

A szén elektrometriás meghatározása

TÖRÖK LÁSZLÓ

Magyar Tudományos Akadémia Agrokémiai Kutató Intézet Szervestrágyázási Osztálya
Budapest

Talajlaboratóriumokban a szén meghatározását általában oxidimetria útján, permanganátos vagy krómsavas titrimetriás eljárással végzik. Ez eljárások gyorsak és tömegvizsgálatokra alkalmasak ugyan, de az alkalmazott oxidálószerekkel történő szervesanyag oxidáció nem tekinthető kvantitatív folyamatnak. Ezért az abszolút széntartalom pontos meghatározására talajlaboratóriumokban ma is a hosszadalmas Dennstedt-féle száraz égetési eljárást használják. A gyorsabb mikro-eljárások a talaj és trágyák inhomogenitása miatt nem használhatók.

Megpróbáltunk tehát egy olyan eljárást kidolgozni, amellyel a Dennstedt égetéshez hasonló pontossággal, de annál lényegesen gyorsabban lehet a talajok és trágyák széntartalmát meghatározni. A módszer kidolgozásánál foglalkozni kellett egyrészt a roncsolás módjával, másrészt a CO₂ kvantitatív mérésével.

Miután a krómsavas roncsolást az utóbbi időben Van Slyke és Folch létesítette, ezért égetési eljárásnak a kényelmesebb nedves égetést választottam. A CO₂ kvantitatív meghatározására pedig az ellenállás-méréseken alapuló elektrometrikus módszert tanulmányoztam.

Krómsavas roncsolás

Van Slyke és Folch [4] a nedves égetéses eljárás tanulmányozása során megállapítják, hogy a régebbi krómsavas módszerek alacsony CO₂ termelése a szén egy részének CO alakjában való távozásával magyarázható, továbbá, hogy az égetés tökéletességére a roncsoló oldat víztartalmának is befolyása van. Úgy találták, hogy ha a roncsolókeverék vízben szegényebb, az égés gyorsabb és tökéletesebb. Az oxidáló segédanyagokat vizsgálva azt találták, hogy egyedül a jódsav képes a roncsolásnál a csak szénmonoxidig oxidálódott szenet széndioxiddá oxidálni. Ezen tapasztalatok alapján Van Slyke és Folch olyan roncsoló oldatot ad meg, amely kénsav, foszforsav, krómsav és jódsav csaknem vízmentes oldata. A vízmentességet füstölő kénsav alkalmazásával biztosítja. Van Slyke és Folch ezt a roncsoló keveréket jó eredménnyel használta a legnehezebben roncsolódó szénvegyületeknél is, manometrikus szénmeghatározó készülékben.

Ugyane roncsoló keveréket használja C r e a d y és H a s s i d [1] gravimetrikus félmikro-szénmeghatározó módszerében.

A Van Slyke és Folch-féle módszer elsősorban mikro és szub-mikro eljárásnak készült. Trágyánál és talajnál az inhomogenitás miatt az elemzéseknél felhasznált minta mennyiség nagy, trágyánál 50 mg, talajnál 500–1000 mg. Ezért a roncsoló oldat mennyiségét, továbbá a káliumjodát és krómtrioxid mennyiségét bővebben kellett alkalmazni, mint az eredeti Van Slyke-féle eljárásnál.

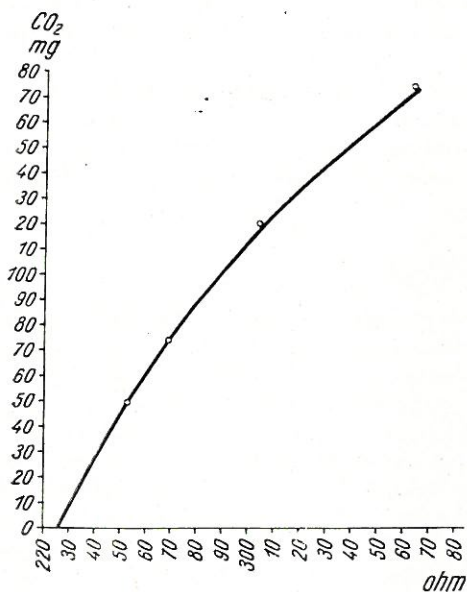
Ha kevés a roncsoló oldat és a káliumjodát, a jódsav bomlik, jódot ad le. A veszélyes jódfelszabadulást minden esetben elkerülhetjük, ha gondoskodunk arról, hogy a roncsoló oldat és káliumjodát fölöslegben legyen. Figyelembevéve

e körülményeket, mind a kromtrioxid, mind a káliumjodát mennyiségét megnöveltem és több krómsavoldattal dolgoztam. Van Slyke a forralás idejére másfél perccel elő, megjegyezvén, hogy az ennél hosszabb ideig tartó forralás nem kívánatos a jódsav bomlása, ill. jód felszabadulás miatt. Úgy találtam, hogy ha a roncsolóoldat bőven tartalmaz oxidáló anyagokat, a hosszabb forralás is minden zavar nélkül lehetséges. Túlhosszú forralás természetesen szükségtelen, 5 perc bőven elég nagyobb anyagmennyiség teljes elroncsolásához is.

A széndioxid elektrometrikus mérése

Szén meghatározásoknál a CO_2 -ot általában gravimetrikusan mérik, ami hosszadalmas és időt rabló művelet, ezért olyan eljárást kerestünk, amellyel a roncsolásból származó CO_2 -ot közvetlenül és azonnal megállapíthatjuk. Erre alkalmasnak látszott a CO_2 elektrometrikus mérése.

A CO_2 elektrometrikus mérése szenek és széntartalmú anyagok oxidálhatóságának, égési sebességének meghatározásából ismeretes [2, 3]. Ezek az eljárások azonban nem alkalmazhatók minden további nélkül szervesanyagok, talajok és trágyák széntartalmának kvantitatív meghatározására.



1. ábra

Kalibrációs görbe. A görbe felvétele 55-60 mg KHCO_3 adagokkal. A pontok 135-160 mg KHCO_3 mennyiségéből adódó eltéréseket jelölik.

Hátránya a báriumhidroxidnak, hogy erőlyes és nem olyan nagy, mint a nátriumhidroxidé. Heves gázáramlásnál és nagyobb hígításban CO_2 veszteség lép fel, ezért a bárium hidroxid oldat csak bizonyos koncentráció-intervallumban alkalmas a CO_2 kvantitatív meghatározására. Hátrányos a báriumhidroxidnál a csapadékképződés is, amely eltömődést okozhat és az elektrolitedény gyors kimosását nehezíti.

A CO_2 elektrometrikus mérése azon alapszik, hogy a széndioxidot báriumhidroxid oldatba vezetjük, amikor is oldhatatlan báriumkarbonát keletkezik. Ezáltal csökken a báriumhidroxid-tartalom és a báriumhidroxid oldat ellenállása az elnyelt CO_2 mennyiségétől függően növekszik. A feladat tehát a báriumhidroxid oldat ellenállásának mérése, amit az elektrolitok vezetőképességének mérésénél szokásos Wheatstone híd elve alapján végeztünk Kohlrausch-dob alkalmazásával.

A mérés érzékenysége annál nagyobb, mennél nagyobb ellenállás változással tudjuk az elektrolitban bekövetkező kis koncentrációváltozásokat észlelni. Ebből a szempontból a báriumhidroxid oldat különösképpen megfelelő, az ellenállás sokkal jelentékenyebb mértékben növekszik, mintha nátriumhidroxidban nyeltnénk el a CO_2 -ot, mivel a keletkező nátriumkarbonát maga is elektrolit, az elektrolit ellenállásának változása nem jelentékeny.

Ha a koncentráció változást létrehozó CO_2 mennyiséget a CO_2 elnyelése után mért ellenállás függvényében, grafikusan ábrázoljuk (vízszintes tengelyen az ellenállást, függőleges tengelyen pedig a CO_2 mg-ot), az 1. ábra szerinti görbét kapjuk. Az elnyelt CO_2 mennyisége és a mért ellenállás közötti összefüggés olyan, hogy az 1 mg elnyelt CO_2 -re jutó ellenállás változás fokozatosan növekszik. Az ellenállás változás eleinte, amíg a báriumhidroxid koncentrációja nagy, igen lassan növekszik. A báriumhidroxid oldat hígulásával mind nagyobb lesz az 1 mg CO_2 elnyelése után bekövetkező ellenállás növekedés. Ennek figyelembevételével, az elektrolit-edény kapacitását az elektródok közötti távolság növelésével úgy kell megválasztani, hogy már a kezdeti koncentrációnál az 1 mg CO_2 -re jutó ellenállás változás jól mérhető legyen. Ezt az általam használt berendezésnél, 2%-os báriumhidroxid oldat alkalmazásánál, 5,5 nagyságrendű kapacitással lehetett elérni. Ebben az esetben a kezdeti koncentrációnál, az 1 mg CO_2 elnyelése után bekövetkező ellenállás változás 0,5 ohm, még jól mérhető, míg kisebb, pl. 2-es kapacitásnál az ellenállás változás csak 0,2 ohm. 0,3 ohm-nál kisebb ellenállás változást pedig már nem lehet észlelni. Ha az elektrolit-koncentráció kb. a felére csökken, az 1 mg elnyelt CO_2 -re jutó ellenállás növekedés 2 ohm, igen kis báriumhidroxid koncentrációnál pedig a 20 ohm nagyságrendet is meghaladja. Ilyen nagy ellenállásváltozások mérése azonban a használt berendezéssel már pontatlan és a túl híg báriumhidroxid oldat nem nyeli el kvantitatíve a CO_2 -ot.

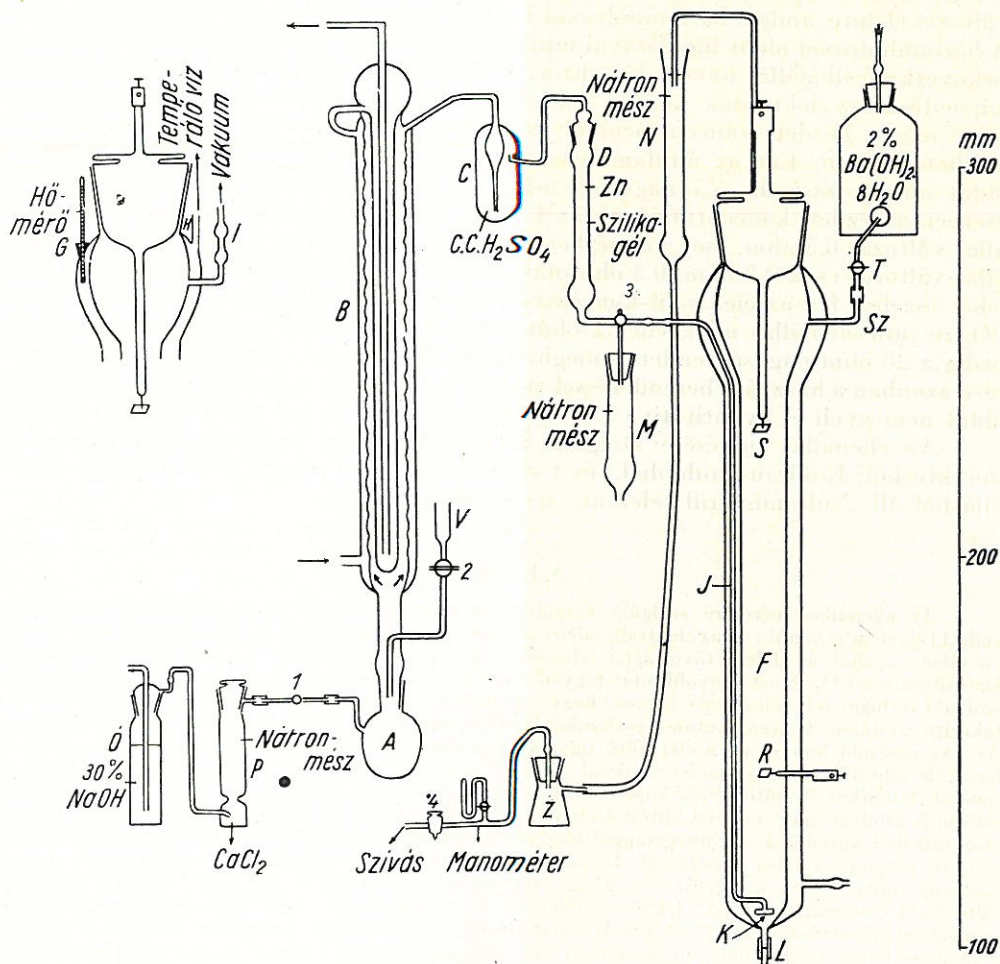
Az ellenállás mérésére szolgáló berendezés egy 2 V-os akkumulátorból, induktorból, Kohlrausch-dobból, és 1 db. 0,1-től 2000 ohmig mérő dekádós ellenállásból áll. Null-műszerül telefont használtam.

A készülék

Az ellenállás mérésére szolgáló készülék megszerkesztésénél a következő szempontokat kellett figyelembe venni: 1. az elektrolit edény alakja olyan legyen, hogy az elektródokat a kapacitás növelése céljából megfelelő távolságba lehessen egymástól elhelyezni. 2. A CO_2 elnyelődésének biztosítására a CO_2 minél nagyobb utat tegyen meg az elektrolitban és 3. az elektrolit befogadására szolgáló térfogat lehetőleg nagy legyen, hogy egymásután több elemzést lehessen végezni időmegtakarítás céljából. E szempontok figyelembevételével készült berendezés rajza a 2. ábrán látható. Az (A) roncsoló lombik és a (B) hűtő ugyanolyan mint amilyent Cready és Hassid [1] használt félmikro szénmeghatározásuknál. A 490 mm hosszú (B) hűtő csiszolattal illeszkedik a roncsoló lombikra. A hűtő külső köpenyében levő hűtővíz egy a hűtő tengelyébe helyezett belső csövön is átfolyik, hogy evvel a hűtést erősebbé tegye. A roncsoló lombikok mérete 50 ml. A hűtő alsó szárából kinyúló 2. sz. üvegesappal ellátott (V) kehely a roncsoló sav lebocsátására szolgál. A hűtő kivezető nyílása koncentrált kénsavat tartalmazó mosó ill. buborék számlálóval (C) van összekapcsolva, ennek kivezetőcsöve pedig csiszolattal illeszkedik a (D) szűrőcsőre. A szűrőcső töltése 1/4 rész granulált cink, 3/4 rész szilikagél. A szilikagél felett levő cink az esetleges kénsavcseppek visszatartására szolgál. A kénsav átjutása ellen biztosít még a gázmosó kivezető csövének, a gázmosó belső terébe nyúló, elvékonyított és felfelé hajlított cső nyílása. A szilikagél rendeltetése a nedvesség és esetleges jódgőzök megkötése. A (D) szűrőcső három furatú T alakú csapban [3] folytatódik és csiszolattal illeszkedik az elektrolit edény (J) bevezető csövére.

Az ellenállás mérésére szolgáló (F) elektrolit-edény, 570 mm hosszú, 37 mm \varnothing -jú üvegcső. Az elektrolit edényt 60 mm \varnothing -jú üveg köpeny veszi körül, amelyben az ultratermosztátból táplált állandó hőmérsékletű víz cirkulál. A temperáló vizet tartalmazó üvegeköpeny felső része ki van öblösítve, hogy abba a hőmérséklet ellenőrzését szolgáló 1/10 $^{\circ}\text{C}$ -ra beosztott hőmérőt a (G) nyíláson behelyezhessük, továbbá, hogy a temperáló víz (H) kivezetőnyílásának is helye legyen. A (G) hőmérőnyílás és (H) vízkivezető cső az oldalnézetben rajzolt ábrán látható. Ezen az ábrán látható a kétgolyós (I) cső, az elektrolit edény gázkivezető csöve, amely az előlnézetben rajzolt ábrán a készülék mögött van. A temperáló köpenyben elhelyezett és a végén G1-es szűrőlappal lezárt (I) cső, az elektrolit edény legalján nyílik be az elektrolit edénybe, ezen keresztül áramlik a CO_2 finom buborékok alakjában a báriumhidroxidba. Az elektrolit edény kivezető nyílása (L), vakuum gumival van lezárva úgy, hogy a cső végződésig üvegbotot dugunk a vakuum gumiba. Meg kell említeni, hogy a gáz bevezetés fenti megoldása nem bizonyult megfelelőnek, mert a szűrőt könnyen eltömi

a báriumkarbonat-csapadék és megakad a gázáramlás. Ezért a szűrőt perforálnom kellett és hogy az emiatt megnagyobbodott buborékok érintkezését a báriumhidroxiddal tökéletesebbé tegyem, a cső alsó részét üvegyönggyel töltöttem meg. Helyesebb megoldás volna, ha a gázbevezető 3-4 megfelelő átmérőjű kapillárisba végződne. Nem tökéletes az elektrolit edény leveztető nyílásának lezárása sem két okból. Egyrészt az elvékonyított cső végződésében könnyen levegő marad a bárium-



2. ábra

Széndioxid meghatározására szolgáló készülék rajza.

hidroxid betöltésekor, amit pedig gondosan kerülnünk kell, másrészt a szűkületben levő báriumhidroxid nehezen keveredik. Ezért helyesebb megoldás ha az egész szűkület le van zárva csiszolatos üvegdugóval. Az (M) és (N) nátronmészrel töltött cső, amelyek a báriumhidroxidos edényt védik a külső légtör széndioxidjától. Az (O) edény 30% nátriumhidroxidot tartalmazó gázmosópalack, (P) gázszűrőtorny, alsó részében kalciumklorid, felső részében nátronmész van, amelyet kalciumklorid fed be. O és P a CO₂ áthajtására szolgáló levegőt szűri meg a széndioxidtól. (R) és (S) platina-korommal bevont platinalemez elektródok. Az (R) elektród rögzített az (S) kivehető elektród. Az elektródok közötti távolság kb. 235 mm. Az elektrolit edény a (T) csappal ellátott (SZ) csővel

van összekapcsolva a 10 literes báriumhidroxidot tartalmazó edénnyel, amelyet nátronmeszes csővel védünk a levegő széndioxidjától. (Z) szívópalack biztosító szeleppel a berendezés vákuum alá helyezésére. A szívópalack elé célszerű manométert helyezni, háromfuratú csappal a vákuum ellenőrzésére.

Az elektrolit edény megtöltése és a kalibrációs görbe felvétele

A CO_2 elnyelésére 2%-os báriumhidroxid szolgál. A mérésre alkalmas koncentráció-intervallum 2- és 1% között van. Az elektrolit edényben levő báriumhidroxid mennyisége 162 ml, aminek koncentrációja kb. 200 mg CO_2 elnyelése után csökken 1%-ra, tehát egyszeri töltéssel 200 mg CO_2 -ot mérhetünk megbízhatóan. Az ellenállás mérést 25 C°-on végeztem. Mielőtt az elektrolit edényt megtöltenénk az ultratermosztátot bekapcsoljuk és megvárjuk, míg a hőmérséklet 25 C°-ra beáll. A hőmérséklet állandóságára vigyázni kell, $\pm 0,1$ C°-nál nagyobb hőmérséklet-ingadozást nem szabad megengedni. A gondosan megtisztított elektrolit-edényt a T-csap megnyitásával 2%-os báriumhidroxid oldattal töltjük meg olyan magasságig, hogy a kiszélesedő rész alatt kb. 2 cm-nyi szabad térfogat legyen. Ezt a helyet az elektrolit edényen, vagy a (J) csövön pontosan megjelöljük, hogy mindig azonos térfogatú báriumhidroxid legyen az elektrolit edényben, amire igen gondosan kell ügyelni és vigyázni kell arra is, hogy töltésnél légbuborék ne maradjon a szűkületben és üveggyöngyök között. Kis térfogatkülönbségek jelentékeny hibát okozhatnak. Ezután a berendezésen széndioxid-mentes levegőt áramoltatunk át 10 percig, majd az L gumicső lehuzásával leengedjük a báriumhidroxidot s újra megtöltjük a jelig. A méréseket az ilyen módon széndioxidtól mentesített berendezéssel végezzük. Töltés után kb. $\frac{1}{2}$ óráig várunk, amíg a báriumhidroxid a végső ellenállás értékét felveszi, amit úgy állapítunk meg, hogy a Kohlrausch-dob csúszó kontaktusát középre, az 500-as osztályzatra állítjuk és a dekádós ellenálláson leolvassuk a keresett ellenállást. A báriumhidroxid kezdeti ellenállási értékét feljegyezzük. Minden töltésnél ugyanazt az ellenállás-értéket kell megkapni. $\pm 0,3$ ohmnál nagyobb ingadozást nem engedhetünk meg.

Mielőtt a tulajdonképpeni mérést végeznénk, ismert CO_2 mennyiségekkel kalibrációs görbét készítünk, a vízszintes tengelyre az ellenállásokat, a függőleges tengelyre pedig a CO_2 mennyiségeket írva fel mg-ban. A széndioxid fejlesztésére legcélszerűbb pro anal. káliumhidrokarbonátot használni, amelyet ugyanúgy készítünk el, amint az a titer beállításoknál szokásos.

A kalibrációs görbe felvételéhez 55-65 mg káliumhidrokarbonátot (25-30 mg CO_2) mérünk be analitikai mérlegen, erre a célra készített kis üvegcsészécskébe. Az üvegcsészét a bemért káliumhidrokarbonáttal az 50 ml-es roncsoló lombikba csúsztatjuk, majd a roncsoló lombikot a hűtőre helyezzük, miután a roncsoló lombik és a hűtő száját kihevítéssel besűrített foszforsavval bekentük. A 2-es csapot ugyancsak foszforsavval kenjük be. Ezután 6-8 ml koncentrált kénsavat öntünk a V-tölcsérbe, az 1, 2 és 4-es csapokkal lezárjuk a berendezést a külvilág felé, a 3-as csappal pedig a roncsolórészt összekapcsoljuk az elektrolit edénnyel. A vízlég-szivattyút gyengén megindítjuk és a 4-es csap óvatos nyitásával részleges vákuum alá helyezzük a berendezést. Kb. 5 perc múlva a 4-es csap elforgatásával a szívást leállítjuk, a 2-es csapot nyitjuk és a kénsavat 1 ml zárófolyadék visszahagyásával leengedjük a roncsoló lombikba. 2 percig mikrolánggal hevítjük, majd az 1-es csapot megnyitjuk és áthajtjuk a széndioxidot a báriumhidroxid oldatba. A CO_2 tökéletes elnyelését lassú, egyenletes gázáramlattal biztosítjuk, amit a buborék-számlálóval ellenőrzünk. Kb. 15 perc múlva az 1-es csapot zárjuk, a 3-as csapot pedig $\frac{1}{4}$ fordulattal úgy állítjuk, hogy a buborékolás a báriumhidroxidban meg-

szűnjön és figyeljük az ellenállás változást, amit 2-3-szor megismételünk. Búborékolás az ellenállás mérését zavarja, ezért leolvasáskor az elektrolitnak nyugalomban kell lenni. A CO_2 áthajtása 30-35 percet vesz igénybe, utána még 10 percig CO_2 mentes levegőt hajtunk át a berendezésen és amennyiben 10 percen belül ellenállásváltozást nem észlelünk, a mért ellenállást, mint végső ellenállás értéket leolvassuk és feljegyezzük. Ha a mérés befejezése után még vákuum volna a készülékben, az 1-es csap nyitásával ezt megszüntetjük, majd ismét zárjuk az 1-es csapot, a 3-as csapot pedig $\frac{1}{4}$ fordulattal úgy állítjuk, hogy a roncsoló rész a báriumhidroxid felé zárva legyen. Ezután a következő méréshez cseréljük a roncsoló lombikot, amelyben már előre behelyeztük a következő ugyancsak 55-65 mg káliumhidrokarbonátot. A mérést addig folytatjuk hasonló módon, míg a báriumhidroxid kh. 250 mg széndioxidot nyelt el.

Ha a kalibrációs görbe felvételét befejeztük, L-nél leengedjük a báriumhidroxidot, és az elektrolit edényt híg sósavval kimossuk. A sósavas mosás után deszt. vízzel háromszor öblítünk, és az utolsó öblítő víznél 8-10 percig széndioxidmentes levegőt szívattunk át a készüléken, végül báriumhidroxiddal öblítünk úgy, hogy egyszer megtöltjük az edényt báriumhidroxiddal. A mosást úgy végezzük, hogy a sósavat és deszt. vizet az L csövön át juttatjuk az elektrolit edénybe Deville nívopalack segítségével, amelynek emelésével és süllyesztésével jól át lehet mosni az elektrolit edényt. Az elektródot tartó üvegdugót a kalibrációs görbe felvétele után elmozdítani nem szabad, mert ez esetleg kapacitásváltozást okozhat, azonkívül a mosás felülről kényelmetlen is.

A kalibrációs görbe felvétele után még ellenőrző méréseket végzünk nagyobb, 50-65 mg széndioxidot szolgáltató káliumhidrokarbonát mennyiségekkel. (135-160 mg KHCO_3) ugyancsak 250 mg CO_2 elnyeléséig. Több kalibrációs görbe felvételéből egyértelműen meg lehetett állapítani, hogy a nagy és kis CO_2 mennyiségekből nyert görbék, a görbe alsó részét kivéve, nem teljesen fedik egymást. Ez avval magyarázható, hogy ha a térfogat egységben levő CO_2 mennyisége túl sok, még erősebb higulás előtt kis CO_2 veszteségek lépnek fel. A görbék közötti eltérés 200 mg CO_2 elnyeléséig nem jelentős, de szükséges figyelembevenni, ezért kis és nagy CO_2 mennyiségekre egyaránt meg kell állapítani az ellenállás értékeket. A 1. ábrán látható a két görbe lefutása közötti kis eltérés. A görbék 95 mg CO_2 -ig fedik egymást, de azután a 135-160 mg-os görbe kissé elmaradt. Ennek megfelelően nagyobb CO_2 mennyiségek mérésénél mindig a kisebb meredekségű görbe ad helyes értékeket. A két görbe közötti eltérés ha a báriumhidroxid oldat koncentrációja 1% alá csökken, már jelentős.

Égetés

Van Slyke és Folch-féle roncsoló oldat készítése. 1 literes becsiszolt dugós Erlenmeyer lombikba 333 ml 20% szabad SO_3 -at tartalmazó füstölő kénsavat öntünk, amelyhez 40 g krómtrioxidot (CrO_3) és 167 ml 1,74 fajsúlyú foszforsavat adunk. A keveréket dróthálón, 140-150 $^\circ\text{C}$ -ra melegítjük, majd bedugaszoljuk és kihűlni hagyjuk. A kihűlt krómsav oldatot jól záró üvegdugós üvegben tároljuk, amelynek nyaka pohárral lezárható, hogy portól, szervesanyag szennyezéstől és nedvességtől óvjuk.

A várható széntartalomtól függően, talaj esetében 500-1000 mg-ot, igen gondosan homogenizált, 0,2 mm-es szitán átszitált trágyából 40-50 mg-ot, üvegedénykébe mérünk. A bemérés nagyságára nézve általában irányadó, hogy az egy roncsolásból fejlődő CO_2 mennyiségének nagyságrendje, 40-50 mg CO_2 (12-

15 mg C) legyen. Kisebb bemérésekkel dolgozni talajoknál és trágyáknál, az inhomogenitás miatt nem célszerű, nagyobb anyagmennyiség pedig túl sok bárium-hidroxidot fogyaszt és gyakran kellene tölteni az elektrolit edényt. Tiszta szervesanyagoknál természetesen 20-25 mg CO₂-ot adó kisebb anyagmennyiségekkel is dolgozhatunk. Ha a vizsgálandó anyag várható széntartalma 12-15 mg, a roncsoló lombikba 1 g káliumjodátot mérünk be, az üvegedénykébe bemért anyagot

I. táblázat
Szervesanyagok talajok és trágyák széntartalmának elemzési adatai

(1) Anyag	(2) Talált C %	(3) Közéérték C %	(4) Számított C %	(5) Hiba % talált értékből	(6) Hiba % valódi értékből
Ribóz	39,95	39,81	39,99	0,45	0,45
	39,90				
	39,94				
	39,45				
Koleszterin	83,38	83,47	83,86	0,31	0,45
	83,16				
	83,92				
	83,80				
	83,43				
Istállótrágya (7)	83,16	28,50	—	0,59	—
	28,66				
	28,45				
	28,69				
	28,11				
Keszthelyi barna erdő- talaj (8)	28,67	1,942	—	1,08	—
	28,44				
	1,953				
	1,936				
	1,956				
	1,913				
Nyíregyházi barnahomok (9)	1,913	0,482	—	1,14	—
	1,982				
	0,470				
	0,484				
Dinátriummonofenilfoszfát	0,479	—	—	—	—
	0,487				
Vasborsó I.....	29,98	—	—	—	—
	30,24				
Vasborsó II.....	0,603	—	—	—	—
	0,599				
Vasborsó II.....	0,370	—	—	—	—
	0,373				

az edénykével együtt a roncsoló lombikba csúsztatjuk és a lombikot a hűtőre helyezük. Sorozatméréseknél több lombikkal dolgozunk, ilyenkor a káliumjodátot előre bemérjük a lombikokba. A V-kehelybe 15-16 ml roncsolósavat öntünk, majd mint a kalibrációs görbe felvételénél leírtuk, a készüléket 5 perces szívatással részleges vákuum alá helyezük. 5 perc múlva a 4-es csap elfordításával a vákuum alatt levő rendszert a külvilág felé lezárjuk és a 2-es csap nyitásával a roncsoló oldatot az A roncsoló lombikba csurgatjuk, 1 ml zárófolyadék visszahagyása mellett. Ezután kis mikrolánggal óvatosan forrásig hevítjük a roncsolókeveréket ügyelve arra, hogy a gázfejlődés ne legyen túl heves, amit avval biztosíthatunk, hogy a

hevítést időnként néhány másodpercre megszakítjuk. A forralást legfeljebb 5 percig végezzük, utána az 1-es csapot óvatosan nyitjuk és széndioxidmentes levegővel, mint a kalibrációs görbe felvételénél leírtuk, a CO_2 -t áthajtjuk a báriumhidroxidba. A meghatározás további menete ugyanúgy történik, mint a kalibrációs görbe felvételénél. Ilyen módon egymásután annyi elemzést végezhetünk, míg a báriumhidroxid kb. 200 mg CO_2 -ot nyelt el.

A módszer használhatóságának és pontosságának megállapítására ismert szervesanyagok széntartalmát, majd talaj és trágya széntartalmát határoztam meg. Az elemzési adatok az 1-es táblázatban láthatók. A ribóz és koleszterin átkristályosítással tisztított anyag, míg a dinátriummonofenilfoszfát széntartalmát előzetes tisztítás nélkül határoztam meg, ezért ennek valódi szénértékét nem adtam meg. A trágyamintát többszöri átdaralással homogénizáltam, minden darálás után 0,2 mm-es szitán átszitáltam és a durvább maradékot ismétellen daráltam, míg csak az egész anyag át nem ment a szitán. A talajminta homogennek látszó anyag, amelyből a szemmel látható gyökérrészeket kiszitáltam.

A koleszterint mint nehezen oxidálható anyagot azért választottam, mivel az irodalmi adatok szerint a koleszterin CO_2 tartalma a krómsavas égetéseknél az elméleti érték alatt marad, csupán a Van Slyke-féle erélyes krómsavas keverékkel adott elméleti C-értéket.

A mérések hibáját a középértéktől való eltérések középértéke százalékában fejeztem ki, a ribóznál és koleszterinnél ezen kívül megadtam a hibát úgy is, hogy a mérések középértékének a valódiértéktől való eltérését fejeztem ki százalékban.

Az eredményekből látható, hogy a mérés pontossága kielégítő és hasonló a Denstedt módszerhez. A talajnál kapott nagyobb hibaszázalék az inhomogenitásnak tulajdonítható. Hiányossága a módszernek, hogy a kb. 1 órás elemzési időtartam még mindég elég sok, jöllehet legalább $1/3$ -dal rövidebb, mint a Denstedt-módszer. Hiányossága a berendezésnek továbbá, hogy a CO_2 elnyelése csak szűk koncentráció intervallumban megbízható. Nem reménytelen azonban ezeket a hibákat kiküszöbölni, egyrészt a roncsoló rész térfogatának csökkentésével, hogy a CO_2 áthajtás gyorsabb legyen, másrészt olyan elektrolit edény szerkesztésével, amelyben a CO_2 tökéletes elnyelése biztosítva van.

Összefoglalás

A talajok és trágyák széntartalmának kvantitatív meghatározására szolgáló gravimetrikus égetési módszerek hosszadalmasak. Ezen hiány pótlására megkíséreltük olyan eljárást kidolgozását, amely alkalmas arra, hogy a Denstedt égetéshez hasonló pontossággal, de annál lényegesen rövidebb idő alatt talajok és trágyák széntartalmát kvantitatíve meghatározzuk. A módszer a fejlődő széndioxid elektrometrikus mérésén alapul.

A szervesanyag roncsolására a Van Slyke-féle roncsoló oldatot használtam, Cready és Hassid által alkalmazott roncsoló berendezésben. A CO_2 elektrometrikus mérésére a 2. ábrán látható készüléket szerkesztettem. Az elektrometrikus mérés azon alapszik, hogy az égetésből származó CO_2 -ot báriumhidroxidba vezetjük és Wheatstone-híd segítségével mérjük a báriumhidroxid ellenállását. Hogy az ellenállás értékekből a CO_2 mennyiségét meghatározhassuk, ismert CO_2 mennyiségekkel, káliumhidrokarbonát alkalmazásával, kalibrációs görbét veszünk fel. Egy meghatározás időtartama kb. 1 óra, $1/3$ -dal rövidebb, mint a Denstedt égetés. A módszer pontossága megfelel a Denstedt égetés pontosságának. Az elemzéshez felhasznált anyagmennyiség trágyánál 50 mg, talajnál 500-1000 mg, ami elemzésenként

40-60 mg CO₂-nek felel meg. Ilyen CO₂ mennyiségek mellett az elektrolit edény egyszeri töltésével 4—5 elemzést végezhetünk. A módszer alkalmas tiszta szervesanyagok széntartalmának meghatározására is.

A módszer hiányossága, hogy a báriumhidroxid széndioxid elnyelése nem erélyes, ezért a CO₂ kvantitatív megkötésére csak egy bizonyos koncentráció-intervallumban (1-2% között) alkalmas és a gáznak a báriumhidroxidba való beáramoltatását lassú ütemben kell végezni. Amennyiben a hiba kiküszöbölése sikerül, a meghatározás idejét lényegesen lehet majd rövidíteni.

Érkezett : 1955 augusztus 24.

Irodalom

- [1] Cready R. M. & McHassid, W. Z. : Ind. & Eng. Chem. Anal Ed. 525. 1942.
 [2] Daniels Goodwin R. : Anal. Chem. 25. 263. 1953.
 [3] Papp, E., Romwalter A. & Antonescu, A. : Aluminium 3. 28. 1951.
 [4] Van Slyke, D. & Folch, J. : J. Biol. Chem. 136. 509. 1940.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЯ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л. Тэрэк

Научно-Исследовательского Института Агрохимии Академии Наук Венгрии, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Гравиметрические методы количественного определения содержания угля в почве и удобрениях с помощью сжигания очень длительны. Для ликвидации такого недостатка мы попытались разработать такой метод, при помощи которого имеется возможность количественно определить содержание угля в почве и удобрениях за более короткое время, чем при методе Денштега, но сохраняя его точность. Этот метод основан на электрометрическом измерении освобождающегося углекислого газа.

Для разрушения органического вещества использовали раствор Ван-Сликке и аппаратуру Криди и Хессиды. Для электрометрического измерения CO₂ составили аппарат, который изображён на рисунке 2. Электрометрическое исследование основано на следующем: Освобождённый при сжигании CO₂ поглощается гидроксидом бария, и изменение сопротивления раствора гидроксида бария определяется при помощи мостика Уйтстона. Для вычисления количества CO₂, из данных сопротивления составляются калибровочные кривые при помощи известных количеств CO₂ и гидрокарбоната калия. Для одного определения требуется около 1-го часа, т. е. на 1/3 меньше, чем при сжигании по Денштеду. Точность метода соответствует точности метода Денштеда. Количество веществ, использованных для анализа составляет у удобрений 50 мг, у почв 500—1000 мг, что соответствует для одного анализа 40—60 мг CO₂.

При таких количествах CO₂ можно проводить 4—5 анализов при одной заправке посуды электролита. Метод пригоден и для определения содержания угля чистых органических веществ.

Недостаток метода состоит в том, что поглощение углекислого газа гидроксидом бария недостаточно энергично, поэтому количественное связывание CO₂ происходит только в пределах определённой концентрации (между 1—2%) и пропускание газа через раствор гидроксида бария надо проводить медленно. Если удастся исключить этот недостаток, тогда время определения значительно сократится.

Таблица 1. Данные анализа органических веществ почв и удобрений. (1) Вещества. (2) Полученный C% (3) Средний C% (4) Вычисленный C% (5) Процент ошибок из найденных величин. (6) Процент ошибок из истинных величин. (7) Навоз. (8) Бурая лесная почва из Кестхель. (9) Бурый песок из Ниредьхаза.

Рис. 1. Калибровочная кривая.

Рис. 2. Схема аппарата для определения углекислого газа.

Elektrometrische Kohlenstoffbestimmung

L. TÖRÖK

Forschungsinstitut für Agrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Budapest

Zusammenfassung

Die bisher bekannten gravimetrischen Verbrennungsmethoden zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Böden und Düngern sind zu langwierig. Es wurde daher das Ziel gesetzt, ein Verfahren auszuarbeiten, mittels welcher eine quantitative Kohlenstoffbestimmung in Böden und Düngern mit einer — der Dennstedtschen Methode nahestehenden — Genauigkeit in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Die neue Methode beruht auf die elektrometrische Bestimmung des entstehenden Kohlendioxyds.

Die organische Substanz wurde in dem von Cready and Hassid angewandten Apparat mit dem Van Slykeschen Reagens zerstört. Die elektrometrische Kohlendioxydbestimmung wurde in einem selbst konstruierten Apparat (Abb. 2) durchgeführt. Das Prinzip dieser Bestimmung besteht daraus, dass man das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxyd durch eine Bariumhydroxydlösung absorbieren lässt, und folgendes die elektrische Leitfähigkeit der Bariumhydroxydlösung mittels einer Wheatstoneschen Brücke misst. Um die zahlenmässige Kohlendioxydmenge aus den Leitfähigkeitswerten berechnen zu können, wurde eine Auswertungskurve mit bekannten Kohlendioxydmengen — unter Anwendung von Kaliumhydrogencarbonat — aufgenommen. Eine Bestimmung erfordert nicht mehr als eine Stunde, d. h. um ein Drittel weniger Zeit als die Dennstedt-Methode. Die Genauigkeit des neuen Verfahrens entspricht der der Dennstedt-Methode. Die zur Analyse benötigte Substanzmenge ist bei Düngern 50 mg, bei Bodenproben 500—1000 mg, d. h. entspricht 40—60 mg Kohlendioxyd.

Bei solchen Substanzmengen ist eine Füllung des Elektrolytgefässes für 4—5 Analysen ausreichend. Die Methode ist auch für Kohlenstoffbestimmung in reinen organischen Substanzen gut anwendbar.

Es ist ein Nachteil der Methode, dass die Bariumhydroxydlösung — infolge ihrer schwachen Absorptionsfähigkeit — zur quantitativen Bindung des Kohlendioxyds nur in einem gewissen Konzentrationsintervall (1—2%) anwendbar ist, und ferner, dass die Durchströmung des Gases durch die Bariumhydroxydlösung nur mit einer niedriger Geschwindigkeit erfolgen kann. Wenn diese Nachteile beseitigt werden können, wird die Bestimmungsdauer wesentlich kürzer.

Tabelle 1. Angaben des Kohlenstoffgehaltes von organischen Substanzen, Böden und Düngern. (1) Substanz. (2) C, %, gefunden. (3) C, %, Mittelwert. (4) C, %, berechnet. (5) Fehlerwert, %, aus gefundenen Werten. (6) Fehlerwert, %, aus wahren Werten. (7) Stallmist. (8) Brauner Waldboden von Keszthely. (9) Brauner Sand von Nyíregyháza.

Abb. 1. Auswertungskurve

Abb. 2. Apparat zur Kohlendioxydbestimmung