

Kritičan osvrt na članak »Further Contribution to Conductometric Determination of Carbon Dioxide« od H. Ivekovića i S. Ašpergera<sup>1)</sup>

Ž. ŠTALCER

Cijela se metoda određivanja CO<sub>2</sub> po Iveković-Ašpergeru<sup>2)</sup> osniva na konstantnosti po njima nađene vrijednosti  $k$ , koja u biti nije ništa drugo no recipročna vrijednost molarne vodljivosti pomnožena sa kapacitetom (konstantom) elektrode i volumenom upotrebjene otopine u ccm:  $L = \frac{1000}{W_s C}$ , pod pretpostavkom, da je  $C \cdot W = k$  mora i  $(C-a) \cdot W_1$  biti jednako  $k$  odnosno  $C - (C-a) = a = \frac{k}{W} - \frac{k}{W_1}$ , i dalje, ako  $W$  i  $W_1$  nisu specifični otpori te ako CO<sub>2</sub> ne uvodimo u 1000 ccm otopine biti će nam  $k = \frac{v}{1000} \cdot C \cdot c \cdot W_s$  odnosno  $k = \frac{v \cdot c}{L}$ , gdje je  $v$  volumen otopine u ccm,  $c$  kapacitet posude i  $L$  molarna vodljivost.

Prvobitni izraz<sup>3)</sup>  $a = \frac{k + CW}{W} - \frac{k + CW_0}{W_0}$  sveden je u članku na zajednički nazivnik  $W \cdot W_0$  i to je sav rad oko njihovog »daljnijeg ispitivanja«, ukoliko ne smatraju daljnim ispitivanjem i to što su i drugi izraz  $a = \frac{mt' + n + C \cdot W}{W} - \frac{mt + n + C \cdot W_0}{W_0}$  sveli na isti nazivnik. No to slijedi već iz prvog izraza.

Općenito je poznata činjenica, da se molarna vodljivost mijenja s promjenom koncentracije<sup>4)</sup> prema formuli  $L = L_0 - a\sqrt{C}$ . Prema tome ne može biti govora o određivanju CO<sub>2</sub> upotrebom konstante  $k$  »koju treba jedamput za uvijek odrediti« budući da se ta konstanta mijenja za 50%.

Primljeno 12. lipnja 1951

Kritičan osvrt na članak »Konduktometrijsko određivanje ugljičnog dioksida« od H. Ivekovića i S. Ašpergera

Ž. ŠTALCER

Ovaj osvrt predstavlja izvadak iz neobjavljene kritike u naslovu navedenog rada<sup>5)</sup>. Taj je izvadak potreban za bolje razumijevanje u ovom broju »Arhiva za kemiju« publiciranog »kritičkog osvrta« na rad »Further Contribution to Conductometric Determination of Carbon Dioxide« od H. Ivekovića i S. Ašpergera. Autor će se ograničiti samo na najvažnije prigovore.

Glavni rezultat u naslovu navedenog rada predstavlja izraz br. 3, str. 3, koji glasi:

$$a = \frac{k + C \cdot W}{W} - \frac{k + C \cdot W_0}{W_0}$$

a) Ovaj oblik izraza nije matematski dotjeran, jer se elementarnom računskom operacijom dobiva izraz  $a = k \left( \frac{1}{W} - \frac{1}{W_0} \right)$  u kojem je veličina  $C$  suvišna. Za vrijednost  $C$  autori daju razne kontradiktorne definicije. Na str. 14., 1. red i str. 26. točka 4.  $C$  je konstanta koja se »jednom zauvijek« određuje; na str. 15. red 12—18  $C$  predstavlja

<sup>1)</sup> H. Iveković i S. Ašperger, Arhiv kem., 22 (1950) 238.

<sup>2)</sup> H. Iveković i S. Ašperger, Rad jugosl. akad., 276 (1949) 139.

<sup>3)</sup>  $C$  u ovom izrazu označuje »konstantu« za razliku od gornjih formula gdje, kako je to uobičajeno, označuje koncentraciju.

<sup>4)</sup> H. Ulich, Kratak udžbenik fizikalne kemije. Preveo R. Podhorsky, Zagreb 1947., str. 254.

<sup>5)</sup> H. Iveković i S. Ašperger, Rad jugosl. akad., 276 (1949) 139.

»zapravo onu količinu CO<sub>2</sub> što stvara maksimalni otpor apsorpcione otopine«. Na str. 17., red 4. C je »konstanta stanice« i t. d.

Vrijednost  $k$  gornje formule autori isto objašnjavaju na razne načine. Iz str. 14. 1—2 red i iz str. 26. točka 4. slijedi, da je  $k$  konstanta, koja se jednom zauvijek određuje. Iz 8. reda str. 15. i iz 12. reda str. 18. slijedi, da je konstanta  $k$  specifična za elektrodu, a zavisna samo od temperature; na str. 17., 4. red je  $k$  kao i C »konstanta stanice«, vjerovatno stanice za apsorpciju CO<sub>2</sub>.

»Konstantu«  $k$  međutim možemo izračunati iz podataka tabele 1. na str. 10. Prosječna vrijednost  $k$  za lužinu I iznosi 1,57, za lužinu II 1,48, za lužinu III 1,39, za IV 1,21, za V 1,25. Na str. 9. red 10. navedena je za  $k$  prosječna vrijednost 1,066 a niže, red 18. do 22. navedene su koncentracije i otpori lužina iz kojih se za lužinu koncentracije 0,04 mola/l dobiva  $k = 1,28$  a za koncentraciju 0,01 mola/l  $k = 2,4$ . Na str. 17., red 29—30 autori pišu: »Što je  $W_0$  otopine za apsorpciju bliži otporu  $W_0$  baždarene otopine, to će točnost mjerenja biti, naravno, veća.« Taj se zaključak slaže sa zaključcima autora na str. 14 i 15, gdje se zapažena promjena vrijednosti  $k$  nastoji protumačiti slijedećim riječima (9—12. red, str. 15.): »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°C), a mjerenja su izvršena istim elektrodama, promijenila se je vrijednost konstante  $k$  samo u granicama eksperimentalnih pogrešaka.« Iz toga se jednoznačno može zaključiti, da su autori vrijednost  $k$  usprkos očiglednim činjenicama smatrali konstantnom. A to slijedi i iz zaključaka rada na str. 26. točka 4. » $k$  i C su konstante, koje treba jednom zauvijek odrediti.«

c) Autori nijesu naveli kapacitet elektrodne posude, koji je potreban za izračunavanje specifičnog otpora iz po autorima navedenog otpora. Na str. 17. zadnji stupac i str. 18. red 1—20 autori navodaju mjerenja izvršena sa  $n/10$  KCl i Ba(OH)<sub>2</sub>, iz kojih bi se mogao izračunati kapacitet elektrode. Računski se ali dade dokazati, da je točnost mjerenja iznosila oko 20%. Suvišno je sa 20% pogreške pokušati izračunati kapacitet elektrode.

Fizikalno značenje  $k$  dade se jednostavno<sup>1)</sup> izvesti iz definicije ekvivalentne vodljivosti  $\Lambda = \frac{\kappa}{C} \cdot 1000$ , gdje je  $\kappa$  specifična vodljivost, C koncentracija a  $\Lambda$  ekvivalentna (molarna) vodljivost ako je C izraženo u gramekvivalentima (molvovima). Slijedi da je  $k = \frac{C}{\kappa} = \frac{1000}{\Lambda}$ . Ako mjerenja vršimo s elektrodom kapaciteta  $c$  a CO<sub>2</sub> uvodimo umjesto u 1 litru u V litara otopine dobivamo za vrijednost  $k$  izraz  $\frac{1000 \cdot c \cdot V}{\Lambda}$ .

Već g. 1869. opazio je Kohlrausch, da produkt C · W ne predstavlja konstantnu vrijednost, pa je zato uveo pojam molarne (ekvivalentne) vodljivosti. Debye, Hückel i Onsager pokazali su, da se uslijed utjecaja električnih jonskih sila vodljivost mjenja razmjerno drugom korjenu iz koncentracije elektrolita.

#### ZAKLJUČAK

U ovoj kratkoj kritici autor je pokazao, da glavni rezultat rada H. Ivekovića i S. Ašpergera, koji je prikazan u obliku izraza  $\frac{k + C \cdot W}{W} - \frac{k + C \cdot W_0}{W_0}$  nije naučno osnovan iz slijedećih razloga:

a) Elementarnom matematskom operacijom C se može iz izraza eliminirati. »Konstanta« C definirana je usprkos toga na razne načine.

b) Vrijednost  $k$  ne predstavlja konstantnu vrijednost. Dokaz je izveden na osnovu eksperimentalnih podataka i fizičkog značenja  $k$ .

c) Izmjereni otpori lužine ne mogu se usporediti sa podacima iz literature, jer nema pouzdanih podataka, iz kojih bi se mogao odrediti kapacitet elektrodne posude.

Primljeno 3. ožujka 1952.

<sup>1</sup> Vidi: H. Ulich, Kratak udžbenik fizikalne kemije. Preveo R. Podhorsky, Zagreb, 1947.

**Odgovor na Kritičan osvrt na članak »Further Contribution to Conductometric Determination of Carbon Dioxide« od H. Ivekovića i S. Ašpergera.**

H. IVEKOVIĆ i S. AŠPERGER

1. U saopćenju »Further Contribution to Conductometric Determination of Carbon Dioxide«<sup>1)</sup> pokazano je, da se iz našeg osnovnog izraza

$$a = k \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W} \quad (1)$$

može u onom ekstremnom slučaju, kad se koncentracija Ba(OH)<sub>2</sub> drži konstantnom dobiti novi izraz

$$a = d \left( \frac{W_0}{W} - 1 \right). \quad (2)$$

U ovim jednadžbama  $a$  je količina CO<sub>2</sub> u gramekvivalentima,  $W_0$  i  $W$  su početni odnosno konačni otpori apsorpcione otopine Ba(OH)<sub>2</sub>,  $k$  je konstanta, a  $d = \frac{k}{W_0} < 0$ .

Izraz (2) važan je stoga što je on u biti jednak izrazu, koji su dobili W. D. Treadwell i Th. Zürrer<sup>2)</sup> na otopinama NaOH, a koji glasi

$$\text{cm}^3 \text{ CO}_2 = \frac{0,2226 \cdot a}{0,668} \left( 1 - \frac{W_1}{W_2} \right), \quad (3)$$

gdje je  $a$  volumen apsorpcione otopine, a  $W_1$  i  $W_2$  otpori otopine prije i poslije uvođenja CO<sub>2</sub>. Konstanta 0,2226 je volumen CO<sub>2</sub> u ml, koji odgovara 1 ml

$$0,02 \text{ N NaOH. Konstanta } 0,668 = \frac{\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{CO}_3}}{\lambda_{\text{OH}} + \lambda_{\text{Na}}} \quad (4), \text{ gdje je } \lambda \text{ brzina putovanja jona.}$$

Ta se vrijednost za svako mjerno područje određuje baždarenjem; osim toga Treadwell-ova jednadžba zahtijeva poznavanje koncentracije NaOH, upotrebjene kao apsorpcione otopine.

Naš osnovni izraz  $a = k \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}$  traži naprotiv za stanovito radno područje poznavanje samo odgovarajuće konstante  $k$ . Taj izraz ima prema tome općenitije značenje i može se primijeniti na nepoznate koncentracije Ba(OH)<sub>2</sub>.

Izraz Treadwell-a i Zürrer-a predstavlja dakle specijalni slučaj našeg izraza (1), dobivenog iz eksperimentalnih podataka potpuno drugom metodom i na apsorpcionoj otopini drugog sastava. Saglasnost obih navedenih izraza govori za ispravnost naših podataka i izvoda. Važnost izraza  $a = k \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}$  i  $a = d \left( \frac{W_0}{W} - 1 \right)$  je dakle očita!

2. Što se pak tiče konstante  $k$ , njezin fizikalni smisao vidi se jasno iz gore navedenog Treadwell-ovog izraza (4), ako se uzme u obzir Ba(OH)<sub>2</sub> kao apsorpciono sredstvo.

Za neko određeno mjerno područje, a osobito kod većih otpora, konstanta  $k$  ostaje konstantna, kako se to vidi iz tabele 1 i 2. Konstanta  $k$  računata je iz izraza (1) na temelju doziranih poznatih količina CO<sub>2</sub> ( $a = \text{gramekvivalenti CO}_2 \cdot 10^4$ ).

<sup>1)</sup> H. Iveković i S. Ašperger, Arhiv kem., 22 (1950) 238.

<sup>2)</sup> W. Treadwell i Th. Zürrer, Helv. chim. Acta, 17 (1934) 869.

Tabela 1

	$W$	$a$	$-k$
$W_0$	403	0	—
	463	4,000	1,25
	500	6,051	1,26
	535	7,600	1,24
	571	9,101	1,25
	600	10,202	1,25
	684	12,912	1,26
	772	14,800	1,25
		$k_s$	1,25

Tabela 2

	$W$	$a$	$-k$
$W_0$	282	0	—
	353	8,616	1,21
	403	12,924	1,22
	450	16,000	1,21
	482	17,632	1,20
	569	21,54	1,21
	732	26,25	1,21
		$k_s$	1,21

Kad se pak otpori apsorpcione otopine mijenjaju u znatnijem intervalu konstanta  $k$  blago opada porastom otpora, što je u skladu s Debye-Hückel-ovom teorijom o ovisnosti ekvivalentne vodljivosti od koncentracije. Ovo najbolje ilustrira tabela 3.

Tabela 3

	$W$	$a$	$-k$
$W_0$	69,4	0	—
	86	43,08	1,55
	116	86,16	1,55
	182	129,24	1,45
	473	172,32	1,40
	610	179,01	1,40
	3300	193,86	1,37
		$k_s$	1,44

Upravo zbog stanovite promjene konstante  $k$  bilo je istaknuto, da se za svakomjerno područje treba  $k$  baždarenjem odrediti. To čisto kažu Treadwell i Zürrer: »Werden also andere Konzentrationsverhältnisse und Neutralisierungsgrade gewählt, als sie für die Aufstellung der Gleichung gedient haben, so wird man im allgemeinen zu einer neuen empirischen Eichung der Widerstandskurve genötigt sein.«

U rukopisu »Kritičkog osvrta« Štalcer je naveo da se  $k$  mijenja za 100%. Ta brojka je tintom prekrivena i ispravljena u 50%, što pokazuje, kako on procjenjuje »od oka«.

Po istoj logici, koju Štalcer primjenjuje na naš rad, mogao bi on i dokazati, da je neupotrebljiv na pr. Boyle-Mariotte-ov zakon, jer  $p \cdot v$  ovisi o tlaku, ili da je neupotrebljiva jednadžba plinskog stanja, jer  $R$  ovisi o koncentraciji, ili da je neupotrebljiva van't Hoff-ova izohora i izobara, jer toplinski učinak ovisi o temperaturi i t. d. Većinu fizikalnih izraza mogli bi na taj način podvrći »kritičkom« osvrta i odbaciti. Razumije se da nema zakona, koji sadrži idealno konstantne veličine i zato se najčešće eksperimentalno ustanovljuju granice mogućnosti primjene pojedinih izraza, što smo i mi učinili.

Mogućnost upotrebe jednadžbe (3), analogne našem izrazu (2), pokazali su Treadwell i Zürrer na analizi metana: »Beim Auftragen von  $1 - W_1/W_2$  gegen den auf 0°C und 760 mm Hg reduzierten Sollwert des Methanvolumens wurde eine Gerade erhalten mit einem tangens des Neigungswinkel von 2,045. Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte also der Ansatz:

$$\text{cm}^3 \text{CH}_4 (0^\circ, 760 \text{ mm}) = 2,045 \left( 1 - \frac{W_1}{W_2} \right)$$

verwendet werden, der über einen bemerkenswert grossen Neutralisationsbereich gültig bleibt wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist«.

Tabelle 4;  $V_0 = \text{cm}^3$  angewandtes Methan-Sauerstoffgemisch.  $V(\text{CH}_4)$  angew. = die in  $V_0$  enthaltenen  $\text{cm}^3$  Methan.  $V(\text{CH}_4)$  gef. = aus der Leitfähigkeitsänderung in  $V_0$  gefundene  $\text{cm}^3$  Methan, Neutralisationsgrad = Anteil der Lauge in Prozenten, welche bei der Absorption des Kohlendioxyds in Carbonat umgewandelt worden ist.

Tabelle 4

Nr	$V_0$	$V(\text{CH}_4)$ angew.	$V(\text{CH}_4)$ gef.	Neutralisa- tionsgrad
1	5,6	0,065	0,067	11,9
2	9,4	0,108	0,110	19,7
3	14,0	0,161	0,166	29,6
4	19,5	0,224	0,227	40,6
5	22,0	0,253	0,261	46,6
6	33,2	0,391	0,382	68,2

Naši su podaci dakle u potpunom skladu s podacima iz literature, dok se »kritički osvrt« ing. Štalcera kosi ne samo s našim već i s literaturnim podacima.

Primljeno 3. srpnja 1951.

Odgovor na Kritičan osvrt na članak »Konduktometrijsko određivanje ugljičnog dioksida« od H. Ivekovića i S. Ašpergera.

H. IVEKOVIĆ i S. AŠPERGER

U ovom »Kritičkom osvrtu« Ž. Štalcer ponavlja jednu te istu kritiku, koju je već iznio u »Kritičkom osvrtu« na rad »Further Contribution«, samo je ovdje ponavlja drugim riječima. Da ne bi i mi ponavljali ono isto, što smo već tamo rekli, prisiljeni smo, da čitaoca više puta upućujemo na gornji odgovor.

ad a) Što se tiče našeg izraza  $a = k \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}$  (kojeg smo mi dali, a ne Štal-

cer!), njegovo je značenje opširnije prikazano u prvom odgovoru pod 1.

Konstanta  $C$  predstavlja, kako je to jasno rečeno na str. 15. radnje, onu uvedenu količinu  $\text{CO}_2$ , koja stvara maksimalni otpor apsorpcione otopine, a koja je ekvivalentna količini  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  prisutnoj u otopini, kojom se vrši temeljno baždarenje. Veličina te konstante odgovara koncentracionim uslovima tog temeljnog baždarenja i uistinu se može odrediti »jedamput za uvijek«, t. j. ne treba je kasnije ponovno određivati. Tu nema nikakove kontradiktornosti! — Pod »stanicom« razumijeva se ovdje naravno apsorpciona stanica, kako to nedvojbeno jasno proizlazi iz cijelog teksta radnje i eksperimenata, što uostalom mallo niže i sam kritičar uviđa.

ad b) Konstanta  $k$  može se za svako određeno područje, određeni volumen apsorpcione otopine i određenu temperaturu također odrediti »jedamput za uvijek«, naravno, ako kapacitet upotrebijene elektrodne stanice ostaje pri tom jedan te isti. Ako se pak taj kapacitet mijenja, mijenja se, naravno, i konstanta  $k$  koja vrijedi za to određeno područje.

Što se pak tiče promjene konstante  $k$  sve je već dovoljno jasno rečeno u prvom odgovoru pod 2.

Od Štalcera citirana vrijednost 1.066 odnosi se na krivulju s koordinatama otpor-konc.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i služila je samo za odabiranje reda veličine prikladnih koncentracija  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , te nije nigdje upotrebijena za određivanje nepoznatih količina  $\text{CO}_2$ . Naprotiv dan je točan postupak za određivanje ove konstante, pa se pri analizi treba služiti ovim propisom.

Dalje se Štalcer spitiče na vrijednosti za  $k$  1.28 i 2.4, koje pretpostavljaju ekstremne vrijednosti na hiperboli, gdje njen tok postaje asimptotičan. Svakome mora biti jasno, da je računanje iz takovih ekstremnih vrijednosti nedozvoljeno.

Što se pak tiče prigovora na koncu Štalcerovog otsjeka b) ponovno naglašavamo, da se u nekom određenom užem koncentracionom području, a naročito kod velikih otpora, konstanta  $k$  može smatrati konstantnom i to ne samo prema našim, nego i prema literaturnim podacima (vidi prvi odgovor pod 2.). Za još bolju ilustraciju donosimo ovdje mjerenja, koja je nedavno izvršio ing. V. Polak s volumenom otopine od 175 ml, služeći se Philips-ovim mostom GM 4144, čija točnost mjerenja otpora iznosi oko 0,8% (Tab. 1).

ad c) Dali smo podatak za otpor elektrode u N/10 KCl kod 25°C = 42,5 oma. Iz ovog je podatka određivanje kapaciteta stvar primitivnog računa (42,5 treba pomnožiti sa specifičnom vodljivošću KCl kod 25°C = 0,01288). Uzmemo li srednju vrijednost odnosa otpora obih elektroda u KCl i u Ba(OH)<sub>2</sub> dobiva se vrijednost 2,556, koja se vrlo dobro slaže s kvocijentom za  $k$  jedne i druge elektrode, koji iznosi 1,3617 : 0,53874 = 2,53.

U završetku ovog pasusa svojih prigovora Ž. Štalcer iznosi, ovaj puta u trećoj varijanti, ponovno jedno te isto, što je rekao već prije. I opet moramo reći: u manjim koncentracionim područjima kod većih razrjeđenja ekvivalentna se vodljivost ne mijenja znatnije s koncentracijom. Prema tome  $k$  ostaje dovoljno konstantan te se

TABELA

$W$	$a \cdot 10^4$	$-k$
150,5 ( $W_0$ )	—	—
168	2,795	0,404
189	5,590	0,413
219	8,384	0,404
257	11,18	0,406
310	13,97	0,408
378	16,21	0,406
480	18,45	0,405
592	19,84	0,401
632	20,12	0,398
676	20,40	0,396
760	20,96	0,393
	$k_{\text{sred}} = 0,403$	

za određivanje CO<sub>2</sub> može izvršno iskoristiti, što je uostalom učinjeno i od drugih autora (vidi prvi odgovor).

**Zaključak:** »Kritika Ž. Štalcera ima karakter lova na pogreške, koji osim toga ostaje bezuspješan« (iz izvještaja jednoga od recenzenata Štalcerovih prigovora).

Dodano kod korekture:

a) U veljači ove godine izašla je u Anal. Chem., 25 (1953) 263 radnja R. D. Goodwin-a pod naslovom »Automatic recording of carbon dioxide by conductometry«. Autor je našao da vrijedi izraz:  $\sigma = \sigma_0 + a'(M - m)$ , gdje je  $\sigma$  izmjerena vodljivost,  $M$  početna količina barijeva hidroksida u otopini prije apsorpcije  $m$  količina apsorbiranog ugljikovog dioksida,  $a'$  = konst. za razrjeđene otopine, a  $\sigma_0$  empirijska konstanta relativno malene vrijednosti (= vodljivost uzrokovana nečistoćama u barijevom hidroksidu).

Uvrstimo li u naš osnovni izraz  $-(C - a)W = k$  Goodwin-ove simbole:  $C = M$ ,  $a = m$ ,  $\frac{1}{W} = \sigma$  i  $-\frac{1}{k} = a'$  dobivamo  $\sigma = a'(M - m)$ . Ovaj izraz razlikuje se od Goodwin-ovog samo za korekturu

$\sigma_0$  uzrokovanu eventualnim nečistoćama u otopini barijeva hidroksida.

b) Ing. V. Polak, asistent Tehničkog fakulteta u Zagrebu, izvršio je našom metodom 26 određivanja ugljika u različitim standardnim čelicima i dobio je rezultate koji po točnosti odgovaraju onima dobivenim uobičajenim metodama.

Tako je naš rad našao ponovnu potvrdu u literaturi i praksi.

Primljeno 9. travnja 1952.

ZAVOD ZA ANORGANSKU, ANALITIČKU  
I FIZIKALNU KEMIJU  
FARMACEUTSKOG FAKULTETA  
ZAGREB