

KONDUKTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE UGLJIČNOG DIOKSIDA

(Iz Zavoda za opću, anorgansku i analitičku kemiju Farmaceutskog fakulteta, Zagreb)

I. Mjerenje kod konstantne temperature

Promjena električne vodljivosti razrijeđenih lužina, uzrokovana apsorpcijom ugljičnog dioksida, upotrebljava se kao metoda za kvantitativno određivanje tog plina kao i kod analize karbonata i svih onih tvari, koje pod izvjesnim uvjetima mogu razvijati ugljični dioksid. Kad se kao apsorpciono sredstvo uzima natrijeva ili kalijeva lužina, uvođenjem ugljičnog dioksida vodljivost se smanjuje, jer je vodljivost otopine karbonata približno za polovicu manja od vodljivosti otopine hidroksida iste koncentracije¹. Kad se kao apsorpciona tekućina uzima otopina barijeva hidroksida, nastali barijev karbonat praktički ne sudjeluje u vodljivosti, te je efekt promjene vodljivosti znatno veći.

Mnogi autori², koji su nastojali razraditi ovu posljednju metodu, primijenivši je i za određivanje veoma malenih koli-

¹ M. D. Thomas, *Ind. Engin. Chem. (Anal. Ed.)* **4**, 253. (1932).

² J. R. Cain, L. C. Maxwell, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **11**, 852. (1919). — H. A. Spoeher, H. Mc. Gree, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **16**, 128. (1924). — A. C. Raymond, H. M. Winegarden, *Journ. biol. Chem.* **74**, 189. (1927). — L. E. Bayliss, *Bioch. Journ.* **21**, 662. (1927). — W. O. Fenn, *Proc. of the soc. f. exp. biol. and med.* **23**, 714. (1926); *Ber. ges. Physiol.* **38**, 636. — K. Gordon, J. F. Lehmann, *Journ. scient. Instruments* **5**, 123. — A. P. Matwejew, J. B. Pronin, O. I. Frost, *Žurnal prikladnoi himii*, **3**, 1223. (1930). — J. Derks, *Arch. Hyg. Bakteriol.* **110**, 329. (1933). — W. D. Treadwell, Th. Zürcher, *Helv. chim. Acta* **17**, 869. (1934). — A. S. Smith, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit.* **6**, 293 (1934). — S. Hatta, M. Katori, *J. Soc. Chem. Ind., Japan* **37**, 278. (1934). — K. W. Gorbatschew, *Himičeski Žurnal. Ser. B. Žurnal prikladnoi himii* **8**, 1508. (1935). — R. G. Newton, *Ann. Botany* **49**, 381. (1935). — J. G. Waugh, *Ind. Eng. Chem.; Analyt. Edit.* **9**, 96. (1937). — A. Lassieur, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **206**, 606. (1938). — T. Krasso, *Techn. Kurir* **9**, 63. (1938). — D. G. Clark, J. Shaperjr, O. F. Curtis, *Plant. Physiol.* **16**, 643. (1941).

čina ugljičnog dioksida (R. G. New t o n i dr.), našli su ponajprije pogodne koncentracije apsorpcionih sredstava. Zatim su tabelarno ili grafički prikazivali, kako se smanjuje vodljivost apsorpcione otopine određene koncentracije nakon apsorpcije poznate količine ugljičnog dioksida. Iz tako dobivenih podataka mogli su retrogradno odrediti nepoznatu količinu ugljičnog dioksida mjerenjem promjene vodljivosti iste apsorpcione otopine.

Koncentracija apsorpcione tekućine ne smije biti suviše velika, jer se u tom slučaju dobiva premalena promjena vodljivosti. S druge strane apsorpcione otopine malih koncentracija ne mogu kvantitativno apsorbirati ugljični dioksid, pa su stoga neki autori konstruirali komplicirane ćelije za apsorpciju. Štoviše neki primjenjuju cirkulaciju ugljičnog dioksida kroz apsorpcionu tekućinu.

Krivulje baždarenja, koje su autori dobili uz pomoć poznate količine ugljičnog dioksida, prikazivale su zavisnost izmjerenog otpora (odnosno vodljivosti) apsorpcione otopine od apsorbirane količine ugljičnog dioksida. Tako dobivene krivulje baždarenja specifične su za apsorpcionu tekućinu određene koncentracije, i zato je potrebno, da se kod ovakvih konduktometrijskih analiza prirede apsorpcione otopine onakve koncentracije, s kakvom je vršeno baždarenje. Međutim kod barijeva hidroksida, koji je za ugljični dioksid najzgodnije apsorpciono sredstvo, upravo to predstavlja izvjesnu poteškoću.

Da toj poteškoći izbjegne, A. L a s s i e u r je apsorpcione otopine, pomoću kojih je izvršio baždarenje, konzervirao u ampulama i s takvim je otopinama vršio konduktometrijsku analizu, dok je W. D. T r e a d w e l nastojao naći općeniti matematski izraz za zavisnost količine ugljičnog dioksida od izmjerene vodljivosti. T r e a d w e l o v izraz može se dobro primijeniti samo za koncentracione uvjete krivulje baždarenja, a za druga koncentraciona područja potrebno je ipak izvršiti nova empirijska baždarenja.

S i r ô z i H a t t a i M a t u w a k a K a t o r i određivali su otopljeni ugljični dioksid u vodi, i to iz razlike promjene vodljivosti barijeva hidroksida dodanog vodi, koja sadržava ugljični dioksid, i u onoj, iz koje je ugljični dioksid istjeran kuhanjem. Traženi CO_2 određuje se iz koncentracija barijeva hidroksida nakon taloženja barijeva karbonata, a te se koncentracije određuju iz vodljivosti otopine prema izvedenoj eksponencijalnoj jednadžbi. Pored toga rezultati su samo približno točni.

Naše nastojanje išlo je za tim, da se nađe opći izraz za primjenu ove metode, kako bi se omogućila njena upotreba i za kontinuirana određivanja ugljičnog dioksida, koji se oslobađa iz nekog reakcionog sistema, t. j. išlo se za tim, da se omogući brzo, jednostavno i kontinuirano mjerenje oslobođenih količina ovog plina kao funkcije reakcionog vremena, a nezavisno od koncentracije apsorpcione otopine. Istraživanja koja smo u tom pravcu izvršili, pokazala su, da se količina ugljičnog dioksida može odrediti računski, i to na temelju mjerenja promjene vodljivosti otopine barijeva hidroksida, bez obzira na njenu početnu koncentraciju, koja može varirati u velikom koncentracionom intervalu, već prema količini ugljičnog dioksida, koji se očekuje.

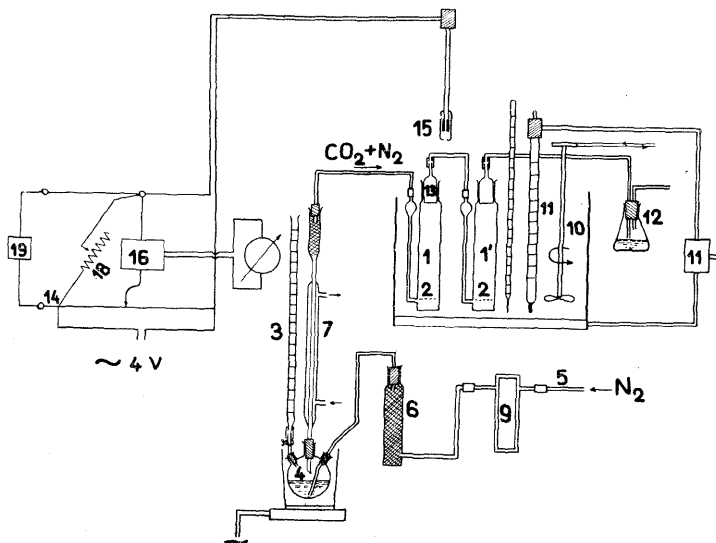
1. Opis aparature

Mjerenja su izvršena aparaturom, koja je shematski prikazana na slici 1. Kao apsorpciona posuda služio je apsorpcioni toranj 1 tvrtke Schott-Gen.-Jena od 600 ccm, visine 20 cm, s ugrađenim staklenim Gi-filtrom 2 za raspršivanje plina. Apсорpcioni toranj napunjen je sa 500 ccm otopine barijeva hidroksida, što daje visinu stupca od 18 cm.

Točno poznata količina ugljičnog dioksida uvođena je u apsorpcionu otopinu, kojoj je temperatura iznosila konstantno $25,0 \pm 0,02^\circ \text{C}$. Ugljični dioksid dobiven je iz otopine natrijeva karbonata poznatog titra, a ta se otopina pušta iz birete 3 u vruću (110°C) razrijeđenu (1:4) sumpurnu kiselinu 4. Nastali ugljični dioksid istjeran je strujom dušika. Dušik iz bombe 5 prethodno je očišćen od eventualnog ugljičnog dioksida prolazom kroz apsorpcione tornjiće s natronskim vapnom i natronskim azbestom 6. Prolazom plinske smjese kroz povratno hladilo 7, azbestni filter i filter od staklene vune 8, uklonjena je iz nje kondenzacijom vodena para. Smjesa plinova ulazi zatim u prvi apsorpcioni toranj 1, u kojem je ujedno mjerena vodljivost. Prvi apsorpcioni toranj spojen je s drugim 1', u kojem se nalazi barijev hidroksid veoma malene koncentracije. I u drugom apsorpcionom tornju mjerena je vodljivost, koja je za čitavog procesa bila konstantna, jer su koncentracioni uvjeti i brzina prolaza plinova bili takvi, da je u prvom tornju nastala uvijek kvantitativna apsorpcija. (Brzina strujanja dušika kontrolirana je diferencijalnim manometrom 9, a iznosila je, već prema koncentraciji barijeva hidroksida, do 0,2 litre na minutu). Drugi apsorpcioni toranj, s obzirom na malenu koncentraciju barijeva hidroksida, registrira lagano već 0,04 ccm CO_2 , ukoliko apsorpcija u prvom tornju ne bi bila kvantitativna.

Apsorpcione posude nalazile su se u vodenom termostatu 10, kojemu je temperatura bila konstantna na $\pm 0,02^\circ \text{C}$, što je postignuto uz pomoć živina kontaktnog termometra 11. Apсорpciona posuda 12, u kojoj se je nalazila otopina barijeva hidroksida, priječila je, da ugljični dioksid iz atmosfere uđe u apsorpcione tornjeve 1 i 1'. Pošto je ugljični dioksid apsorbiran u prvom tornjiću, stakleni čep 13 je na čas uklonjen, u tornjić 1 stavljena je elektroda 15 i izmjerena je vodljivost otopine barijeva hidroksida.

Vodljivost je mjerena Wheatstoneovim mostom 14 između platini-
ziranih platinskih elektroda za uronjavanje 15, koje su u otopini n/10
KCl kod 25° C pokazivale otpor od 42,5 oma. Elektrode su prije svakog
mjerenja oprane u jako razrijeđenoj solnoj kiselini i u destiliranoj
vodi. Krajevi mosta nalazili su se pod naponom od 4 volta izmjenične



Slika 1.

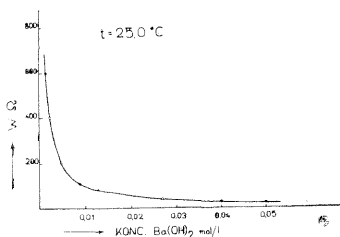
struje frekvencije 50 herca. Struja za miliampermetar 17 prethodno je pojačana trocijevnim pojačalom 16. Kod minimuma razlike napona pokazivao je miliampermetar minimum otklona. Istovremeno se utrnila indikatorska tinjalica na pojačalu. Vrijednost promjenljivog otpora 18 određena je pomoću Pontavi-Wheatstoneova mosta 19. Točnost mjerenja iznosila je 1 do 2‰.

Elektrodna ćelija za uronjavanje naročito je podesna kod kontinuiranog mjerenja ugljičnog dioksida, koji se oslobađa za nekog procesa, jer nije potrebno prekidati uvođenje ugljičnog dioksida u apsorpcionu tekućinu. To je omogućeno time, što se unatoč stalnom smanjivanju koncentracije barijeva hidroksida u apsorpcionoj otopini praktički ne mijenja koncentracija otopine u elektrodnim ćelijama za kratko vrijeme mjerenja otpora.

2. Eksperimentalni dio

Ponajprije je nađena zavisnost otpora W otopine barijeva hidroksida od njegovih koncentracija, kako to prikazuje dijagram 1. Krivulja je eksperimentalno dobivena mjerenjem otpora otopine barijeva hidroksida različitih koncentracija kod 25,0° C. Količina barijeva hidroksida određena je titracijom s 0,1 n HCl uz fenolftalein i kontrolirana je elektrotitracijom.

Dobivena krivulja predstavlja istostranu hiperbolu, gdje je umnožak otpora W i koncentracije barijeva hidroksida konstantan, a njeno srednja vrijednost iznosi 1,066.



Dijagram 1.

Analognu krivulju za zavisnost otpora otopine barijeva hidroksida od njene koncentracije dobili su i J. R. Cain i L. C. Maxwell.

U nizu daljih mjerenja, koja su izvedena opisanom aparaturom, nađena je zavisnost otpora W otopine barijeva hidroksida, određenog početnog otpora W_0 , od apsorbirane količine ugljičnog dioksida. Početni otpori W_0 varirani su u velikom intervalu od 32 do 2400 oma. Početne koncentracije barijeva hidroksida, koje korespondiraju početnim otporima W_0 , variraju između 0,04 i 0,001 mola/l, a vrijednosti tih koncentracija mogu se uzeti s dijagrama 1.

Rezultati jednog dijela ovakvih mjerenja prikazani su u tabeli 1, koja sadržava pet mjerenja s otopinama barijeva hidroksida različitih početnih otpora W_0 . Količina apsorpcione otopine iznosila je 500 ccm kao i kod ostalih pokusa. U prvu kolonu uneseni su otpori W u omima. U drugoj koloni nave-

dene su apsorbirane količine ugljičnog dioksida a u gram-ekvivalentima. Temperatura apsorpcione otopine iznosila je $25,0^{\circ}\text{C}$.

$t = 25,0^{\circ}\text{C}$; količina apsorpcione otopine: 500 ccm.

I		II		III		IV		V	
W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$
$W_0 =$		$W_0 =$		$W_0 =$		$W_0 =$		$W_0 =$	
32,3	0	69,4	0	171,0	0	282,0	0	403,0	0
35,0	39,08	86,0	43,08	236,0	24,00	353,0	8,616	463,1	4,000
38,0	82,16	116,0	86,16	282,0	32,31	403,0	12,924	500,2	6,051
43,1	124,24	182,0	129,24	371,0	43,08	450,0	16,000	535,0	7,600
49,4	172,32	473,0	172,32	400,0	45,60	482,0	17,632	571,5	9,101
56,8	215,40	610,0	179,01	458,5	49,54	569,0	21,54	600,1	10,202
68,9	258,48	3300	193,86	550,0	56,90	732,0	26,25	684,0	12,912
86,9	301,56			624,0	56,00			772,2	14,800
122,0	344,64								
207,5	387,70								
472,7	422,50								
730,0	434,00								

Tabela 1.

Dijagram 2. prikazuje te rezultate grafički.

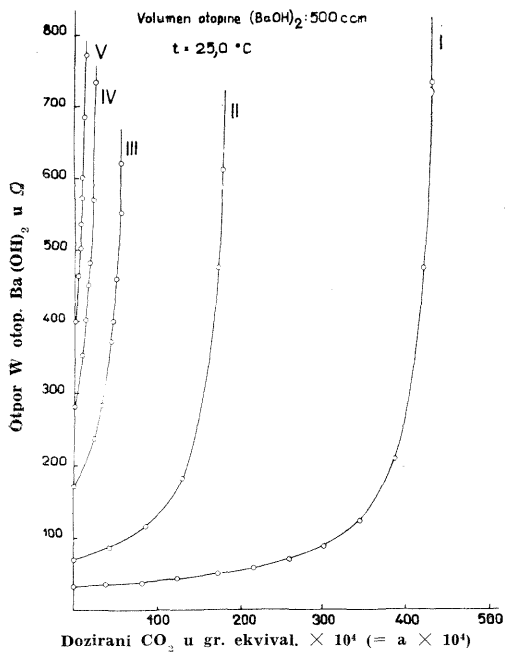
Početni otpori W_0 otopina barijeva hidroksida iznosili su — kako se iz tabele 1. vidi — 32,3, 69,4, 171,0, 282,0 i 403,0 oma.

Uvodimo li neku nepoznatu količinu ugljičnog dioksida u otopine barijeva hidroksida tih istih početnih otpora i istog volumena, možemo tu količinu ugljičnog dioksida odrediti iz dijagrama 2., pošto izmjerimo promjenu u otporu otopina.

Krivulja I istostrana je hiperbola, koja pomakom osi ordinata prelazi u drugi kvadrant koordinatnog sustava. Novi položaj osi ordinata odredili smo u ovom slučaju grafički. Jednadžba funkcije glasi:

$$-(C - a) \cdot W = k \quad (1)$$

gdje je C konstanta, kojoj je vrijednost 0,0452, jer je za taj iznos došlo do pomaka koordinatne osi. a je količina ugljičnog dioksida u gram-ekvivalentima, W je otpor otopine barijeva hidroksida u omima. Vrijednost konstante k neznatno varira u čitavom području funkcije I, kako to pokazuje tabela 2.



Dijagram 2.

$t = 25^\circ \text{C}$		
$-(C - \alpha)$	W	k
— 0,02782	50	— 1,391
— 0,01337	100	— 1,337
— 0 00887	150	— 1,331
— 0,00681	200	— 1,362
— 0,00557	250	— 1,392
— 0,00357	400	— 1,428
— 0,00210	700	— 1,470
$k_s = - 1,388$		

Tabela 2.

Jednadžba hiperbole (1) može se transformirati na ovaj oblik:

$$a = \frac{k + C \cdot W}{W} \quad (2)$$

odnosno

$$a = \frac{-1,388 + 0,0452 \cdot W}{W} \quad (2a)$$

Ako su nam poznate konstante k i C , može se pomoću jednadžbe (2) izračunati apsorbirana količina ugljičnog dioksida uvrštavanjem izmjerenog otpora one otopine barijeva hidroksida, kojemu početni otpor W_0 iznosi 32,3 oma (to je početni otpor baždarne krivulje I u dijagramu 2.).

Da se utvrdi mogućnost upotrebe jednadžbe (2), navedene su u tabeli 3. količine apsorbiranog ugljičnog dioksida u gram-ekvivalentima izračunate pomoću ove jednadžbe. Te količine treba da odgovaraju različitim izmjerenim otporima one otopine barijeva hidroksida, koja kod 25,0° C pokazuje početni otpor W_0 od 32,3 oma. Volumen apsorpcione otopine i opet je iznosio 500 ccm. Iz tabele je vidljivo, da se tako dobivene vrijednosti za CO_2 razlikuju samo neznatno od stvarno doziranih količina ovog plina (vidi i tab. 1, stupac I.).

W	Izračunati CO_2 u gr. ekvival. a	Dozirani CO_2 u gr. ekvival.	Pogreška $\frac{a - W_0}{W_0}$
49,4	0,0187	0,01723	+ 3,4
56,8	0,0214	0,02154	- 0,65
68,9	0,0256	0,02585	- 0,96
86,9	0,0297	0,03016	- 1,5
122,0	0,0342	0,03446	- 0,72
207,5	0,0388	0,03877	+ 0,07
472,5	0,0425	0,04225	+ 0,59
730	0,0435	0,04340	+ 0,23
t = 25,0° C			

Tabela 3.

Konstante k i C mogu se lagano odrediti računski iz izraza $a = \frac{k + C \cdot W}{W}$. a i W su naime poznate veličine dobivene na način opisan u vezi s prikazom tabele 1. Poznatim količinama ugljičnog dioksida a odgovaraju ovdje izmjereni otpori W .

Upotrebivši podatke stupca I tabele 1. možemo postaviti više kombinacija od po dvije jednadžbe s nepoznicama k i C , na pr.:

$$0,008216 = \frac{k + C \cdot 38}{38} \quad \text{i} \quad 0,038770 = \frac{k + C \cdot 207,5}{207,5};$$

$$0,021540 = \frac{k + C \cdot 56,8}{56,8} \quad \text{i} \quad 0,034464 = \frac{k + C \cdot 122}{122} \quad \text{i t. d.}$$

k i C mogu se odatle izračunati kao srednje vrijednosti mnogih kombinacija.

Tako su dobiveni podaci za srednje vrijednosti konstanti k i C :

$$k_s = -1,3617$$

$$C_s = 0,04537.$$

Te vrijednosti svakako su točnije od onih, koje su određene grafički ($C = 0,0452$, $k = -1,388$), iako se od njih znatno ne razlikuju.

Krivulje II, III, IV i V dijagrama 2. također su istostrane hiperbole, no one su od nove (desne) osi ordinata to više udaljene, što je početni otpor W_0 veći. Uvrštavanjem njihovih početnih otpora W_0 i računski određenih konstanti u jednadžbu (2) dobivamo iznos

$$\frac{-1,3617 + 0,04537 \cdot W_0}{W_0},$$

koji moramo odbiti od izračunate količine ugljičnog dioksida po jednadžbi

$$a = \frac{-1,3617 + 0,04537 \cdot W}{W}$$

tako, da općeniti izraz za računsko određivanje ugljičnog dioksida mjerenjem otpora otopine barijeva hidroksida, bilo kojih početnih koncentracija, dobiva oblik

$$a = \frac{k + C \cdot W}{W} - \frac{k + C \cdot W_0}{W_0}. \quad (3)$$

W_0 je pri tome početni otpor one otopine barijeva hidroksida (bilo koje prikladne koncentracije), koja nam otopina služi kod konduktometrijske analize kao apsorpciono sredstvo. Za svaki u procesu izmjereni otpor W može se lagano izračunati apsor-

birana količina CO_2 (a), ako su jednom zauvijek na spomenuti način određene konstante k i C . Temperatura treba, naravno, da je kod svih određivanja konstantna.

Pomoću jednadžbe (3) izračunate su količine ugljičnog dioksida, koje su apsorbirale otopine barijeva hidroksida početnih otpora W_0 u iznosu od 69,4, 171,0, 282,0 i 403,0 ohma. Time je obuhvaćen čitav interval koncentracija otopina barijeva hidroksida, koje dolaze u račun kod konduktometrijskog određivanja ugljičnog dioksida u količinama od 0,05 do 500 ccm ovog plina, što odgovara približno 0,1 mg do 1 g CO_2 .

Rezultati tih računa za otopine početnih otpora W_0 u iznosu od 69,4 i 171,0 oma prikazani su u tabeli 4. Vrijednosti za a , kod $W_0 = 69,4$, izračunate su prema tome pomoću jednadžbe

$$a = \frac{-1,3617 + 0,04537 \cdot W}{W} = \frac{-1,3617 + 0,04537 \cdot 69,4}{69,4}$$

Analogno su dobivene vrijednosti a za otopinu s $W_0 = 171,0$ oma, a navedene su u istoj tabeli 4.

W	Izračunati CO_2 u gr. ekvival. a	Dozirani CO_2 u gr. ekvival.	W	Izračunati CO_2 u gr. ekvival. a	Dozirani CO_2 u gr. ekvival.
$W_0 =$			$W_0 =$		
69,4	0	0	171,0	0	0
86,0	0,0038	0,0039	282,0	0,00313	0,00323
116,0	0,0080	0,0082	371	0,00430	0,00431
182,0	0,0122	0,0124	400	0,00456	0,00458
473	0,0168	0,0172	458	0,00498	0,00495
610	0,0174	0,0179	550	0,00549	0,00545
3300	0,0192	0,0194	624	0,00578	0,00560
$t = 25,0^\circ \text{C}$					

Tabela 4.

Iz ove se tabele vidi, da se izračunate vrijednosti za a neznatno razlikuju od stvarno doziranih količina ugljičnog dioksida.

Kada bismo kod funkcija, koje odgovaraju krivuljama IV i V, upotrebili konstante k i C dobivene iz krivulje I, nastale bi veće pogreške, jer je ovdje razlika koncentracija apsorpcijskih otopina suviše velika, t. j. početni otpori W_0 nisu istog

reda veličine. Stoga je podesnije, da se ove funkcije predstave konstantama dobivenim iz krivulje III, a te konstante možemo dobiti pomoću jednadžbe (2), ako u nju uvrstimo W i a iz kolone III tabele 1. Za k i C dobivene vrijednosti iznose sada $k_s = -1,2214$ i $C_s = 0,007585$. Kako se odatle vidi, konstanta k ima isti red veličine kao i konstanta dobivena iz krivulje I ($-1,3617$). Kasnija razmatranja pokazat će nam, da uzrok tome treba tražiti u činjenici, što je konstanta k specifična za elektrode, a zavisna je samo od temperature. Budući da je temperatura u oba slučaja konstantna ($25,0^\circ \text{C}$), a mjerenja su izvršena istim elektrodama, promijenila se je vrijednost konstante k samo u granicama eksperimentalnih pogrešaka.

Konstanta C_s se naprotiv bitno promijenila, jer ona predstavlja — kako smo već spomenuli — zapravo onu količinu CO_2 , što stvara maksimalan otpor apsorpcione otopine, kojom vršimo baždarenje, dakle otpor identičan s otporom čiste vode. To je prema tome ona količina ugljičnog dioksida, što je ekvivalentna barijevu hidroksidu prisutnom u otopini, kojom se vrši temeljno baždarenje.

U tabeli 5. izračunate su pomoću tako dobivenih konstanti k i C , a prema jednadžbi $a = \frac{-1,2214 + 0,007585 \cdot W}{W}$, količine ugljičnog dioksida, koje odgovaraju različitim otporima W . Dobivene vrijednosti za CO_2 (a) neznatno se razlikuju od stvarno doziranih količina.

W	Izračunati CO_2 u gr. ekvival. a	Dozirani CO_2 u gr. ekvival.
$W_s =$		
171	0,00040	0
236	0,00246	0,00240
282	0,00325	0,00323
371	0,00429	0,00431
400	0,00453	0,00456
458	0,00492	0,00495
550	0,00537	0,00549
624	0,00562	0,00560
$t = 25,0^\circ \text{C}$		

Tabela 5

Kod apsorpcionih otopina početnih otpora W_0 većih od 171,0 oma, izračunat ćemo količinu ugljičnog dioksida pomoću jednadžbe (3), u koju smo uvrstili naprijed dobivene konstante k i C :

$$a = \frac{-1,2214 + 0,007585 \cdot W}{W} = \frac{-1,2214 + 0,007585 \cdot W_0}{W_0}$$

Rezultate za otopinu s $W_0 = 282$ oma pokazuje tabela 6. Dobiveni podaci za a odlično se podudaraju s doziranim količinama ugljičnog dioksida.

W	Izračunati CO ₂ u gr. ekvival. a	Dozirani CO ₂ u gr. ekvival.	W	Izračunati CO ₂ u gr. ekvival. a	Dozirani CO ₂ u gr. ekvival.
$W_0 =$			$W_0 =$		
282	0	0	403	0	0
353	0,000870	0,000862	463	0,000390	0,000405
403	0,00130	0,00129	500	0,000590	0,000605
450	0,00161	0,00160	535	0,000750	0,000760
482	0,00179	0,00176	571	0,000894	0,000910
569	0,00218	0,00215	600	0,001005	0,001020
732	0,00266	0,00263	684	0,00125	0,00129
			772	0,00145	0,00148
$t = 25,0^\circ \text{C}$					

Tabela 6.

Unatoč velikoj osjetljivosti takve otopine, gdje malene količine apsorbiranog ugljičnog dioksida uzrokuju velike promjene otpora, može se ipak količina ugljičnog dioksida odrediti računski uz pogrešku do 2%.

U istoj tabeli 6. navedeni su i analogni podaci za otopinu s početnim otporom $W_0 = 403$ oma (vidi i krivulju V dijagrama 2.), gdje se radi o još dva puta manjim količinama CO₂.

Ove eksperimentalne činjenice dokazuju, da se određivanje ugljičnog dioksida mogu konduktometrijski vršiti uz upotrebu otopina barijeva hidroksida, koje se po koncentraciji znatno razlikuju od one otopine, kojom je vršeno baždarenje, t. j. određivanje konstanti k i C .

Te eksperimentalne činjenice ujedno su dokaz, da barijev karbonat, koji je nastao za procesa apsorpcije, praktički ne utječe na vodljivost niti bitno mijenja konstante ćelije.

3. Primjena opisane metode

Želimo li konduktometrijski određivati ugljični dioksid, koji se oslobađa tokom nekog procesa, potrebno nam je prije svega odrediti konstante k i C ćelije, koja nam stoji na raspolaganje za određivanje vodljivosti. Ove se konstante određuju doziranjem poznatih količina ugljičnog dioksida u otopinu barijeva hidroksida neke koncentracije, koja je nešto veća od ekvivalenta ukupnog ugljičnog dioksida, koji očekujemo u procesu. Nakon završene apsorpcije ugljičnog dioksida treba naime da nam otopina sadržava još neki mali suvišak slobodnog barijevog hidroksida.

Iz po dva podatka za a (dozirana količina CO_2) i W (otpor otopine poslije apsorpcije a) možemo prema jednadžbi (2) izračunati k i C , kako je to opisano na str. 147.

Pošto smo pripremili aparaturu i na opisani način odredili konstante k i C naše ćelije, možemo pristupiti mjerenju količina ugljičnog dioksida, koje se oslobađaju za procesa, što ga istražujemo. U tu svrhu treba namjesto posudice 4 sl. 1. staviti posudicu, u kojoj se odvija istraživani proces.

Ako se određuje ugljični dioksid u uzduhu, treba naravno isključiti sav uređaj, koji se nalazi pred apsorpcionim tornjem 1, te provoditi određene količine uzduha.

Kod ovakvih određivanja nepoznatih količina ugljičnog dioksida potrebno je, da kao apsorpcionu otopinu izaberemo otopinu barijeva hidroksida neke koncentracije, tako da je početni W_0 nešto veći od W_0 otopine, koja nam je poslužila kod upravo spomenutog baždarenja. Što je W_0 otopine za apsorpciju bliži otporu W_0 baždarne otopine, to će točnost mjerenja biti, naravno, veća.

Uvršćujući vrijednosti za k i C , W i W_0 u jednadžbu (3) dobivamo vrijednosti za količine ugljičnog dioksida u onim jedinicama, u kojima su izražene dozirane količine ugljičnog dioksida (gramekvivalenti u našem slučaju).

Karakter konstanti k i C

Da se utvrdi mogućnost primjene ove metode uz upotrebu različitih elektroda, a i zato, da se otkrije karakter konstanti k i C , učinjeni su pokusi s još jednom elektrodom (elektroda II). Dok je elektroda, kojom smo vršili glavna mjerenja (elektroda I) pokazivala u otopini 0,1 n KCl kod 25,0° C otpor od 42,5 oma, elektroda II davala je uz iste uvjete otpor

od 18,5 oma. Elektroda II pokazivala je otpor od 11,5 oma u onoj otopini barijeva hidroksida, u kojoj je elektroda I davala otpor od 32,3 oma (vidi tabelu 1. stupac I.).

Rezultati mjerenja elektrodom II. navedeni su u tabeli 7.

W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$
11,5	0	47,1	344,64
14,6	86,16	87,1	387,72
19,6	172,32	142,0	409,26
26,8	258,48	500	430,80
$t = 25,0^{\circ} \text{C}$			

Tabela 7.

Iz ovih podataka izračunate su prema jednadžbi (2) konstante k i C :

$$k_{II} = -0,53877$$

$$C = 0,0450.$$

Uz upotrebu elektrode I ove su vrijednosti iznosile:

$$k_I = -1,3617 \text{ odnosno } C = 0,0454 \text{ (vidi str. 147).}$$

Iz svega toga je vidljivo, kako smo to već spomenuli na str. 149., da je konstanta k specifična za elektrodu, dok konstanta C zavisi samo o koncentraciji barijeva hidroksida one otopine, koja služi kao apsorpciona otopina za baždarenje.

5. Pitanje utjecaja barijeva karbonata na vodljivost apsorpcione otopine

H. A. Spoe hr i H. Mc. Gree ustanovili su, da se vodljivost ćelije mijenja u toku apsorpcije ugljičnog dioksida radi precipitacije barijeva karbonata. A. C. Raymond i H. M. Winegarden kontrolirali su mjerenja H. A. Spoe hra i H. Mc. Gree a i ustanovili, da promjene ne nastaju, ako se ugljični dioksid apsorpira, prije nego dopre do elektroda. Promjena vodljivosti ćelije imala bi biti dakle uzrokovana taloženjem barijeva karbonata na samoj površini platinske elektrode, a ne zbog naknadne adsorpcije BaCO_3 na elektrodama.

Da provjerimo ovu pretpostavku H. A. Raymonda i H. M. Winegardena, umočili smo elektrode u otopinu barijeva hidroksida i izložili ih atmosferi ugljičnog dioksida. Barijev karbonat taložio se tako u samim porama platiniziranih elektroda, a posljedica toga bila je, da su takve elektrode pokazivale oko 15% veći otpor.

Također smo mjerili vodljivost bistrih otopina barijeva hidroksida, u kojima je barijev karbonat bio sedimentiran, a tako i nakon mućkanja. U uzmućkanim otopinama s mnogo suspendiranog BaCO_3 , otpor ćelije bio je povećan za 0,5—1%. Smatramo, da je pretpostavka H. A. Raymonda i H. M. Winegardena time dokazana.

Upravo s razloga, da se uklonimo stvaranju barijeva karbonata na samim elektrodama, vršili smo naša mjerenja elektrodama za uronjavanje. S filtrom G_1 Schott-Gen.-Jena apsorpcionog tornjića postigli smo disperziju plina u sitne mjehuriće, koje je otopina barijeva hidroksida lagano apsorbirala, prije nego što je plin mogao doprijeti do elektroda.

6. Granice primjene opisane metode

Opisana konduktometrijska metoda može se primijeniti za pojedinačna ili kontinuirana mjerenja slobodnog ugljičnog dioksida od ukupnih količina od približno 0,04—500 ccm (= 0,08—800 mg CO_2).

Za mjerenje podesne su približno ove koncentracije Ba(OH)_2 :

za količine CO_2		mola $\text{Ba(OH)}_2/\text{l}$
od 0,04 do oko	50 ccm	0,007
„ 25 „ „	150 „	0,015
„ 50 „ „	500 „	0,030

Najmanja količina CO_2 , koja se može jednim mjerenjem odrediti, iznosi oko 0,04 ccm = $3,57 \cdot 10^{-6}$ gramekvivalenta CO_2 . Razumije se, da u ovom ekstremnom slučaju treba upotrebiti najmanju od navedenih koncentracija barijeva hidroksida.

Ove granice dane su, dakako, količinom apsorpcione otopine od 500 ccm. — Smanjivanjem toga volumena može se znatno povećati osjetljivost ove metode, a granice njene primjene mogu se tako pomaknuti prema manjim količinama ugljičnog dioksida. Povećavanjem volumena apsorpcione otopine mogu se, s druge strane, granice primjene proširiti prema većim količinama ugljičnog dioksida.

II. Mjerenje kod različitih temperatura

U nizu pokusa moglo se ustanoviti, da je utjecaj temperature na konstantu k veoma znatan, no u onom temperatur-
nom intervalu koji praktički dolazi u račun kod kondukto-
metrijske analize, zavisnost je te konstante od temperature
linearna, kako ćemo to malo kasnije pokazati. Promjene
konstante k , uzrokovane temperaturom, mogu se dakle lagano
kod određivanja ugljičnog dioksida uzeti u račun i korigirati.

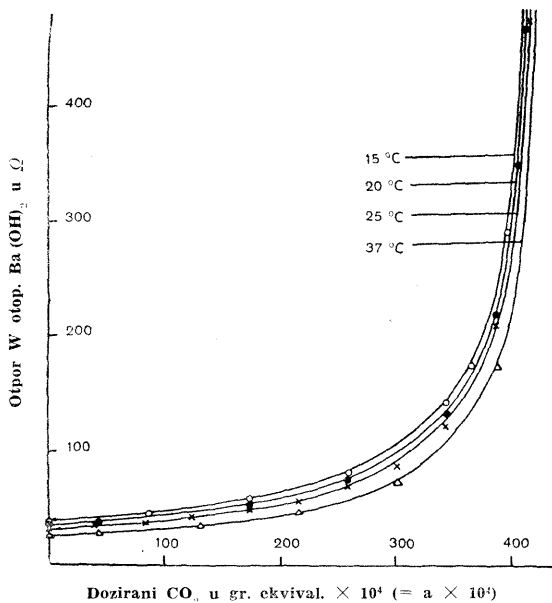
Mjerenja vodljivosti otopine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vršena su u tempe-
raturnom intervalu između 15° i 37° C. Rezultati tih mjerenja
prikazani su u tabeli 8.

I 15,5 °C		II 20,0 °C		III 25,0 °C		IV 37,0 °C	
W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$	W	$a \cdot 10^4$
$w_0 =$		$w_0 =$		$w_0 =$		$w_0 =$	
37,9	0	34,9	0	32,3	0	26,2	0
45,5	86,16	38,5	43,08	35,0	39,08	28,8	43,08
58,7	172,32	41,9	86,16	88,0	82,16	35,4	129,24
81,5	258,48	54,1	172,32	43,1	124,24	47,3	215,40
142	344,64	75,2	258,48	49,4	172,32	72,7	301,56
174	366,18	133	344,64	56,8	215,40	171	387,72
289	398,49	218	387,72	68,9	258,48	538	430,80
500	419,50	347	409,26	86,9	301,56		
		465	420,03	122	344,64		
		723	430,80	207	387,70		
				473	422,50		
				730	434,00		

Tabela 8.

Sva četiri mjerenja izvršena su jednom i istom otopinom
barijeva hidroksida, koja je kod $25,0^\circ$ C pokazivala otpor W_0
od 32,3 oma, a njena koncentracija iznosila je $3,3 \cdot 10^{-2}$ mola
 $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{l}$. Elektroдна ćelija, kojom je mjerena vodljivost, da-
vala je u otopini $n/10$ KCl-a, kod $25,0^\circ$ C, otpor od 42,5 oma.

Rezultati tabele 8. prikazani su dijagramom 3., na kojem
se vidi tok dobivenih izoterma.



Dijagram 3.

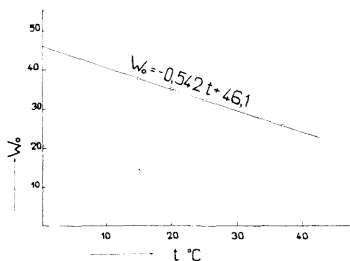
Početni otpor W^0 otopine barijeva hidroksida naveden koncentracije opada s povišenjem temperature, kako se vidi iz tabele 8.

Temperaturni kvocijent $Q_{10} = \frac{W_0(t+10)}{W_0(t)}$ početnog otpora W iznosi u našem slučaju za temperature 15,0 i 25,0 °C: $\frac{32,3}{37,9} = 0,85$

To znači, da se povišenjem temperature apsorpcione otopine za 10° C smanjuje početni otpor W_0 za približno 0,85 puta. Kod otpora W_0 veličina promjene bit će $W_0 - 0,85 W_0$, što iznosi 15,4%.

Povišenju temperature od 1°C odgovara prema tome smanjenje otpora za 1,54%.

Zavisnost je početnih otpora W_0 od temperature linearna, kako to prikazuje dijagram 4.



Dijagram 4.

Za svaku temperaturu t može se odrediti početni otpor W_0 otopine pomoću jednadžbe pravca:

$$W_0 = -0,542 t + 46,1.$$

Izoterme dijagrama 3. mogu se prikazati jednadžbom istostrane hiperbole

$$a = \frac{k + C \cdot W}{W} \quad (4)$$

kako je izloženo u prvom dijelu; a je količina CO_2 u gram-ekvivalentima, W je izmjereni otpor otopine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u omima, a k i C su konstante, koje se određuju uz pomoć podataka tabele 8.

Učvršćivanjem vrijednosti za a i W u jednadžbu (4) možemo naime — kako je već ranije opisano (vidi na str. 147. prvog dijela radnje) — izračunati vrijednosti za konstante k i C kao srednje vrijednosti mnogih kombinacija.

U tabeli 9. uneseni su rezultati ovakvih računa za sve četiri kolone tabele 8.

Temperatura °C	C	k
15	0,04546	— 1,6654
20	0,04536	— 1,5410
25	0,04537	— 1,3617
37	0,04536	— 1,1486
$C_S = 0,04539 \pm 0,0454.$		

Tabela 9.

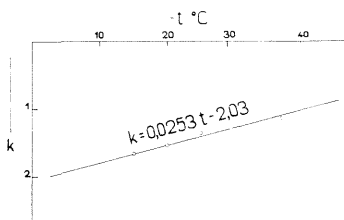
Vidimo, da je C konstanta nezavisna od temperature, dok k povišenjem temperature raste.

Temperaturni kvocijent konstante k iznosi:

$$Q_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{k_{25}}{k_{15}} = \frac{-1,3617}{-1,6654} = 0,82.$$

Približno istu vrijednost imao je i temperaturni kvocijent početnog otpora W_0 (0,85).

Zavisnost $k = f(t)$ je linearna u spomenutom temperaturnom intervalu, kako nam to prikazuje dijagram 5.



Dijagram 5.

Za svaku temperaturu t može se k prema tome izračunati iz jednadžbe pravca:

$$k = 0,0253 t - 2,03 \quad (5)$$

Ako želimo određivanje ugljičnog dioksida vršiti kod neke temperature, koja se razlikuje od temperature apsorpcione otopine, a njome smo se služili kod određivanja konstanti k i C

naše ćelije, moramo promjenu konstante k uzeti u račun. To se može učiniti tako, da se kod dvije temperature t_1 i t_2 odrede konstante k_1 i k_2 na način, kako je već opisano na str. 147. prvog dijela radnje. Tako se dobivaju dvije jednačbe tipa

$$k_1 = m \cdot t_1 + n$$

$$k_2 = m \cdot t_2 + n,$$

pomoću kojih možemo izračunati vrijednosti za m i n .

Mjesto konstante k možemo dakle u jednačbu (4) uvrstiti njenu temperaturnu funkciju, čime ova jednačba u našem slučaju dobiva oblik:

$$a = \frac{0,0253 t - 2,03 + C W_t}{W_t} \quad (6)$$

Ova jednačba predstavlja izraz za krivulju baždarenja kod bilo koje temperature. Za konstantu C uvršćujemo ovdje njenu srednju vrijednost 0,0454 (v. tab. 9).

Tako na pr. želimo li apsorpciju ugljičnog dioksida izvršiti kod temperature od 20° C, izračunat ćemo apsorbiranu količinu ugljičnog dioksida prema jednačbi (6) uvršćujući $t = 20$, a za W_t izmjereni otpor W_{20} :

$$a = \frac{0,0253 \cdot 20 - 2,03 + 0,454 \cdot W_{20}}{W_{20}} = \frac{-1,541 + 0,454 \cdot W_{20}}{W_{20}} \quad (7)$$

Dobivene vrijednosti a u gramekvivalentima unijete su u tabelu 10., koja pokazuje, da se one ne razlikuju znatnije od stvarno doziranih količina.

W_{20}	Izračunati CO ₂ u gr. ekvival. a	Dozirani CO ₂ u gr. ekvival.	Pogreška %
34,9	0,0010	0	∞
41,9	0,0078	0,0086	— 9,3
54,1	0,0169	0,0172	— 1,7
75,2	0,0249	0,0258	— 3,5
133	0,0338	0,0345	— 2,0
218	0,0383	0,0388	— 1,3
347	0,0409	0,0409	0
465	0,0420	0,0420	0
723	0,0432	0,0431	+ 0,2
$t = 20,0^\circ \text{C}$			

Tabela 10.

Budući da je jednadžba krivulje baždarenja kod neke temperature t dana izrazom

$$a = \frac{0,0253 t - 2,03 + 0,0454 \cdot W_t}{W_t},$$

općeniti izraz za računsko određivanje ugljičnog dioksida iz podataka, koje smo dobili mjerenjem otpora otopine barijeva hidroksida bilo kojih koncentracija dobiva ovaj oblik:

$$a = \frac{0,0253 t' - 2,03 + 0,0454 \cdot W_{(t')}}{W_{(t')}} - \frac{0,0253 t - 2,03 + 0,0454 \cdot W_{0(t)}}{W_{0(t)}}, \quad (8)$$

gdje $W_{0(t)}$ znači početni otpor apsorpcione otopine kod temperature t , a $W_{(t')}$ otpor iste otopine nakon apsorpcije CO_2 kod temperature t' .

Za određivanje količina CO_2 , apsorbiranih u otopini $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bilo kojih koncentracija i uz bilo koju temperaturu, potrebno nam je prema tome znati samo početni otpor $W_{0(t)}$ i nastali otpor $W_{(t')}$ apsorpcione otopine pri temperaturi mjerenja t' .

Kao dokaz za ispravnost primjene jednadžbe (6) može poslužiti tabela 11., koja donosi podatke za izračunati i dozirani CO_2 , apsorbiran u otopini barijeva hidroksida s početnim otporom $W_{0(25)} = 171,0$ ohma.

t'	$W_{(t')}$	Izračunati CO_2 u gr. ekvival. a	Dozirani CO_2 u gr. ekvival.	Pogreška 0/0
	$w_0 =$			
25,0	171,0	0	0	
20,6	305	0,00322	0,00323	- 8,3
23,1	383	0,00440	0,00431	+ 2,1
25,0	400	0,00468	0,00456	+ 2,4
28,8	427	0,00512	0,00495	+ 2,9
29,4	504	0,00562	0,00549	+ 2,4
30,2	566	0,00593	0,00560	+ 3,2

Praktičan smisao dobiva jednadžba (8) onda, kad se temperatura apsorpcione otopine iz bilo kojih razloga ne može održati konstantnom.

U tom slučaju potrebno je namjesto $W_{o(t)}$ uvrstiti početni otpor apsorpcione otopine kod temperature t^0 C, t. j. kod one temperature, kod koje je započeto mjerenje, a namjesto W_t otpor nakon apsorpcije CO_2 pri promijenjenoj temperaturi t'^0 C.

Kratak sadržaj

1. Opisane su aparatura i metoda, kojima se može konduktometrijski pojedinačna ili kontinuirano određivati slobodni CO_2 , koji nastaje za nekog reakcionog procesa. Kao apsorpciona tekućina služi otopina barijeva hidroksida, a njegovu koncentraciju nije potrebno odrediti, što predstavlja naročitu prednost pred dosad opisanim metodama.

2. Ovisnost otpora otopine Ba(OH)_2 od količina apsorbiranog CO_2 pokazuje funkciju hiperbole: $-(C - a) \cdot W = k$, gdje a = količina CO_2 u gr. ekvivalentima, W = otpor otopine nakon apsorpcije, a k i C su konstante.

3. Količina apsorbiranog ugljičnog dioksida može se odrediti po izvedenoj jednadžbi: $a = \frac{k + C \cdot W}{W} - \frac{k + C \cdot W_0}{W_0}$, gdje W_0 = početni otpor otopine barijeva hidroksida bilo koje koncentracije prikladne za apsorpciju. Navedena jednadžba vrijedi za konstantnu temperaturu.

4. k i C su konstante, koje treba jednom zauvijek odrediti uz pomoć poznatih količina ugljičnog dioksida. Opisana je metoda za njihovo izračunavanje. Konstanta k specifična je za elektrodu i ovisna je samo o temperaturi. Konstanta C predstavlja količinu ugljičnog dioksida ekvivalentnu količini barijeva hidroksida u otopini, kojom je vršeno temeljno baždarenje.

5. Budući da opisana aparatura radi s elektrodama za uro-njavanje, nastali barijev karbonat praktički ne utječe na vodljivost otopine barijeva hidroksida.

6. Uz upotrebu 500 ccm apsorpcione otopine može se opisana metoda primijeniti za pojedinačna kao i za kontinuirana mjerenja slobodnog ugljičnog dioksida do ukupnih količina od približno 0,04—500 ccm CO_2 . Najmanja količina CO_2 , koja se može jednim mjerenjem odrediti iznosi oko 0,04 ccm = $3,57 \cdot 10^{-6}$ gramekvivalenta CO_2 . Smanjivanjem odnosno pove-

avanjem volumena apsorpcione otopine mogu se granice pri-
ijene znatno proširiti prema manjim odnosno većim količi-
ama ugljičnog dioksida.

7. Izvršena su konduktometrijska određivanja ugljičnog
ioksida mjerenjem promjene vodljivosti otopine barijeva hi-
roksida kod različitih temperatura. Nađena je zavisnost
onstante k od temperature.

8. U temperaturnom intervalu od 15° — 37° C, koji praktički
olazi u račun za konduktometrijska određivanja ugljičnog di-
oksida, konstanta k je linearna funkcija temperature.

9. Izraz za računsko određivanje ugljičnog dioksida, uzevši
račun i promjene temperature, dobiva ovaj oblik:

$$a = \frac{mt' + n + C \cdot W_{(t')}}{W_{(t')}} - \frac{mt + n + C \cdot W_{0(t)}}{W_{0(t)}}.$$

U toj jednadžbi $W_{0(t)}$ je početni otpor apsorpcione otopine
emperature t° C, $W_{(t')}$ je otpor apsorpcione otopine tempera-
ure t' nakon apsorpcije CO_2 , C , m i n su konstante, nezavisne
d temperature, a njihovo je fizikalno značenje pokazano.

Spomenute konstante mogu se lako odrediti baždarenjem
omoću poznate količine ugljičnog dioksida, uz dvije različite
emperature.

Početne koncentracije apsorpcione otopine barijeva hi-
roksida mogu varirati u velikom intervalu već prema količini
gljičnog dioksida, koji se očekuje.

10. Praktički smisao dobiva spomenuta jednadžba onda, kad
e temperatura apsorpcione otopine iz bilo kojih razloga ne
može održavati konstantnom u vrijeme pokusa.

*Primijeno na sjednici Odjela za matematičke, fizičke
i tehničke nauke dne 18. IX. 1948.*

