

Die potentiometrisch-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs in anorganischen und organischen Substanzen

Von Prof. Dr. W. OELSEN, Dr. G. GRAUE und H. HAASE, Clausthal

Aus dem Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen der Bergakademie Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Sehr kleine Mengen Kohlenstoffs anorganischer oder organischer Herkunft werden einfach, doch sehr genau, bestimmt, indem das durch Verbrennung entstehende CO_2 als Bariumcarbonat gefällt und maßanalytisch mit potentiometrischer Anzeige bestimmt wird. Die Titration ist jedoch auch elektrolytisch möglich.

Den Kohlenstoff-Gehalt irgend einer Substanz bestimmt man zweckmäßig über die aus ihm in geeigneter Weise gebildete Kohlensäure. Diese kann durch Wägen oder gasvolumetrisch gemessen werden. Besonders die gasvolumetrische Messung wird bei sehr kleinen Mengen ungenau, sofern man nicht komplizierte und kostspielige Vakuumapparaturen verwendet. So blieb es schwierig, die Kohlensäure einfach mit hinreichender Sicherheit zu absorbieren und ihre Menge mit einer empfindlichen und zuverlässigen Methode zu bestimmen, die von subjektiven Faktoren frei und möglichst von Druck und Temperatur unabhängig sein sollte. Die Methode, die schließlich zum Erfolg führte, beruht darauf, die Fällung der Kohlensäure als Bariumcarbonat in einer geeigneten Apparatur und Absorptionslösung maßanalytisch-potentiometrisch zu messen.

Es ist sehr schwierig, die Reaktion von Kohlensäure mit einer vorgelegten Barytlauge potentiometrisch zu verfolgen, wenn diese Lauge zur vollständigen Absorption der Kohlensäure stärker alkalisch gehalten wird. In einer solchen Lösung bewirkt die Fällung des Bariumcarbonats nur eine verhältnismäßig geringe Änderung der Ionenkonzentration, und dementsprechend ändert sich das Potential einer eingetauchten Elektrode kaum; jedenfalls tritt ein Potentialsprung nicht ein. Dieser wird jedoch erzielt, wenn man als Vorlage eine Lösung wählt, die nur so wenig Baryt enthält, daß die Potentialdifferenz einer eingetauchten Platinelektrode gegen die 1 norm. Kalomelektrode nahezu Null ist. (Damit die Platinelektrode anspricht, muß allerdings der Lösung noch etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt werden). Leitet man in eine solche Lösung Kohlensäure ein, so fällt Bariumcarbonat noch aus, gleichzeitig ändert sich aber die Ionenkonzentration so erheblich, daß man dementsprechend eine wesentlich stärkere Potentialänderung erhält als in stärker alkalischen Lösungen. Um eine hinreichende Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige zu erhalten, muß man der Absorptionslösung noch ein Leitsalz, wie z. B. Bariumchlorid, zusetzen.

Bild 1 zeigt die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige bei der Titration einer angesäuerten Absorptionslösung mit

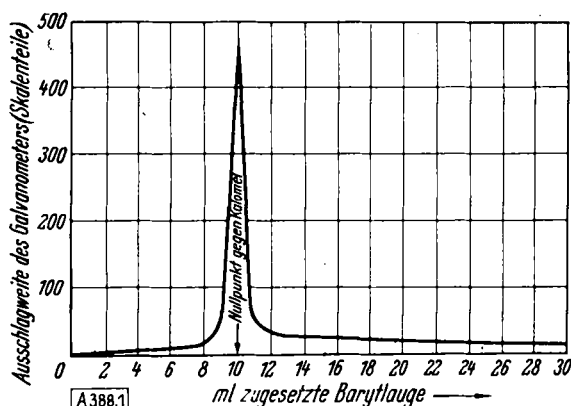


Bild 1
Empfindlichkeit der Titration einer Barytlauge

einer schwachen Baryt-Lösung, die besonders hoch ist, wenn die Potentialdifferenz zwischen Platinelektrode und 1 norm. Kalomelektrode Null ist. In diesem Punkte enthält die Lösung noch genügend freies Baryt, um angebotene Kohlensäure quantitativ

aufzunehmen, sofern diese Konzentration nahe beibehalten wird. Die geringe Baryt-Menge einer solchen Lösung wird aber beim Hinzutreten der Kohlensäure schnell verbraucht, so daß die Gefahr besteht, daß nicht alle Kohlensäure absorbiert wird. Deshalb muß man, sobald der Ausschlag des Galvanometers einen stärkeren Verbrauch der vorgelegten Baryt-Menge erkennen läßt, durch Zugabe abgemessener Mengen von Barytlauge die Potentialdifferenz ständig in der Nähe des Nullpunktes halten. So ist immer genügend freies Baryt in der Lösung, um weitere Kohlensäure quantitativ fällen zu können. Zum Schluß wird ganz auf die Potentialdifferenz Null zurücktitriert und die insgesamt verbrauchte Lauge abgelesen.

Die Apparatur

Die Apparatur, die die angeführten Bedingungen erfüllt, ist in Bild 2 skizziert¹⁾. Sie besteht aus einem zylindrischen Absorptionsgefäß, dessen Boden eine feinporige Glasfritte bildet, die den kohlensäurehaltigen Sauerstoff-Strom in feinen Gasblasen durch die Absorptionslösung leitet. Etwa in halber Höhe des Absorptionsraumes ist eine Platinelektrode als Indikatorelektrode eingeschmolzen, der ein Stromschlüssel gegenübersteht, der, um den Übergangswiderstand gering zu halten, beiderseits durch Kollodiummembranen²⁾ abgeschlossen ist. Er wird mit einer Kaliumchlorid-Lösung (nicht Sulfat!) gefüllt und stellt die elektrolytische Verbindung mit der 1 norm. Kalomelektrode her, die als Bezugs- bzw. Umschlagselektrode dient. Ein empfindliches Galvanometer (z. B. ein Millivoltmeter zur Temperaturmessung, etwa 1000 Ohm, 1 Teilstrich = 0,0001 Volt, besser ein KSG 6 nach Rustrat) schließt den Stromkreis. Irgendwelche Maßnahmen zur Fernhaltung der Außenluft sind nicht erforderlich, weil der Sauerstoff-Strom, der aus der Lösung tritt, ihre Einwirkung auf die Lösung verhindert.

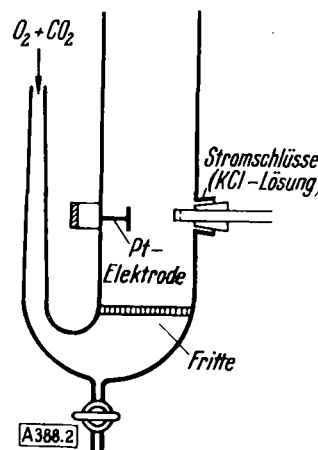


Bild 2. Absorptionsgefäß für die potentiometrisch-maßanalytische Bestimmung von Kohlenstoff

Durchführung der Analyse

a) Niedrige Kohlenstoff-Gehalte

Benötigt werden zwei Lösungen:

Als Absorptionslösung I werden 10 g Bariumchlorid in 1 l Wasser gelöst und mit 5 ml Alkohol und 0,5 ml Wasserstoffsuperoxyd (35%ig) versetzt. Diese Lösung braucht weder filtriert noch gegen Luft-Kohlensäure geschützt zu werden.

Als Titrierlösung II werden 12,5 g Bariumchlorid mit 3,5 g Ätznatron in 1 l ausgekochten Wassers gelöst. Davon werden 200 ml auf 1 l verdünnt und unter Sauerstoff als Schutzgas in eine Flasche filtriert, auf die sodann eine Mikrobürette aufgesetzt wird, die durch ein Natronkalkröhrchen gegen Luft-Kohlensäure geschützt ist.

In das Absorptionsgefäß füllt man 100 ml der Absorptionslösung I. Das Galvanometer zeigt einen Ausschlag nach der „saurer“ Seite. Man bringt ihn durch Zugabe der Titrierlösung II

¹⁾ Das Absorptionsgefäß und die potentiometrische Anordnung sind in mancher Hinsicht ähnlich der Apparatur zur Schwefel-Bestimmung im Stahl nach C. Holthaus (Stahl u. Eisen 44, 1514 [1924]) bzw. G. Thaneiser u. P. Dickens (Arch. Eisenhüttenwes. 7, 557 [1933]). Das Gefäß ist zum Patent bzw. Gebrauchsmuster angemeldet; Lizenzträger sind die Firmen Dr. Ströhlein u. Co., Düsseldorf u. Dr. Taurke, Dortmund.

²⁾ Zur Herstellung der Membranen wird etwas Kollodium auf einer Glasplatte verstrichen. Nach einigen Minuten wird das beim Eindunsten entstandene Kollodiumhäutchen abgehoben, mit einem Gummiring über den Öffnungen des Stromschlüssels befestigt und durch Eintauchen in Kollodium fest angeklebt.

auf Null zurück. Benötigt werden hierfür 4 bis 6 ml. Inzwischen ist das Verbrennungsrohr (Pythagoras₄) auf 1250° C gebracht und die Apparatur mit Sauerstoff gespült worden. Dieser wird vor Eintritt in das Verbrennungsrohr in üblicher Weise in Spiralwaschflaschen mit Natronlauge, Schwefelsäure und dann in einem Natronkalkturm gereinigt. Da auch bei der Verbrennung der zu untersuchenden Substanzen wieder störende Gase entstehen können, wie Halogen oder Schwefeldioxyd, wird der Gasstrom hinter dem Verbrennungsrohr noch einmal gereinigt und z. B. durch Bichromat-Schwefelsäure, dann durch ein Röhrchen mit schwach angesäuertem Wasser geleitet.

Solange die Apparatur noch Kohlensäure abgibt, schlägt das Meßinstrument aus. Man kann also das Auftreten von Blindwerten direkt verfolgen. Ist Konstanz eingetreten, wird durch Zugabe von Lauge der Nullpunkt wieder eingestellt.

Die Feineinstellung des Nullpunkts vor Beginn der Analyse kann auch mit einer einfachen Potentiometerbrücke geschehen. Man titriert dazu erst etwas über und geht dann mit der Brücke auf Null zurück. Bei höheren Kohlenstoff-Gehalten wird die Verwendung der Potentiometerbrücke ohnehin erforderlich.

b) Höhere Kohlenstoff-Gehalte

Obwohl klar ist, daß die Methode ihre besondere Eignung bei niedrigen Kohlenstoff-Gehalten hat, kann man mit ihr auch höhere Gehalte bestimmen. Es wird dann grundsätzlich wie vorher gearbeitet, doch wird die Titrierlösung II in fünffacher Stärke verwendet. Von ihr gibt man 2 bis 3 ml in die Absorptionslösung. Diese wird also stärker alkalisch, so daß gegen die 1 n Kalomel-Elektrode eine geringe Potentialdifferenz auftritt. Das Potential muß daher mit der Brücke auf Null kompensiert werden. Dementsprechend verringert sich die Empfindlichkeit (s. Bild 1).

Die Verbrennung der Proben geschieht bei starkem Überschuß von Sauerstoff, dessen Menge nicht gemessen wird. Als Zuschlag hat sich frisch geglühtes Kupferoxyd, dem bei schwer verbrennbaren Substanzen noch feine Zinnspäne zugefügt werden, wegen der niedrigen Blindwerte besonders bewährt. Die Schiffchen werden in einem zweiten Verbrennungsrohr gleichfalls im Sauerstoff-Strom vorgeglüht und auch abgekühlt. Noch warm werden sie mit der vorher ausgewogenen Probe beschickt und sofort in das Verbrennungsrohr gebracht, da sie sonst schnell Kohlensäure aus der Luft aufnehmen. Um das Eindringen von Luft in das Verbrennungsrohr beim Beschicken zu vermeiden, wird dabei der Sauerstoff zum offenen Ende hin geleitet.

Die Strömungsgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß ein bis zwei Minuten nach Einschieben eines Schiffchens die erste Kohlensäure in das Absorptionsgefäß tritt, was am Ausschlag des Meßinstruments erkennbar ist. Man läßt dieses aber nur wenig ansteigen und hält dann das Potential durch ständiges Nachgeben von Lauge nahezu konstant. Schließlich titriert man ganz auf Null zurück und liest die insgesamt verbrauchte Lauge ab.

Die Potentialkonstanz tritt bei frisch hergestellten Lösungen zuweilen erst nach einigen Minuten ein. Auch aus diesem Grunde ist es von besonderem Vorteil, daß die jeweils austitrierte Lösung sofort wieder brauchbar ist. An ihrer Zusammensetzung hat sich ja grundsätzlich nichts geändert, es sei denn, daß schließlich der Bariumcarbonat-Niederschlag zu groß geworden ist. Dann setzt die potentiometrische Anzeige aus. Bei niedrigen Kohlenstoff-Gehalten, z. B. weniger als 0,1% C im Eisen, ist das frühestens nach 40 bis 50 Bestimmungen der Fall.

Von Zeit zu Zeit muß natürlich das durch die Titrierlauge angestiegene Flüssigkeitsvolumen im Absorptionsgefäß, z. B. durch Abhebern, etwas verringert werden. Nach Abschluß der Analysen muß die Absorptionslösung aus der Apparatur entfernt werden, die dann mit Wasser gefüllt wird, damit die Fritte sauber bleibt.

Zur Titerstellung wird am besten ein Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoff-Gehalt verbrannt. Die Kontrolle durch elektrolytische Titration (s. unten) ergab, daß dies zu völlig einwandfreien Werten führt. Auch die allerdings nur mit konzentrierteren Titrierlauge zum Vergleich durchgeführte Einstellung gegen Oxalsäure ergab die gleiche gute Übereinstimmung. Bei der für niedrige Kohlenstoff-Werte erforderlichen sehr verdün-

ten Lauge wird hingegen die Einstellung gegen Oxalsäure ungenau. Als Beispiel einer Titerstellung mit einem Normalstahl sind Ergebnisse in Tabelle 1 wiedergegeben.

Verbrennen eines Normalstahls mit 0,027% C (gasvolumetrisch)		
Einwaage mg Stahl	Verbrauchte Lauge ml	Faktor 1 ml = mg C
670	1,84	0,098
880	2,40	0,099
554	1,51	0,099
973	2,66	0,099
965	2,62	0,099

Tabelle 1
Titerstellung einer Baryt-Lauge
2,5 g Bariumchlorid und 0,7 g Ätznatron im Liter

A. Kohlenstoffbestimmung im Stahl³⁾

Zur Prüfung des Verfahrens wurde mit der Titerstellung nach Zahlentafel 1 ein Normalstahl analysiert, dessen Kohlenstoff-Gehalt gasvolumetrisch bestimmt war. Als Mittelwert hatten sich 0,043% C ergeben.

Faktor der Lauge: 1 ml = 0,099 mg Kohlenstoff				
Einwaage mg	verbrauchte Lauge ml	C theor. mg	C gefund. mg	C gefund. %
534	2,26	0,229	0,224	0,042
632	2,76	0,272	0,273	0,043
751	3,26	0,323	0,322	0,043
438	1,92	0,188	0,190	0,043
419	1,85	0,180	0,183	0,043
406	1,80	0,174	0,178	0,044
321	1,40	0,138	0,138	0,043
286	1,30	0,123	0,128	0,045
284	1,24	0,122	0,123	0,043
244	1,09	0,105	0,108	0,044

Tabelle 2
Analyse eines Normalstahls mit 0,043 % C

Von besonderem Interesse erschien die Frage, ob das Verfahren auch für Stähle mit verschwindend kleinen Kohlenstoff-Gehalten geeignet ist. Ein Spezialblech, das durch Behandeln mit Wasserstoff weitgehend entkohlt war, lieferte die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte.

Faktor der Lauge: 1 ml = 0,092 mg Kohlenstoff			
Einwaage g	Verbrauchte Lauge ml	C gefund. mg	C gefund. %
Versuchsreihe I			
2,629	0,88	0,081	0,0031
2,468	0,81	0,075	0,0030
2,241	0,74	0,068	0,0030
2,449	0,79	0,073	0,0030
Versuchsreihe II			
2,217	0,69	0,063	0,0029
2,127	0,65	0,060	0,0028
2,145	0,63	0,058	0,0027
2,260	0,74	0,068	0,0030
± 0,0002%			

Tabelle 3
Analyse eines Spezialblechs mit verschwindend kleinem Kohlenstoff-Gehalt

Elektrolytisch-potentiometrische Titration der Kohlensäure

Statt mit eingestellter Lauge kann man vor allem bei sehr kleinen Kohlenstoff-Gehalten mit bestem Erfolg und allen besonderen Vorteilen dieses Vorgehens⁴⁾ auch elektrolytisch titrieren. Dazu wird statt der Bürette eine Elektrolysiervorrichtung in die Absorptionslösung gehängt. Sie ist in Bild 3 dargestellt und besteht aus einem unten schräg abgeschnittenen Glasrohr, das mit einer Kollodiummembran gegen die Absorptionslösung abgeschlossen ist. Als Anode hängt von oben ein Kohlestab hinein. Als Kathode befindet sich jenseits der Membran, parallel zu dieser, ein Platinblech, das zugleich gegen das

³⁾ Vgl. W. Oelsen, H. Haase u. G. Graue, Arch. Eisenhüttenwes. 22, 225/29 [1951]. ⁴⁾ Vgl. W. Oelsen u. P. Göbbels, Stahl u. Eisen 69, 33/40 [1949].

Ansetzen von Gasblasen schützt. In das Glasrohr wird eine Leitsalzlösung gefüllt, zweckmäßig die Lösung aus dem Absorptionsgefäß, der man aber noch 2g Natriumchlorid pro Liter zusetzt. Beim Einschalten eines Gleichstroms wird die Absorptionslösung alkalischer. Da sich dabei gleichzeitig der Elektrolyt im Anodenraum ändert und sauer wird, muß er entweder ständig erneuert werden oder durch geeignete Maßnahmen auf gleichem p_H -Wert gehalten werden, um die Wirkung der Diffusion vom Anodenraum zum Kathodenraum gering zu halten. Eine solche Maßnahme ist, in der Anodenflüssigkeit Bariumcarbonat aufzuschlämmen.

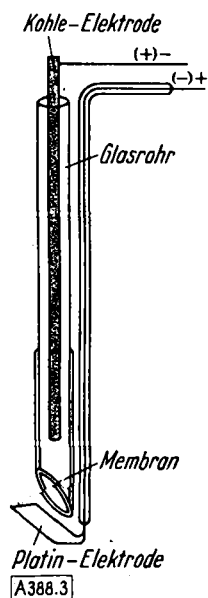


Bild 3. Elektrolytische Einrichtung für die elektrolytische Titration

Nach dem Faradayschen Gesetz sind zur Bildung von einem Äquivalent Lauge 96500 Coulomb erforderlich. Daraus ergibt sich:

$$\frac{12 \cdot (\text{gefund. Coulombs})}{2 \cdot 96,5} = \text{mg Kohlenstoff}$$

$$1 \text{ Coulomb} = 0,0623 \text{ mg Kohlenstoff}$$

Der Vorteil dieser Titriermethode ist nicht nur, daß man eingestellte Maßlösungen nicht benötigt, sondern auch die Möglichkeit hat, die Konzentration des Titrierstroms beliebig zu regeln.

Die Ergebnisse der elektrolytisch-potentiometrischen Titration an dem gleichen Stahl, der bei der maßanalytischen Bestimmung (Tabelle 2) benutzt wurde, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Leitsalz: 10 g Bariumchlorid, 2 g Natriumchlorid, 5 ml Alkohol und 0,5 ml Wasserstoffsäureoxyd im Liter

Einwaage mg	Am-père	Sek.	Coulomb	C theor. mg	C gefund. mg	C gefund. %
424	0,04	74,0	2,96	0,182	0,183	0,043
311		55,6	2,22	0,134	0,138	0,044
351		62,8	2,51	0,151	0,156	0,044
412		71,0	2,84	0,177	0,176	0,043
226		41,0	1,64	0,097	0,102	0,045
458		76,8	3,07	0,197	0,191	0,042
406		70,8	2,83	0,174	0,176	0,043
355		62,0	2,48	0,153	0,154	0,043
246		42,8	1,71	0,106	0,106	0,043
257		43,6	1,74	0,110	0,108	0,042

Tabelle 4
Elektrolytisch-potentiometrische Kohlenstoffbestimmung eines Stahls mit 0,043% C

Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrochrom

Die Schwierigkeiten der Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrochrom nach dem volumetrischen Verfahren liegen vor allem darin, daß die Verbrennung des Ferrochroms auch im Sauerstoff-Strom sehr schleppend geschieht und man daher bei der volumetrischen Bestimmung mit der durch die Apparatur vorgegebenen Sauerstoff-Menge nicht immer auskommt oder die Analyse des Gases in Teilen vornehmen muß. Bei einer Bestimmung der absorbierten Kohlensäure nach der vorstehenden Methode, gleichgültig, ob maßanalytisch-potentiometrisch oder elektrolytisch-potentiometrisch, ist die Sauerstoff-Menge von untergeordneter Bedeutung. Man leitet eben solange sorgfältig gereinigten Sauerstoff durch den Verbrennungsofen, als noch durch das Galvanometer eine Abgabe von Kohlensäure angezeigt wird. Daher sollten sich die beschriebenen Verfahren gerade für diese schwierige analytische Aufgabe eignen.

Zur Prüfung wurden besonders sorgfältig hergestellte Ferrochromproben sowohl gasanalytisch⁵⁾ als auch nach den vorstehend beschriebenen Verfahren untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen eine durchaus befriedigende Übereinstimmung. Die Werte nach den potentiometrischen Verfahren streuen weniger.

⁵⁾ In Zusammenarbeit mit dem Elektrowerk Weisweiler. Dr. Hubert Wirtz.

Probe I

Potentiometrisch, mit Lauge titriert	Gasvolumetrisch
0,032% C	0,028% C Analytiker I
0,033	0,028
0,032	Im Mittel 0,029%
0,031	Fehler: $\pm 0,001\%$
0,033 (Einwaage 0,5 bis 1 g)	0,032
Potentiometrisch, elektrolytisch titriert.	0,030% C Analytiker II
0,034% C	0,032
0,030	0,030
0,034	Im Mittel 0,030%
0,031	Fehler: $\pm 0,002\%$
0,032 (Einwaage 0,5 bis 1 g)	0,028
	0,030
	0,030% C Analytiker III
	0,030
	0,040
	Im Mittel 0,033%
	0,032
	Fehler: $\pm 0,005\%$
	0,051
	Fehlanalyse, nicht gewertet

Probe II

Potentiometrisch, mit Lauge titriert.	Gasvolumetrisch
0,072% C	0,080% C Analytiker I
0,074	0,079
0,075	Im Mittel 0,079%
0,073	Fehler: $\pm 0,0015\%$
0,073	0,080
Im Mittel 0,073%	0,070% C Analytiker II
Fehler: $\pm 0,0015\%$	0,072
(Einwaage 0,5 bis 1 g)	0,070
0,075	Im Mittel 0,070%
0,073	Fehler: $\pm 0,002\%$
0,072	0,068
	0,075% C Analytiker III
	0,081
	Im Mittel 0,078%
	0,081
	Fehler: $\pm 0,003\%$
	0,093

Tabelle 5
Kohlenstoffbestimmung im Ferrochrom, Vergleich der verschiedenen Arbeitsweisen

B. Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen

Die Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen erforderte bisher einen verhältnismäßig hohen apparativen Aufwand, vor allem aber viel Zeit und ziemlich hohe Einwaagen. Bei schlecht verbrennbaren Substanzen wurde sie zudem, genau wie beim Ferrochrom, durch die von der Apparatur vorgegebene Begrenzung der Sauerstoff-Menge erschwert. All diese Schwierigkeiten fallen bei der neuen Methode fort, die insbes. sehr kleine Einwaagen geradezu fordert.

Zur Prüfung wurden genau ausgewogene Mengen organischer Substanz sorgfältig mit frisch geblühtem Kupferoxyd verrieben. So wurden sehr kleine Netto-Einwaagen möglich und zugleich eine sichere Verbrennung gewährleistet. Diese geschieht wie beim Eisen im Sauerstoff-Strom sehr schnell und ohne irgendwelche besonderen Vorsichtsmaßnahmen. Bei den sehr kleinen Einwaagen sind gefährliche Überdrucke kaum zu erwarten. Bei schwer verbrennbaren Substanzen wird sich außer Kupferoxyd auch noch der Zusatz von feinen Zinnspänen empfehlen.

Die Ergebnisse der ersten Versuche, bei denen von Oxalsäure ausgegangen wurde, enthält Tabelle 6, diejenigen der weiteren Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse mitgeteilt, die bei einer elektrolytischen Titration der absorbierten Kohlensäure erzielt wurden.

Faktor der Lauge: 1 ml = 0,100 mg C

Substanz	Einwaage		verbrauchte Lauge ml	C theor. mg	C gefund. mg
	mit CuO mg	netto mg			
Oxalsäure	150,0	1,50	2,79	0,285	0,279
1 mg = 0,19 mg C	117,6	1,18	2,21	0,224	0,221
	64,3	0,64	1,21	0,122	0,121
	63,0	0,63	1,22	0,119	0,122
1:100 CuO	180,0	1,80	3,06	0,342	0,306
	46,0	0,46	0,86	0,087	0,086

Tabelle 6
Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes in Oxalsäure (maßanalytisch-potentiometrisch)

Faktor der Barytlauge: 1 ml = 0,098 mg C					
Substanz	Einwaage		verbrauchte Lauge ml	C theor. mg	C gefund. mg
	mit CuO mg	netto mg			
Harnstoff $\text{NH}_2\cdot\text{OC}\cdot\text{NH}_2$ 1 mg = 0,2 mgC 1:100 CuO	75,0 57,0 51,0	0,75 0,57 0,51	1,44 1,16 1,08	0,150 0,114 0,102	0,141 0,114 0,106
Thioharnstoff $\text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ 1 mg = 0,158 mgC 1:100 CuO	74,8 38,0 85,0	0,75 0,38 0,85	1,18 0,06 1,54	0,118 0,060 0,134	0,113 0,059 0,152
Rhodanammun NH_4CNS 1 mg = 0,158 mgC 1:100 CuO	62,0 70,2 91,0 144,0	0,62 0,70 0,91 1,44	0,99 1,13 1,45 2,32	0,097 0,110 0,143 0,226	0,097 0,111 0,142 0,227
Phenoxthin $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OS}$ 1 mg = 0,720 mgC 1:50 CuO	56,0 52,2 34,7 10,3 7,8	1,12 1,04 0,69 0,21 0,16	7,9 7,7 5,1 1,39 1,30	0,805 0,750 0,498 0,148 0,113	0,775 0,755 0,500 0,136 0,127
Diphenylsulfid $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ 1 mg = 0,782 mgC 1:100 CuO	25,0 16,5 23,3 13,8	0,25 0,17 0,23 0,14	1,93 1,32 1,98 1,17	0,195 0,129 0,182 0,108	0,189 0,129 0,194 0,115
Benzotrithion $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_3$ 1 mg = 0,457 mg C 1:50 CuO	29,0 8,6 8,6 23,3	0,58 0,17 0,17 0,47	2,53 0,77 0,91 2,10	0,265 0,079 0,079 0,212	0,248 0,075 0,089 0,206
Dimethyltrithion $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3$ 1 mg = 0,37 mg C 1:150 CuO	24,0 23,8 42,8 47,0 16,6	0,16 0,16 0,29 0,31 0,11	0,67 0,70 1,14 1,27 0,36	0,059 0,059 0,107 0,116 0,041	0,066 0,068 0,112 0,124 0,035
Diphenyltrithion $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_3$ 1 mg = 0,629 mg C 1:50 CuO	16,2 14,0 15,7	0,32 0,28 0,31	1,88 1,75 1,96	0,202 0,177 0,198	0,184 0,172 0,192
Thianthren $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$ 1 mg = 0,667 mg C 1:150 CuO	43,6 38,8 19,0 36,0 40,3	0,29 0,26 0,13 0,24 0,27	2,12 1,72 0,85 1,61 1,78	0,193 0,172 0,084 0,160 0,179	0,208 0,168 0,083 0,158 0,174
Anetholtrithion- CH_3J $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OS}_3\cdot\text{CH}_3\text{J}$ 1 mg = 0,346 mg C 1:100 CuO	47,0 31,4 29,0	0,47 0,31 0,29	1,52 1,20 1,03	0,163 0,109 0,100	0,149 0,117 0,101

Tabelle 7. Bestimmung des Kohlenstoff-Gehaltes verschiedener organischer Substanzen (maßanalytisch — potentiometrisch).

Zusammenfassung

Die bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen entstehende Kohlensäure kann in geeigneten Lösungen quantitativ aufgefangen und maßanalytisch mit potentiometrischer Anzeige bestimmt werden. Grundlage des entwickelten Verfahrens ist

Zuschriften

Die Beeinflussung der Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch Zusätze

Von Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER, Buenos Aires

In dieser Zeitschrift erschien 63, 143 [1951] eine Arbeit von L. Sieg über die „Einengung der Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft-Gemisch durch Zusätze“.

Ich möchte hierzu bemerken, daß von mir gemeinsam mit E. Baum bereits 1938/39 dieses Thema theoretisch und experimentell sehr eingehend bearbeitet wurde. Die Arbeit, 70 Seiten, 19 Abb., wurde als Forschungsbericht Nr. 1225 der Deutschen Luftfahrtforschung von der Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen über Luftfahrtforschung 1940 veröffentlicht*).

In der folgenden Tabelle sind die Resultate, soweit sie die Beeinflussung der oberen Explosionsgrenze betreffen, angegeben. Entsprechend der Forderung, daß die Wasserstoff-Gemische keine zu hohe Dichte haben durften (sie sollten nicht wesentlich oberhalb der des Heliums liegen), sind in der Tabelle die Explosionsgrenzen für Zusätze von Gasen mit einem Partialdruck von 10 und 50 mm Hg und für Wasserstoff-Zusatzgemische mit einer Gasdichte von 4 und 10 angegeben.

*) S. a. H. J. Schumacher u. E. Baum, Ciencia e Investigación 7, 128 [1951].

Substanz	Einwaage netto mg	Am-père	Sekun-den	Coulomb	C theor. mg	C gefund. mg
Na-oxalat 1 mg = 0,179 mg C 1:100 CuO	0,566 0,234 0,388 0,256	0,04 0,02 0,02 0,02	39,6 32,0 57,0 38,8	1,58 0,64 1,14 0,78	0,101 0,042 0,069 0,046	0,098 0,040 0,071 0,048
Thioharnstoff 1 mg = 0,158 mg C 1:100 CuO	0,820 0,936 0,918 0,412 0,386	0,04 0,02 0,02	52,2 55,8 56,6 53,7 50,6	2,09 2,23 2,26 1,08 1,02	0,130 0,148 0,145 0,065 0,061	0,130 0,139 0,140 0,066 0,063
Weinsäure 1 mg = 0,314 mg C 1:100 CuO	0,365 0,540 0,186 0,536	0,04 0,04 0,02 0,04	47,0 71,0 47,2 70,2	1,88 2,84 0,94 2,81	0,115 0,173 0,058 0,168	0,117 0,176 0,058 0,174

Tabelle 8
Elektrolytisch-potentiometrische Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen

die Fällung der Kohlensäure als Bariumcarbonat aus einer sehr verdünnten Barytlauge, deren Ionenkonzentration sich durch das Hinzutreten von Kohlensäure stark ändert. Die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige hat ein steiles Maximum bei der Potentialdifferenz Null zwischen einer in der Absorptionslösung befindlichen Platinelektrode und der 1 n Kalomelektrode, die als Bezugselektrode dient. Titriert wird ebenfalls mit einer Baryt-Lauge, und zwar derart, daß die Zusammensetzung der Absorptionslösung ständig nahezu dieser Potentialdifferenz Null entspricht. Die Titration ist statt mit Lauge auch elektrolytisch möglich.

Das entwickelte Verfahren ist besonders geeignet für die Bestimmung sehr kleiner Kohlenstoff-Gehalte oder derjenigen in sehr kleinen Substanzmengen. Es benötigt in der Serie mit Einwaagen von 0,3 bis 1 g Stahl für die Bestimmung etwa 5 min bei einer Fehlergrenze von $\pm 0,002\%$ C. Bei sehr kleinen Kohlenstoff-Gehalten und höheren Einwaagen läßt sich die Genauigkeit auf $\pm 0,0002\%$ C einengen.

Die Methode ist unabhängig von der Menge des für die Verbrennung benötigten Sauerstoffs, so daß auch der Kohlenstoff in schwer verbrennbaren Substanzen, wie z. B. Ferrochrom, ohne besondere Schwierigkeiten bestimmt werden kann.

Für die Verbrennung organischer Substanzen sind gleichfalls keine besonderen Vorrichtungen erforderlich. Sauerstoff-Überschuß und Zusatz von Katalysatoren, wie Kupferoxyd und Zinn, machen die schnelle Verbrennung auch solcher Substanzen möglich, die sonst schlecht reagieren. Andererseits sind gefährliche Überdrucke nicht zu erwarten, da die benötigten Mengen sehr klein sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 7. September 1951 [A 388]

Zusammenstellung der oberen Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Luft-Zusatzgas-Gemischen bei Partialdrucken des Zusatzgases von 10 und 50 mm Hg und bei Dichten des Wasserstoff-Zusatzgas-Gemisches von 4 bzw. 10.

(Die Zahlen bedeuten die % Luft im Gemisch.)

H₂ Obere Explosionsgrenze: 25,9 % Luft. T = 20,0° C.

Substanz	Obere Explosionsgrenzen			
	Partialdruck des Zusatzgases		Dichte des Gemisches	
	10 mm Hg	50 mm Hg	4	10
Ar	Luft 27,0%	Luft 26,5%	Luft 26,6%	Luft 25,0%
N ₂	27,5%	27,0%	27,0%	25,6%
CO ₂	30,5%	30,5%	30,4%	30,3%
Br ₂	Für 5,7 mm Hg Zusatz liegt die obere Grenze bei 34,4 ¹⁾			
NO ₂	29,0%	28,6%	28,8%	— ¹⁾
H ₂ S	34,2%	46,7%	46,2%	58,0%
NH ₃	28,0%	34,2%	39,0%	56,2%

¹⁾ Die entsprechenden Werte wurden wegen zu niedrigem Dampfdruck der Substanzen bei -5° C nicht ermittelt.