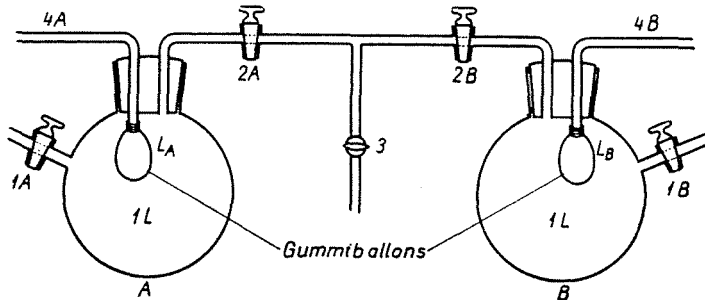


Abb. 3. Vorrichtung zur Herstellung von Gasmischungen

rasche Dosierung gleicher Elektrizitätsmengen handelte —, als umständlich. Ebendeshalb wurde die Dosierung später auf Grund einer Idee von Frau SÁRA GREŠZ [6] mit Hilfe einer Vorrichtung gelöst, die gleichbleibende Strommengen dosiert. Die Vorrichtung arbeitete in unserem Falle folgendermaßen: Aus einer 60 V-Anodenbatterie (A) wird ein 10 MF-Papierkondensator (P) aufgeladen und dieser dann nach Verbindung mit den beiden Elektroden der Gaszelle durch die mit der Elektrolytflüssigkeit durchtränkte Papierscheibe mit Hilfe des Schalters (K) entladen. Auf diese Weise gelingt es, stets die gleiche Strommenge durch die Scheibe zu leiten. Als Folge der beim Stromdurchgang sich abspielenden Elektrolyse bildet sich auf der Kathode Bariumhydroxyd und beim Abheben derselben bleibt ihr Abdruck auf der sonst weißen Papierscheibe in Form eines scharf umgrenzten roten Ringes (Abb. 2 [3]) zurück. Die eigentliche Messung besteht in der Ermittlung der Entfärbungszeit dieses Ringes.

Da diese Bestimmungen auf vergleichender Wertung beruhen, ist es notwendig, auf Grund der zu bekannten Kohlendioxidkonzentrationen gehörenden Entfärbungszeiten eine für die jeweilige Vorrichtung gültige Kalibrationskurve aufzunehmen. Zur Aufnahme dieser Kurve wird die auf Abb. 3 schematisch dargestellte Vorrichtung gebraucht. Die Zusammenstellung dieser Apparatur geht aus dem Schema klar hervor, erwähnt sei nur, daß das Volumen der Kolben A und B genau je 1 Liter beträgt und daß L_A und L_B an die Glasröhren 4A und 4B befestigte Gummiballone sind (die als Spielwaren erhältlichen Luftballone haben sich für diesen Zweck bestens bewährt). Die Arbeitsweise der Mischvorrichtung ist folgende: Hahn 1A wird geöffnet und der im Kolben A befindliche Ballon über Rohr 4A mit Hilfe eines mit Ventil versehenen Gummiballs (in Laboratorien als Bürettenpumpe verwendet) vollständig aufgeblasen, so daß er das zur Verfügung stehende Volumen ganz ausfüllt, d. h. an die Glaswandung anliegt. Hähne 1A und 2A werden nun geschlossen und Ballon L_A bleibt so auch nach Einstellung der äußeren Luftzufuhr prall. Man öffnet nun Hahn 1B und drückt durch

diesen aus einer Injektionsspritze eine bestimmte Menge Kohlendioxyd in den Kolben B, worauf Hahn 1_B wieder geschlossen wird. Die Dosierung aus einer Injektionsspritze hat sich gut bewährt und ist um vieles bequemer als die Verwendung von Gasometern. Man füllt die Spritze, indem man den Kolben bis zum Anschlag eindrückt, statt der Kanüle einen dünnen Kunststoffschlauch auf den konischen Stutzen zieht und den Schlauch nun in das Ausleitungsrohr einer nach den Kippschen Apparat geschalteten Waschflasche (gefüllt mit cc. Schwefelsäure) einführt. Der Kohlendioxydstrom wird eingeschaltet und die Spritze nach vorangehender 2—3mal wiederholter Spülung vollständig gefüllt. Nun folgt die erwähnte Dosierung durch Hahn 1_B, der dann sofort verschlossen wird, worauf das Gasgemisch nach Öffnung der Hähne 2_A und 2_B (Hahn 3 ist während des ganzen Prozesses geschlossen) durch Aufblasen des Ballons L_B über Rohr 4_B in den Kolben B gedrückt werden kann. Diese Mischung wird auf ähnliche Weise noch 1—2mal wiederholt. Nach erfolgter Homogenisierung kann das Gasgemisch nun durch Öffnen der entsprechenden Hähne über Hahn 3 in die Meßvorrichtung gedrückt werden. Zur Funktion des Gasmischers sei noch folgendes erwähnt: 1. Die zuerst in den Kolben gepumpte atmosphärische Luft wird durch eine mit Natronkalk beschickte Glasröhre geleitet und so von ihrem Kohlendioxydgehalt befreit. 2. Temperaturschwankungen, wie sie in Laboratorien allgemein vorkommen, beeinflussen die Genauigkeit der Messungen nicht. 3. Eine einfache Überlegung zeigt klar, daß der methodische Fehler bei der Herstellung des Gasgemisches unbedingt kleiner ist, als der mittlere Fehler des Bestimmungsverfahrens selbst.

Ausführung der Messungen. Die Messung selbst wird wie folgt durchgeführt: Der Apparat wird geöffnet, auf die Papierscheibe ein Tropfen Elektrolytlösung aufgetragen und der Überschuß mit Filterpapier abgetupft. (Die Papierscheibe muß vor dem ersten Versuch für 48 Stunden in die Elektrolytlösung eingelegt und mit dieser gründlich durchtränkt werden. Herstellung der Elektrolytlösung: Man stellt eine gesättigte Lösung von Bariumchlorid in reinem Glycerin (DAB 6; D: 1,22—1,29) her und löst in 10 g dieser Lösung ca. 0,01 g Phenolphthalein. Die Apparatur wird nun zusammengestellt, wobei natürlich darauf zu achten ist, daß die Dichtungen überall gut schließen. Das Deckplättchen wird nun auf die Scheibe geklappt und mit Hilfe der Kathode niedergedrückt. Diese Maßnahme ist notwendig, damit der Wassergehalt der auf die Scheibe aufgetragenen Elektrolytlösung während der nun folgenden kurzen Evakuierung keine Änderungen erfährt. Versäumt man dies, dann zeigen die Ergebnisse erfahrungsgemäß eine ziemlich starke Streuung. Nach Evakuierung wird die Apparatur mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefüllt und erneut evakuiert. Diese Spülung soll zweckmäßig 2—3mal wiederholt werden. Nachdem die Apparatur so gefüllt wurde, wird der Deckel abgeklappt, die Kathode auf die Platte gedrückt — wobei sie immer mit einem gleichen Gewicht belastet werden soll, und der Kondensator entladen. Die Kathode wird nun hochgezogen und im gleichen Augenblick wird auch eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Zur richtigen Feststellung des Endpunktes der Entfärbung bedarf es einer gewissen Übung. Erfahrungsgemäß ist es zweckmäßiger, zwischen den einzelnen parallelen Messungen einige Minuten verstreichen zu lassen, damit für die im Papier ablaufenden Diffusionsprozesse genügend Zeit zur Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichts zur Verfügung steht; auch ist es ratsam, mindestens je 3 Parallelmessungen durchzuführen. Mit solchen Bestimmungen kann mit Hilfe von Gasgemischen bekannter Konzentration die Kalibrationskurve aufgenommen werden. Nach der gleichen Methode läßt sich dann auch der Kohlendioxydgehalt von Gasen unbekannter Zusammensetzung bestimmen.

Ergebnisse. Die Messungen wurden mit CO₂-Konzentrationen zwischen 0,01 und 1% durchgeführt. Bequem meßbare Entfärbungszeiten ergeben sich, wenn im Konzentrationsintervall zwischen 0,1 und 1% eine Spannung von 60 V entladen wird. Bei höheren Spannungen ist nämlich die Intensität der Verfärbung zu stark und die Entfärbungszeiten ziehen sich zu sehr in die Länge. Dementsprechend mußte bei Konzentrationen in der Größenordnung von 0,01% CO₂ eine Spannung von 30 V verwendet werden.

Die Entfärbungszeiten als Funktionen der CO₂-Konzentration zwischen 0,1 und 1% bei einer Entladungsspannung von 60 V sind auf Abb. 4 graphisch dargestellt. Abb. 5 zeigt diese Zusammenhänge bei 0,01—0,1% CO₂ und bei einer Entladungsspannung von 30 V.

Um die Grundkurve je genauer aufnehmen zu können, wurden bei den verschiedenen Konzentrationen je 5—10 Messungen durchgeführt, wobei auch die Fehlergrenzen der Methode ermittelt werden konnten. Bei Konzentrationen

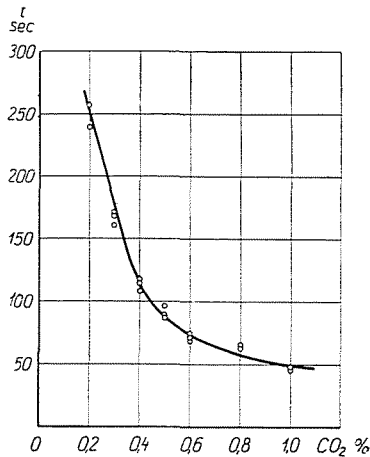


Abb. 4. Kalibrationskurve von 0,1—1% (Entladungsspannung 60 V)

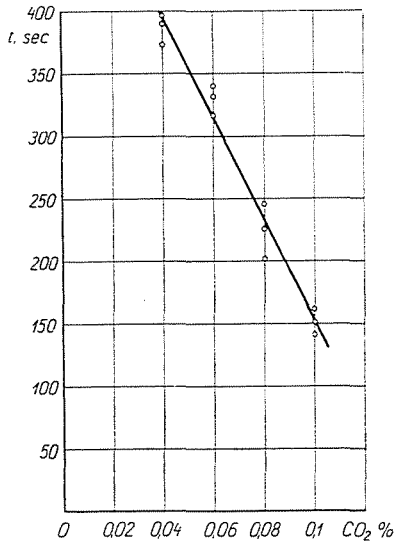


Abb. 5. Kalibrationskurve von 0,01—0,1%. (Entladungsspannung 30 V)

zwischen 0,1 und 1% beträgt der mittlere Fehler der Bestimmung 3—4% und bei niedrigeren Konzentrationen (0,01—0,1%) 6—8%, bei diesen letzteren hauptsächlich als Folge der unsicheren Bestimmungsmöglichkeit des Endpunktes der Entfärbung, da bei diesen Konzentrationen schon die Farben-

intensität selbst schwächer ist. Bei der oben erwähnten Genauigkeit liegt die untere Grenze der noch meßbaren Konzentrationen bei 0,04%, bei noch niedrigeren Konzentrationen ist die Bestimmung infolge der zu langen Entfärbungszeiten bereits unsicher.

Tabelle I zeigt die Entfärbungszeiten bei verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle I

Entfärbungen bei verschiedenen Konzentrationen (Entladungsspannung bei 1—0,2% 60 V, bei 0,1—0,04% 30 V)

CO ₂ Konz %	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,08	0,06	0,04
Entfärbungszeit in Sek.	46	62	71	115	227	150	240	320	350
	47	62	69	110	240	140	240	340	380
	48	64	70	117	256	165	260	360	390

Unseres Erachtens kann die beschriebene Methode besonders in jenen Fällen vorteilhaft angewandt werden, bei denen mit wesentlicheren Abweichungen von den erwähnten Konzentrationen nicht gerechnet werden muß, und eine serienmäßige Durchführung der Bestimmungen notwendig ist. In diesen Fällen läßt sich der jeweilige CO₂-Gehalt der untersuchten Gasproben durch Vergleich mit der Grundkurve mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, und Schwankungen können laufend verfolgt werden. Zur Bestimmung des CO₂-Gehalts in Gasgemischen, die alkalische, saure oder sonstige aggressive Komponenten enthalten, ist das Verfahren natürlich nicht geeignet.

Zusammenfassung

Verfasser berichten über ein neues Verfahren zur Bestimmung geringer CO₂-Mengen in Gasen. Das Prinzip der Methode ist, daß das CO₂ enthaltende Gasgemisch in einer einfachen Vorrichtung immer auf die gleiche Menge Bariumhydroxyds einwirkt, das in Gegenwart von Phenolphthalein auf elektrolytischem Wege auf weißem Papier hergestellt wird, wobei die Zeitdauer der Neutralisationsreaktion durch Messung der Entfärbungszeit eines scharf umgrenzten roten Ringes bestimmt wird. Die Entfärbungszeit als Funktion der CO₂-Konzentration wird auf einer für die jeweilige Vorrichtung gültigen Kalibrationskurve festgehalten. Durch Vergleich der ermittelten Entfärbungszeiten mit den Werten der Kurve kann die gesuchte CO₂-Konzentration unmittelbar abgelesen werden. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von CO₂-Konzentrationen zwischen 0,04 und 1% und ist hauptsächlich für serienmäßig durchzuführende Analysen in der Industrie geeignet.

Literatur

1. PETERSSON O. und PALMQUIST, A.: Zeitschr. f. analyt. Chem. **25** (4), 467—478.
2. K. SARLÓ: Chem. Fabrik **4** 397 (1931).
3. L. W. WINKLER: Zeitschr. f. analyt. Chem. **92** 23 (1933).
4. K. SCHMITT: Glückauf **37/38**, 792—796.
5. J. PROSZT: Magy. Kém. Foly. **17—22** (1922).
6. S. GRESZ: Pers. Mitteilung (1956).

Prof. J. PROSZT }
I. HEGEDÜS-WEIN } Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn.