

LETTERS

DOPISI

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

Ž. Štalcer

Ad 1) U izvodu kritiziranog rada Treadwellova formula nije spomenuta. Rad naveden u izvodu fiktivan je.

Treadwell je radio sa 0,001 N NaOH. Neznanstveno je primjenjivati zaključke izvedene na osnovi toga Treadwellova rada na otopine do 0,06 N Ba(OH)₂.

Ad 2) Označivanje »konstante« k kao »cell constant« u kontradikciji je s njezinim stvarnim značenjem i sa značenjem »cell constant« u literaturi.

Iz citata u kritici vidi se, da nije istina, da su autori istakli, da k treba odrediti za svako područje.

U različitim tablicama k kod istog otpora varira za 5% i više; u nekim tablicama ona raste, a u nekima opada s porastom otpora lužine. Ako u tablicama »odgovora« sve veći W uzimamo kao W_0 , pa izračunavamo k , uvjerit ćemo se, da je navedena konstantnost samo prividna.

Autori uspoređuju Boyle-Mariottov zakon sa svojom formulom po istoj logici, kojom citate iz radova sa 0,001 N NaOH navode kao argument za radove sa 0,06 N Ba(OH)₂.

Osim navedenih ima u oba kritizirana rada i u odgovoru još više od 30 što nestručnih što kontradiktornih izjava.

Budući da mi je uredništvo *Arhiva* odobrilo samo jednu stranu časopisa za moj odgovor, pripravan sam, da dokumentaciju za sve svoje izjave stavim svakom zainteresentu na raspolaganje

Ad a) Nije teško dokazati, da je formula Ivekovića i Ašpergera identična s izrazom $\Delta C = k \Delta \kappa$, koji je poznat od g. 1885., jer je $\Delta \kappa = \frac{1}{W_0} - \frac{1}{W_1}$. Početnu koncentraciju lužine drugi autori ne određuju konduktometrijski, i to zbog netočnosti te metode.

Ad b) Iz citata kritike ponovo se vidi, da autori ignoriraju vlastite navode. U tabl. 1 $k=1,25$, a u tabl. 2 $k=1,21$. U kritiziranom radu upotrebljavaju pri računanju za obe tablice $k=1,22$.

Ad c) Dokazao sam u kritici, da je kod mjerenja sa 2 različite elektrode pogreška iznosila 20%. Svako je slaganje mjerenih rezultata prema tome slučajno.

Podaci u posljednjoj tablici, navedenoj u odgovoru, mogu se usporediti s ostalim podacima, ako se k pomnoži s odnosom upotrebljenih volumena lužine pri apsorpciji. Tada je k za 4% manja od k u tabl. 2, a trebala bi, jer je W_0 manji, da bude veća.

»Kod korekture dodano«: i ovdje upozoravam čitaoce, da je rad, koji je citiran, izveden sa 0,016 N Ba(OH)₂, te da se u njemu spominje »cell constant« — ali u pravom značenju (konstanta stanice).

Kod 10%-tnog zasićenja lužine sa CO₂ može se CO₂ aparaturom i metodom Ivekovića i Ašpergera odrediti s pogreškom od najviše 30% stvarne količine.

Čitaoci će moći sami da stvore zaključak o recenzentovu citatu, koji je naveden u odgovoru na kritiku.

* *Arhiv kem.* 24 (1952) 105.

Još o »Kritičkom osvrtu« Ž. Štalcera

H. Iveković i S. Ašperger

Ta jedina kritičarova kemijska publikacija ima ove karakteristike:

- a) ne sadrži niti jedan jedini eksperiment,
- b) ne pokazuje poznavanje ni one najvažnije literature, koja se odnosi na to područje,
- c) iskrivljuje smisao naših podataka i podataka iz literature, na koje smo ga upozorili.

Ad b) Štalcer temelji svoju kritiku na ovisnosti molarne vodljivosti $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o koncentraciji. Međutim, on ne zna za stari Ostwaldov rad [*J. prakt. Chem.* 33 (1886) 352], u kojem je pokazano, da molarne vodljivost 0,0116 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kod 25° C iznosi 439, te da kod koncentracija 0,0313 i 0,00097 M Ostwald daje vrijednosti 410, odnosno 469, koje se od navedene prosječne (439) razlikuju za oko $\pm 6,7\%$. U istom intervalu koncentracija može se konstanta k iz našeg izraza za određivanje CO_2 promijeniti najviše za cca $\pm 6\%$, jer vrijedi, da je

$$\Delta k(\%) = - \frac{100 \cdot \Delta \lambda(\%)}{100 + \Delta \lambda(\%)}, \text{ gdje je } \Delta \lambda(\%) = \pm 6,7,$$

a $\Delta k(\%)$ relativna promjena od k u $\%$. Spomenuti koncentracioni interval, za koji dajemo Ostwaldove podatke, pokriva gotovo čitavo područje, na kojem smo i mi radili (0,04—0,001 M), a i to smo područje rastavili na *manja područja*, u kojima se prosječna vrijednost za k mijenja uistinu za cca 2%, kako smo to i naveli. Nasuprot svim tim podacima, do kojih je Ostwald došao *eksperimentom*, Štalcer ocjenjuje veličinu promjene molarne vodljivosti u spomenutom koncentracionom intervalu po svom instinktu, te na toj ocjeni temelji svoju kritiku. Najprije je »ocijenio« promjenu sa 100%, da je onda spusti na 50%, a sad konačno dopušta i 30%. Kad bi se ta бесплодна diskusija nastavila, vjerojatno bi kritičar odlicitirao još na niže. Očito je, da je sve to neozbiljno!

Ad c) Kritičar se uklanja diskusiji o Goodwinovoj radnji [*Anal. Chem.* 25 (1953) 263]. Ističemo, da u toj radnji Goodwin radi s 0,008 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$, koja koncentracija predstavlja jednu *unutar* našeg koncentracionog područja (0,04—0,001 M), te da on 4 godine kasnije dolazi do izraza, koji je jednak našem!

O verifikaciji naše metode u praksi pri mnogobrojnim određivanjima ugljika u standardnim vrstama čelika već je bilo govora.

Sve ostalo u kritičarovoј kritici, na što smo već prije dali odgovor, ima samo cilj da neinformiranog čitaoca zavede u bludnju.

Sapienti sat!

Napomena redakcije. Ovim dopisima je polemika o tom predmetu za *Arhiv za kemiju* završena.