

Treibhausgas im Klassenzimmer

Abschätzung des CO₂-Gehaltes mit einfachen Mitteln

VIKTOR OBENDRAUF

Die Abschätzung zeichnet sich durch sehr einfache Hilfsmittel und fast abfallfreies Arbeiten aus. Sie läßt sich als Schülerversuch in verschiedenen Unterrichtseinheiten auch in unteren Klassenstufen einsetzen.

CO₂-Prüfröhrchen: erst teuer, dann Abfall

Obwohl Kohlendioxid im Kohlenstoffkreislauf zentrale Bedeutung hat und Mitverursacher des „Treibhauseffektes“ ist, findet man in der Literatur kaum Hinweise zur preiswerten und einfachen (halb-)quantitativen Erfassung dieses Gases.

Abschätzung des CO₂-Gehaltes in Innenräumen im Hinblick auf den lufthygienischen Grenzwert von 0,1 Vol % (Pettenkoferzahl) bzw. zur raschen Kontrolle des MAK-Wertes (0,5 %, in Diskussion 0,25 % CO₂) ist mit entsprechenden Prüfröhrchen möglich. Umfangreichere Meßreihen mittels Gasspürpumpe und Prüfröhrchen scheitern meist an den beträchtlichen Kosten solcher Gasprüfröhrchen. Sie sind nach Gebrauch Sondermüll, der fachgerecht entsorgt werden muß.

Die klassische naßchemische Analyse von CO₂ (z. B. mittels Orsat-Apparatur) wird selbst einem gut ausgestatteten Schullabor kaum zugänglich sein. Mit der naßchemischen Bestimmung von CO₂ durch Anreicherung des Gases in Gaswaschflaschen konnte der Verfasser keine befriedigenden Ergebnisse erzielen, solange der zeitliche und apparative Aufwand für die Analysen den schulischen Gegebenheiten entsprach.

Die naßchemische Alternative

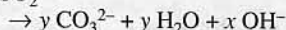
Überraschend gut reproduzierbare Werte (in der Ablesegenauigkeit mit der Prüfröhrchenmethode vergleichbar) liefert hingegen eine selbst entwickelte Methode der Probennahme und CO₂-Bindung mittels überschüssiger Na-

tronlauge in einem haushaltsüblichen Einmachglas und anschließender Rücktitration mit Salzsäure.

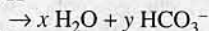
Eine orientierende Überprüfung der Methode ist über das in normaler Außenluft enthaltene CO₂ als Standard möglich, wobei bei etwas Übung und richtiger Probennahme tatsächlich meist Werte zwischen 0,033 und 0,038 Vol% erhalten werden. Die Durchführung der hauptsächlich für Innenräume konzipierten CO₂-Bestimmung ist einfach und wurde mit vielen Schülern erfolgreich durchexerziert.

Die Methode

Eine Luftprobe in einem Einmachglas wird mit einer definierten (überschüssigen) Menge Natronlauge solange intensiv geschüttelt, bis das CO₂ der Probenluft in der Absorptionsflüssigkeit praktisch vollständig zu Natriumcarbonat reagiert hat.



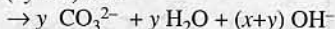
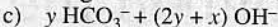
Die überschüssige Natronlauge bzw. das entstandene Carbonat werden anschließend mit Salzsäure gegen Phenolphthalein bis zum Hydrogencarbonat titriert:



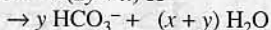
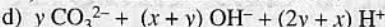
(Titration 1 mit Verbrauch A)

Durch die Verwendung von Phenolphthalein als Indikator (Umschlagbereich pH 9,6 - 8,0) kann unter den gegebenen Bedingungen die Sekundär-Reaktion von Salzsäure mit dem gebildeten Hydrogencarbonat zu CO₂ vermieden werden.

Da die Natronlauge-Konzentration bekanntlich nicht stabil ist, wird zum Reaktionsgemisch unmittelbar nach Erreichen des Äquivalenzpunktes (Entfärbung von Phenolphthalein) nochmals dieselbe Menge der betreffenden Natronlauge zugegeben (quasi Ermittlung des Blindwertes der Natronlauge).



Nach Zugabe dieser definierten Menge Natronlauge wird (diesmal ohne CO₂-Absorption) erneut mit Salzsäure titriert:



(Titration 2 mit Verbrauch B)

Der Verbrauch B muß entsprechend dem obigen Reaktionsschema immer systematisch um 1y mol höher sein als Verbrauch A. Wie den Gleichungen a) bis d) entnommen werden kann, entspricht der Mehrverbrauch an HCl (y

mol H⁺) bei der Titration 2 im Vergleich zur Titration 1 genau der ursprünglich absorbierten CO₂-Menge (y mol). Der Mehrverbrauch an HCl errechnet sich aus der HCl-Verbrauchsdifferenz: Verbrauch B – Verbrauch A. Die ursprünglich absorbierte Menge Kohlendioxid errechnet sich somit aus:

$$\text{mmol CO}_2 = \text{HCl-Verbrauch B} - \text{HCl-Verbrauch A} \\ (\text{in ml}) \cdot c_{\text{HCl}} (\text{in mol/l})$$

Mit Hilfe der Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ läßt sich bei bekannter Temperatur und gegebenem Druck das Volumen des zur Reaktion gebrachten CO₂ ermitteln und prozentual mit dem Volumen der eingesetzten Luftprobe in Beziehung setzen.

Geräte und Chemikalien

1 Einmachglas, Nennvolumen 3/4 l, mit integriertem (angebautem) Deckel inkl. Gummi (z. B. ausgelitertes Totalvolumen inkl. Deckelvolumen 990 ml)

1 Meßzylinder 250 ml (zur Volumenbestimmung des Einmachglases)

4 Maßkolben (mindestens) 1000 ml (zur Herstellung von verd. Salzsäure bzw. verd. Natronlauge)

1 Pipette 100 ml (zur Herstellung von verd. Salzsäure bzw. verd. Natronlauge)

2 Bechergläser 50 ml, mit Filzschreiber gekennzeichnet für HCl und NaOH zum leichteren Füllen der Spritzen

2 Einwegspritzen 20 ml, 1ml-Graduierung, ohne Nadeln, mit Filzschreiber gekennzeichnet für HCl und NaOH

1 Gummischlauch, Durchmesser ca. 8 mm, Länge ca. 50 cm, für die Probennahme
Natronlauge ($c \approx 0,001$ mol/l); hergestellt aus Merck-NaOH ($c = 1,0$ mol/l) durch Verdünnung 1:1000 mittels entsprechender Maßkolben und Pipette

Salzsäure ($c = 0,001$ mol/l); hergestellt aus Merck-HCl ($c = 1$ mol/l) durch Verdünnung 1:1000 mittels entsprechender Maßkolben und Pipette

1 PE-Tropffläschchen mit Phenolphthaleinlösung

Überprüfung der Methode mit Außenluft-CO₂ als Standard

Probennahme

Um das gut gesäuberte Einmachglas mit einer möglichst repräsentativen Außenluftprobe zu füllen, muß die Luft im Glas mittels Schlauch

aus dem weit geöffneten Glas herausgesaugt werden. Dabei soll der Schlauch ganz zum Boden des Glases reichen. Die abgesaugte Luft darf dabei nicht in Richtung Einmachglas strömen. Die Probennahme geschieht am sichersten im Freien und nicht vom Fenster aus, weil sonst mit CO₂ angereicherte Raumluft den Standard leicht verfälschen könnte. Wenn man sicher ist, daß die Luft im Einmachglas quantitativ durch Außenluft ersetzt wurde, muß das Glas sofort mittels Deckel und Klemme gasdicht verschlossen werden. Auf diese Weise lassen sich leicht transportable Luftproben sammeln, die zumindest in bezug auf den Gehalt an CO₂ praktisch konserviert sind und nicht sofort analysiert werden müssen.

Durchführung der Bestimmung

Mit Hilfe der Einwegspritze werden genau 40 ml Natronlauge ($c \approx 0,001$ mol/l) im dabei möglichst wenig geöffneten Einmachglas vorgelegt (Abb). Nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (PE-Tropffläschchen in schmalen Spalt zwischen Deckel und Glasrand stecken!) ist das Einmachglas sofort wieder ganz zu verschließen.

Zur vollständigen Umsetzung des Kohlendioxids im Einmachglas ist dieses nun mit der vorgelegten Natronlauge sehr kräftig (über Kopf) genau 5 min zu schütteln. Dabei kann das CO₂ nur durch wirklich kräftiges Schütteln vollständig ausgewaschen werden.

Das überschüssige Natriumhydroxid wird anschließend mit HCl ($c = 0,001$ mol/l) aus der „HCl-Spritze“ langsam neutralisiert (Titration 1). Die Salzsäure wird dabei in 0,5 ml-Portionen so zugegeben, daß der Deckel des Glases nur wenig geöffnet werden muß. Nach jeder Zugabe soll die Lösung bei geschlossenem Deckel gut umgeschwenkt werden.

Bedingt durch die sehr geringen Konzentrationen der Natronlauge bzw. der Salzsäure erfolgt die Entfärbung des Phenolphthaleins gegen Ende der Titration relativ langsam. Ein weißer Karton als Hintergrund bzw. Unterlage und die seitliche Beobachtung der sich entfärbenden Lösung (möglichst große Schichtdicke) erleichtern die Erkennung des Äquivalenzpunktes sehr. Der Verbrauch an HCl wird auf 0,5 ml genau als Verbrauch A notiert.

Nun werden mittels „NaOH-Spritze“ nochmals 40,0 ml der ursprünglich verwendeten Natronlauge bei nahezu geschlossenem Deckel in das Einmachglas „injiziert“ und erneut

mittels „HCl-Spritze“ in der oben beschriebenen Weise neutralisiert. Der Verbrauch an HCl bei dieser Titration 2 wird auf 0,5 ml genau als Verbrauch B protokolliert.

Berechnungsbeispiel

Verbrauch an HCl bei Titration 1 (Verbrauch A) = 18,0 ml
Verbrauch an HCl bei Titration 2 (Verbrauch B) = 31,5 ml

$$\begin{aligned} \text{mmol CO}_2 &= (B - A) \cdot 0,001 \\ &= (31,5 - 18,0) \text{ ml} \cdot 0,001 \\ &= 0,0135 \text{ mmol CO}_2 \end{aligned}$$

Berechnung des CO₂ in der Luftprobe
Volumen des Einmachglases
(Luftprobenvolumen) 0,990 l
Volumen vorgelegte Natronlauge 0,040 l
Volumen der Luft,
aus der CO₂ extrahiert wurde 0,950 l

Volumen des erfaßten CO₂ in der Luftprobe (in m³;
Luftdruck geschätzt auf 1 bar und Temp. 20°C):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,0135 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 293}{10^5}$$

$$V = 3,29 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 = 0,329 \text{ ml}$$

950 ml Luft: 100 % = 0,329 ml CO₂ : x
x = 0,035 %
Die Luftprobe enthält 0,035 Vol % CO₂.

Vereinfachung durch Faktor

Bei gleichen äußeren Bedingungen und gleichbleibendem Probenluftvolumen läßt sich selbstverständlich leicht ein Faktor (F) ermitteln, mit dem die HCl-Verbrauchs-differenz (B - A) zu multiplizieren ist, um direkt Vol % CO₂ zu erhalten:

$$\text{Vol \% CO}_2 = F \cdot (B - A)$$

Im konkreten Fall errechnet sich der Faktor
F = 2,59 · 10⁻³.

Bestimmung des CO₂-Gehaltes im Klassenzimmer

Durchführung der Bestimmung

Die Luftprobe wird wie beschrieben gewonnen.

Die Bestimmung erfolgt analog der in der Außenluft. Wegen des zu erwartenden höheren CO₂-Gehaltes ist jedoch eine größere Por-

tion NaOH (z.B. 80 ml) zur Absorption vorzulegen. Das dadurch verminderte Luftprobenvolumen ist bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Die für die Titration 2 nochmals vorzulegende Natronlauge muß nicht unbedingt wieder 80 ml betragen. So reicht zum Beispiel die Vorlage von 40 ml NaOH. Der experimentell ermittelte HCl-Verbrauch B' bei der Titration 2 ist dann aber auf fiktive 80 ml eingesetzter Natronlauge hochzurechnen (B = 2 · B').

Bestimmungsbeispiel

Klassenzimmer - Rauminhalt ca. 184 m³;
Mit Hilfe einer Gasuhr wurden aus einer CO₂-Druckflasche genau 184 l Kohlendioxid in den Raum gebracht und mittels Ventilator gut verteilt. Die Konzentration an CO₂ wurde auf diese Weise künstlich auf theoretische 0,13 % angehoben. Die Messung mit geeigneten Dräger-Röhrchen für Kohlendioxid ergab 0,12 % CO₂ bei systembedingten Toleranzgrenzen von +/-10...15 %.
Die naßchemische Probenahme und anschließende Bestimmung ergab:

Vorgelegtes NaOH-Volumen = 80 ml
Volumen der extrahierten Luft = 910 ml
Verbrauch an HCl bei Titration 1 (A) = 11,0 ml
Verbrauch an HCl bei Titration 2 (B) = 52,0 ml
mmol CO₂:
(B - A) · 0,001 = 41 · 0,001 = 0,041 mmol CO₂

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0,041 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 293}{0,980 \cdot 10^5}$$

$$V = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 1,02 \text{ ml}$$

910 ml Luft : 100 % = 1,02 ml CO₂ : x

Ergebnis:

$$x = 0,11 \%$$

Es wurde ein CO₂-Gehalt von 0,11 Vol % ermittelt.

Einsatz im Unterricht

Durch Verwendung eines einmal zu bestimmenden Faktors bei der Berechnung wird die beschriebene naßchemische Abschätzung des CO₂ bereits fast so komfortabel wie die Bestimmung des CO₂ mit Prüfröhrchen. Nach Vorbereitung der Chemikalien bzw. Bereitstellung der Gerätschaften benötigen Schüler für eine Bestimmung einschließlich Probenahme und Berechnung ca. 15 bis 20 min. Im Zuge der beschriebenen Analyse können jedoch wesentlich mehr Lehrplaninhalte (Säure-Base-Theorie, Neutralisationstition, Gasgleichung usw.) gefestigt werden, als dies

bei Verwendung von CO₂-Gasspürröhrchen der Fall wäre. Bei ähnlichen Fehlergrenzen wie bei der Prüfröhrchenmethode stellt sich außerdem vor allem im Rahmen von Schülerversuchen weder ein Kosten- noch ein Entsorgungsproblem. Durch den Einsatz von einfachsten Hilfsmitteln und Chemikalien in harmlosester Verdünnung kann die geschilderte CO₂-Abschätzung für Innenräume mit der Beziehung $\text{Vol \% CO}_2 = F \cdot (B - A)$ und etwas Übung selbst guten unteren Klassen im Schülerversuch zugänglich gemacht werden. Dabei zeigte es sich, daß gerade in Klassenräumen der lufthygienische Grenzwert von 0,1 Vol % CO₂ (Pettenkoferzahl) relativ leicht erreicht bzw. gar nicht so selten überschritten wird, was durch Vergleichsmessungen mit CO₂-Prüfröhrchen jeweils bestätigt werden konnte.

Literatur

- 1 Aurand, K., Seifert, B., Wegner, J.: Luftqualität in Innenräumen. – Gustav Fischer Verlag. – Stuttgart/New York, 1982
- 2 Obendrauf, V.: Skriptum zum AHS-Bundesseminar in Mariazell „Chemie des Wohnens“. – PI Steiermark, 1990
- 3 Rat der Sachverständigen für Umweltfragen: Luftverunreinigungen in Innenräumen. – Verlag W. Kohlhammer, 1987