

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Anorgaanilise keemia kateeder



A. KOORITS  
J. RAUDSEPP

Praktilisi töid  
füüsikalises  
ja  
kolloidkeemias

Teine, täiendatud trükk

TARTU 1973

Kinnitatud Füüsika-Keemiateaduskonna nõukogus  
27. juunil 1972.

E e s s õ n a .

Väljaanne on mõeldud kasutamiseks õppevahendina füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktiliste tööde tegemisel. Iga töö sisaldab vajaliku teoreetilise osa ning praktilise juhise.

Tööde 1, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 juhised on koostanud A. Koorits .

Tööde 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 juhised on koostanud J. Raudsepp.

## Töö nr. 1.

### pH MÄÄRAMINE KLAASELEKTROODIGA.

#### 1. T ö ö ü l e s a n n e .

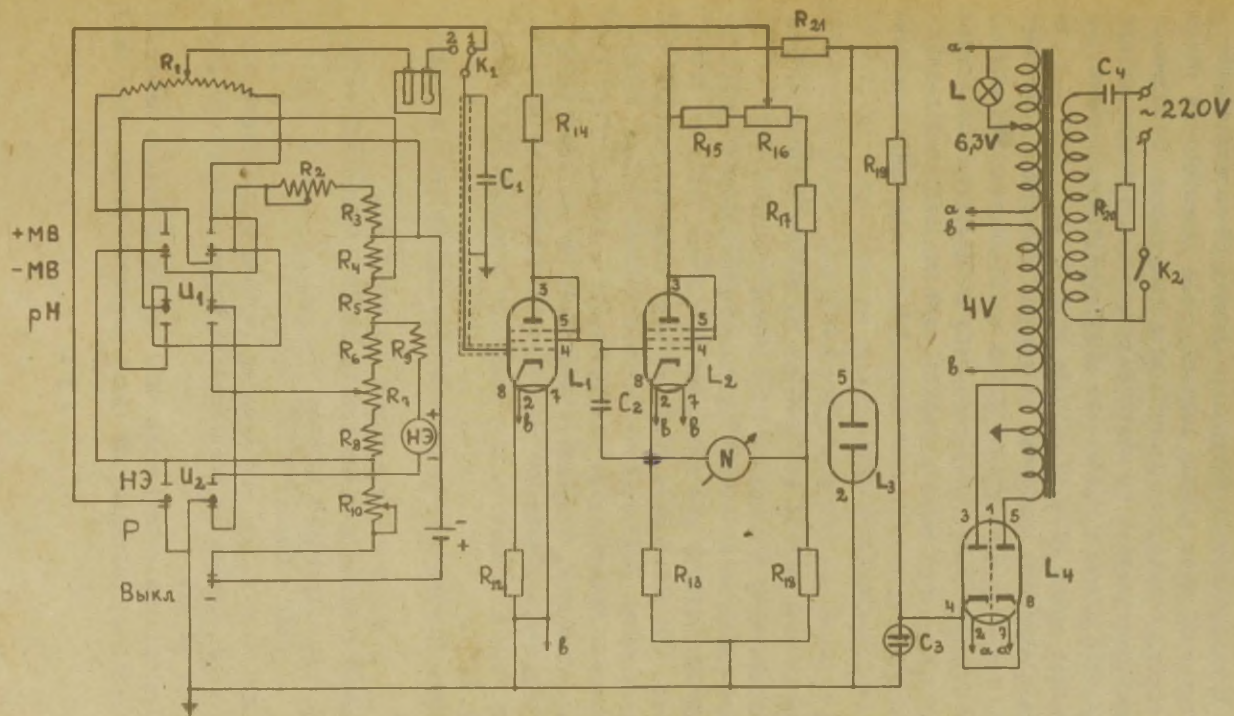
Tutvuda lampipotentsiomeetri ehituse ja tööga ning määrata uuritava lahuse pH klaaselektroodiga.

#### 2. K l a a s e l e k t r o o d .

pH potentsiomeetrilisel määramisel kasutatakse viimasel ajal laialdaselt klaasalektroodi. See seletub sellega, et klaaselektroodil on rida eeliseid võrreldes vesinik- ja kinhüdroonelektroodiga: mõõtmisi klaaselektroodiga ei sega oksüdeerijate ja taandajate juuresolek, talle ei mõju mürgid, kolloidlahused, raskemetallide ioonid jt., mis märgatavalt mõjutavad tulemusi vesinik- ja kinhüdroonelektroodi kasutamisel. Teiselt poolt on klaaselektroodil ka puudusi: potentsiaali asümmeetria, klaaskile suur takistus, mis ei võimalda kasutada tavalisi potentsiomeetreid.

Klaaselektrood kujutab enesest klaaskuulikest seinapaksusega 0,06–0,1 mm. Kuulike valmistatakse erilisest suure elektrijuhtivusega klaasist ning täidetakse happe või soola lahusega, millesse kontakti saamiseks asetatakse Pt-traat.

Klaaselektroodi töötamise põhimõtte kohta on rida teooriaid, milledest levinumaks on järgmine seisukoht. Elektroodi kasutamine põhineb sellel, et klaasi koostisesse kuuluvad leelismetallide katioonid (Li, Na, K jt.), mis on seotud silikaatse skeletiga, võivad minna lahusesse ja nende asemele tulevad teised. Happelises keskkonnas võivad väikese ioonraadiusega vesinikioonid asendada metallioone ning klaaselektrood omandab sel juhul vesinik-elektroodi funktsioonid. Silikaatse skeleti vabad kohad täituvad leeliselises lahuses leelismetallide katioonidega ning klaaselektrood omandab metallelektroodi funktsioonid.



Joonis 1. ЛП-58 põhimõtteline skeem.

Kui klaaselektroodi ümbritseva lahuse pH on samasugune kui elektroodi sees oleval lahusel, pole sisemisel ja vä-  
lisel pinnal tekkinud potentsiaali hüpe samasugune. Seda po-  
tentsiaalide erinevust nimetatakse potentsiaali asümmeetriaks  
ning ta võib ulatuda kümnetesse millivoltidesse. Asümmeetria  
avaldab suurt mõju pH näitude püsivusele.

Klaaselektroodi puuduseks on samuti klaaskile suur ta-  
kistus. Seega on elektroodi läbiva voolu tugevus mõõtmise  
ajal äärmiselt väike. Seepärast peab mõõteriista poolt tar-  
vitatav vool olema viidud praktiliselt nullini. Sellistele  
tingimustele vastavad praktikas kõige sagedamini kasuta-  
tavat lamppotentsiomeetrid.

### 3. Laboratoorne pH-meeter tüüp ЛП - 58.

Seade on ette nähtud pH, redoks- ja teiste potentsiaalide  
määramiseks ning potentsiomeetriliseks tiitrimiseks.

Seadme skeem on koostatud kompensatsioonimeetodi põhimõt-  
tel. Elektroodidel, mis asetsevad uuritavas lahuses, tekib  
sõltuvalt pH väärtusest emf. See emf. kompenseeritakse vas-  
tupidi suunatud reguleeritava potentsiaalide vahega. Resul-  
teeriv emf. võimendatakse paljukordselt kahelambilises ala-  
lisvooluvõimendis. Kompensatsioonipunkt on iseloomustatud  
voolu puudumisega mõõteahelas ning seda näitab ahelasse lü-  
litatud null-indikaator, mis võimaldab kindlaks teha voole  
kuni  $1 \cdot 10^{-12}$  A.

Mõõtmisi võib teostada nii millivoltides kui ka pH-ühik-  
kutes.

#### A p a r a t u u r i s k e e m .

pH-meetri skeem koosneb kahest osast: potentsiomeetrili-  
sest ja lampvõimendist (joonis 1).

#### Potentsiomeetriline skeem.

Potentsiomeetriline osa koosneb reguleerimisahelast nor-  
maalelemendi suhtes ja mõõteahelast kolme mõõtmisjuhu jaoks  
(-mV, +mV ja pH).

Ümberlülimine asenditesse -mV, +mV ja pH toimub ümberlü-  
lija  $U_1$  abil ja kuivelemendi (aku) sisselülitamine ning regu-

leerimine normaalelemendi suhtes ümberlülija  $U_2$  abil.

Kõigi kolme mõõtmisjuhu korral vastandatakse reguleerimisel kuivelemendi (aku) pingele normaalelemendi emj. Kuivelemendi pinge liig võrreldes normaalelemendi emj-ga langeb takistusele  $R_{10}$  ning takistustele  $R_4$  ja  $R_5$ . Reguleerides  $R_{10}$  saavutatakse kompensatsioon, mida näitab null-indikaator G. Viimane on potentsiomeetrilisse ahelasse lülitatud võimendi kaudu. Reguleerimisel on lülija  $K_1$  vabas asendis (asend 1). Sel juhul on võimendi koos nullindikaatoriga korpuse kaudu ühendatud potentsiomeetrilisse ahelasse.

Uuritava elemendi emj mõõtmisel vastandatakse emj -le reohordile  $R_1$  tulev pingelangus. Reguleerides reohordi õlale tulevat pinge langust saavutatakse kompensatsioon (null-indikaator sisselülitatud  $K_1$  korral voolu ei näita).

Mõõtmistel pH ühikutes on ahelasse lülitatud ka temperatuuri kompensator-takistus  $R_2$  ja klaaselektroodi asümmeetria korrektor-takistus  $R_7$ . Ülejäänud takistused potentsiomeetrilises ahelas on püsivad ning nad täidavad järgmisi ülesandeid.

$R_6$  ja  $R_8$  - takistused, mis koos  $R_7$ -ga valitakse nii, et kuivelemendi (aku) pinge langus nendel täieliku kompensatsioonil korral on võrdne normaalelemendi emj-ga.

$R_5$ -takistus täiendava pingelanguse tekitamiseks mõõtmistel pH-ühikutes;

$R_4$ - justeeriv takistus;

$R_3$ - takistus temperatuurikompensaatori kohandamiseks.

Lampvõimendi skeem.

Lampvõimendina kasutatakse kaheastmelist alalisvooluvõimendit.

Esimene aste on koostatud lambi  $L_1$  (6Ж7) baasil, mis töötab trioodina.

Teine aste kujutab endast silla skeemi, mille ühes õlas on lamp  $L_2$  (6Ж7) trioodina, teistes õlgades takistused  $R_{13}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ .

Toitevool antakse silla ühele diagonaalile, kuna teisele diagonaalile on asetatud null-indikaator.

Võimendi reguleerimine toimub potentsiomeetri  $R_{16}$  abil, mis muudab teises astmes oleva lambi  $L_2$  tüürvõre eelpinget. Asendis 1 (vabaasend) oleva lüliti  $K_1$  korral reguleeritakse takistuse  $R_{16}$  abil lambi  $L_2$  tüürvõre potentsiaal selliselt, et null-indikaator voolu ei näita. Samal ajal lambi  $L_1$  tüürvõre negatiivne potentsiaal on konstantne ja võrdne takistusele  $R_{12}$  tuleva pingelangusega.

Mõõtmistel pH-ühikutes või mV-des antakse sisendlambi  $L_1$  tüürvõrele lüliti  $K_1$  kaudu (asend 2) uuritava elemendi emj. See kutsub esile anoodvoolu muutuse lambis, mis omakorda muudab anoodvoolu lambis  $L_2$ . Silla tasakaal on rikutud ning null-indikaator näitab voolu. Reohordi  $R_1$  pööramisega saavutatakse olukord, kus uuritava elemendi emj on kompenseeritud reohordilt saadava pingelangusega. Siis null-indikaator voolu ei näita ning skaalalt saame lugemi pH-ühikutes või mV-des.

Toitevooluks võimendajale on vahelduvvool 127-220 V, mis antakse läbi ferro-resonants-stabilisaatori. Anoodvoolu alaldamine toimub kenotronis  $L_4$  (6X6C). Kenotronist tuleva voolu kõikumised silutakse filtriga  $C_3$  ja täiendavalt stabiliseeritakse  $L_3$  (CF2C) ja takistuse  $R_{19}$  abil.

### III- 5 8 k o n s t r u k t s i o o n i s t .

Kogu seade, mis koosneb potentsiomeetrilisest osast, lampvõimendist, kuivelemendist 3-CJ-30 ja normaalelemendist, on monteeritud metallkasti. Lampide  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  ja  $L_4$  ning kuivelemendi vahetamine (asendamine) toimub seadme tagaseinas oleva kaane kaudu.

Seadme juhtimine toimub esipaneelil olevate nuppude kaudu. Nende asetus on toodud joonisel 2.

$R_2$  - temperatuurikompensaatori reguleerimisnupp;

$R_7$  - klaaselektroodi asümmeetria korrektori reguleerimisnupp;

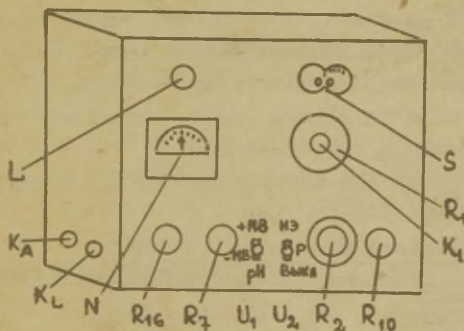
- $R_{16}$  - võimendit reguleeriva takistuse reguleerimisnupp;  
 $R_{10}$  - potentsiomeetrilise ahela reguleerimisnupp normaal-  
 elemendi järgi;  
 $R_1$  - reohordi reguleerimisnupp;  
 $U_1$  - ümberlülija mõõtmisteks +mV-, -mV- ja pH-ühikutes;  
 $U_2$  - ümberlülija potentsiomeetrilise ahela sisselülita-  
 miseks ja reguleerimiseks normaalelemendi järgi;  
 $L$  - signaallamp;  
 $N$  - nullindikaator;  
 $K_A$  - kalomelelektroodi lülituspesa;  
 $K_L$  - klaaselektroodi või Pt-elektroodi lülituspesa;  
 $K_1$  - lüliti mõõdetava emj lülitamiseks mõõtesüsteemi.

#### 4. T ö ö k ä i k .

#### A p a r a t u u r i r e g u l e e r i m i n e .

5-10 min. pärast võrguvoolu sisselülitamist reguleeritakse reostaadi  $R_{16}$  abil võimendaja nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Potentsiomeetrilise ahela reguleerimisel asetatakse ümberlülija  $U_1$  piirkonda, kus tahetakse mõõtmisi läbi viia. Mõõtmistel millivoltides asetatakse happelistes keskkondades



Joonis 2. NP-58 eestvaade.

ümlberlülilja indeksile +mV, aluselistes keskkondades aga indeksile -mV ning mõõtmistel pH-ühikutes indeksile pH.

Ümlberlülilja  $U_2$  viiakse asendisse H9 (hetkeks) ning reostaadi  $R_{10}$  abil reguleeritakse nii, et nullindikaator voolu ei näita.

Kui mõõtmisi teostatakse pH-ühikutes, siis asetatakse temperatuurikompensaator  $R_2$  jaotisele, mis vastab lahuse temperatuurile. Mõõtmistel millivoltides on temperatuurikompensaator ja klaaselektroodi asümmeetria korrektor automaatselt välja lülitatud. Kui mõõtmiste käigus muudetakse temperatuurikompensaatori asendit või ümlberlülilja  $U_1$  asendit, tuleb regulatsioon korrata.

Märkus: Aparatuuri reguleerimisel tuleb jälgida, et lülilja  $K_1$  poleks sisse lülitatud.

#### M õ õ t m i n e m i l l i v o l t i d e s .

Mõõtmistel millivoltides kasutatakse elektroodide paare kalomel-klaas või kalomel-kinhüdroonelektrood.

Pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse ümlberlülilja  $U_2$  asendisse P. Elektroodide nõusse valatakse puhverlahus või kontroll-lahus. Vajutades lüliljale  $K_1$  pööratakse reohordi  $R_1$  seni kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt saadakse lugem.

Kõigepealt teostatakse mõõtmised tuntud pH-ga lahustes (4-5 lahust) ja saadud tulemuste alusel koostatakse kalibriimiskõver emj sõltuvuse kohta pH-st.

Määrates nüüd uuritava lahuse korral emj saame kalibriimiskõveralt pH väärtuse.

Märkus: Pärast mõõtmiste lõppu tuleb ümlberlülilja  $U_2$  jätta asendisse "BbKA".

Mõõtmistulemused kantakse tabelisse.

Lahus	E	pH	Puhverlahuse koostis
I puhverlahus			
II puhverlahus			
III puhverlahus			
IV puhverlahus			
V puhverlahus			
Kontroll-lahus			

## M õ õ t m i n e    p H - ü h i k u t e s .

### a) p H m ä ä r a m i n e    k l a a s e l e k t r o o d i g a .

Mõõtmist p H -ühikutes saab läbi viia siis, kui meil uuritava lahuse p H on ligikaudu teada. Klaaselektroodi asümmeetriast tingitud vigade kõrvaldamiseks korrigeeritakse p H -skaalat puhverlahuse järgi.

Kõigepealt reguleeritakse aparatuur nagu näidatud lk. 8. Seejärel asetatakse elektrodid puhverlahusesse, mille p H erineb määratavast mitte rohkem kui  $\pm 1,5$  ühikut. Reohord  $R_1$  asetatakse jaotisele, mis vastab puhverlahuse p H -le ning ümberlülija  $U_2$  asendisse P. Vajutades lülijale  $K_1$  reguleeritakse klaaselektroodi asümmeetriakorrektoriga  $R_7$  olukord, kus nullindikaator voolu ei näita.

Seejärel asetatakse elektrodide nõusse uuritav lahuse ning vajutades lülijale  $K_1$  pööratakse reohordi  $R_1$  seni, kuni nullindikaator voolu ei näita. Reohordi skaalalt loetakse uuritava lahuse p H.

Märkus: Pärast asümmeetriakorrektori väljareguleerimist puhverlahuse järgi ei tohi tema asendit mõõtmiste käigus enam muuta.

### b) p H m ä ä r a m i n e    k i n h ü d r o o n e l e k t r o o d i g a .

Skaala korrigeerimiseks asetatakse temperatuurikompensaator jaotisele  $20^\circ\text{C}$  ja reohord  $R_1$  asetatakse jaotisele 7,8. Elektrodide pesad lühistatakse spetsiaalse juhtmega. Vajutades lülijale  $K_1$  reguleeritakse takistuse  $R_7$  abil olukord, kus null-indikaator voolu ei näita.

Seejärel asetatakse uuritavasse lahusesse elektrodide paar kalomel-kinhüdron ja ühendatakse nad vastavatesse pesadesse spetsiaalse lühistusjuhtme asemele. Temperatuurikompensaator asetatakse jaotisele, mis vastab lahuse temperatuurile. Vajutades lülijale  $K_1$  reguleeritakse reohordi  $R_1$  abil olukord, kus null-indikaator voolu ei näita. Skaalalt loetakse lahuse p H väärtus.

Skaala korrigeerimist kalomel-kinhüdronselektroodi-  
de korral võib teostada ka puhverlahuse järele nii nagu  
kirjeldatud klaaselektroodi korral.

Töö nr. 2.

## KULONOMEETRILINE TIITRIMINE.

### 1. Töö ülesanne.

Määrata  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahuse kontsentratsioon ja arvutada määramise suhteline viga.

### Kulonomeetrilise tiitrimise põhialused.

Kulonomeetriline (s.t. elektrivooluga) analüüs omab rida eeliseid, võrreldes teiste füüsikalise-keemiliste analüüsimeetoditega. Nii on võimalik tiitrida küllalt suure täpsusega väga väikeste kontsentratsioonidega (kuni  $10^{-6}\text{M}$ ) lahuseid, seadet pole vaja eelnevalt kalibreerida, võib kasutada mittepüsivaid reaktiive jne. Kulonomeetriline tiitrimine meenutab tavalist tiitrimist, kuid tiitrimiseks vajalik reaktiiv saadakse siin elektrolüütiliselt ning selle hulk mõõdetakse kulonomeetriliselt (s.t. elektrihulgast) ruumala mõõtmise asemel. Kulonomeetrilist meetodit jagatakse otseseks ja kaudseks. Otsesel meetodil määratav aine sadestatakse, oksüdeeritakse või redutseeritakse vahenditult elektroodil, millelt produkt eemaldub analüüsitava lahusesse. Teisel juhul tekib elektroodil (genereerub) mingi vahepealne uuritava ainega kvantitatiivselt reageeriv komponent. Elektroodi, kus tekib tiitrimiseks vajalik reaktiiv, nimetatakse genereerivaks elektroodiks. Tiitrimiseks vajaliku reagenti tekkimine võib toimuda otseselt uuritavas lahuses (nn. sissemine genereerimine) või väljaspool uuritavat lahust (väline genereerimine). Elektrolüüsi võib teostada kas konstantse pinge või voolutugevuse juures. Esimesel juhul määratakse lahust läbinud elektrihulk vahenditult elektroonse vooluintegraatori või keemilise kulonomeetri abil, teisel juhul (kulonomeetriline tiitrimine) mõõdetakse voo-

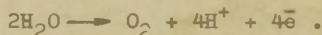
lutugevus ja elektrolüüsi kestus. Teades, et elektrihulk 1 Farady ( $F = 96494$  kulonit) eraldab elektrolüüsil 1 g-ekv ainet, võib arvutada kulunud elektrihulga järgi uuritava lahuses ainehulga grammekvivalentides.

Elektrihulga määramiseks on vaja teada tiitrimise lõpp-punkti. Tiitrimise lõpu fikseerimiseks on olemas mitmed meetodid. Lihtsam neist on kolorimeetriline meetod, mis on kasutatav happe, leelise või mõne teise süsteemi tiitrimisel. Antud juhul lisatakse uuritavasse lahusesse vastavat indikaatorit ja jälgitakse tiitrimise ekvivalentpunktile vastavat värvuse muutust. Tiitrimise lõppu võib fikseerida ka konduktomeetriliselt, potentsiomeetriiliselt või amperomeetriliselt. Selleks asetatakse uuritavasse lahusesse veel üks paar vastava saadeldisega ühendatud elektroode.

Vee elektrolüüsil toimub katoodil järgmine reaktsioon



ning anoodil



Katoodil tekkinud hüdroksiidiooni võib kasutada uuritava happe tiitrimiseks või anoodil tekkinud vesinikiooni leelise tiitrimiseks.

Peale hüdroksiid- või vesinikiooni võib elektrolüütiliselt saada veel palju teisi reagente. Nii võib tiitrimist teostada oksüdeerijatega või redutseerijatega.

Nii näiteks võib tiitrida  $\text{Fe}^{3+}$ ioonist elektrolüütiliselt saadud  $\text{Fe}^{2+}$ iooniga dikromaat- ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), tseerium- ( $\text{Ce}^{4+}$ ) või vanadaatioone ( $\text{VO}_3^-$ ) sisaldavaid lahuseid. Taandajaid võib tiitrida näiteks tseerium(III)sulfaadist elektrolüütiliselt genereeruva  $\text{Ce}^{4+}$ iooniga.

Hapustatud KBr lahusest genereerub elektrolüüsil vaba broom, mida kasutatakse orgaaniliste väävlit sisaldavate ühendite tiitrimiseks.

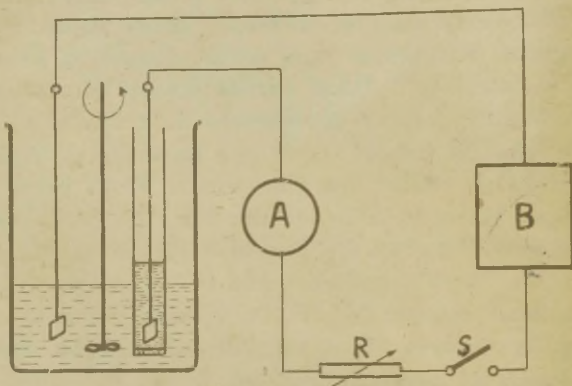
Kahevalentse rauaiooni ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tiitrimine (oksüdeerimine  $\text{Fe}^{3+}$  iooniks) peab toimuma  $\text{Ce}^{3+}$ iooni juuresolekul, sest tiitrimisel  $\text{Fe}^{2+}$ iooni kontsentratsioon pidevalt väheneb ning ekvivalentpunkti läheduses on ta niivõrd väike, et nende ionide oksüdeerimise piirvool muutub väiksemaks lahust läbivast voolust. Seega  $\text{Fe}^{2+}$ ioonide kontsentratsioon elektroodi pinnal on praktiliselt null ning selle tulemusena anoodi potentsiaal nihkub anoodses suunas seni, kuni on võimalik mõni teine anoodne protsess. Antud juhul võib toimuda hapniku eraldumine ning selle tulemusena mõõdetud vooluhulk ei vasta  $\text{Fe}^{2+}$ iooni oksüdatsiooni kulutatud vooluhulgale. Eraldunud hapnik difundeerub küll lahusesse ja oksüdeerib raua(II)ioone, kuid see protsess on väga aeglane, ta ei kulge lõpuni ega kompenseeri voolu kadu. Lisades  $\text{Ce}^{3+}$ iooni liias on kõrvaldatud viga, mis tekib hapniku eraldumisest. Hapniku eraldumise ülepinge on küllalt kõrge, kuid  $\text{Ce}^{3+}$ iooni oksüdeerumine  $\text{Ce}^{4+}$ iooniks toimub palju madalamal potentsiaalil, siis viimane protsess on eelistatum. Tiitrimise lõpul tekivad  $\text{Ce}^{4+}$ ioonid ning viimased oksüdeerivad kergesti lahuses olevad  $\text{Fe}^{2+}$ ioonid  $\text{Fe}^{3+}$ ioonideks. Analoogiline olukord esineb ka siis, kui otsene oksüdeerimine või redutseerimine toimub kõrgel ülepingel, nagu näiteks tiosulfaatiooni oksüdeerimine tetratiooniatsooniks. Kõrvalreaktsioonide tõttu ei ole seega võimalik vooluhulga järgi arvutada tiosulfaadi kontsentratsiooni. Kõrvalreaktsioonide vältimiseks lisatakse tiosulfaadi tiitrimisel liias KI. Joodi eraldumine toimub madalal ülepingel ning eraldunud jood oksüdeerib kergesti tiosulfaatiooni.

Kulonomeetrilisel tiitrimisel tulenevad vead peamiselt tiitrimise lõpu fikseerimisest ja elektri hulga mõõtmisest - aja ja voolutugevuse määramisest. Kasutades elektrilist sekundimõõtjat ei ületa aja määramise viga 0,01 sek. Voolutugevuse täpsemaks määramiseks kasutatakse milliampermeetri asemel järjestikku ahelasse lülitatud kaliibritud

takistust, millel pingelangus mõõdetakse täpse potentsio-  
meetriga. Ohmi seadusest arvutatakse vastav voolutugevus.  
Sel viisil elektrihulga määramisel viga ei ületa 0,1 %.

### 3. A p a r a t u u r .

Sisemise genereerimisega kulonomeetrilise tiitrimise  
seadeldis on toodud joonisel 3.



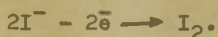
Joonis 3. Kulonomeetrilise tiitrimise seadme skeem.

Genereeriv elektrood on asetatud vahenditult uuritavasse lahusesse. Abielektrood on paigutatud poorse põhjaga ja mingi elektrolüüdi ( $\text{KNO}_3$ ) lahusega täidetud klaastorusse. Seega abielektroodil tekkinud elektrolüüsi produkti difundeerumine uuritavasse lahusesse on raskendatud. Elektroodid ühendatakse stabiliseeritud pingega (200–300 V) alalisvooluallikaga. Selleks, et säilitada ahelas konstantset voolutugevust on elektrolüüseriga järjestikku lülitatud suureomiline takistus (mõnikümmend kilc-oomi). Võrreldes suureomilise takistusega on elektrolüüseri takistus väike. Juhul kui elektroodide vahel elektrokeemilise protsessi tõttu elektrolüüseri takistus muutub, siis moodustab see muutus väikese osa üldisest ahela ta-

kistusest ning vastavalt Ohmi seadusele voolutugevus säilib konstantsena.

#### 4. T ö ö k ä i k .

Tiitritavaks lahuseks on  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahus. Genereerivaks reaktiiviks kasutatakse KI. Anoodil toimub elektri-  
voolu läbimisel reaktsioon



Tekkinud vaha  $\text{I}_2$  reageerib  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ga järgmiselt



Ekvivalentpunkt fikseeritakse kolorimeetriliselt, juurdelisatud tärgliselahuse siniseks värvumisel (vaba joodi lahusesse ilmumine).

Katsetoodika omandamiseks ja aparatuuri töö kontrollimiseks võetakse elektrolüüsi anumasse kindel hulk  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahust ja arvutatakse etteantud voolutugevuse (näit. 10 mA) juures ekvivalentpunkti saabumise aeg.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahusele lisatakse niipalju vett, et elektroodid oleksid kaetud ja 0,5 g tahket KI ning mõni ml värskelt valmistatud tärgliselahust.

Enne voolu sisselülitamist reguleeritakse takistus R (joon. 3) maksimaalsele väärtusele. Voolu lülitamisel käivitatakse samaaegselt sekundimõõtja ja kiiresti reguleeritakse vajalik voolutugevus. Katse kordamisel jäetakse takistuse väärtused muutumatuks, eeldusel, et lahuse ruumala ja KI hulk on sama mis esimeses katses. Esimene katse on orienteeriv, sest teatud aeg kulub voolutugevuse reguleerimiseks ja andmeid ei saa kasutada  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hulga määramiseks (välja arvatud juht, kui ahelasse on lülitatud integreeriv kulonomeeter vooluhulga määramiseks). Järgnevate katsete vältel tuleb pidevalt kontrollida voolutugevuse konstantsust ja vajaduse korral reguleerida voolutugevust. Lahuse siniseks värvumisel märkida aeg ja katse lõpetada.

Praktikumil juhendajalt saadavas kontrolltöö lahuses määrata mitmekordsel tiitrimisel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hulk (g-ekv). Arvutada tiitrimisel esinev suhteline viga.

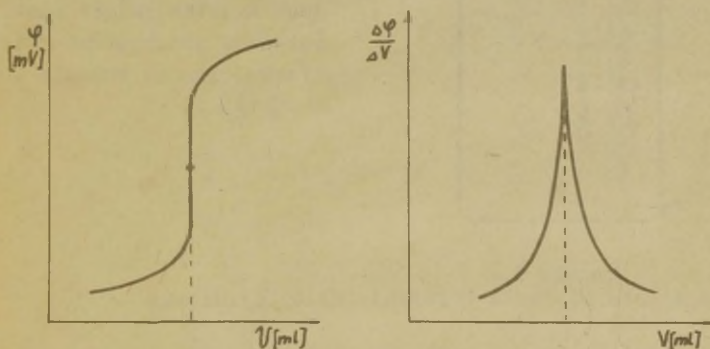
POTENSIOMEETRILINE TIITRIMINE OTSESEL DIFERENTSIAALMEETODIL.

1. Töö ülesanne .

Määrata uuritava lahuse kontsentratsioon.

2. Diferentsiaalmeetod ja aparatuur.

Potentsiomeetrilisel tiitrimisel täpsemaks ekvivalent-punkti (kõvera käänupunkt, joonis 4) määramiseks kasutatakse diferentsiaalgraafikut (joonis 4).

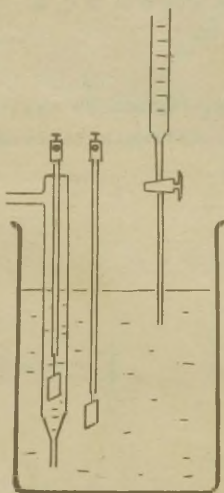


Joonis 4.  
Potentsiomeetrilise tiitrimise kõverad.

Diferentsiaalgraafiku saamiseks arvutatakse tiitrimisgraafikult kõvera valitud punktide kohta tõus  $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V}$ , kus  $\Delta\varphi$  on elektroodi potentsiaali (või ka ahela elektromotoorse jõu) muutus vastavalt juurdelisatud reaktiivi ruumala ( $\Delta V$ ) kohta. Saadud andmetest joonistatakse difirentsiaal-

graafik teljestikus  $\frac{\Delta \varphi}{\Delta V}$  (joonis 4).

Vastavate elektrodide kasutamisel võib mõõtmistulemustest otseselt saada diferentsiaalkõvera. Selleks kasutatakse joonisel 5 toodud seadet.



Joonis 5.  
Seadeldis otseseks diferentsiaaltiitrimiseks

### 3. T ö ö k ä i k.

Uuritavasse lahusesse paigutatakse elektrodid ja lisatakse niipalju vett, et mõlemad elektrodid oleksid täielikult lahusega kaetud. Järgnevalt lisatakse büretist kindel ruumala tiitrimislahust. Pärast lahuse segamist mõõdetakse elektromotoorne jõud ning tulemused märgitakse tabelisse. Edasi vahetatakse klaastorus olev lahus väljaspool asuva lahusega (selleks, et torus oleks täpselt sama kontsentratsiooniga lahus, mis väljaspool, tuleb torusse lahust tõmmata korduvalt), lisatakse jälle kindel ruumala tiitrimislahust, mõõdetakse EMJ jne.

Mõlemad elektrodid on valmistatud platinast, kusjuures üks neist asub kitsa avaga klaastorus. Tiitrimise käigus ühe elektroodi juures asuva lahuse kontsentratsioon erineb juurdelisatava tiitrimislahuse ruumala ( $\Delta V$ ) poolest. Seega mõõdetav elektromotoorne jõud kujutab endast elektromotoorse jõu muutust juurdelisatud lahuse ruumala kohta

$$- \frac{\Delta E}{\Delta V} .$$

Elektromotoorne jõud mõõdetakse lampvoltmeetriga või suureoomilise potentsiomeetriga, et ära hoida elektrodide polarisatsioon. Algul tuleb läbi viia orienteeriv tiitrimine ekvivalentpunkti umbkaudseks määramiseks, lisades tiitritavat lahust 0,5 või 1 ml kaupa (lampvoltmeetri kasutades valida väiksem tundlikkus).

Järgmiste tiitrimiste juures täpseks ekvivalentpunkti määramiseks lisatakse tiitrimislahust kohe niipalju, et ekvivalentpunktini jääks veel lisada 0,5 kuni 1,0 ml. Pärast segunemist võrdsustatakse lahused elektrodide juures, elektrodid ühendatakse mõõteriistaga ning tiitritakse 0,05 või 0,1 ml kaupa (lampvoltmeetri suurema tundlikkuse juures).

Saadud EMJ ja juurdelisatud lahuse ruumala väärtustest joonestatakse diferentsiaalgraafik teljestikus — E,V.

Kirjeldatud meetodit on sobiv kasutada oksüdeerijate või redutseerijate tiitrimisel.

TIITRIMINE KÕRGSAGEDUSVOOLU MEETODIL.

1. T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata antud lahuse kontsentratsioon tiitrimisel kõrgsagedusvoolu meetodil.

2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d .

Sissejuhatus.

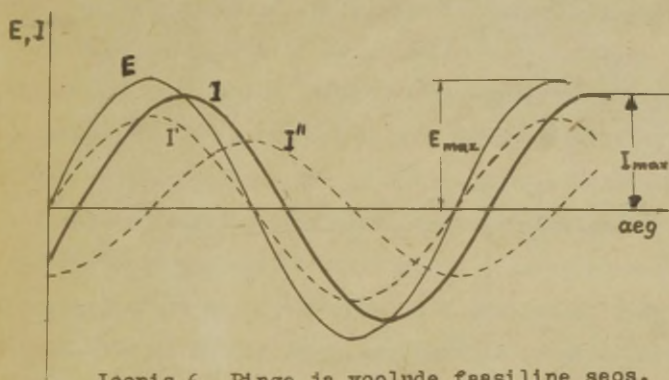
Kõrgsagedusvoolu meetodil tiitrimine põhineb tiitritavas lahuses aktiivse ja reaktiivse juhtivuse muutuse registreerimisel. Tiitrimise käigus samaaegselt keemiliste muutustega esinevad ka lahuse dielektrilise konstandi ja erijuhtivuse muutused. Kuvett uuritava lahusega paigutatakse metallelektroodide vahele, kui on tegemist kondensaator-tüüpi tiitrimisseadega või induktsioonpooli sisemusse, kui seade töötab induktiivsuse mõõtmise põhimõttel. Käesoleval ajal on esimene viis enam levinenud. Kuna lahus on induktsioonpoolist või elektroodidest eraldatud, siis seda meetodit nimetatakse ka elektroodideta meetodiks. Meetod on perspektiivne ja omab rida eeliseid. Elektroode ei pruugi valmistada kallihinnalisest platinast, samuti jääb ära igakordne elektroodide puhastamine peale mõõtmist. Kõrgsagedusmeetod on eelistatud, kui elektroodi metall mõjub uuritavale lahusele keemiliselt või katalüütiliselt ning elektroodide vahenditu paigutamine lahusesse on raskendatud lahuse suure viskoossuse, tahkete osakeste sisalduse või kõrge temperatuuri tõttu. Kõrgsagedusmeetodil tiitrimisel väheneb tunduvalt viga, mis esineb tavalisel konduktomeetrilisel tiitrimisel - elektroodide polarisatsiooni tõttu, tahkete osakeste sadestumise tõttu elektroodide pinnale jne.

Kõrgsagedusmeetodil võib tiitrida väga mitmesuguseid süsteeme, nagu hape-alus, tugeva ja nõrga happe segu jne. Ta on kasutatav ka sadestus- või kompleksreaktsioonide korral. Kõrgsagedusmeetodil võib uurida kahest ja enamast komponendist koosnevate süsteemide käitumist ning reaktsioonide kineetikat.

Voolutugevuse ja pinge vahetõrge uuritavas süsteemis.

Kõrgsagedusmeetodil tiitrimisel ei ole tegemist elektrokeemilise protsessiga faaside piirpinnal, vaid elektroodide vahel oleva keemilise süsteemi elektriliste omaduste muutusega. Seega voolutugevus ja pinge on sõltuvad ioonide migratsioonikiirusest ja laengute ümberasetusest aines.

Rakendades uuritavale lahusele kõrgsagedusliku siinuseelise pinge, on ka lahust läbiv vool siinusekuju- line ja sama sagedusega nagu pinge (joon. 6).



Joonis 6. Pinge ja voolude faasiline seos.

Voolutugevuse  $I_{\max}$  ja pinge  $E_{\max}$  suhet nimetatakse täisjuhtivuseks  $Y$ , mis koosneb kahest osast: aktiiv- ( $G$ ) ja reaktiivjuhtivusest ( $B$ ). Seega ka täisvool  $I$  koosneb kahest komponendist: aktiivvool  $I'$ , mis on pingega samas faasis, ning pinge suhtes  $90^\circ$  nihutatud reaktiivvool  $I''$ .

Aktiivne komponent  $I'$  on tingitud aine niisugustest elektroemilistest omadustest, mis muudavad elektrienergia soojuseks nagu ioonide migratsioon. Viimasest on tingitud ka lahuses potentsiaaligradiendi tekkimine. Kuna migratsioonikiirus ja aktiivvool  $I'$  muutub võrdeliselt pingegradiendiga, siis aktiivvool ja pinge on samas faasis. Seega kui aktiivvool  $I'$  on võrdeline pingega  $E$  ja kui  $E = E_{\max} \sin \omega t$ , siis võrdelisuse tegur ( $k$ ) osutub aktiivjuhtivuseks  $G = \frac{I'_{\max}}{E_{\max}}$ , kus  $\omega$  on ringsagedus ja  $t$  on aeg.

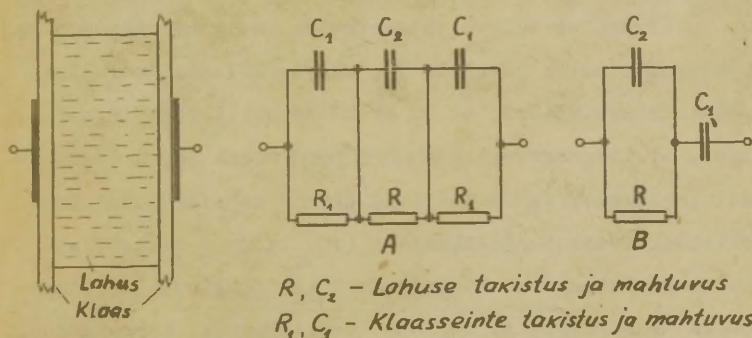
Reaktiivjuhtivus on põhjustatud lahuses potentsiaaligradiendi mõju all olevate elektriliste laengute nihkumisest. Potentsiaaligradiendi eemaldamisel pöörduvad laengud tagasi endisesse olekusse. Laengute nihkumisega ei kaasne elektrienergia muutumist soojuseks. Reaktiivjuhtivuse peamiseks teguriteks on elektronide ja aatomite polarisatsioon molekulis ning elektriliselt asümmeetriliste molekulide orientatsioon potentsiaaligradiendi mõjul. Aatomite ja elektronide tagasipöördumine endisesse olekusse on tingitud sisemolekulaarsetest jõududest. Molekulide tagasipöördumine orientatsiooniasendist sõltub aga soojuslikust liikumisest ja sellest tingitud molekulide ebakorrapärasest asetusest. Selgub, et laengute nihke suurus on võrdeline pinge gradiendiga, seega reaktiivvool  $I''$  ja pinge  $E$  on  $90^\circ$  nihutatud üksteise suhtes. Üldine laengute nihkumine on määratud suurusega  $\int I'' dt$ , mis on võrdeline pingega  $E$ . Järgneb, et  $I''$  on võrdeline suurusega  $\omega E_{\max} \cos \omega t$  või

suurusega  $\omega E_{\max} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$ , sest  $E = E_{\max} \sin \omega t$ .  
 Võib kirjutada, et  $I' = C \omega E_{\max} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$ , kus  $C$   
 on võrdelisuse tegur. Siit tuleneb, et reaktiivjuhtivus  
 $B = \frac{I'_{\max}}{E_{\max}}$  on võrdeline suurusega  $C \omega$ .

Võrdelisuse tegurid  $k$  ja  $C$  arvestatakse sagedu-  
 sest sõltumatuks, kuid tegelikult nad relaksatsiooniefek-  
 ti tõttu sõltuvad sagedusest. Keskmise viskoossusega la-  
 hustes toatemperatuuril relaksatsiooniaeg on palju lü-  
 hem kõrgsagedusvoolu perioodist, seepärast võib relaksat-  
 siooniefekti jätta arvestamata.

Kondensaatormeetodi ekvivalentskeem.

Kondensaatormeetodil uuritava süsteemi ekvivalent-  
 skeem on toodud joonisel 7.



Joonis 7. Tiitrimisanuma ekvivalentskeemid.

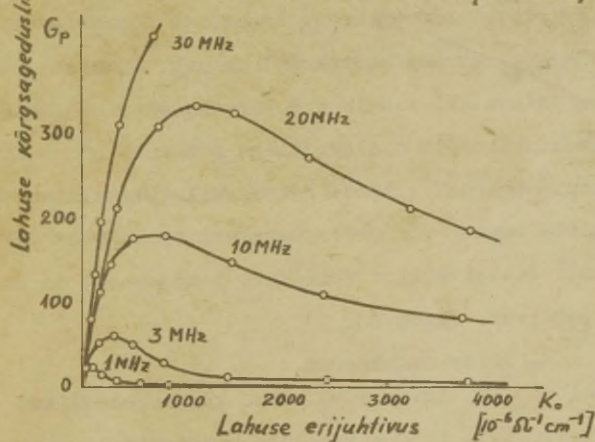
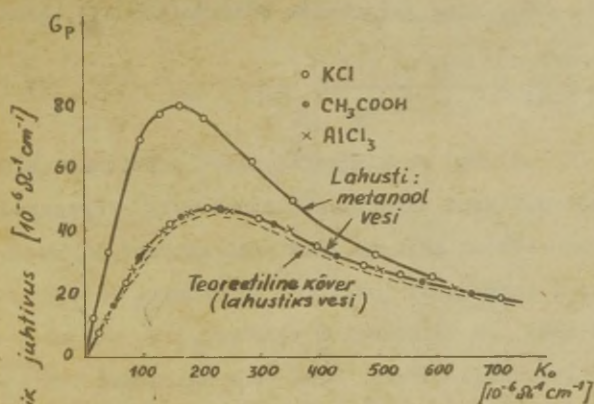
Süsteemi elektrilisi omadusi iseloomustab klaasanuma ja lahuse summaarne mahtuvus ning takistus.  $C_1$  on kondensaatori mahtuvus, mille dielektrikuks on anuma klaasseinad.  $C_2$  on mahtuvus, kus dielektrikuks on lahus.  $R$  on lahuse aktiivtakistus. Kuna anuma klaasseinad omavad väga suurt oomilist takistust, siis võib seda jätta tähele panemata ning ekvivalentskeem kujuneb vastavalt joonisele 7 B. Paralleelühenduse ekvivalentskeemi järgi summaarne juhtivus  $Y = G_p + i.B_p$ , kus  $G_p$  on kõrgsageduslik elektrijuhtivus ja  $B_p$  näivjuhtivus,  $i = \sqrt{-1}$ . Kõrgsageduslik juhtivus:

$$G_p = \frac{k \omega^2 C_1^2}{k^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}, \quad (1)$$

kus  $\omega$  on ringsagedus ( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  on lineaarsagedus ja  $k$  on aktiivjuhtivus, mida on võimalik mõõta madalsagedusvooluga (konduktomeetriliselt).

Võrrandist selgub, et mahtuvuse  $C_1$  suurenemisega kasvab kõrgsageduslik juhtivus  $G_p$ , mis on küllalt keeruline funktsioon arvestades, et  $C_2$  ei sõltu aktiivtakistusest  $k$ . Selgub, et kõrgsageduslik elektrijuhtivuse ei sõltu elektrolüüdi iseloomust ja on määratud ainult madalsageduslikust elektrijuhtivusest. Jooniselt 8 (vt. lk. 26) nähtub, et täielik kokkulangevus kõrgsageduslikus juhtivuses esineb näiteks  $KCl$ ,  $AlCl_3$  ja  $CH_3COOH$  vesilahustes. Kõrgsageduslik juhtivus sõltub sagedusest, mida suurem on viimane, seda suu-

rem on juhtivus. Antud sageduse väärtusel kõrgsageduslik juhtivus sõltub seega madalsageduslikust juhtivusest olles kooskõlas võrrandiga (1) ning omab teatud k väärtusel maksimaalse suuruse (joon. 8).



Joonis 8, Kõrg- ja madalsagedusliku juhtivuse seos.

Maksimumi asukoht kõveral on oluline, sest sellest sõltub tiitrimiskõverate kuju. Maksimumile vastavaid parameetreid võib leida võrrandi (1) diferentseerimisel ja tulelise võrrutamisel nulliga (ekstreemumi tingimus). Avaldades neist tingimustest maksimaalse aktiivjuhtivuse:

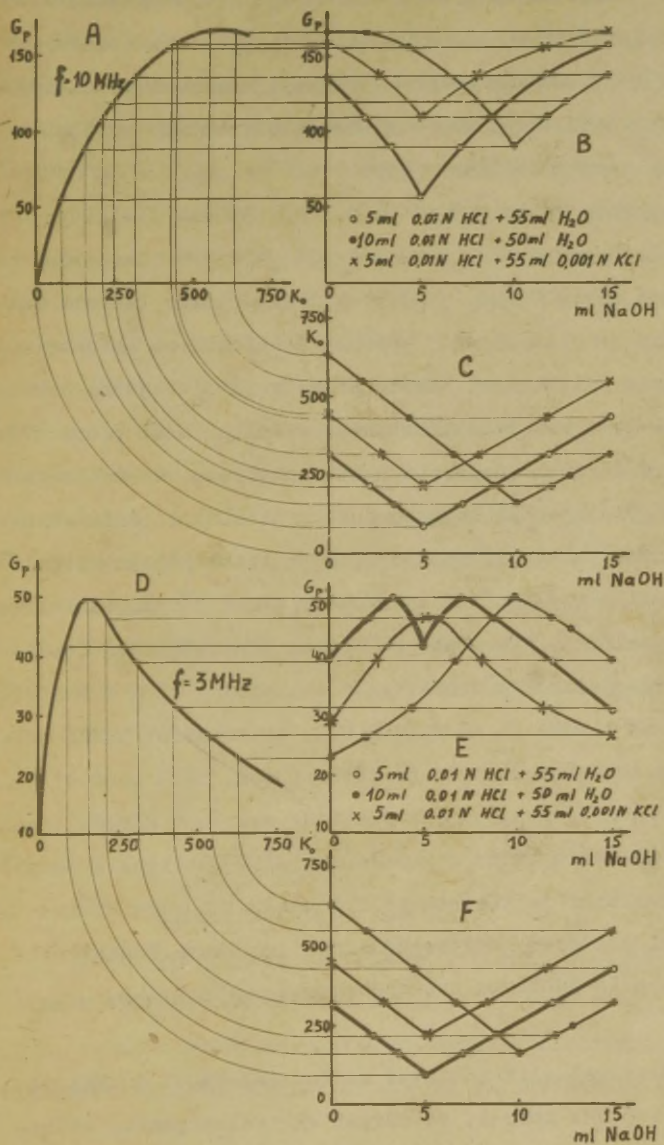
$k_{\max} = \omega (C_1 + C_2)$  ning paigutades võrrandisse (1), saame

$$G_{\max} = \frac{\omega C_1^2}{2(C_1 + C_2)} \quad (2)$$

Võrrandist (2) selgub, et kõrgsagedusliku juhtivuse maksimumiväärtused sõltuvad sagedusest lineaarselt. Kõrgsagedusliku juhtivuse kõvera kuju ja maksimumi asukoht sõltuvad kasutatava voolu sagedusest (joon.8). Võrrandist (1) ja jooniselt 8 võib näha, et väikestel  $k$  väärtustel  $G_p$  sõltub  $k$ -st lineaarselt (joonisel kõvera haru enne maksimumi). Erinevate dielektriliste konstantidega lahustite korral muutub  $C_2$  väärtus ja  $k_{\max}$  asukoht graafikul nihkub. Joonisel 8 on toodud ka lahuse KCl metanoolis kõrgsagedusliku juhtivuse kõver. Kuna metanooli dielektriline konstant on 33 ning veel 80, siis metanoolis lahuse kõvera maksimum nihkub väiksema  $k$  väärtuse suunas võrreldes vesilahustega. Mida väiksem on lahusti dielektriline konstant, seda suurem on kõrgsageduslik juhtivus (joon.8).

#### Tiitrimiskõverad.

Joonisel 9 (vt. lk.28) on antud kõrgsageduslikud tiitrimiskõverad 3 ja 10 MHz sageduse kasutamisel. Tiitrimiskõverate kuju sõltub suurustest, mis ühelt poolt mõjus-



Joonis 9. Kõrg- ja madalsageduslikud tiitrimiskõverad.

tavad kõrgsageduslikku juhtivust, nagu voolusagedus, lahusti dielektriline konstant, teiselt poolt ka madalsageduslikku (konduktomeetrilist) elektri juhtivust mõjustavatest teguritest, nagu temperatuur, elektrolüüdi kontsentratsioon, ionide liikuvus jne.

Tiitrides näiteks 5 ml 0,01 N HCl lahust leelisega 10 MHz kõrgsagedusvoolu kasutamisel, saadakse normaalne V-kujuline kõver (joon. 9 B). V-kujuline kõver (kõvera harud ei pruugi olla sirged) kujuneb seetõttu, et erijuhtivuse muutus tiitrimisel vastab kõrgsagedusliku juhtivuse muutusele tema maksimaalväärtusest vasakul harul (joon. 9 A). Tiitrimise käigus madalsagedusliku juhtivuse vähenemisega (joon. 9 C) langeb ka kõrgsageduslik juhtivus, peale ekvivalentpunkti hakkab kõrgsageduslik juhtivus kasvama (joon. 9 B). Kahe graafiku A ja C abil konstrueeritakse kõrgsagedustiitrimise graafik B, mis annab sõltuvuse juurdelisatud leelise ja kõrgsagedusliku juhtivuse  $G_p$  vahel.

Sama lahuse (5 ml 0,01 N HCl) tiitrimisel 3 MHz voolu juures saadakse M-kujuline kõver (joon. 9 E), sest tiitrimise käigus kõrgsageduslik juhtivus suureneb kõvera (joon. 9 D) paremat haru mööda (madalsageduslik juhtivus väheneb), ületab maksimumi ja väheneb kõvera vasakul harul. Ekvivalentpunkti ületades madalsagedusliku juhtivuse kasvamisel kõrgsageduslik juhtivus suureneb, maksimumi ületades uuesti väheneb.

Kõrgsageduslik juhtivus muutub sagedusel 10 MHz järsumalt kui 3 MHz korral, seepärast ekvivalentpunkti määra-

mise täpsus on kõrgemal sagedusel tunduvalt suurem.

10 ml 0,01 N HCl tiitrimisel sagedusel 10 MHz saada-  
kse V-kujuline kõver (joon. 9B), kuna aga 3 MHz voolul  
on kõver ümberpööratud V kujuline (joon. 9 E). Erinevust  
seletatakse sellega, et madalsagedusliku juhtivuse vähene-  
misel (joon. 9 C,F) kõrgsageduslik juhtivus 10 MHz juures  
muutub kõvera vasakul harul, kuna aga 3 MHz korral kulgeb  
muutus kõvera paremal harul. Tiitrimiskõvera kuju mõjus-  
tab ka indiferentse elektrolüüdi lisamine. 3 MHz voolu  
korral 5 ml 0,01 N HCl + 0,001 N KCl lahuse tiitrimisest  
järeldeb, et tiitrimiskõver võib olla nii M- kui ka ümber-  
pööratud V-kujuline (joon. 9 E). 10 MHz kõrgsagedusvoolu  
kasutamisel tiitrimiskõvera kuju antud juhul ei sõltu in-  
diferentse elektrolüüdi (KCl) lisandist.

Toodud näidetest selgub, et tiitrimiskõverate ku-  
ju (V-, M- või ümberpööratud V kujuline) sõltub kasutatud  
kõrgsagedusvoolu sagedusest ning ioonide kontsentratsioonist  
uuritavas lahuses.

### 3. Aparatuur ja mõõtmismeetodika.

Tiitrimetriite tüübid.

Kõiki kõrgsagedustiitrimise seadmeid jaotatakse kol-  
me rühma: 1) Z-meetrid, 2) Q-meetrid ja 3) F-meetrid.

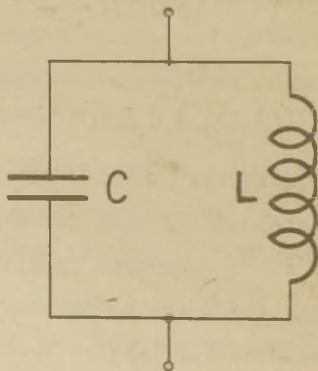
Esimest tüüpi seadmetes mõõdetakse tiitrimisanuma  
kõrgsageduslikku täistakistust ahelas voolutugevuse kaudu.

Teise tüübi töö põhineb kõrgsagedusgeneraatori elektriliste parameetrite (anoodvool, võrevool, võnkeamplituud jne.) sõltuvusel võnkeringi hüvetegurist  $Q$ , kusjuures võnkeringi mahtuvuseks on tiitrimisanum.

Kolmanda tüübi juures kasutatakse analüüsitava lahuse dielektrilise konstandi muutumise mõju võnkeringi võnkesagedusele. See meetod on suure täpsusega ning on kasutatav ka keemiliste reaktsioonide kineetika uurimisel. Nimetatud põhitüüpide konstruktiivne teostamine võib olla väga mitmekesine, kuid kõigil juhtudel on vajalik sumbumatud võnkumisi tekitav kõrgsagedusgeneraator.

Kõrgsagedusvõngete tekitamine. Sumbuvad ja sumbumatud võnkumised võnkeringis.

Võnkering koosneb paralleelselt või järjestikku lülitatud kondensaatorist ja induktiivpoolist. Joonisel 10 on toodud võnkering paralleellülituses.



Joonis 10. Võnkering.

Olgu kondensaator mahtuvusega  $C$  laetud pingega  $U$  mingist alalisvooluallikast. Seega kondensaatoris salvestatud energia on arvutatav  $E_1 = \frac{U^2 \cdot C}{2}$ .

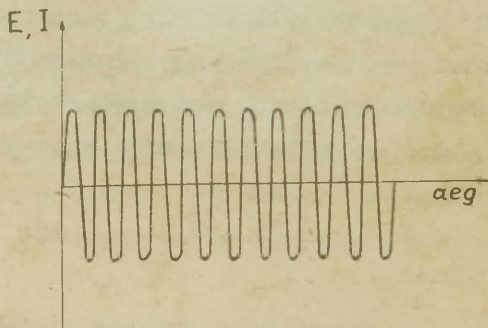
Võnkeringis laetud kondensaator tühjeneb induktiivpooli (mille induktiivsus on  $L$ ) kaudu, pinge  $U$  kondensaatori plaatidel pidevalt langeb ning poolis vool  $I$  suureneb. Viimane osutub maksimaalseks momendil, millal kondensaatori pinge  $U$  on muutunud nulliks, s.t. kondensaator on tühjened. Samal ajal poolis voolu poolt tekitatud magnetvälja tugevus on maksimaalne ja tema energia

$$E = \frac{L \cdot I^2}{2} .$$

Seega kondensaatori poolt esialgselt salvestatud energia on üle läinud pooli magnetvälja. Kuna aga voolu tekitanud põhjus (pinge) kaob, siis hakkab võnkeringis voolutugevus ja magnetväli kahanema. Kahanev magnetväli indutseerib poolis vastavalt Lenzi seadusele voolu, mille suund on sama kahaneva vooluga, seetõttu on voolu vähenemine takistatud. Magnetvälja salvestunud energia poolt indutseeritud elektromotoorne jõud kasvab ja laadib kondensaatori endisele laengule vastupidiselt. Kondensaatori laadimine kestab niikaua, kuni magnetvälja energia on kulutatud kondensaatoris elektrivälja moodustamiseks. Kui võnkeringis puuduks energia hajumine, siis laaduks kondensaator täpselt endise pingeni ja kirjeldatud protsess - energia vahelduv üleminek kondensaatorist pooli ja tagasi toimuks lõpmatuseri. Võnkerin-

gis esineks seega sumbumatu perioodiline võnkumine (joon.11), mille omavõnkesagedus ( $f$ ) Thomsoni valemi järgi on

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L.C}} .$$



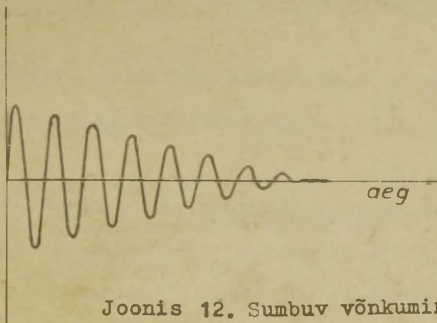
Joonis 11. Sumbumatu võnkumine.

Tegelikult võnkeringis esinevad järgmised energiakaod.

1. Soojuskaod võnkeringi (eriti pooli) oomilisel takistusel.
2. Kaod kondensaatori dielektrikus, dielektrilise hüstereesi ja juhtivuse (oomiline takistus) tõttu.
3. Kaod pöörisvooludest ja magnetilisest hüstereesist võnkeringi lähedal asuvates juhtmetes ja metallosades.
4. Energia kiirgamine.

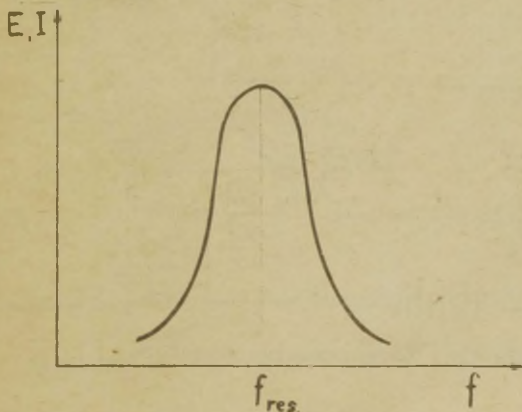
Võnkeringis igakordsel kondensaatori laadimisel ja tühjenemisel energia väheneb ülalnimetatud kadude tõttu. Seega väheneb iga järgmine kondensaatori laeng ning koos sellega

ka pinge ja voolu amplituud (joon. 12). Antud juhul on te- - gemist nn. sumbuva ehk kustuva võnkumisega. Sumbumine toi- - mub seda kiiremini , mida suuremad kaod on võnkeringis. Viimases esinevaid kadusid iseloomustab võnkeringi hüvete- - gur  $Q$ . Mida väiksemad on kaod võnkeringis, seda suurem on hüvetegur.  $E, I$



Joonis 12. Sumbuv võnkumine.

Selleks, et saada sumbumatut võnkumist, tuleb võnkerin- - gi pidevalt juurde anda lisaenergiat mingist välisest voo- - luallikast kadude kompenseerimiseks. Juhtides lisaenergiat võnkeringi selle võnkumise taktis, impulssidena, on tege- - mist resonantsiga.

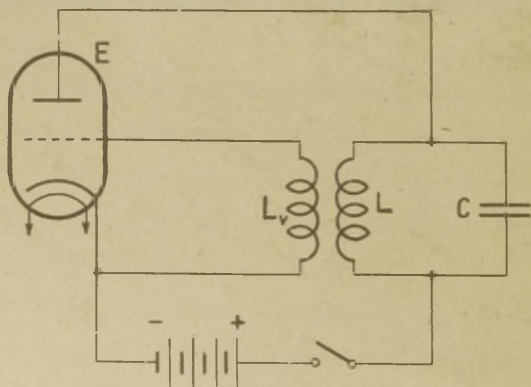


Joonis 13. Sageduse resonantskõver.

Viimase korral võnkeringis võnkumise alalhoidmiseks kulub suhteliselt vähe energiat, võnkumise amplituud on konstantne ning antud sagedusel maksimaalne (joon 13). Võnkeringi hüvetegurit võib arvutada võnkeringis tekkiva voolu ja vooluallikast võetud voolu suhtest resonantsi korral.

Lihtne on sumbumatuid võnkumisi tekitada nn. lampgeneraatorite abil, mille peamiseks koostisosaks on elektronlamp.

Endaergutusega lampgeneraator (joon.14) koosneb võnkeringist LC ja viimasega sidestatud võrepoolist  $L_v$  ning elektronlambist E. Anoodvoolu lülitamisel laadub kondensaator ning viimase tühjendamine läbi pooli L põhjustab poolis magnetvälja tekkimise. Magnetväli indutseerib võrepoolis  $L_v$  elektromotoorse jõu, mis mõjustab elektronlambi võre kaudu anoodvoolu.

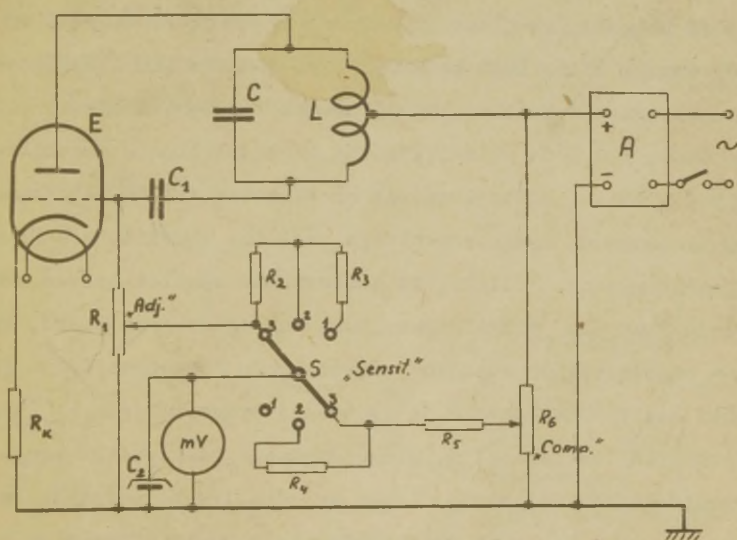


Joonis 12. Kõrgsagedusgeneraator.

Suurenenud võnkuv energia indutseerib veelgi suurema võre-  
 pinge, viimane põhjustab suuremaid anoodvoolu muutusi jne.,  
 kuni on jõutud voolu maksimaalväärtuseni antud elektronlam-  
 bi ja võnkeringi omaduste juures. Energia tagasikandumist  
 anoodahelasse nimetatakse tagasisideks. Peale induktiivse  
 tagasiside kasutatakse veel teisi tagasisidestuse viise, näi-  
 teks mahtuvuslikku tagasisidet.

### Kõrgsagedustiitrimetri ehitus.

Joonisel 15 on toodud Q-meetri tüüpi seadme (süsteem  
 Dr.E.Punger, tüüp 930) skeem. Antud kõrgsagedustiitrimetri  
 võnkeringi sagedus on üle 100 MHz.



Joonis 15. Tiitrimetri põhimõtteline skeem.

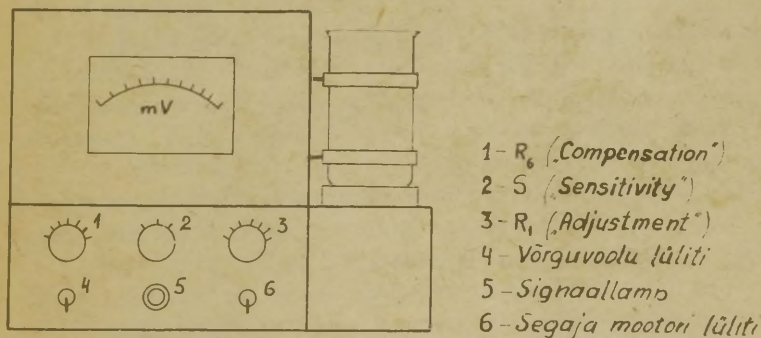
Seadme põhilisteks osadeks on stabiliseeritud alaldaja  $A$  ja kõrgsagedusgeneraator. Tiitrimeter on varustatud muudetava kiirusega magnetilise segajaga.

Kõrgsagedusgeneraator (nn. "kolmpunktlülituses") koosneb elektronlambist  $E$  ja vönkeringist  $LC$ . Vönkeringi mahtuvuse moodustavad rõngakujulised elektrodid (kondensaatori plaadid) ja nende vahel klaasanum tiitritava lahusega. Elektrodid on vahetatavad vastavalt töö iseloomule. Kõrgsagedusgeneraatoris anoodahela vahelduvvoolu amplituud kantakse võrele kondensaatoriga  $C_1$  (mahtuvuslik tagasiside). Lambi töörežiimile vastav võre-eelpinge saadakse katoodtakistusel  $R_k$  esinevast pingelangusest. Generaatori töötamisel trioodi võrevool tekitab pingelanguse võretakistusel  $R_1$ . Nimeetatud pingelangus oleneb vönkeringi hüvetegurist, s.t. on sõltuvuses vönkeringi kondensaatori dielektriku juhtivusest. Pingelangust takistusel  $R_1$  mõõdetakse mõõteriistaga  $V$ , mille tundlikkust on võimalik muuta ümberlülitiga  $S$  (sensitivity). Sobivat mõõtepiirkonda on võimalik valida takistuse  $R_1$  (adjustment) reguleerimisega, valides vajaliku osa kogu pingelangusest. Selleks, et mõõteriista skaalat terves ulatuses kasutada pingelanguse muutuse registreerimiseks, tuleb kompenseerida esialgne pingelangus. Kompenseerimine (ainult lüliti  $S$  asendis 2 ja 3) toimub pingejagajast  $R_6$  (compensation) takistusel  $R_1$  pingelangusele vastupidise pinge andmisega mõõteriistale. Seega on võimalik kompensatsiooni (pingejagaja  $R_6$ ) abil viia mõõteriista osuti tiitrimise algul kas skaala algusesse või lõppu, olenevalt tiitritava

lahuse iseloomust.

#### 4. T ö ö k ä i k .

Joonisel 16 on antud tiitrimetri eestvaade. Enne voolu sisselülitamist mõõteriista lüliti 4 abil tuleb kontrollida, et nupud 1 ja 3 oleksid nullasendis. Tiitrimisel asetatakse vastav klaas lahusega rõngaselektroodide vahele ning fikseeritakse kinnitusrõngaga. Lahusele lisatakse lahustit niipalju, et selle nivoo anumast ületaks ülemise elektroodi. Ümberlülitiga S valitakse sobiv mõõteriista tundlikkus ja  $R_1$ -ga sobiv pingelangus (nupu 3 asend märkida ära). Kompenseerimisel nupuga 1 reguleeritakse mõõteriista osuti skaala algusesse või lõppu, olenevalt uuritava süsteemist. Nuppe 3 ja 1 tuleb pöörata ettevaatlikult nii, et mõõteriista osuti ei annaks järsku väljalööki, mille tagajärjel riist võib rikki minna.



Joonis 16. Tiitrimetri eestvaade.

Juhul kui esimesel katsel valitud pingelangus takistusel  $R_1$  ei olnud sobiv, valitakse järgmiseks katseks uus pingelangus. Tiitrimisel suurema täpsuse saavutamiseks on oluline, et tiitrimiskõvera käigus oleks ära kasutatud mõõteriista kogu skaalaulatus. Tiitrimise vältel mõõteriista enam ei reguleerita.

NB! Lahuse vahetamisel (samuti töö lõpetamisel) või tundlikkuse muutmisel tuleb nupud 1 ja 3 ettevaatlikult kordamööda reguleerides viia nullasendisse nii, et mõõteriista osuti ei annaks järske väljalööke vasakule ega paremale.

Mõõteriista näidud ja kulutatud tiitrimislahuse hulk kantakse tabelisse, joonestatakse graafik ning saadud kõverate lõikepunkti järgi leitakse uuritava lahuse kontsentratsioon.

ELEKTROKEEMILISTE REAKTSIOONIDE UURIMINE  
POLARISATSIOONIKÕVERATE MÕÕTMISEL

1. T ö ö ü l e s a n n e

Antud lahusega teostada polarisatsioonikõverate mõõtmise erinevatel temperatuuridel ning määrata elektrokeemilise reaktsiooni iseloom.

2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d

Elektrolüüsiks nimetatakse elektrolüüdi lahust läbi-va voolu poolt põhjustatud protsessi.

Elektrolüüti läbinud vooluhulga ja elektroodidel eraldunud ainehulkade seost väljendab Faraday seadus.

Elektrolüüsiks vajalikku minimaalset pinget nimetatakse lagunemispingeks. Arvestades, et elektrolüüsil maksimaalne kasulik töö  $A \leq nFE$ , siis  $E = \frac{A}{nF}$  on teoreetiline lagunemispinge.

Praktiliselt elektrolüüsi põhjustav pinge on teoreetilisest lagunemispingest kõrgem. See erinevus on seotud nn. ülepingega.

Elektrolüüdi ülepingeks ( $\eta$ ) nimetatakse elektroodi potentsiaalide erinevust polariseeritud ja tasakaalulise elektroodi vahel, seega  $\eta = \varphi_p - \varphi_t$ , kus  $\varphi_p$  on polariseeritud ja  $\varphi_t$  tasakaalulise elektroodi potentsiaal.

Elektrolüüsil elektroodi tasakaaluoleku nihkumist nimetatakse elektrokeemiliseks polarisatsiooniks ning elektroode vastavalt polariseeritud elektrodideks.

Polarisatsioon on põhjustanud elektroodi pinnal ioonide laadumisest või nende moodustumisest.

Polarisatsiooni iseloom võib olla erinev ja on seotud elektrolüüsi kõige aeglasema staadiumiga.

Eristatakse kolme liiki polarisatsiooni : kontsentratsiooniline, keemiline ning faasiline.

Kontsentratsioonilist polarisatsiooni põhjustab protsessist osavõtvate ainete (või ionide) kontsentratsiooni muutus elektroodi vahetus läheduses. Seda liiki polarisatsiooni võib vähendada lahuse energilise segamisega või temperatuuri tõstmisega.

Keemiline polarisatsioon on tingitud elektrokeemilise protsessi (ioonide laadumise, ionide dehüdratatsiooni, kompleksi dissotsiatsiooni jne.) aeglusest. Keemilist polarisatsiooni saab vähendada ainete lisamisega, mis reageerivad aktiivselt polarisatsiooni põhjustavate ainetega. Nii katoodil vesiniku eraldumisest tingitud polarisatsiooni saab vähendada lisades mingit oksüdeerijat (näit.  $MnO_2$ ). Hapniku eraldumisest põhjustatud polarisatsiooni vähendamiseks kasutatakse aga redutseerijat. Keemilise polarisatsiooni vähendajaid aineid nimetatakse depolarisaatoriteks.

Faasiline polarisatsioon on seotud uue faasi tekkimisega (näit. kristallisatsioonikeskmete moodustumisega elektroodil).

Elektrokeemilise protsessi üldise kiiruse määrab kõige aeglasem staadium, kusjuures viimane võib olla väga erineva iseloomuga. Sellel põhineb elektrokeemiliste protsesside klassifikatsioon.

Polarisatsiooni tüübi määrab efektiivse aktiveerimisenergia absoluutse suuruse sõltuvus polariseeritud elektroodi potentsiaalst.

Efektiivne aktiveerimisenergia on molekulide või ioonide elektrokeemilise protsessi energia mooli või gramm-ekvivalendi kohta. Seda energiat on võimalik määrata elektroodi konstantsel polarisatsioonipotentsiaalil absoluutse temperatuuri pöördväärtuse ja voolutiheduse logaritmi sõltuvusest:

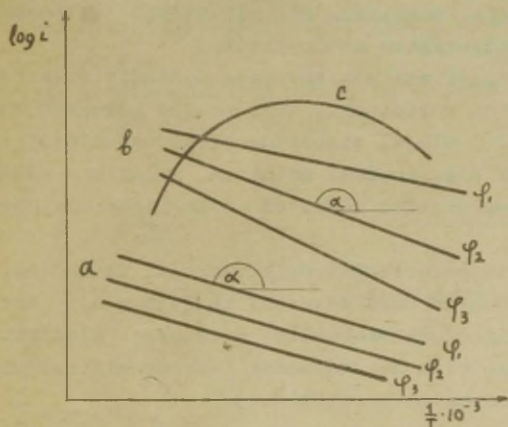
$$\ln i = - \frac{E}{R} \frac{1}{T} + B,$$

kus  $i$  - elektroodi voolutihedus /  $\frac{A}{cm^2}$  /

$E$  - efektiivne aktiveerimisenergia /  $\frac{kcal}{mool}$  /

$B$  - konstant.

Lineaarne sõltuvus nimetatud suuruste vahel esineb kontsentratsioonilisel (a) ja keemilisel polarisatsioonil (b), kuid ei kehti faasilisel (c) polarisatsioonil (joon. 17).



Joonis 17.

Graafik polarisatsiooni liigi ja aktiveerimisenergia määramiseks.

Kontsentratsioonilisel polarisatsioonil on erinevatel potentsiaalidel saadud sirged paralleelsed ( $-\frac{E}{R} = \text{const}$ )

Keemilisele polarisatsioonile (joon 17<sup>b</sup>) vastavad sirged ei ole paralleelsed. Potentsiaali kasvades aktiveerimisenergia väheneb.

Kõrgel elektroodi potentsiaalil elektrokeemilise protsessi suure kiiruse juures keemilise polarisatsiooni aktiveerimisenergia võrdsustab kontsentratsioonilise polarisatsiooni aktiveerimisenergiaga.

Keemilise polarisatsiooni aktiveerimisenergia on samas suurusjärgus lahustes toimuva keemilise reaktsiooni aktiveerimisenergiaga.

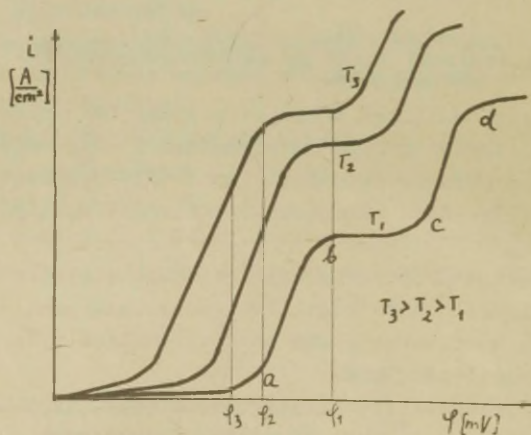
Elektrokeemiliste reaktsioonide aktiveerimisenergiat iseloomustav potentsiaali suurus ei koosne mitte ainult mo-

lekulide ja ioonide soojusliku liikumise energiast, vaid ka energiast, mis on seotud iooni läbimisega elektroodi elektrilisest kaksikkihist.

Faasiline polarisatsioon (joon 17<sup>c</sup>) esineb tavaliselt metalli sadestumisel uute kristallisatsioonikeskmete moodustumisega. Viimane on aeglane protsess ja määrab kogu reaktsiooni kiiruse. Nagu joonisel 17<sup>c</sup> selgub, on  $i_{\text{lim}}$  ja  $\frac{1}{T}$  sõltuvuse kõveral maksimum, millele vastab tõenäosem kristallisatsioonikeskmete moodustumine.

Kasutades polarisatsioonikõverate meetodit elektrokeemiliste protsesside uurimiseks, võib saadud kõverate (teljestikus  $i_{\text{lim}}$  ja  $\frac{1}{T}$ ) põhjal otsustada elektrokeemilise reaktsiooni mehhanismi üle. Eespool mainitud graafik saadakse erinevatel temperatuuridel mõõdetud polarisatsioonikõveratest.

Üldiselt võib polarisatsioonikõver olla astmeline (joon. 18), kusjuures tõusvad osad kõverast (a b ja c d) iseloomustavad erinevaid elektrokeemilisi protsesse. Elektrokeemiline protsess võib olla nii katoodne (taandusmisreaktsioon) kui ka anoodne (hapendumisreaktsioon).



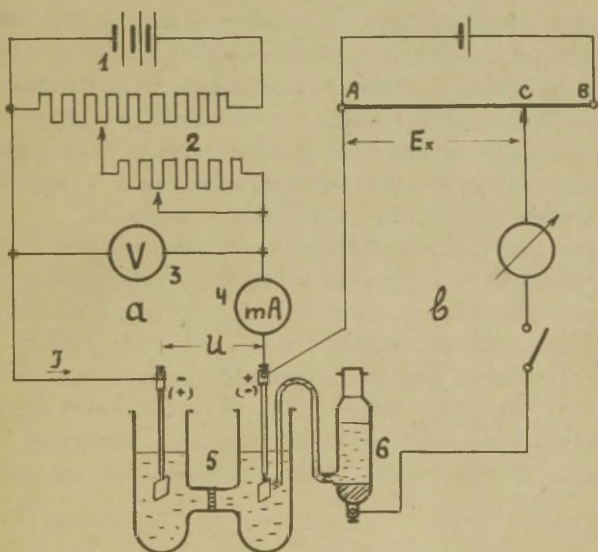
Joonis 18.  
Polarisatsioonikõverad.

Polarisatsioonikõvera osad bc ja de vastavad protsessi maksimaalsele (piirilisele) kiirusele piirilise voolutihedusega.

### 3. Aparatuur ja mõõtmistehnika.

Mõõtmisseadeldis koosneb kahest põhilisest osast:

- 1) polariseerimis (elektrolüüsi) vooluring (joon. 19.a),
- 2) elektromotoorse jõu mõõtesüsteem (kompensatsioonimeetodil joon. 19.b).



Joonis 19.  
Polarisatsioonikõverate mõõtmise seadeldise skeem.

Seadme koostamisel pöörata tähelepanu sellele, kas uuritav protsess toimub anoodil või katoodil. Elektrolüüsi pinget reguleeritakse voltmeetri 3 järgi pingejagajaga 2 nullist kuni vooluallika 1 pingeni. Voolutugevuse mõõtmiseks on ahelasse lülitatud ampermeeter 4.

Elektroodi, millel toimub elektrokeemiline protsess, potentsiaali mõõdetakse küllastatud kalomelelektroodi 6 suhtes tavalisel kompensatsioonimeetodil potentsiomeetriga.

#### 4. T ö ö k ä i k.

Elektrolüüserisse 5 valatakse umbes 100 ml lahust. Lahusesse asetatakse inertsed (platinast või söest) elektrodid ning elektrolüüser asetatakse termostaati. Potentsiaalide ühtlustamiseks lühistatakse elektrolüüseri elektrodid (5-8 min vältel), Enne vooluallika 1 vooluringi ühendamist veenduda, et reostaadi 2 liugkontakt asuks äärmises vasakpoolses seisus ning milliampermeetri 4 mõõtepiirkond oleks lülitatud maksimaalväärtuse peale (milliampermeetri säästmise huvides valeühenduse korral).

Peale lühistamist elektrolüüser ühendatakse ahelasse ning mõõdetakse  $I = 0$  juures elektroodi potentsiaal potentsiomeetriga. Edasi suurendatakse elektrolüüsi pinget 0,2 V kaupa alates nullist. Vastava pinge väärtuse juures mõõdetakse voolutugevus (valida sobiv milliampermeetri mõõtepiirkond) ning elektroodi potentsiaal kalomelelektroodi suhtes. Nimetatud lugemid võetakse tasakaalu olukorras (E ja i on ajaliselt konstantsed). Saadud tulemused kantakse tabelisse

$t^{\circ} C$	Elektrolüüsi- pin- ge /V/	Voolutug. I /A/	Voolutihedus $i / \frac{A}{cm^2} /$	Elektromo- toorne jõud E /V/	Elektroodi poten- tsi- aal $\varphi$

Mõõtmisi teostatakse erinevatel temperatuuridel (näit. 20°, 25°, 30°, 40°, 50°C), kusjuures iga kord puhastatakse

elektroodid ning elektrolüüserisse valatakse värske lahus. Tabeli andmetest joonestatakse polarisatsioonikõverad (teljestikus  $\varphi - i$ ), millest saadakse graafik teljestikus  $\ln i - \frac{1}{T}$  konstantse  $\varphi$  juures. Viimaselt graafikult määratakse polarisatsiooni liik ja arvutatakse aktiveerimisenergia.

Töö nr. 6  
POLAROGRAAFILINE ANALÜÜS

I. Töö ülesanne.

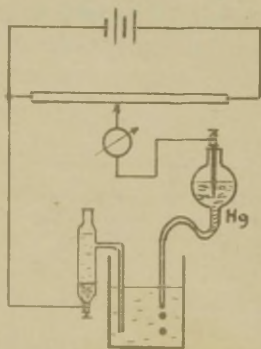
Määrata uuritava lahuse kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis polarograafilisel meetodil.

2. Polarograafiline meetod  
ja aparatuur.

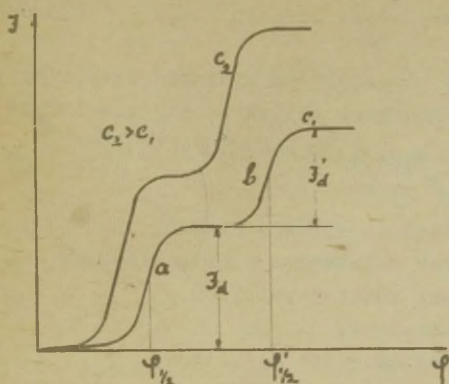
Tšehhi teadlase J. Heyrovsky poolt loodud polarograafilise analüüsi meetod (1922.a.) on nüüdisajal laialdast kasutamist leidnud. Meetodi eeliseks on kõrge tundlikkus ( $10^{-5}$ , erijuhtudel kuni  $10^{-9}$  mooli/l), suur analüüsi kiirus ning väikesed ainehulgad analüüsiks (0,1 - 1,0 ml uuritavat lahust).

Polarograafiliselt saab teha nii anoodselt oksüdeerivate kui ka katoodselt redutseerivate ainete kvalitatiivset ja kvantitatiivset analüüsi. Puuduseks tuleb lugeda küllalt suurt suhtelist viga (kuni 5%).

Analüüsi käigus saadakse joonisel 20 toodud elektro-lüüsiseadme (polarograafi) abil polarisatsioonikõverad. Polarogrammide on teljestikus  $\varphi - I$  (joon. 21).



Joonis 20.  
Polarograafi põhimõtteline skeem.



Joonis 21.  
Polarogrammid.

Katoodselt redutseeruvate ainete määramisel vastas-elektroodiks ( anoodiks ) kasutatakse mittepolariseeruvat elektroodi. - kalomelelektroodi või suurepinnalist Hg-elektroodi. Katoodiks on aga Hg-tilkelektrood. Sel juhul kasutatakse elektroodidele rakendatud pinge tervikuna tilkelektroodi polariseerimiseks, kui samaaegselt fooni lisamisega vähendatakse lahuse elektriline takistus tähtsusetult väikeseks.

$$U = \varphi_a - \varphi_k + I r \quad , \quad \text{kus}$$

U on elektrolüüsiks vajalik pinge,

$\varphi_a$  - mittepolariseeruva elektroodi potentsiaal,

$\varphi_k$  - Hg-tilkelektroodi potentsiaal,

I - difusioonivool,

r - lahuse takistus .

Hg - tilkelektroodil on rida eeliseid tahkete elektroodide suhtes, mida kasutatakse anoodisel polariseerimisel (näit. pöörlev Pt-elektrood):

1) pidevalt uuenev pind tilga moodustumisel, seega on välditud pinna saastumine,

2) vesiniku kõrge ülepinge tõttu Hg pinnal ei eraldu vesinik, seetõttu võib mõõta küllalt kõrgetel katoodsetel potentsiaalidel,

3) difusioonivoolu võrrandid on lihtsad. Ilkovi<sup>4</sup>'i järgi Hg-tilkelektroodi keskmine piiriline difusioonivool

$$I_d = 0,627 n F c D^{1/2} v^{2/3} T^{1/6}$$

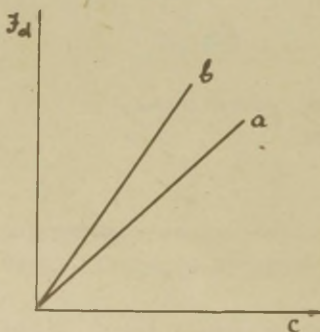
või  $I_d = \beta c$ , kus

$I_d$  on keskmine piiriline difusioonivool,  
 $n$  - elementaaraktist osavõtivate elektronide arv,  
 $c$  - reageeriva iooni kontsentratsioon,  
 $D$  - difusioonikoefitsient,  
 $v$  - kapillaarist väljavoolava Hg kiirus,  
 $T$  - tilga eluiga.

Tilkelektroodi potentsiaali ja voolutugevuse vahelise sõltuvus on antud võrrandiga

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}$$

kus  $\varphi_{1/2}$  on poollaine potentsiaal (joon. 21). Uuritava lahuse kvalitatiivset koostist on võimalik määrata igale ioonile omase kindla poollaine potentsiaali (kalomelektroodi suhtes) väärtuse järgi.



Joonis 22.  
 Polarograafilise analüüsi kalibrimisgraafik.

Kvantitatiivseks analüüsiks koostatakse kaliibrimiskõver (joon. 21) iga iooni kohta eraldi teljestikus: piirilise difusioonivool (laine kõrgus)  $I_d$  ja iooni kontsentratsioon.

## Polarograafiline foon.

Ioonide liikumine elektriväljas toimub mitte ainult difusiooni mõjul, vaid ka elektrivälja mõjul - ionide migratsioon.

$I = I_d + I_m$ , kus  $I_m$  on migratsioonivool.

See täiendav ionide liikumine raskendab kvantitatiivse seose määramist polarograafilisel analüüsil. Seepärast on vaja vähendada ionide migratsiooni. Migratsiooni vähendamiseks lisatakse uuritavale lahusele indiferentset elektrolüüti, s. t. elektrolüüti, mille katioonid taanduvad negatiivsemal potentsiaalil võrreldes uuritava katiooniga. Tavalisel juurde lisatud elektrolüüdi (fooni) kontsentratsioon ületab paljukordselt uuritava iooni oma ning ühtlasi suurendab lahuse elektrijuhtivust, kuid ei sega polarograafilist protsessi.

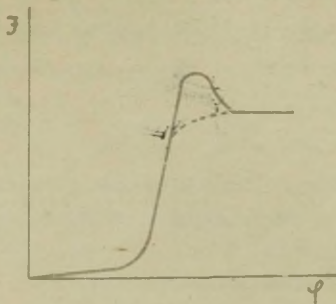
Fooni tähtsus ei piirdu mitte ainult migratsioonivoolu vähendamisega, vaid real juhtudel on fooni ülesandeks kompleksi moodustamine uuritava iooniga selle taanduspotentsiaali nihutamiseks, et oleks võimalik ionide samaaegne määramine.

Neutraalsete molekulide määramisel on fooni ülesandeks säilitada kindlat pH-d (fooniks kasutatakse siis puhverlahuseid).

Fooni koostis valitakse sõltuvalt uuritava lahuse koostisest, foon ei tohi uuritavate ionidega moodustada sadetega keemiliselt reageerida (välja arvatud kompleksi moodustamine).

## Polarograafilised maksimumid.

Polarograafilistel kõveratel (polarogrammidel) esinevad sageli voolutugevuse maksimumid (joon. 23). Voolutugevus

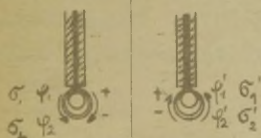
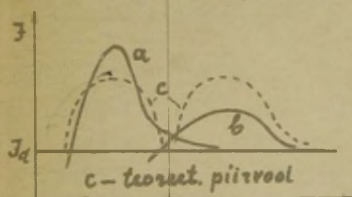
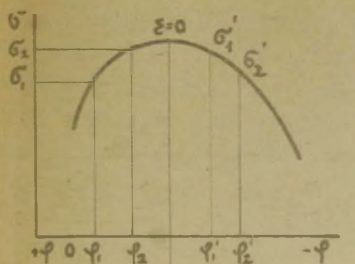


Joonis 23.  
Polarograafiline maksimum.

muutub suuremaks tema piirväärtusest ning alles edasisel elektroodi polarisatsioonil saavutab voolutugevus oma piirväärtuse. See nähtus, nn. polarograafiliste maksimumide tekkimine, on tingitud erinevatest põhjustest ning esineb nii Hg-tilkelektroodi (I ja II liiki maksimumid) kui ka tahke elektroodi juures (III ja IV liiki maksimumid).

1. I liiki maksimumid esinevad Hg-tilkelektroodi kui ka tahke amalgaanitud elektroodi kasutamisel. Maksimumide tekke põhjusi selgitab Frumkini, Levitsi ja Krjukova esitatud teooria.

Elektriväljas asuva Hg-tilkelektroodi pinna potentsiaali selle erinevates osades määrab voolutihedus antud pinnaosal. Elektroodi läbinud voolutugevus ei jaotu ühtlaselt kogu pinna ulatuses. Seega elektroodi erinevatel pinnaosadel on laengutihedus ning potentsiaalid erinevad. On teada, et Hg pindpinevus sõltub pinna potentsiaalidest, seega ka pindpinevus on eri pinnaosadel erinev, mis põhjustab Hg liikumise väiksema pindpinevusega kohast suurema pindpinevusega pinna ossa. Hg liikumine piki elektroodi pinda tõmbab enesega kaasa elektrolüüdilahust, põhjustades täiendava segamise, selle tulemusena elektroodil suureneb reageeriva aine hulk ning voolutugevus ületab oma piirväärtuse.



$\sigma_2 > \sigma_1$        $\sigma'_1 > \sigma'_2$   
 posit. (a)      negat. (b)  
 maksimum

Joonis 24.

I liiki maksimumide tekki-  
mine.

Vasakus harus (positiivsem haru) on tilkelektroodi üle-  
misel osal (positiivsemal pinnaosal) pindpinevus väiksem kui  
alumisel osal ning elavhõbeda liikumine toimub ülalt alla  
(joon. 24).

Paremas harus (negatiivsem haru) on pindpinevuste erine-  
vus vastupidine ja elavhõbe liigub alt üles (joon. 24).

Elavhõbeda null-laengupunktis ( $\epsilon = 0$ ) on pindpinevuse  
gradient elektroodi pinnal võrdne nulliga (Lippmanni võrran-  
dist) ja difusioonvoolutugevus langeb. Elavhõbeda liikumine  
ülalt alla (elektrokapillaarkõvera posit. osas) on soodusta-

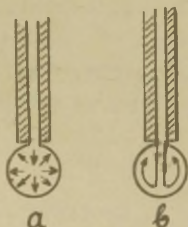
Joonisel 24 on toodud  
Hg elektrokapillaarkõver  
(sõltuvus Hg pindpinevuse  
ja elektroodi potentsiaali  
vahel). Sõltuvus on väljen-  
datud Lippmanni võrrandiga.

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\epsilon,$$

kus  $\sigma$  - pindpinevus,  
 $\varphi$  - pinna potentsiaal,  
 $\epsilon$  - laengu pindtihedus,  
 Hg-tilkelektroodi ka-  
 toodsel polariseerimisel  
 tilga alumine osa polarisee-  
 rub tugevamini, ta on ne-  
 gatiivsem kui ülejäänud osa.  
 Seega ülemine tilga osa on  
 alumise suhtes positiivsem  
 (joon. 24). Olenevalt elekt-  
 roodi polariseerimisest võib  
 elektroodi potentsiaali  
 väärtus sattuda kapillaarkõ-  
 vera vasakusse või paremasse  
 harusse.

tud raskustungi tõttu, seepärast praktiliselt saadud positiivne maksimum on suurem kui negatiivne maksimum. Tavaliselt polarogrammidel esineb negatiivne maksimum. Ebaühtlane voolujaotus pinnal on seda suurem, mida väiksem on elektrolüüdilahuse elektrijuhtivus. Suurendades elektrolüüdi elektrijuhtivust fooni lisamisega vähenevad polarograafilised maksimumid, Maksimumi vähendamiseks lisatakse ka pindaktiivset ainet, mis adsorbeerudes elektroodi pinnal vähendab pindpinevuse gradienti ja seega ka elavhõbeda liikumist piki pinda.

2. II liiki maksimumide tekkimise põhjus, nagu näitasid Krjukova ja Kabanov, on seotud elavhõbeda voolamisega kapillaarist ja tilga kasvamisega. Aeglasel voolamisel tilk kasvab radiaalselt (joon. 25a), kiirel voolamisel elavhõbeda juga liigub kuni tilga põhjani ja sealt edasi tangentsiaalselt mööda pindkihti (joon. 25 b). Tangentsiaalne elavhõbeda liikumine põhjustab lahuse täiendava segamise ja voolutugevuse kasvu.



Joonis 25.

Elavhõbeda tilkelektroodi tilga moodustumine.

kus  $V_0$  on elavhõbeda liikumise tangentsiaalne kiirus antud pinnapotentsiaalil;

$\varepsilon$  - laengu pindtihedus;

$V_{\max}$  - kiirus null-laengu potentsiaalil;

$\kappa$  - elektrolüüdi elektrijuhtivus;

B - konstant.

II liiki maksimumi teooriast selgub, et elavhõbeda tangentsiaalset liikumist takistab pindlaengu kasv.

$$\frac{V_0}{V_{\max}} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon^2}{\kappa}} \cdot B,$$

Null-laengupunktis ( $\mathcal{E} = 0$ ) on tangentsiaalne liikumise kiirus maksimaalne. Lahuse elektrijuhtivuse suurendamine (fooni kontsentratsiooni tõstmine) suurendab elavhõbeda tangentsiaalset liikumist ja suurendab seega maksimumi (vastupidi I liiki maksimumile). Arvesse võttes elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju maksimumide suurustele, on vajalik fooni optimaalne kontsentratsioon.

Nii I kui ka II liiki maksimumide tekkimist vähendab pindaktiivse aine lisamine uuritavale lahusele. Ka siin on vajalik optimaalne pindaktiivse aine optimaalne pind- ja ruumalakontsentratsioon. Liiga suure pindaktiivse aine kontsentratsiooni puhul maksimume takistav mõju väheneb ning polarogrammide lainete kuju muutub keeruliseks.

Maksimume polarogrammil põhjustab ka lahuses leiduv hapnik, mis taandub Hg-tilkelektroodil (hapniku laine).

Hapniku kõrvaldamiseks juhitakse läbi lahuse inertset gaasi ( $H_2$ ,  $N_2$ ) ja mõõtmise viiakse läbi inertgaasi atmosfääris.

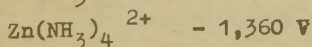
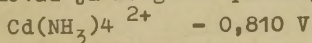
Happelistes lahustes võib kasutada ka süsihappegaasi hapniku kõrvaldamiseks.

Leelistes ja neutraalsetes lahustes kõrvaldab lahustunud hapniku efektiivselt ja kiiresti naatriumsulfit ( $Na_2SO_3$ ).

### $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ioone sisalduva lahuse polarograafiline analüüs.

Tavaliste keemiliste meetodite kasutamine nimetatud ioonide määramisel kujuneb küllaltki töömahukaks.

Polarograafilisel meetodil on aga see ülesanne kergesti lahendatav nii kvalitatiivses kui ka kvantitatiivses osas. Kaadmium ja tsink moodustavad ammoniakaalse fooniga vastavad kompleksioonid. Seega uuritavas lahuses esinevate ioonide poollaine potentsiaalid on küllastatud kalomelektroodi suhtes küllaltki erinevad ja kergesti polarogrammil eraldatavad.



### Töövahendid:

- 1) mõõtekolb 100 ml - 5 tk.,
- 2) poolmikrobürett (etaloonlahuse mõõtmiseks),
- 3) etaloonlahus ( $10^{-1}$   $\frac{\text{mooli}}{\text{l}}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ),
- 4) fooni lahus (1,2 N  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 1,8 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),
- 5)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,
- 6) želatiini lahus (0,1 - 0,5%),
- 7) polarograaf.

### 3. T ö ö k ä i k.

Kaliibrimiskõvera saamiseks võetakse fooni lahusega loputatud mõõtekolbidesse 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 ja 10,0 ml etaloonlahust. Kolvid täidetakse fooni lahusega kuni kriip-suni ja lisatakse igasse kolbi 2,0 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (kui veevaba  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , siis 1,5 g). Polarograaf viiakse töökorra ja um-bes 10 min. möödumisel pärast  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  lisamist alustatakse mõõtmist. Selleks võetakse kõige suurema kontsentratsiooniga lahus elektrolüüserisse (eelnevalt sama lahusega loputa-tud) ning lisatakse 3 - 5 tilka želatiinilahust. Järgnevalt valitakse sobiv polarograafi tundlikkus nii, et  $\text{Zn}^{2+}$  iooni piirvoolu väärtus oleks skaala lõpus. Polarogrammi saamiseks märgitakse voolutugevused (galvanomeetri lugem) iga 20 mV potentsiaali väärtuse järele.

Polarograafi tundlikkust mitte muutes mõõdetakse ana-loogiliselt ülejäänud lahuste vastavad suurused (pinge ja voolutugevus). Saadud andmetest koostatakse polarogramm, kus märgitakse poollaine potentsiaalid ja difusioonivoolu suurused iga iooni kohta. Järgnevalt koostatakse kaliibri-misgraafik teljestikus iooni kontsentratsioon ja difusioo-nivoolu piirväärtus.

Saadud kontrolltöö lahusele lisatakse fooni lahust ku-ni märgini, lisatakse  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ning 10 min. möödudes võetakse polarogramm (polarograafi tundlikkus endine). Saadud polero-grammi ja kaliibrimisgraafikute abil määratakse lahuses ole-vad ioonid ja nende kontsentratsioon.

Peale töö lõpetamist klaaskapillaar loputatakse destilleeritud veega ja asetatakse otsaga destilleeritud vette, kusjuures Hg tagavara-anum asetatakse selliselt kõrgusele, et elavhõbe ei välju kapillaari otsast.

## GAASISEGU ANALÜÜS SOOJUSJUHTIVUSE

## MEETODIL.

## 1. T ö ö ü l e s a n n e .

Kaliibrida mõõteseadeldis ja koostada kaliibrimis-kõver. Määrata tundmatu kontsentratsiooniga gaasisegu koostis.

## 2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d .

Gaasi soojusjuhtivuse all mõistetakse soojushulkade ülekannet kõrgema temperatuuriga kihtidelt madalama temperatuuriga kihtidele. Gaasi soojusjuhtivust iseloomustab nn. soojusjuhtivuskoeffitsient, mida väljendatakse

1 sekundis  $1 \text{ cm}^2$  suurust pinda läbinud soojushulgaga ( $Q$ ) kalorites, kui temperatuurigradient  $\frac{\Delta T}{\Delta X} = 1 \left[ \frac{\text{deg}}{\text{cm}} \right]$ ,

seega  $Q = -l \frac{\Delta T}{\Delta X} \text{ st}$ ,

kus  $l$  - soojusjuhtivuskoeffitsient,

$t$  - aeg,

$s$  - ristlõike pind.

Saab näidata, et

$$Q = - \frac{N \bar{u} \lambda}{3} \frac{c_v}{N_A} \frac{dT}{dx} ,$$

kus  $N$  - molekulide arv  $1 \text{ cm}^2$  pinnal,

$\bar{u}$  - molekulide keskmine ruutkiirus,

$\lambda$  - " " vabatee pikkus,

$c_v$  - gaasi moolsoojus konstantsel ruumalal,

$\frac{dT}{dx}$  - temperatuurigradient.

$$\text{Siit } l = \frac{N\bar{u} \lambda}{3} = \frac{c_v}{N_A}$$

Gaaside molekulaarkineetilise teooriast järeldub, et

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \bar{n} d^2 N} \quad \text{ja} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}},$$

kus  $d$  - molekuli läbimõõt,

$M$  - molekulkaal.

Asendades  $\lambda$  ja  $\bar{u}$  väärtused gaasi soojusjuhtivuskoeffitsiendi võrrandisse, saame

$$l = \sqrt{\frac{RT}{M}} \frac{c_v}{\pi d^2 N_A}$$

Seega gaasi soojusjuhtivuskoeffitsient sõltub gaasi iseloomust ja temperatuurist. Reaalsete gaaside kohta kehtib antud võrrand teatud lähendusega. Järgnevas tabelis on toodud mõnede gaaside soojusjuhtivuskoeffitsientide väärtused  $0^\circ \text{C}$  juures.

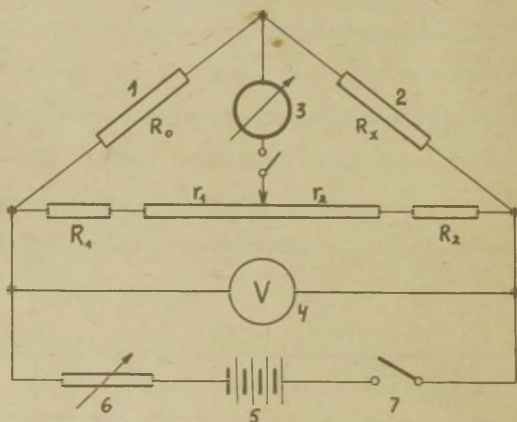
Gaas	H <sub>2</sub>	He	Kuiv õhk	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$l \cdot 10^4 \left[ \frac{\text{kal}}{\text{cm} \cdot \text{sek} \cdot \text{deg}} \right]$	3,96	3,36	0,570	0,575	0,568	0,339

Gaasisegusid, mille komponentide soojusjuhtivuskoeffitsiendid on erinevad, võib analüüsida soojusjuhtivuse meetodil. Nimetatud meetodil on rida eeliseid. Nii on mõõtmise kiire ja võib toimuda pidevalt ning automaatselt, kusjuures täp-

sus ei ole väiksem keemiliste analüüsimeetodite täpsusest. Mõõtmise vältel gaasiseguga mingeid muudatusi ei toimu, seepärast võib segu juhtida edasiseks kasutamiseks.

### 3. Aparatuur ja mõõtmismetoodika.

Analüüs põhineb gaaside erinevast soojusjuhtivusest tingitud plaatinatraadi temperatuuri, seega ka traadi takistuse muutumisel sõltuvalt gaasi koostisest. Takistuse muutumist mõõdetakse Wheatstone sillaga (joon.26).



Joonis 26. Gaasianalüsaatori elektriline skeem.

Gaasisegu analüüsiks mõõtekambrid 1 ja 2 (joon. 27) on ühesuguse ehitusega ja valmistatud 4 mm-se läbimõõduga vasktorust, mille keskele on pingutatud peenike plaatina-

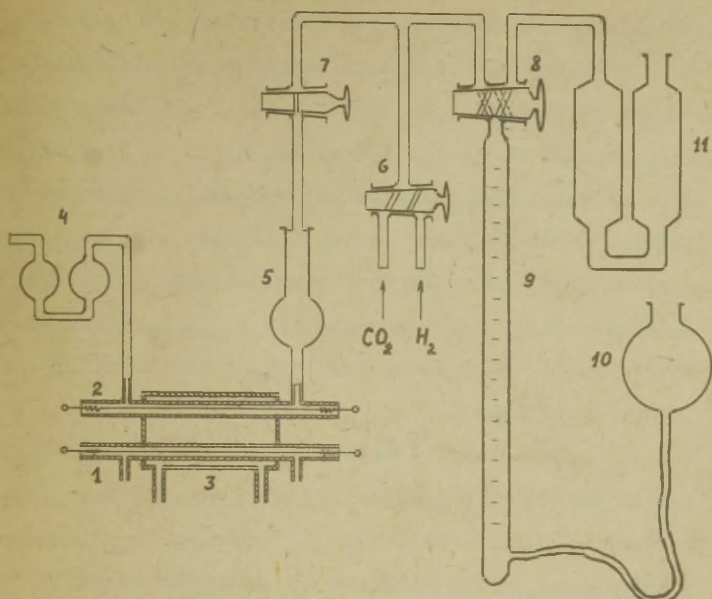
traat takistusega  $5 - 20 \Omega$ . Mõlemad torud asuvad ultra-  
 termostaadiga termostateeritavas vesiümbrises 3. Uhte  
 mõõtekambrisse juhitakse analüüsitav gaas, teine on täi-  
 detud mingi võrdlusgaasiga - tavaliselt kuiva õhuga. Mõõ-  
 tekambrite 1 ja 2 plaatinatraadid ühendatakse Wheatstone  
 silla harudesse vastavalt joonisele. Antud lülituse kor-  
 ral mõõtekambri takistuse muutumisel välistegurite (ümb-  
 ruse temperatuuri või silla toitepinge kõikumine) mõjul  
 muutuvad mõlemate mõõtekambrite traatide takistused  $R_x$   
 ja  $R_o$  võrdselt ja ühesuunaliselt ning silla tasakaal  
 jääb püsima, sest  $\frac{R_x}{R_o} = \frac{R_2 + r_2}{R_1 + r_1}$ . Seega on eliminee-  
 ritud välistegurite mõju ja silla tasakaalu nihkumine  
 toimub ainult analüüsitava gaasi koostise muutumisel. Sil-  
 la toiteallikaks 5 (joon. 15) kasutatakse 4-5 V pingega  
 akut. Kõrgem pinge on vajalik mõõtekambrite plaatinatraa-  
 tide temperatuuri tõstmiseks kõrgemale ümbruse tempera-  
 tuurist. Silla toitepatareiga on lülitatud järjestikku  
 reostaat 6 ja lüliti 7. Toitepinge konstantsuse kontrol-  
 liks on ahelas küllaldase täpsusega voltmeeter 4. Null-  
 instrumendiks 3 kasutatakse keskmise tundlikkusega galva-  
 nomeetrit. Reohordi õlgadele  $r_1$  ja  $r_2$  on järjestikku lü-  
 litatud konstantsed lisatakistused  $R_1$  ja  $R_2$ . Lisatakis-  
 tuste kasutamisel õlgade suhte  $\frac{R_1 + r_1}{R_2 + r_2}$  muutus samuti  
 ka  $R_x$  mõõtmise ulatus väheneb, kuid selle tulemusena  
 omakorda suureneb silla tundlikkus ja tundmatu takistuse  
 ( $R_x$ ) mõõtmise täpsus. Lisatakistused tuleb valida katseli-

selt.

Lülitades sillasse voolu soojenevad mõõtekambrite plaatinatraadid ning nende takistused suurenevad. Kui kambrites on esinevad gaasid või segud erinevate soojusjuhtivuskoeffitsientidega, siis temperatuur on kõrgem väiksema soojusjuhtivusega gaasil. Näiteks kui kamber 1 on täidetud õhuga ja kamber 2 puhta vesinikuga, siis viimase kambri traadi takistus on väiksem esimese omast. Täites kambri 2 mitte puhta vesinikuga, vaid näiteks vesiniku ja süsihappegaasi seguga, kasvab plaatinatraadi takistus kambriks sel määral kuidas suureneb süsihappegaasi hulk segus. Kuna gaasisegu soojusjuhtivus ei ole aditiivne suurus, tuleb mõõteseade gaasisegude analüüsil eelnevalt kalibririda tuntud koostisega segudega ja koostada kalibrimiskõver.

#### 4. T ö ö k ä i k .

Seadme kalibrimisel vastavate gaasisegude valmistamiseks kasutatakse joonisel 27 toodud gaasibüretti. Bürett 9 ja pipett 11 täidetakse 10 %-lise NaCl lahusega. Kraani 6 otsad ühendatakse pesupudelitega varustatud vesiniku ja süsihappegaasi kipiga. Puhas gaas ( $H_2$  või  $CO_2$ ) juhitakse mõõtekambrisse otse, selleks suletakse kraan 8 ning avatakse kraanid 6 ja 7. Gaasisegude valmistamiseks mõõdetakse eraldi vastavad komponendid gradueeritud büretis 9 ja viiakse gaasipipetti 11. Gaasi ruumala mõõtmisel tuleb jälgida, et lugemi võtmisel vedeliku nivood büreti 9 ja tagavaraanumas 10 oleksid ühekõrgusel. Vastasel korral



Joonis 27. Gaasianalüsaatori põhimõtteline skeem.

gaasi ruumala väärtus ei ole õige hüdrostaatilise lisarõhu tõttu. Nivoode võrdsus saavutatakse tagavaraanuma üles või alla tõstmisega. Enne mõõtmist tuleb gaasid hoolikalt segada, selleks juhitakse gaasisegu korduvalt pipetist büretti ja tagasi. Lõpuks jäetakse segu büretti, kust mõõtmiseks juhitakse ta läbi kaltsiumkloriidiga täidetud toru 5 mõõtekambrisse, kusjuures kraan 6 on suletud ning kraanid 8 ja 7 on avatud. Mõõtekambrisse juhitakse gaas aeglaselt, et vältida turbulentset voolamist. Gaasi voolamise kiirust saab jälgida õlilukus 4 liikuvate mullikeste järgi. Mõõta võib kas seisva või pideva gaasivoolu juures. Pideva gaasivoolu kor-

ral peab voolu kiirus olema konstantne.

Kasutades analüüsitavaks gaasiks näiteks vesiniku ja süsihappegaasi segu, tuleb katseliselt leida silla liisatakistused  $R_1$  ja  $R_2$ . Takistused  $R_1$  ja  $R_2$  reguleeritakse nii, et ühe puhta gaasi korral reohordi liugkontakt silla tasakaaluasendis oleks reohordi alguses ning teise puhta gaasiga täidetud mõõtkambri korral lõpus. Korduvatel katsetel on võimalik leida vastavaid  $R_1$  ja  $R_2$  väärtusi. Mida täielikumalt on reohordi kogu pikkus ära kasutatud, seda täpsem on mõõtmine.

Antud skeemi kohaselt (joon. 26) puhta vesiniku korral (silla tasakaaluolekus) peab liugkontakt asuma paremal reohordi lõpul, sest  $R_x$  takistus on väiksem, süsihappegaasi juures on  $R_x$  suurem ning tasakaaluolekus nihkub liugkontakti asukoht reohordil vasakule. Edasi valmistatakse erineva koostisega gaasisegud (100-150 ml) ja määratakse iga segu juures silla tasakaaluasend. Arvestades, et reohordi takistused  $r_1$  ja  $r_2$  on võrdelised traadi pikkusega, võime  $r_1$  ja  $r_2$  asemel kasutada  $l_1$  ja  $(1000-l_1)$  väärtusi pikkusühikutes. Mõõtmisel tuleb jälgida, et eelmine segu oleks mõõtekambrist välja tõrjutud. Kontrollimiseks jäetakse osa gaasi büretti, peale esimest silla tasakaaluseisu määramist juhitakse ülejäänud gaas mõõtekambrisse ja korratakse mõõtmist. Mõõtmise vältel jälgida pidevalt silla toitepinge konstantsust.

Saadud andmed kantakse tabelisse ja koostatakse

kaliibrimisgraafik - silla lugem ja gaasi koostis. Järgnevalt määratakse kontrolltööks antud gaasisegu kontsentratsioon ja arvutatakse määramise suhteline viga.

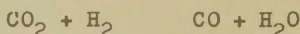
Töö nr. 8.  
VESIGAASI TEKKEREAKTSIOONI TASAKAAJU-  
KONSTANDI MÄÄRAMINE.

1. T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata vesigaasi tekkereaktsiooni tasakaalukonstant etteantud  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$  vahekorra ning temperatuuri juures.

2. T e o r e e t i l i n e o s a .

Reaktsiooni



tasakaal isegi  $1000^\circ\text{C}$  temperatuuril püstitud suhteliselt aeglaselt. Katalüsaatori (Pt) kasutamisel toimub reaktsioon küllaldase kiirusega juba  $700^\circ\text{C}$  juures. Reaktsiooni läbiviimiseks kasutatakse kolbi, millesse juhatakse vastavas vahekorras  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$  segu. Kolvis on katalüsaator—elektriga hõõgutatav plaatinatraadist spiraal. Selleks, et tekkinud vesi oleks gaasilises olekus, on kolb paigutatud  $80^\circ\text{C}$  temperatuuriga vesitermostaati.

Eespool toodud reaktsiooni tasakaalukonstant avaldub järgmiselt:

$$K_a = \frac{a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2}} .$$

Juhul, kui gaasisegu rõhk on väike, võib aktiivsuste (fugatiivsuste) asemel kasutada tasakaalukonstandi arvutamiseks vastavalt tasakaaluolekus gaaside partsiaalrõhu ( $p'$ ) väärtusi, seega

$$K_p = \frac{p'_{\text{CO}} \cdot p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{CO}_2} \cdot p'_{\text{H}_2}} .$$

Tähistades esialgselt võetud  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2$  partsiaalrõhud  $p_{\text{CO}_2}$  ja  $p_{\text{H}_2}$ , siis reaktsiooni toimumisel võib kirju-

tada

$$P'_{CO} = P'_{H_2O} = p_x, \text{ sest}$$

moodustuva CO ja H<sub>2</sub>O hulgad on võrdsed.

CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub> tasakaalulised partsiaalrõhud

$$P'_{CO_2} = P_{CO_2} - p_x$$

$$P'_{H_2} = P_{H_2} - p_x.$$

Tehes vastavad asendused tasakaalukonstandi avaldises, võib kirjutada

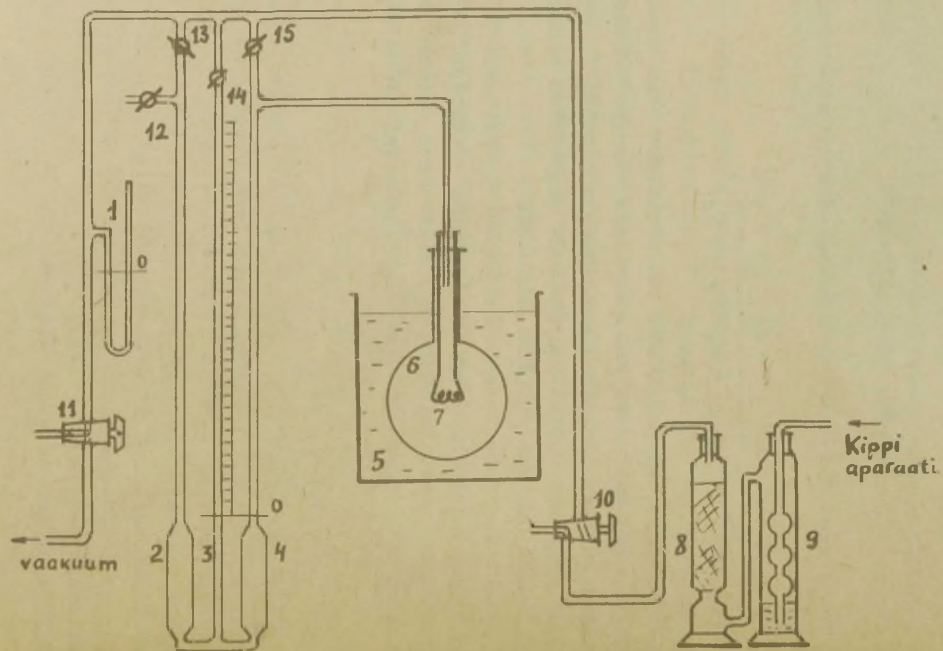
$$K_p = \frac{p_x^2}{(P_{CO_2} - p_x)(P_{H_2} - p_x)}.$$

Arvestades, et gaasi rõhk on võrdeline tema kontsentratsiooniga, siis võib tekkinud gaasisegu üksikute komponentide hulgad määrata tavalisel gaasisegude analüüsil. Selleks lastakse segu komponentidel neelduda vastavates reaktsioonides (näit. CO<sub>2</sub> neeldub KCH lahuses).

Käesolevas töös tasakaalukonstant arvutatakse tasakaaluliste partsiaalrõhkude järgi (eelmine võrrand). Veeauru tasakaaluline partsiaalrõhk ( $p_x$ ) määratakse veeauru kondenseerimisel 0°C juures tasakaalulise gaasisegu rõhu vähenemisest.

### 3. A p a r a t u u r.

Seade vesigaasi tekkereaktsiooni tasakaalukonstandi määramiseks (joon. 28) koosneb vesitermostaadis 5' asuvast reaktsioonikolvist 6 koos plaatinaspiraaliga 7, U-torukujulisest tagavarareservuaariga 2 elavhõbemanomeetrist 3;4, kontrollmanomeetrist 1 ning gaasikuivatamisnõudest 8 ja 9. CO<sub>2</sub> ja H võetakse Kippiaparaadist või gaasiballoonidest. Plaatinaspiraali kuumutatakse reguleeriva madalpingelise vahelduvvooluga vastavast trafost.



Joonis 28. Seadeldise skeem vesigaasi tekkereaktsiooni tasakaalu uurimiseks.

#### 4. T ö ö k ä i k.

Enne töö algust tutvuda kolmekäiguliste kraanide 10 ja 11 ehitusega.

Termostaadis temperatuuri 80°C saavutamisel suletakse kraanid 10 ja 12, kusjuures avatuks jäävad kraanid 13, 14 ja 15. Vaakumpumba abil evakueeritakse õhk aparatuurist läbi kraani 11. Seejärel suletakse kraan 11 ning kontrollitakse seade hermeetilisust umbes 10 min. jooksul (kontrollmanomeetri 1 näit. ei tohi muutuda). Maksimaalse vaakuumi (kontrollmanomeetri nivcode vahe 0) püsimisel suletakse kraanid 13 ja 14. Sellega muudetakse U-torukujuline manomeeter 3;4 kinnise otsaga elavhõbedamanomeetriks, mis mõõdab kolvis olevat rõhku manomeetri torus 3 asuva vaakuumi suhtes. Tagavarareservuaari 2 kohal oleva rõhu muutmisega saab nihutada elavhõbedanivood torus 3 ja 4. Käesolevas töös tuleb kõik rõhu mõõtmised teostada konstantsel temperatuuril ning ruumalal. Ruumala konstantsuse säilitamiseks peab manomeetri lugemi võtmisel Hg-nivoo asend torus 4 olema alati samal kohal (soovitav O-kriipsul). Rõhu suuruse kolvis määrab nivoo vahe manomeetri torudes 3 ja 4.

Peale seadme täielikku evakueerimist ja kraanide 13 ja 14 sulgemist viiakse elavhõbedanivoo torus 4 kuni nullini. Selleks suurendatakse rõhku tagavaraanuma 2 kohal, avades ettevaatlikult vajalikul määral kraani 12. Nivoo erinevuse korral torus 3 ja 4, võetakse see hilisemate mõõtmiste juures arvesse.

Süsteemi hermeetilisuse püsimisel (kontrollmanomeetri näit püsib nullil) alustatakse CO<sub>2</sub> juhtimist seadmesse. Peale Kippi aparaadi ühendamist avatakse viimase kraan täielikult ning kraan 10 reguleeritakse nii, et gaas pääseks õhku. Gaasivoolu kiirus läbi väävelhappe peab olema 1-2 mullikest sekundis. Kui õhk on kuivatusanumatest välja tõrjutud (5-10 min. jooksul), reguleeritakse kraan 10 äärmiselt aeglaselt ja ettevaatlikult asendisse, kus CO<sub>2</sub> pääseb seadmesse. Gaasi juhtimisel tuleb jälgida samaaegselt gaasivoolu kiirust (1-2 mullikest sekundis), happe nivood Kippi aparaadi ülemises

anumas ja manomeetri nivood torus 3 . Teatud rõhu (100-400 torri) saavutamisel suletakse kraan 10 ning kolb ja torustik evakueeritakse uuesti õhu jääkide eemaldamiseks. Seejärel kraan 11 suletakse ja lastakse ettevaatlikult kolbi vajalik hulk (rõhu järgi) süsihappegaasi. Kraan 15 suletakse ning mõõdetakse süsihappegaasi rõhk ( $p_{CO_2}$ ) konstantsel ruumalal ja rõhul.

Järgnevalt asendatakse  $CO_2$  kipp vesiniku kipiga, kusjuures eelnevalt tõrjutakse kuivatusnõudest  $CO_2$  välja. Gaasivoolu reguleeritakse kraaniga 10 , kipi kraan on täielikult avatud. Edasi evakueeritakse seadme torustik süsihappegaasis ja täidetakse see vesinikuga. Veelkord korratatakse evakueerimist ning vesinikuga täitmist. Seejärel avatakse ettevaatlikult kraan 15 ja lastakse vesinik kolbi 6 . Tavaliselt torustikus olevast vesinikuhulgast ei piisa ning lastakse vesinikku juurde vajalikul hulgal avades ettevaatlikult kraani 10 . Kraanid 15 ja 10 suletakse. mõõdetakse summaarne gaasi rõhk ( $p_{CO_2} + p_{H_2}$ ) konstantsel ruumalal ja temperatuuril. Gaaside sissejuhtimisel tuleb arvestada, et rõhu mõõtmisel Hg nivoo viimisel torus 4 kuni nullini tõuseb nivoo samaaegselt ka torus 3 . Gaasi summaarne rõhk ei tohi ületada 600 torri.

Reaktsioon viiakse läbi 20-30 min. jooksul hõõguva plaatina juures.

Gaaside suhtelised rõhud ja plaatinaspiraalid temperatuuri määrab praktikumi juhendaja.

Peale reaktsiooni tasakaalu saabumist lülitatakse plaatinaspiraali kuumutav vool välja ning lastakse kolvis temperatuuril ühtlustuda (15-20 min. jooksul). Kontrollimiseks mõõdetakse uuesti gaasi summaarne rõhk. Saadud tulemus peab ühtima esialgse summaarse rõhuga, sest reaktsioonis (vt. reaktsiooni võrrand) gaasi moolide arv ei muutu.

Peale kontrollimist kondenseeritakse veeaur, selleks paigutatakse kolb jää ja vee segusse ( $0^{\circ}C$ ) ning hoitakse selles 15-20 min. Edasi mõõdetakse gaasisegu üldrõhk ( $P_0$ )  $0^{\circ}C$  juures.

$$P_o = (P'_{CO_2} + P'_{CO} + P'_{H_2}) \frac{273}{T} + 4,6 ,$$

kus T - termostaadi temperatuur ( $^{\circ}K$ )

4,6 - küllastatud veeauru rõhk  $0^{\circ}C$  juures.

Gaasisegu summaarne rõhk termostaadi temperatuuril

$$P_{CO_2} + P_{H_2} = P'_{CO_2} + P'_{CO} + P'_{H_2} + P'_{H_2O}.$$

Nendest võrranditest

$$P'_{H_2O} = P_x = P_{CO_2} + P_{H_2} - P_o \frac{T}{273} + 4,6 \frac{T}{273} .$$

Seadud andmete põhjal arvutatakse vesigaasi tekke-reaktsiooni tasakaalukonstant. Töö lõpetamiseks ühtlustatakse rõhk seadmes kraanide 13 , 14 ja 15 antud järjekorras avamisega. Peale seda lastakse ettevaatlikult läbi kraani 10 õhk seadmesse.

NB: VAAKUMAPARATUURI KRAANE TULEB REGULEERIDA ETTEVAATLIKULT NING AEGLASELT, SAMAÄGSELT JÄLGIDES MANOMEETRI NÄITU.

Plaatinaspiraali temperatuur mõõdetakse optilise püromeetriga. Optiline püromeeter suunatakse plaatinaspiraali-le nii, et püromeetris hõõgniidi ülemine kaar asuks hõõguva plaatinaspiraali 7 foonil. Okulaari teleskoopilise nihutamiseega teravustatakse püromeetris hõõgniidi kujutis ning objektiivini nihutamiseega plaatinaspiraali kujutis (oluline on püromeetri kaugus mõõdetavast objektist).

Järgnevalt reguleeritakse plaatinaspiraalis 7 voolutugevus nii, et püromeetri hõõgniidi värvuse intensiivsus (etteantud temperatuuril) ühtiks plaatinaspiraali omaga.

Optilise püromeetri aku vooluahelasse lülitatud ampermeeter on gradueeritud temperatuuri järgi. Voolutugevust seega hõõgniidi temperatuuri on võimalik muuta ahelasse lülitatud reostaadiga.

Optilise püromeetriga on võimalik mõõta temperatuuri

vahemikus 700–2000°C, täpsusega mitte vähem kui 1,5%. Vahemikus 800–1200°C kasutatakse punast filtrit (asub okulaari torus), alates 1200°C lisaks veel halli filtrit (objektiiv torus).

Reaalse keha kiirguse intensiivsus antud temperatuuril on alati väiksem kui absoluutselt musta keha kiirguse intensiivsuse, seetõttu tuleb arvestada temperatuuri mõõtmisel vastavat parandust.

Temperatuuriparanduse tabel  
tahke plaatina (kiirgusvõime koefitsient = 0,3)  
korral.

Mõõdetud temp. °C	Tegelik temp. °C
800	867
900	980
1000	1095
1100	1211
1200	1328

AURU JA VEDELIKU VAHELINE TASAKAAL BINAARSETES  
LAHUSTES.

## 1. Töö ülesanne.

Määrata binaarses lahuses keemistemperatuuril auru ja vedeliku vaheline tasakaal ning koostada tasakaaluoleku diagrammid.

## 2. Teoreetilised alused.

Vedelike mitmekomponentsetes lahustes antud komponendi küllastatud auru osarõhk on võrdeline komponendi moolmurruga lahuses vastavalt Faout'i I seadusele.

Arvestades, et komponentide osarõhud on editiivsed suurused, siis süsteemi üldrõhk

$$P = \sum_{i=1}^K p_i^0 N_i^V,$$

kus  $p_i^0$  on puhta  $i$ -nda komponendi aururõhk antud temperatuuril,

$N_i^V$  -  $i$ -nda komponendi moolmurd vedelas faasis.

Binaarse lahuse (A + B) üldrõhk

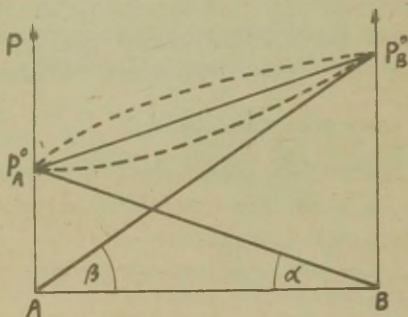
$$P = p_A^0 N_A^V + p_B^0 N_B^V$$

Ideaalsete lahustega sarnaselt käituvad reaalsed lahused, kus komponentidel A ja B on lähedasi omadusi (molekuli ehitus, kriitiline temperatuur jne.). Sellisteks vedelikeks on näiteks D - isomeerid, vedelikud, mille koostises on ühe ja sama elemendi erinevad isotobid ( $H_2O$  ja  $D_2O$ ). Antud juhul molekuli vahelisi jõude võib lugeda ühesugusteks.

$$F_A - A = F_B - B = F_{A-B} \quad \text{ja} \quad p_A^0 = p_B^0$$

Selliste lahuste moodustumisel ei kaasne ruumala muutust ega esine soojusefekti. Neid segusid ei ole võimalik destillatsiooni teel komponentideks lahutada, sest auru

koostis ei erine vedela faasi koostisest.



Joonis 29.  
Binaarsete lahuste aururõhu sõltuvus koostisest (positiivsed ja negatiivsed hälbed).

Enamiku reaalsete lahuste juures esineb kõrvalekaldeid. Need hälbed võivad olla nii positiivsed kui ka negatiivsed (joon. 29). Hälvete põhjuseks on väga mitmesugused tegurid, näiteks Van der Waalsi jõudude erinev intensiivsus molekulide vahel, molekulide assotsiatsioon, dissotsiatsioon, solvatatsioon jne.

Kui  $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ , siis on tegemist positiivse hälbega, - lahustumisel neeldub soojus, aururõhk suureneb võrreldes ideaalse lahusega.

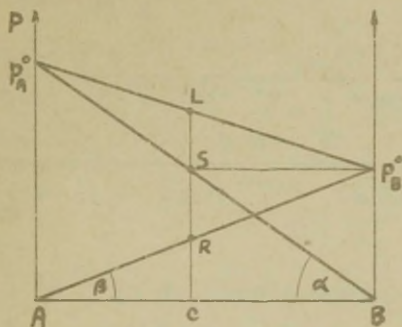
Negatiivse hälbe korral  $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$  lahustumisel eraldub soojus, tegemist on suurenenud lahustuvusega, aurustumissoojus lahusel on suurem kui puhastel komponentidel ning seetõttu lahuse aururõhk on madalam ideaalse lahuse aururõhust.

Hälvete puhul on aurufaasi ja vedela faasi koostised erinevad nagu selgub järgnevast analüüsist.

Aurufaasi koostis komponendi A suhtes

$$N_A^a = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{N_A^v \cdot P_A^0}{N_A^v \cdot P_A^0 + N_B^v \cdot P_B^0}$$

$$\text{kusjuures } N_A^V + N_B^V = 1.$$



Joonis 30.

Binaarsete lahuste aururõhu sõltuvus koostisest ideaalsel juhul.

Joonisel 30 punkt C määrab lahuse üldise koostise. Aurufaasi koostist eelmist seost arvestades väljendada võib

$$N_A^a = \frac{\overline{CS}}{\overline{CL}} = \frac{\overline{CS}}{\overline{CS} + \overline{CR}}, \text{ sest}$$

$$P_A = \overline{CS}, \quad P_B = \overline{CR} \text{ ja } P = P_A + P_B.$$

$$\text{Seega } N_A^a = \frac{N_A^V \cdot \tan \alpha}{N_A^V \tan \alpha + N_B^V \tan \beta}$$

$$\text{kus } N_A^V \tan \alpha = P_A \text{ ja } N_A^a \tan \beta = P_B.$$

Juhul, kui  $P_A^0 = P_B^0$ , siis  $\tan \alpha = \tan \beta$  ning tegemist on lahusega, mis käitub sarnaselt ideaalse lahusega. Viimast seosest järgneb, et  $N_A^a = N_B^V$ .

Kui aga  $P_A^0 \neq P_B^0$  ( $\tan \alpha \neq \tan \beta$ ), siis aurufaasis koostis erineb temaga tasakaalus oleva vedeliku koostisest.

Olgu  $p_A^0 > p_B^0$  ( $\tan \alpha > \tan \beta$ ).

$$\begin{aligned} \text{Aurufaasis koostis } N_A^a &= \frac{N_A^v \cdot \tan \alpha}{N_A^v \cdot \tan \alpha + N_B^v \tan \beta} = \\ &= \frac{N_A^v \cdot \tan \alpha}{\tan \alpha - N_B^v \tan \alpha + N_B^v \tan \beta} = \\ &= \frac{N_A^v \tan \alpha}{\tan \alpha + N_B^v (\tan \beta - \tan \alpha)} \end{aligned}$$

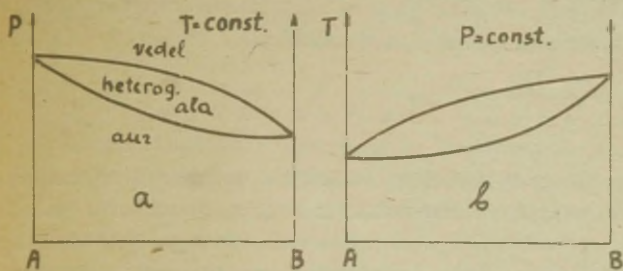
Viimasest seosest järgneb, et  $N_A^a > N_A^v$ , kuna  $\tan \alpha > \tan \beta$ ,  $\tan \beta - \tan \alpha < 0$ ,  $N_B^v (\tan \beta - \tan \alpha) < 0$  ning suhe

$$\frac{\tan \alpha}{\tan \alpha + N_B^v (\tan \beta - \tan \alpha)} > 1$$

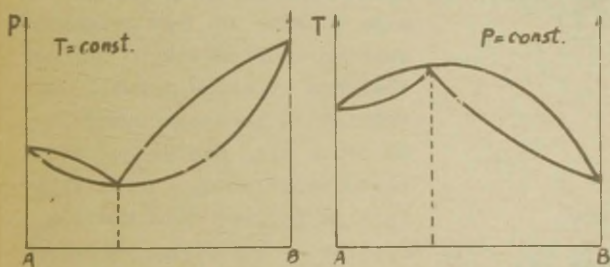
Selgub, et binaarses lahuses vedelikuga tasakaalus oleva auru koostises on ülekaalus suurema aururõhuga komponent, mis on kooskõlas Gibbsi-Konovalovi I seadusega: aur on rikkam selle komponendi poolest, mille lisamine lahusele tõstab segu aururõhku või alandab keemistemperatuuri.

Binaarse lahuse olekudiagrammi võib koostada teljes-tikus koostis-aururõhk (joon. 31a) või koostis-keemistemperatuur (joon. 31b), kusjuures heterogeenset ala piiravad jooned määravad auru ning vedela faasi koostise sõltuvuse aururõhust või temperatuurist.

Binaarsete lahuste olekudiagrammidel võib esineda ka ekstreerumpunkte (joon. 32). Selliste lahuste kohta kehtib Gibbsi-Konovalovi II seadus: ekstreerumpunktides (miinimum või maksimum) auru ja vedela faasi koostis on sama.



Joonis 31.  
Binaarsete lahuste olekudiagrammid.



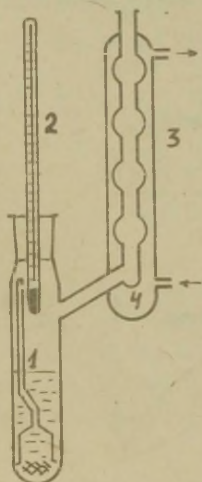
Joonis 32.  
Binaarsete lahuste olekudiagrammid aseptroopse  
segu moodustumisel.

Lahuseid, millel auru ja vedela faasi koostis on sama, nimetatakse aseptroopseteks segudeks (näit. etanool ja vesi, soolhape ja vesi). Aseptroopsete segude tekkimine on põhjustatud komponentide molekulide vastastikusest mõjust.

Aseptroopsetes segudes ei saa komponente fraktsioneerival destillatsioonil üksteisest eraldada.

### - 3. Aparatuur ja töö käik.

Seadeldis auru ja vedeliku vahelise tasakaalu määramiseks vedeliku keemistemperatuuril on toodud joonisel 33.



Joonis 33.

Seadeldisvedeliku keemistemperatuuri määramiseks.

või klaaskapillaari tükikesi. Teostades mõõtmisi erinevate kontsentratsioonide juures, koostatakse mõõtmistulemustest graafikud teljestikus: 1) lahuse koostis - murdumisnäitaja (kaliibrimiskõver), 2) lahuse koostis (vastavalt ka

Katseks võetakse umbes 20 ml kindla koostisega lahust (eelnevalt määratakse selle lahuse murdumisnäitaja), asetatakse kohale termomeeter 2 ning jahutist juhitakse läbi külm vesi. Lahuse keemilisel tõuseb lahus mööda toru 1 üles ja paiskub termomeetri elavhõbedareservuaarile. Uhtlase keemise juures, kui keemistemperatuur on konstantseks jäänud, võetakse pipetiga jahuti süvendist 4 kondenseerunud auru proov ning määratakse refraktomeetri abil murdumisnäitaja ja sellest auru koostis. Keemise stabiliseerimiseks viiakse lahusesse pimsskivi

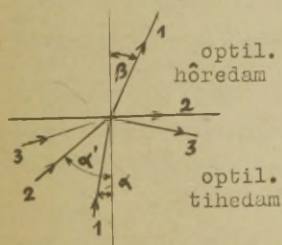
auru koostis) - keemistemperatuur, 3) komponendi A hulk - komp. B hulk (mool %).

Mõõtmistulemused kantakse tabelisse:

Lahuse koostis (komp. A hulk)	Lahuse murdumisnäitaja (vedel faas)	Lahuse keemistemperatuur	Auru keemistemperatuur	Auru (kondensaat) murdumisnäitaja	Auru koostis (komp. A hulk)

Murdumisnäitaja määramiseks kasutatakse Abbe refraktomeetrit, kusjuures mõõtmisel prisma temperatuur säilitatakse konstantsena ultratermostaadi abil. Refraktomeetris murdumisnäitaja määramine põhineb täielikule sisepeegeldusnähtusel. Valguskiire kulgemisel optiliselt tihedamast hõredamasse keskkonda on murdumisnurk suurem langemisnurgast  $\alpha$ .

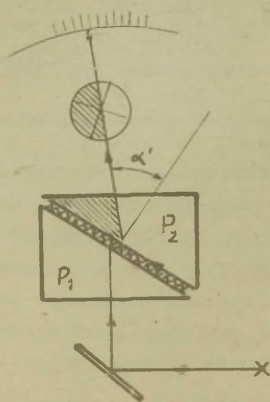
Maksimaalse murdumisnurga ( $\beta = 90^\circ$ ) juures langemisnurka  $\alpha'$  nimetatakse täieliku sisepeegeldumise piirnurgaks. Piirnurgast suurema langemisnurga all kulgevad kiired peegelduvad keskkondade lahutuspinnalt tagasi samasse keskkonda (joon. 34). Juhtides aga valguskiire optiliselt hõredamast keskkonnast tihedamasse, jääb alati pinnanormaalile ja täieliku sisepeegeldumise piirnurga vaheline ala valgustamata.



Joonis 34.

Valguskiire kulgemine erinevate optiliste tihedustega keskkondades.

Abbe refraktomeetris (joon. 35) on flintklaasist prisma lõigatud diagonaalselt kaheks  $P_1$  ja  $P_2$ . Uuritav vedelik paigutatakse lõikepindade vahele, kus ta moodustab õhukese kihi.



Joonis 35.

Abbe refraktomeetri põhimõtteline ehitus.

Alumise (nn. valgustava) prisma pind on mateeritud ja sellele juhatakse alt peegliga valgus. Mateeritud pinnalt hajutatud valgus (valguskiired kõigi mõeldavate suundadega) läbib vedelikukihi ja ülemise prisma. Uuritava vedeliku murdumisnäitaja peab olema väiksem (optiliselt hõredam) prisma murdumisnäitajast. Ülalkirjeldatud põhimõtte järgi prisma  $P_2$  tekib valgustatud ja valgustamata ala, mille piir sõltub vedeliku ja prisma murdumisnäitajast. vastava nupu abil reguleeritakse valgustatud ja valgustamata ala piirjoon täpselt niitristi keskele. Skaalalt loetakse murdu-

misnäitaja täpsusega neli numbrilist kohta peale koma. Lugemivõtmisel teravustada niitrist ja skaalajaotused okulaari ja vastava luubi reguleerimisega. Prismade piadasid ei tohi sõrmedega puudutada ega mingil viisil kriimustada (pipeti otsaga), sest flintklaas on suhteliselt pehme. Vedelikku võib pipetiga lasta kokkupandud prismade vahele küljel asuva ava kaudu. Avalise valguse kasutamisel piirjoon on värviline. Hajunud värvide koondamiseks kasutatakse nn. optilist kompensatorit, mille nupu pööramisel on võimalik vaateväljas tekkinud värvilist riba kaotada.

Töö nr. 10.

BINAARSETE SULAMITE TERMIINE ANALÜÜS KURNAKOVI  
PÜROMEETRIGA.

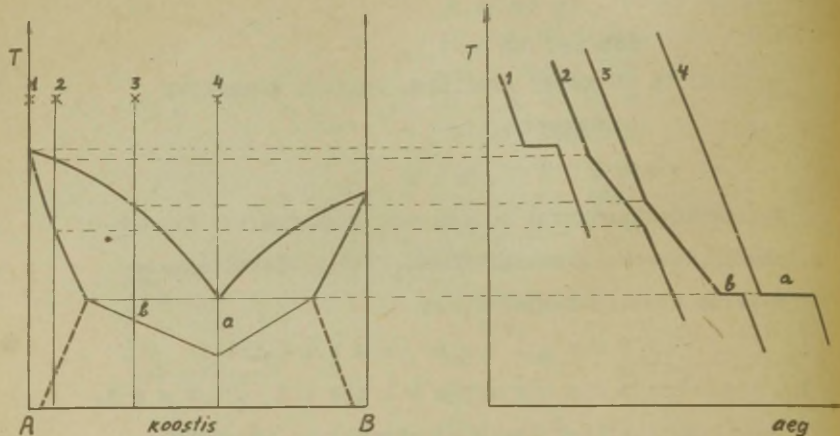
1. T ö ö ü l e s a n n e .

Kalibrida Kurnakovi püromeetri termopaarid. Koostada kahekomponentse süsteemi ( $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ) olekudiagramm teljestikus koostis-temperatuur.

2. T e r m i l i s e a n a l ü ü s i  
f ü ü s i k a l i s - k e e m i l i s e d a l u s e d .

Termilise analüüsi üheks eesmärgiks on faasiliste muunduste temperatuuride määramine. Süsteemi soojendamisel või jahutamisel temperatuuri ajaliselt mõõtes saame süsteemi käitumist iseloomustavad jahtumiskõverad. Jahtumiskõveratel on fikseeritud faasiliste üleminekute temperatuurid ning neist saab koostada süsteemi isobaarilise olekudiagrammi teljestikus koostis-temperatuur.

Joonisel 36 on kujutatud erineva koostisega kahekomponentilise süsteemi ( $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ) jahtumiskõverad ning seos olekudiagrammiga koostis-temperatuur. Jahtumisrežiim valitakse nii, et temperatuuri ja aja vaheline seos oleks lineaarne, juhul kui puudub faasiline üleminek. Puhta komponendi jahtumiskõveral (joon. 36 kõver 1) esineb temperatuuriseisak (kõvera horisontaalne osa) vastavalt sulamis- või tahkumistemperatuurile, mis püsib kuni kogu massi tahkumiseni. Temperatuuriseisak kristallisatsioonil on tingitud vabanevast kristallvõre energiast. Kõveral 2 ilmneb



Joonis 36. Kahekomponentse ( $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ ) süsteemi olekudiagramm ja jahtumiskõverad.

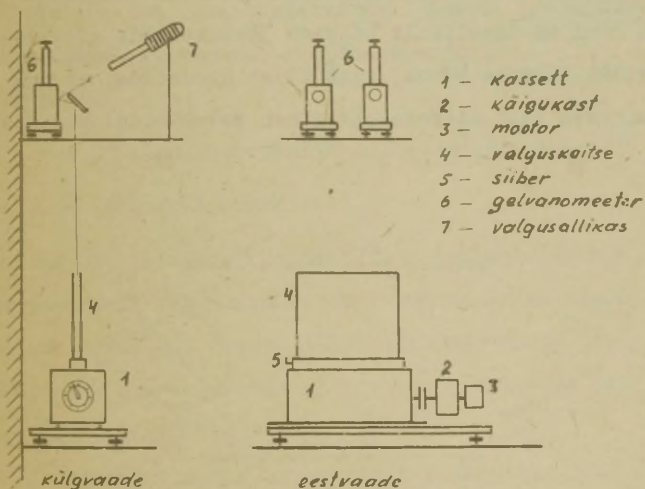
temperatuuri aeglustumine (murdepunkt kõveral) esimeste "tahke lahuse" kristallikeste tekkimisega. Seoses vedela faasi koostise pideva muutumisega ja tema tahkumistemperatuuri alanemisega püsivad seisakud jahtumiskõveral ei esine. Aeglasem temperatuuri muutus kestab kuni süsteem tervikuna on üle läinud tahkesse olekusse, seega hiljem temperatuuri muutumise kiirus uuesti kasvab (alumine murdepunkt jahtumiskõveral 2). Kõveral 3 ilmneb lisaks temperatuuri muutumise kiiruse vähenemisele temperatuuriseisak eutektilisel temperatuuril. Eutektiline segu kristalliseerub tervikuna analoogiliselt puhtale ainele. Mida

suurem on eutektilise segu hulk, seda pikem ajaliselt on temperatuuriseisak.

Kandes erineva koostistega segude eutektiliste temperatuuride seisakute pikkused koostisteljega ristsirge lõiguna saadakse nn. Tammani kolmnurk, millest võib määrata täpselt eutektilise segu koostist.

### 3. Aparatuur ja meetodika.

Faasiliste muunduste temperatuuri registreerimiseks (jahtumiskõverate saamiseks) kasutatakse nn. Kurnakovi isekirjutavat püromeetrit (joon. 19), mille tähtsamad

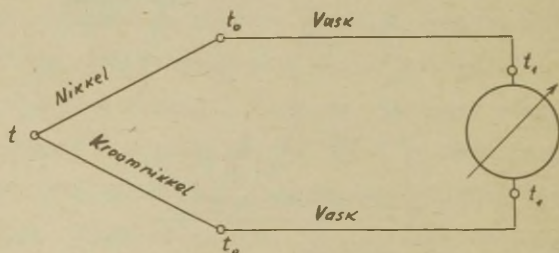


Joonis 37. Kurnakovi püromeetri isekirjutav süsteem.

osad on:

- 1) pöörleva trumliga kassett fotopaberi paigutamiseks,
- 2) ülekandesüsteem (käigukast) koos mootoriga,
- 3) tavaline ja diferentsiaaltermopaar,
- 4) peegelgalvanomeetrid,
- 5) elektriahi uuritava süsteemi ja etaloonaine kuumutamiseks.

Termopaarid on kokku joodetud kahest erinevast juhist (joon. 19). Jootekohal esineb teatud potentsiaalide vahe, mis sõltub temperatuurist ja juhi materjalist. Mõõtes elektromotoorse jõu väärtust saab määrata jootekoha temperatuuri. Galvanomeetriga mõõdetud elektromotoorne jõud on tegelikult kõikide jootekohtade elektromotoorsete jõudude summa, sest tuleb arvestada, et iga kahe erineva juhi liitekohal esineb potentsiaalide vahe.



joonis 38. Termopaari skeem.

Seega joonisel 19 toodud termopaari (nikkel - kroomnikkel) elektromotoorne jõud

$$E = (\psi_{\text{nikkel-kroomnikkel}})_t + (\psi_{\text{nikkel-vask}})_{t_0} +$$

$$+ (\psi_{\text{vask-galvanomeetri klemm}})_{t_1} + (\psi_{\text{galvanom. klemm-vask}})_{t_1}$$

$$+ (\psi_{\text{vask-kroomnikkel}})_{t_0},$$

kus  $t$  - mõõdetav temperatuur,

$t_0$  - ühenduskohtade temperatuur,

$t_1$  - toatemperatuur.

Arvestades, et galvanomeetri klemmid asetsevad üksteise lähedal, seega sama temperatuuri juures, seepärast seal esinevad elektromotoorsed jõud koonduvad.

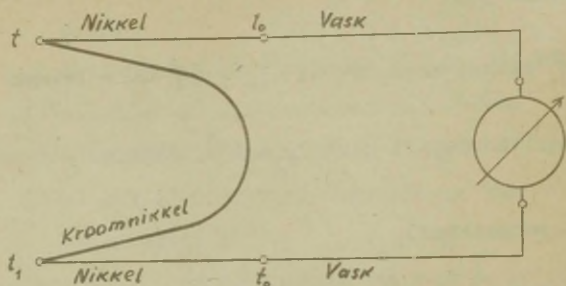
Järelikult

$$E = (\psi_{\text{nikkel-kroomnikkel}})_t + (\psi_{\text{nikkel-vask}})_{t_0} +$$

$$+ (\psi_{\text{vask-kroomnikkel}})_{t_0}$$

Hoides nn. "külmade" jootekohtade (nikkel-vask ja vask-kroomnikkel) temperatuuri ( $t_0$ ) konstantsena näiteks jää ja vee segus  $0^\circ\text{C}$  juures jääb elektromotoorne jõud ( $E$ ) sõltuvaks ainult "kuuma" jootekoha (nikkel-kroomnikkel) temperatuurist ( $t$ ).

Temperatuuride erinevuse registreerimiseks kasutatakse diferentsiaaltermopaari (joon. 20). Diferentsiaaltermopaari galvanomeetri näit on võrdeline temperatuuride vahega ( $t - t_1$ ), kui "külmad" jootekohad hoitakse



Joonis 39. Diferentsiaaltermopaari skeem.

konstantsel temperatuuril  $T(t_0)$ . Külmade jootekohtade termoelektromotoorsed jõud sellel juhul kompenseeruvad, sest nad on võrdsed ja ahelasse lülitatud vastupidiselt.

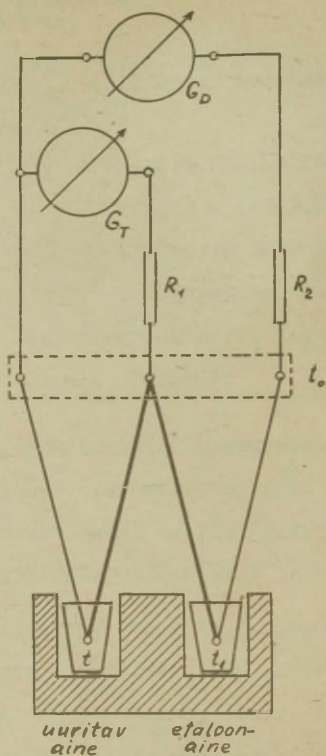
Mitte kõik erinevate juhtide paarid ei kõlba termopaariks. Termopaaride valmistamiseks võetud metallide jootekoha elektromotoorne jõud peab olema küllalt suur ja tema sõltuvus temperatuurist enamvähem lineaarne. Termopaari omadusi iseloomustatakse temperatuurikoeffitsiendiga  $E = \frac{dE}{dT} \left[ \frac{V}{\text{deg}} \right]$  ja kasutamiskiirkonna temperatuuriga. Maksimaalse kasutamistemperatuuri määrab metallide või nende sulamite (jootekohas) sulamistemperatuur.

Praktikas sagedamini kasutatavad termopaarid on toodud tabelis.

Termopaar	Kasutamispirkonna temperatuur C°
1. Raud - konstantaan (60% Cu+40% Ni)	-200 - +750
2. Vask - konstantaan	-200 - +350
3. Vask - kopell (56% Cu+44% Ni)	0 - 350
4. Kromell (90% Ni+10% Cr) - kopell	0 - 600
5. Kromell - alumell (95% Ni+2% Al+ 1% Si+2% Mn)	0 - 900
6. Nikkel - kroomnikkel (1,5% Mn+55-78% Ni+ 15-23% Cr + Fe)	0 - 900

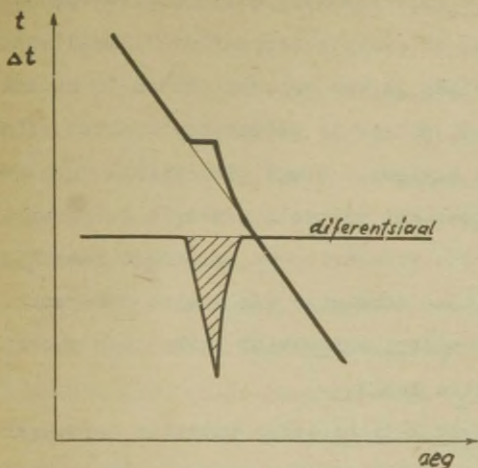
Kurnakovi püromeetris on diferentsiaaltermopaari üht poolt kasutatud tavalise termopaarina uuritava aine temperatuuri mõõtmiseks. Selleks ühendatakse ahelasse vastav galvanomeeter  $G_T$  koos sobitustakistusega  $R_1$  (joon.21)

Tavalise termopaari galvanomeeter joonistab fotopaberile jahtumiskõvera, galvanomeetri lugem — aeg teljestikus. Uuritav aine ja etaloonaine asuvad samal temperatuuril metallplokis, kus nende jahtumine toimub ühesuguselt. Diferentsiaalgalvanomeeter väljalööki ei anna, sest termopaaride termopinged on võrdsed ning vastasüunalised. Uuritavas aines tekib faasilisel üleminekul temperatuuriseisak, seega ka erinevus termopaaride elektromotoorsetes jõududes. Seda erinevust registreerib diferentsiaalgalvanomeeter, mis oma kõrge tundlikkuse tõttu annab märgatava väljalöögi. Peale faasilist muundust uuri-



Joonis 40. Kurnakovi püromeetri termopaaride skeem.

tavas aines temperatuurid mõlemates tiiglitel ühtlustuvad ning dif.-galvanomeetri osuti tuleb nullasendisse tagasi. Seega dif.-galvanomeeter joonistab kõvera, mis on kahe jahatumiskõvera (uuritava aine ja etaloonaine) ordinaatide vahe - aeg teljestikus. Joonisel 22 on toodud tavalise termopaari galvanomeetri ja diferentsiaalgalvanomeetri poolt joonistatud kõverad. Mida suurem on faasilise ülemineku



Joonis 41. Termogrammide.

soojusefekt, seda suurem on diferentsiaalgalvanomeetri väljalöötk. Diferentsiaaltermopaari graafikult on võimalik arvutada väljalöögi pindalast (joonisel 22 viirutatud ala) faasilise ülemineku soojusefekti ligikaudset väärtust.

#### 4. T ö ö k ä i k .

Kõigepealt tuleb kontrollida termopaaride korrasolekut (jälvida valguslaigu olemasolu trumlil avatud kasseti ja siibri korral). Peale selle tuleb kassetis olevale trumlile kinnitada fotopaber emulsiooniga väljapoole nii, et paberi kinnitusklamber ja trumli teljele kinnitatud osuti oleksid kohakuti. Fotopaberi trumlile asetamine toimub pimikus punase valguse juures. Edasi tuleb valida sobivad

galvanomeetrite eeltakistite suurused ja fikseerida tavalise termopaari galvanomeetri nullasend fotopaberile. Selleks asetatakse mõlemate termopaaride "külmad" ja "kuumad" jootekohad jää ja vee segusse. Umbes 10 minuti järel avatakse kasseti siiber ja pööratakse käsitsi vabakäigul olevat trumlit aeglaselt ringi. Sel viisil tavalise termopaari galvanomeetri valguslaik märgib fotopaberile nulljoone ( $t = 0^{\circ} \text{C}$ ). Fikseerida ka nullasend kassetil oleval skaalal. Nulljoone märkimise ajal tuleb diferentsiaaltermopaari galvanomeetri valguskiir katkestada paberilehe asetamisega kiire teele.

Järgnevalt kalibritakse tavaline termopaar. Tavaliselt termopaar kalibritakse reeperainete jahtumiskõveral saadavate sulamistemperatuuride järgi (vt. K.Haldma jt. "Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum", Tallinn, 1962, lk. 51). Väiksema täpsuse korral võib termopaari kalibriada termomeetri abil. Selleks paigutatakse tavaline termopaar ja termomeeter metallplokis olevasse avasse nii, et termomeetri elavhõbedareservuaar ja termopaari "kuum" jootekoht asuksid koos samal kõrgusel. Seejärel pööratakse kasseti trummel algasendisse (ringskaalal osuti asend null) nii, et galvanomeetri valguslaik langeks fotopaberi servale (arvestades ka paberi kinnitusvedru asukohta trumlil). Aeglaselt plokki soojendava ahju temperatuuri tõstes märgitakse samaaegselt termomeetri lugem (iga  $20^{\circ}\text{C}$  järel) ja galvanomeetri valguslaigu asend kassetil asuval skaalal. Samal ajal avatakse korraks kasseti

siiber ja jäädvustatakse galvanomeetri valguslaigu jälg fotopaberile (trumlit mitte pöörata!). Tulemused kantakse tabelisse ja neist andmetest joonestatakse kalibrimisgraafik teljestikus galvanomeetri lugem - temperatuur °C.

Peale termopaari kalibrimist paigutatakse ühte tiigilisse uuritav aine ja teise etaloonaine. Etaloonaine valikul tuleb arvestada seda, et

- 1) antud temperatuurivahemikus ei tohi esineda soojus-efektiga seotud faasilisi muutusi,
- 2) etaloonaine soojusjuhtivus peab olema lähedane uuritava süsteemi soojusjuhtivusega.

Kul uuritav aine ja etaloonaine on sulanud, siis asetatakse tavalise termopaari "kuum" jootekoht uuritavas ainesse ja diferentsiaaltermopaari oma etaloonainesse. Termopaaride jootekohad peavad asetsema tiiglis aine keskel vastasel korral saadav termogramm on moonutatud.

Metallplokk kaetakse kaanega ja eemaldatakse ahi (ahjust lülitatakse ka vool välja). Veendutakse mõlema galvanomeetri valguslaigu olemasolus (dif.-galvanomeetri valguslaik peab olema skaala keskel tavalise termopaari valguslaik paremal skaala lõpus). Käigukastis valitakse sobiv ülekanne ning pannakse trumlit vedav mootor käima, samaaegselt avatakse ka kasseti siiber. Jahtumise käigus galvanomeetrite valguskiired joonistavad fotopaberile jahtumiskõverad (ühele paberile võib võtta mitu kõverat, kusjuures nad tulevad segimineku vältimiseks märkida sobival kohal valguskiire katkestamisega lühikeseks ajaks). Aine eemaldamiseks

tiiglist tuleb ainet uuesti kuumutada sulamiseni.

Fotopaberil saadud termogramm tuleb ilmutada pikikus punase valguse juures, loputada veega, kinnitada ja peale seda pesta põhjalikult jooksvas vees umbes 10 minuti vältel.

Ilmutiks on soovitatav kasutada mõnda kontrastset ilmutit, näiteks metool - hüdrokinoonilmutit järgmise koostisega :

vett (30 - 45°C)	750 ml
metool	2,5 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (veevaba)	30 g
hüdrokinoon	7 g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (veevaba)	30 g
KBr	1 g
vett (18 - 25°C)	kuni 1 liitrini.

Kinnitiks on Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 %-line vesilahus.

Korralikul termogrammil on tavalise termopaari joonistatud uuritava aine jahtumiskõveraks langev joon, kus faasilisi muundusi tähistavad seisakud või murdekohad. Diferentsiaaltermopaari joon on üldiselt paralleelne abstsissiteljega, välja arvatud faasilised muundumiskohad, kus galvanomeeter annab terava väljalöögi. Halvasti väljareguleeritud termopaaride ja galvanomeetrite korral võivad graafikud olla moonutatud.

Erineva koostisega süsteemi ( NaNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> ) jahtumiskõveratest koostatakse süsteemi olekudiagramm teljes-

tikus<sup>h</sup>koostis ja temperatuur<sup>h</sup>ning määratakse diagrammilt  
kontrolltööks antud segu koostis.

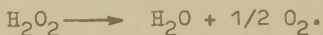
$H_2O_2$  KATALÜÜTILINE LAGUNEMINE.

1. T ö ö ü l e s a n n e .

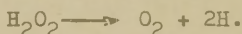
Määrata  $H_2O_2$  katalüütilise lagunemise kiiruse konstant ja poolestusaeg.

2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d .

Vesinikperoksiidi kasutamine mitmesugustes tehnoloogilistes protsessides, meditsiinis ja mujal põhineb tema oksüdeerivatel omadustel. Tema oksüdeerivat lagunemist võime väljendada võrrandiga



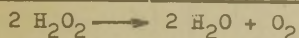
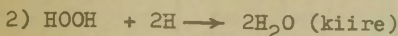
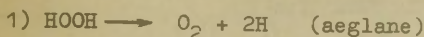
Tugevate oksüdeerijate juuresolekul võib aga esineda ka redutseeriv lagunemine, mida väljendab võrrand



Oksüdeeriv lagunemine taandajate juuresolekul toimub küllalt suure kiirusega. Samasugust kiirendavat toimet  $H_2O_2$  lagunemisele avaldavad ka tahked katalüsaatorid (klaas, paljud metallid ja nende oksiidid jne.). Katalüütilisele lagunemisreaktsioonile avaldab suurt mõju katalüsaatori pinna olek ning suurus, keskkonna pH ja katalüütilised mürgid, nagu  $C_2H_5OH$ ,  $I_2$ ,  $CO$ ,  $CS_2$ ,  $Na_2S_2O_3$  jt.

Plaatina must, s.o. elektrolüütiliselt saadestatud plaatina on  $H_2O_2$  lagunemisreaktsioonil katalüsaatoriks. Lagunemisreaktsiooni täpne mehhanism pole küll lõplikult

selgitatud, kuid arvatakse, et protsess kulgeb kahe staadiumis



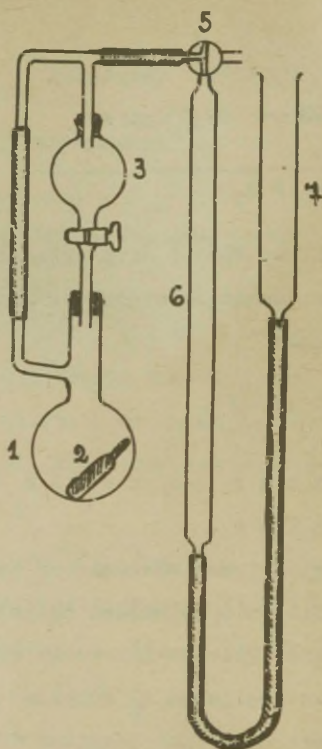
Summaarse kiiruse määrab siin esimene staadium ning reaktsioonikiirust saame arvutada võrrandist esimest järku reaktsiooni jaoks

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} .$$

### 3. Aparatuur ja selle reguleerimine .

$\text{H}_2\text{O}_2$  lagunemiskiiruse määramiseks kasutatakse gaseemetrilist meetodit, mis võimaldab küllalt täpselt mõõta reaktsiooni keskmist kiirust lühikeste ajavahemike vältel, antud ajamomendiks eraldunud  $\text{O}_2$  ruumala järgi. Mõõtmisel kasutatav seade on toodud joonisel 42.

Enne katse algust asetatakse kuiva reaktsiooninõusse (1) katalüsaator-platineeritud metallplaadike (2). (Platineeritud metallplaadi asemel võib kasutada ka mõnede raskemetallide okside). Tilklehter (3) ühendatakse süsteemiga ning kontrollitakse seadme hermeetilisust. Selleks kõigepealt võrdsustatakse rõhk seadme sees atmosfäärirõhuga. Kraan (5) pööratakse sellisesse asendisse, et büretis (6) vedeliku kohal asetsev ruum oleks ühendatud



Joonis 42. Reaktsioonil eralduva gaasi ruumala  
määramise seade.

atmosfääriga. Tasakaalustava nõu (7) abil reguleeritakse vedeliku nivoo büretis mingile jaotisele skaala ülemises osas. Seejärel pööratakse kraani nii, et ta ühendaks büretis vedeliku kohal oleva ruumi kord reaktsiooninõuga, kord atmosfääriga. Kui rõhud on võrdsustunud, pööratakse kraan asendisse, mis ühendab büreti atmosfääriga. Tasakaalustava

nõu abil reguleeritakse vedeliku nivoo asend büretis nulljaotisele ja seejärel ühendatakse kraani abil bürett reaktsiooninõuga. Nüüd langetatakse tasakaalustav nõu umbes poole büreti kõrgusele. Kui seade on küllaldaselt hermeetiline, siis vedeliku nivoo asend büretis alul langeb natuke ja seejärel ei nihku mõne minuti vältel. Tasakaalustava nõu tõstmisel peavad vedeliku nivood ühtlustuma jällegi nulljaotisel.

#### 4. T ö ö - k ä i k .

Valmistatakse 0,1 - 0,3 N  $H_2O_2$  lahus. Lahuse täpse kontsentratsiooni määramiseks mõõdetakse kolbi 2 ml valmistatud  $H_2O_2$  lahust, lisatakse 20 ml 0,3 N  $H_2SO_4$  lahust ning tiitritakse 0,1 N  $KMnO_4$  lahusega kuni roosa värvuseni. Tulemusest arvutatakse  $H_2O_2$  g-ekvivalentide hulk uuritavas lahuses

$$n_{H_2O_2} = \frac{V_{KMnO_4}}{2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot V_{H_2O_2},$$

kus  $V_{KMnO_4}$  - 0,1 N  $KMnO_4$  hulk (ml), mis kulus 2 ml  $H_2O_2$  lahuse tiitrimiseks,

$V_{H_2O_2}$  - lagunemisreaktsiooni uurimiseks võetud  $H_2O_2$  lahuse hulk (ml).

40 ml valmistatud  $H_2O_2$  lahust viiakse tilklehtrisse (3) ning veelkord kontrollitakse seadme hermeetilisust. Seejärel lastakse kraani (4) kaudu lahus reaktsiooninõusse (1). Kui ligikaudu pool võetud lahusest on voolanud reaktsiooninõusse, käivitatakse sekundimõõtja. See moment loetakse

0,1 N  $KMnO_4$  lahus sisaldab 1/50 mooli  $KMnO_4$  liitris, s.o. kogus, mis on vajalik 1g -ekv  $H_2O_2$  oksüdeerimiseks vastavalt võrrandile  $2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O + 5O_2$ .

reaktsiooni alguseks.

Vastavalt sellele kuidas langeb vedeliku tase büretis langetatakse ka tasakaalustavat nõu. Eralduva  $O_2$  ruumala  $v_t$  mõõdetakse iga 5-10 min. möödudes. Katse võib lõpetada, kui eraldunud hapniku ruumala on mõnevõrra suurem pooldest hapniku ruumalast, mis eraldub võetud  $H_2O_2$  täielikul lagunemisel.

Täielikul lagunemisel eralduva hapniku ruumala  $V$  saame arvutada seosest

$$V = \frac{n H_2O_2}{4} \cdot \frac{RT \cdot 760 \cdot 10^3}{p - h} \text{ (ml)}$$

kus  $p$  - atmosfäärirõhk katse ajal torrides,

$h$  - küllastatud veeauru rõhk katsetemperatuuril,

$T$  - katsetemperatuur,

$R$  - gaasi universaalkonstant  $\left(\frac{1 \text{ atm.}}{\text{kraad.mool}}\right)$

Katsetulemused kantakse tabelitesse.

---

1. Lahuse ruumala.....ml

2. Katse temperatuur.....° C

3. Atmosfäärirõhk .....torri

4. Küllastatud veeauru rõhk..torri

---

Tiitrimisandmed:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lahust..... ml                      0,1 N  $\text{KMnO}_4$  lahust ..... ml

2.

3.

$n_{\text{H}_2\text{O}_2} =$

$V =$

Aeg katse algusest	$V_t$	$V'_t$	$V - V_t$	K

$K_{\text{keskm.}} =$

Kiiruskonstant arvutatakse seosest

$$k = \frac{2,3}{t_t} \log \frac{V}{V - V_t},$$

kus  $V_t = V_t \frac{p - h}{760}$

$V'_t$  = ajamomendiks t eraldunud hapniku ruumala.

Polestusaeg määratakse sõltuvusest  $V_t = f(t)$  ja arvutatakse I järku reaktsioonide kiiruskonstandi avaldisest.

Töö nr. 12.

MEMBRAANI VÕI PULBRILISE AINE  $\zeta$ -POTENTSIAALI

MÄÄRAMINE ELEKTRO-OSMOOSIL.

1. Töö ülesanne.

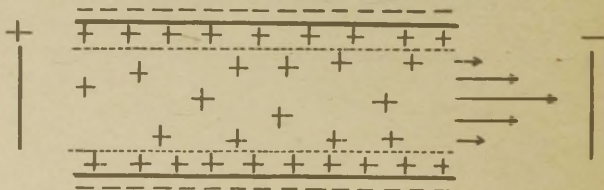
Elektro-osmoosil ülekantava vedeliku hulga järgi määrata  $\zeta$ -potentsiaali suurus ja märk.

2. Teoreetilised alused.

Elektrokineetiliste nähtuste all mõistetakse elektrilisi nähtusi, mis on seotud faaside nihkega üksteise suhtes. Sõltuvalt sellest, kas faaside nihkumine toimub välise elektrivälja mõjul või potentsiaalide erinevus tekib faaside nihkumise tagajärjel, jagatakse elektrokineetilised nähtused esimest ja teist liiki nähtusteks.

Elektro-osmoos kuulub esimest liiki nähtuste hulka ja selle all mõistetakse vedeliku nihkumist tahke faasi suhtes välise elektrivälja mõjul.

Nagu järeldub jooniselt 43, hakkab vedelik välise



Joonis 43. Elektrilise kaksikkihi skeem.

elektrivälja mõjul liikuma, sest elektrilise kaksikkihi difuusse osa laetud osakesed haaravad kaasa kogu kapillaaris oleva vedeliku. Faaside nihkumist ei määra mitte üldine potentsiaali hüpe faaside vahel (termodünaamiline potentsiaal) vaid potentsiaali hüpe, mis esineb liikuva ja liikumatu piirpinna vahel. Seda potentsiaali hüpset tähistatakse  $\zeta$  (dzeeta) ning nimetatakse elektrokineetiliseks potentsiaaliks. Viimane määrabki elektrokineetiliste nähtuste intensiivsuse.

Kui rakendada kapillaartoru (pikkusega  $l$ ) otstele pinge  $U$ , siis potentsiaaligradient  $\chi$  avaldub

$$\chi = \frac{U}{l}.$$

Tähistades pinnaühiku kohta tuleva laengu  $e$ , väljendub pinnaühikule mõjuv jõud  $f_1$

$$f_1 = e \chi$$

Sellele vastu mõjub keskkonna takistusjõud  $f_2$ , mis sõltub keskkonna viskoossusest  $\eta$

$$f_2 = \eta \frac{du}{dr},$$

kus  $u$  - vedeliku voolamise kiirus,

$r$  - kapillaari raadius.

Vedeliku voolamise kiirus muutub nullist (kapillaari seinajuures) kuni väärtuseni  $u$  (kaugusel  $\delta$  kapillaari seinast). Kuna aga  $\delta$  on küllalt väike, siis

$$\frac{du}{dr} = \frac{u}{\delta} \quad \text{ja} \quad f_2 = \eta \frac{u}{\delta}$$

Uhtlase liikumise korral  $f_1 = f_2$ ,

seega

$$e\chi = \eta \frac{u}{\rho} \quad \text{ja } u = \frac{e\chi \rho}{\eta}.$$

Oletame, et vaadeldavas osas on elektriline kaksikiht sarnane tasapinnalise kondensaatoriga.

Siis

$$e = \frac{\epsilon \zeta}{4\pi d}$$

ning

$$u = \frac{\epsilon \chi \zeta}{4\pi \eta}$$

kus  $\epsilon$  - keskkonna dielektriline konstant.

Kui on tegemist poorse diafragmaga, mille pindala on  $s$ , siis vaheseina läbinud vedeliku hulk  $v$  avaldub

$$v = s \cdot u$$

Seega

$$v = \frac{s \epsilon \chi \zeta}{4\pi \eta} = \frac{s \epsilon}{4\pi \eta} \frac{u}{l} \zeta$$

Arvestades, et

$$U = IR \quad R = \rho \frac{l}{s} \quad \text{ja } \chi = \frac{1}{\rho}$$

saame

$$v = \frac{j \epsilon \zeta}{4\pi \eta \kappa},$$

kus  $\kappa$  - vedeliku erijuhtivus,

I- voolutugevus .

Väljendades nüüd  $\zeta$  voltides ning arvestades, et protsess kulgeb  $t$  sekundi jooksul, saame avaldise elektrokineetilise potentsiaali arvutamiseks

$$\zeta = 300^2 \frac{4\pi \eta v \kappa}{j t \epsilon} = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi \eta v \kappa}{j t \epsilon} \quad (1)$$

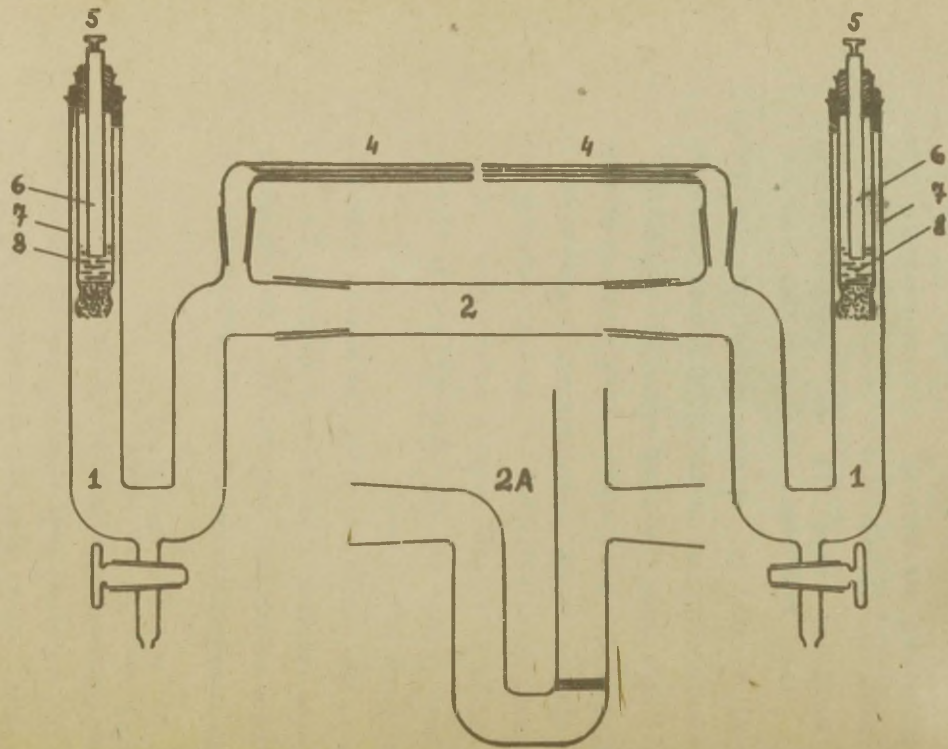
### 3. A p a r a t u u r .

↳ - potentsiaali määramiseks elektro-osmoosil võib kasutada raku, mis skemaatiliselt on esitatud joonisel 44. U - kujulised torud (1) on normaallihvidega ühendatud raku keskosaga (2), milles asetseb uuritav segu. Kraanid (3) on ette nähtud vedeliku nivoo reguleerimiseks mõõtekapillaarides (4). Elektroodide(5) abil ühendatakse rakk vooluringi. Selleks, et vältida gaaside eraldumist elektroodidel, kasutatakse elektroodidena Zn elektroode  $ZnSO_4$  lahuses või Cu elektroode  $CuSO_4$  lahuses. Metallelektrood (6) asetseb klaastorukeses (7), milles on vastava metalli soola lahus (8). Klaastorukese alumine osa on täidetud 1 %-lise agar-agarri tardega 0,1 N KCl lahuses.

Juhul, kui uuritavast objektist eraldub gaasi, kasutatakse teise konstruktsiooniga raku keskmist osa (2A). Vooluallikana kasutatakse lampalaldit. Voolutugevuse registreerimiseks lülitatakse ahelasse milliampermeeter.

### 4. T ö ö k ä i k .

Korrastatakse ja asetatakse kohale elektroodide anumad. Raku keskmisse ossa viiakse uuritav segu. Uuritavateks segudeks võivad olla põlevkivituhkbetooni (69 % põlevkivituhka + liiva, 31 % vett) või põlevkivituhk-gaasbetooni (68,7 % põlevkivituhka + liiva, 31 % vett ja



Joonis 44. Elektro-osmoosi mõõtmise rakk.

0,3 % Al) toorsegu, või siis nimetab uuritava segu koostise praktikumi juhendaja.

Kogu rakk täidetakse külgedelikuga (nimetab praktikumi juhendaja). Elektro-osmoosi mõõtmisel määratakse aeg, mille vältel kandub üle kindel ruumala vedelikku. Selleks lülitatakse seadeldisse vool ja jälgitakse vedeliku nivoo liikumist kapillaaris. Mingi kindla jaotise ületamisel käivitatakse sekundimõõtja ning määratakse aeg  $t$ , mille jooksul ülekandunud vedeliku hulk on  $v$ . Ühtlasi märgitakse voolutugevus. Selleks, et vältida uuritava segu soojenemist, ei tohi voolutugevus ületada 35 mA. Tulemused esitatakse tabelina :

Jk.nr.	Aeg katse algusest	I	t	v	$\eta, \varepsilon, \alpha$	$\zeta$

Eraldi määratakse külgedeliku erijuhtivus  $\kappa$  Kohlrauschi tsikistussilla abil. Seejärel arvutatakse valemi (1) abil  $\zeta$ -potentsiaal.

PÜLBRIILISTE AINETE ERIPINNA MÄÄRAMINE GAASIDE  
FIITREERIMISE MEETODIL

## 1. Töö ülesanne

Määrata uuritava pulbrilise aine eripind.

## 2. Teoreetilised alused.

Vedeliku voolamise iseloom torudes sõltub vedeliku voolamise kiirusest  $u$ , toru läbimõõdust  $D$  ning vedeliku tihedusest  $d$  ja viskkoossusest  $\eta$  ning on määratud Reynoldsi arvuga  $R_e$

$$R_e = \frac{u D d}{\eta}$$

Silindrilistes torudes läheb laminaarne voolamine üle turbulentseks, kui  $R_e \sim 2000$ . Laminaarsel voolamisel võib Reynoldsi arvu väljendada seosega

$$\frac{u D d}{\eta} = \frac{k d u^2 l}{2 D g \Delta p},$$

kus  $\frac{\Delta p}{l}$  on rõhu gradient,

$g$  - raskuskiirendus,

millest

$$u = \frac{2 D^2 g}{k \eta} \frac{\Delta p}{l} \quad (1)$$

Saadud seos on kehtiv silindriliste kanalite korral. Mittesilindriliste kanalite korral peame kasutama hüdraulilise raadiuse ( $r$ ) mõistet. Selle all mõistetakse ristlõikepindala suhet märguva perimeetri pikkuse ehk kanalis oleva vedeliku ruumala suhet pindalasse. Viies selle suuruse võrrandisse (1) saame

$$u = \frac{r^2 g \Delta p}{k \eta l} \quad (2)$$

Vedeliku voolamisel läbi poorse membraani mõistetakse hüdraulilise raadiuse all osakestevahelise ruumi suhet osa-

keste kogupindalasse ( $s_r$ )

$$r = \frac{v_k - v_r}{s_r} \quad (3)$$

kus  $v_k$  on filtreeriva kihi ruumala,  
 $v_r$  - osakeste ruumala.

Poorsete materjalide korral kasutatakse nende iseloomustamiseks üldist poorsust ( $w$ )

$$w = \frac{v_k - v_r}{v_k} \quad (4)$$

Võrranditest (3) ja (4) saame, et

$$wv_k = rs_r = rs_0 v_r \quad (5)$$

kus  $s_0 = \frac{s_r}{v_r}$  eripind

Asendades võrrandisse (5)  $v_r$  väärtuse võrrandist (4) saame

$$wv_k = rs_0(v_k - wv_k),$$

millest

$$r = \frac{w}{s_0(1-w)}$$

Saadud tulemuse asendame võrrandisse (2). Seega

$$u = \frac{w^2 \rho}{ks_0^2(1-w)^2 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{1} \quad (6)$$

Läbi poorse keskkonna voolava vedeliku ruumalaline kiirus ( $v$ ) on määratud efektiivse ristlõikega ja voolamise joonkiirusega. Efektiivne ristlõige omakorda on määratud ristlõikepindala ( $s$ ) ja poorsusega. Seega

$$v = u s w.$$

Viies selle võrrandisse (6) saame

$$v = \frac{sw^3 \rho}{ks_0^2(1-w)^2 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{1}$$

millest

$$s_0 = \sqrt{\frac{\rho s w^3}{k \eta v (1-w)^2}} \cdot \frac{\Delta p}{1}$$

Ekspérimentaalselt on leitud, et kui koefitsient  $k = 5$ , siis

$$s_0 = 14 \sqrt{\frac{s w^3}{v(1-w)^2 \eta} \frac{\Delta p}{1}}$$

Kui poorse aine summaarset pinda ei arvutata mitte ruumalaühiku, vaid massiühiku kohta, siis

$$s_0 = \frac{14}{d} \sqrt{\frac{s w^3}{v(1-w)^2 \eta} \frac{\Delta p}{1}} \quad (7)$$

kus  $d$  on uuritava aine tihedus.

Filtreeriva kihi üldise poorsuse saame leida seosest

$$w = \frac{v_k - \frac{m}{d}}{v_k} = 1 - \frac{m}{v_k d},$$

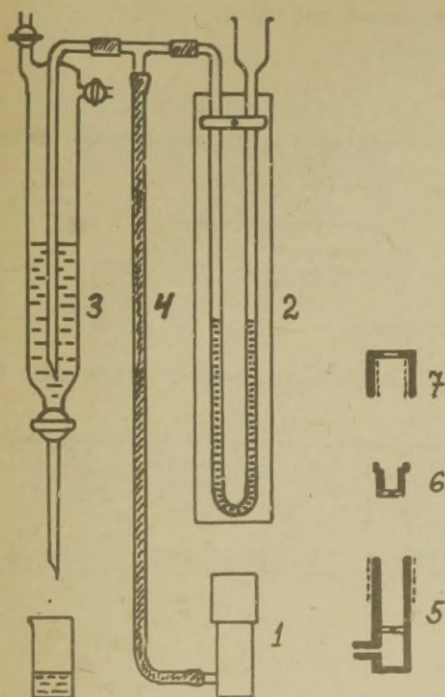
kus  $m$  on uuritava aine kaalutis.

### 3. T ö ö k ä i k

Antud töös määratakse eripind õhu filtreerimisel läbi pulbrilise aine. Seade määramiseks koosneb metallrakust (1), manomeetrist (2) ja aspiraatorist (3) (vt. joonis 45). Metallrakk omakorda koosneb perforreeritud põhjaga torust (5), millesse asetatakse liikuv kolb (6), mis kinnitatakse pealekeeratava kaanega (7).

Uuritava pulbri kaalutis (kaalutud täpsusega  $\pm 0,01g$ ) viiakse raku. Et pulber ei läbiks raku põhjas olevat perforreeritud plaati, asetatakse viimasele filterpaber. Pulbri ühtlasemaks jaotamiseks kogu raku sisemuses on soovitatav enne kolvi pealepanekut kergelt koputada vastu raku seinu. Kuna kolvi põhi on samuti perforreeritud, siis asetatakse pulbrile enne kolvi kohaleasetamist samuti filterpaber. Pealekeeratava kaanega pressitakse pulber kõvasti kinni. Pulbri hulk rakus peab olema valitud nii, et pärast kinnipressimist kolvi tugirõngas on vastu raku ülemist serva ning et raku ei jääks tühikuid.

Aspiraator täidetakse ülemise kraani kaudu veega. Katse eel kontrollitakse seadme hermeetilisust. Selleks suletakse ühendustoru (4) kummikorgiga, avatakse aspiraatori



Joonis 45.

Eripinna määramise seade

väljavoolukraan, kui seade on hermeetiline, siis vee väljavool kiiresti lakkab. Veendunud, et seade on hermeetiline, ühendatakse ühendustoru otsa pulbriga täidetud rakk. Kui pärast väljavoolukraani avamist on hõrendus (manomeetri näit) muutunud konstantseks, asetatakse aspiraatori alla eelnevalt kaalutud nõu ning samaaegselt käivitatakse sekundomeeter. Teatud aja möödudes suletakse aspiraatori kraan. Nõu väljavoolanud vedelikuga kaalutakse ning arvutatakse õhu filtreerumise ruumalaline kiirus ( $v$ )

$$v = \frac{m_t}{t d_{H_2O}},$$

kus  $m_1$  on väljavoolanud vee kaal,

$t$  - väljavoolu aeg,

$d_{H_2O}$  - vee tihedus.

Teostatakse 4-5 mõõtmist ning arvutatakse eripind

$$s_0 = k \sqrt{\frac{\Delta p}{v}}$$

kus  $k = \frac{14}{d} \cdot \sqrt{\frac{s w^3}{(1-w)l\eta}}$

ning  $\eta$  - õhu viskoossus.

Mõõtmisandmed ja arvutustulemused esitatakse tabelina.

Aine kaalu- tis m/g/	Poor- sus w	Vee välja- voolu- aeg t/sek/	Vee mass $m_1$ /g/	Ruumala- line kiirus v	$\Delta p$ /cm, vee sammast/	$s_0 / \frac{cm^2}{g} / k$

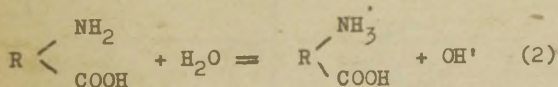
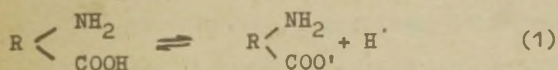
ISOELEKTRILISE TÄPI MÄÄRAMINE VISKOOSUSE  
MIINIMUMI JÄRGI.

1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata viskosimeetriliselt želatiini isoelektri-  
line täpp.

2. I s o e l e k t r i l i n e t ä p p .

Valkude makromolekulid koosnevad aminohapetest ja nad sisaldavad  $-NH_2$  ja  $-COOH$  rühmi. Seega nad on amfoteersed polüelektrolüüdid. Sõltuvalt keskkonna vesinikioonide kontsentratsioonist toimub valgu dissotsiatsioon kas happelise või aluselise skeemi järgi.



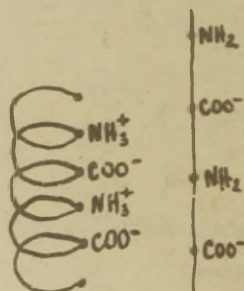
Tähistades valgu osakesi sümboliga HROH võime võrrandite  
(1) ja (2) alusel kirjutada

$$K_{hape} = \frac{[H'] [ROH']}{[HROH]}$$

$$K_{\text{alus}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HR}]}{[\text{HROH}]}$$

Nagu dissotsiatsioonikonstantide avaldistest näeme on pH muutmisel võimalik saavutada olukord, kus  $[\text{HR}^-] = [\text{ROH}^-]$ . Sel juhul on positiivsete ja negatiivsete laengute arv võrdne. Valgu osakene on ilma summaarse laenguta, s.o. isoelektrilises olekus. Keskkonna pH väärtust, mille juures valgu osake on isoelektrilises olekus, nimetatakse isoelektriliseks täpiks.

Keskkonna pH-väärtustel, mis on lähedased või asuvad isoelektrilises täpis, esinevad valgu molekulis isenimeliselt laetud grupid  $-\text{NH}_3^+$  ja  $-\text{COO}^-$ . Need vastastikku tõmbudes põhjustavad spiraalse valgumolekuli kokkutõmbumise (joon. 46). Keskkonna pH väärtuse kaugenemisel isoelektrilisest täpist jäävad ülekaalu ühenimeliselt laetud rühmad.



Joonis 46. Valgu molekuli skeem.

Nende tõukumise tõttu spiraalne molekul venib välja. Selline molekuli kuju muutus avaldab suurt mõju valgu lahuste viskoossusele ja valkude pundumisele.

Isoelektrilise täpi määramise meetodid jagunevad otsesteks ja kaudseteks.

Kaudsetel meetoditel määratakse mingi omaduse, mis isoelektrilises täpis omab ekstreemse väärtuse, sõltuvus pH-st. Nende meetodite hulka kuuluvad isoelektrilise täpi määramised viskoossuse ja pundumise miinimumi ning hägususe (sadestumise) maksimumi järele.

Otseselt määratakse isoelektrilist täppi elektroforeetiliselt.

### 3 . T ö ö k ä i k .

100 g vees lahustatakse soojendamisel 2 g želatiini. Saadud lahus lisatakse vastavalt alljärgnevale tabelile atsetaatpuhversegudele. Kapillaarviskosimeetriga määratakse saadud lahuste viskoossus ning klaaselektroodiga pH.

Katseklaasi nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,2 N CH <sub>3</sub> COOH ml	9,5	9	8	7	6	5	4	3	2	1
0,2 N CH <sub>3</sub> COONa ml	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Želatiini lahust ml	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Väljavoolu aeg viskosimeetrist										
$\eta$										
pH										

Tulemuste põhjal koostatakse graafik  $\eta = F(\text{pH})$  ning leitakse isoelektriline täpp.

DISPEERSETE SÜSTEEMIDE KONTSENTRATSIOONI  
MÄÄRAMINE NEFELOMEETRIGA.

## 1. T õ ö ü l e s a n n e .

Määrata nefelomeetriga uuritava kolloidlahuse kontsentratsioon.

## 2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d .

Valguse hajumine disperssetes süsteemides sõltub osakeste mõõtmest. Jämedisperssetes süsteemides (suspensioonides, emulsioonides), kus osakeste mõõtmel on suuremad pealangeva valguse poolest lainepikkusest, toimub peamiselt valguskiirte peegeldumine osakeste pinnalt. Läbipaistvate osakeste korral võib aset leida ka valguse murdumine ja täielik sisepeegeldus. Kui aga osakeste mõõtmel on väiksemad pealangeva valguse poolest lainepikkusest, siis põhjustab hajumist difraktsioon.

Hajunud valguse intensiivsus on määratud Rayleigh' võrrandiga

$$J = 24 \pi^3 J_0 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{N v^2}{\lambda^4} \quad (1)$$

kus  $I$  ja  $I_0$  on hajunud ja pealangeva valguse intensiivsus,

$N$  - hajutavate osakeste arv ruumalaühikus,

$v$  - osakeste ruumala,

$n_1$  ja  $n_2$  - dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna murdumisnäitajad,

$\lambda$  - pealangeva valguse lainepikkus.

Valguse hajumine on aluseks ühele disperssete süsteemide uurimismeetodile - n e f e l o m e e t r i a l e .

See meetod võimaldab valguse intensiivsuse mõõtmise kaudu määrata osakeste kontsentratsiooni või mõõtmelid.

Rayleigh' valemist võime lihtsustada

$$I = K \cdot \frac{Nv^2}{\lambda^4} \quad (2)$$

kus K on võrdetegur.

Arvestades, et osakeste arv on võrdeline kaalulise kontsentratsiooniga ( $C=Nvd$ ), saame

$$I = K' cv. \quad (3)$$

Võrreldes nüüd uuritava lahuse poolt hajutatud valguse intensiivsust standardlahuse poolt hajutatud valguse intensiivsusega, võime kirjutada

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{C_x}{C_{st}} \quad (4)$$

See seos võimaldab leida osakeste kontsentratsiooni eeldusel, et osakeste suurus mõõtmiste käigus ei muutu.

Lähtudes valemist (3) võime öelda, et hajunud valguse intensiivsus sama kaalulise kontsentratsiooniga lahuses kerakujuliste osakeste korral on võrdeline raadiuse kuubiga

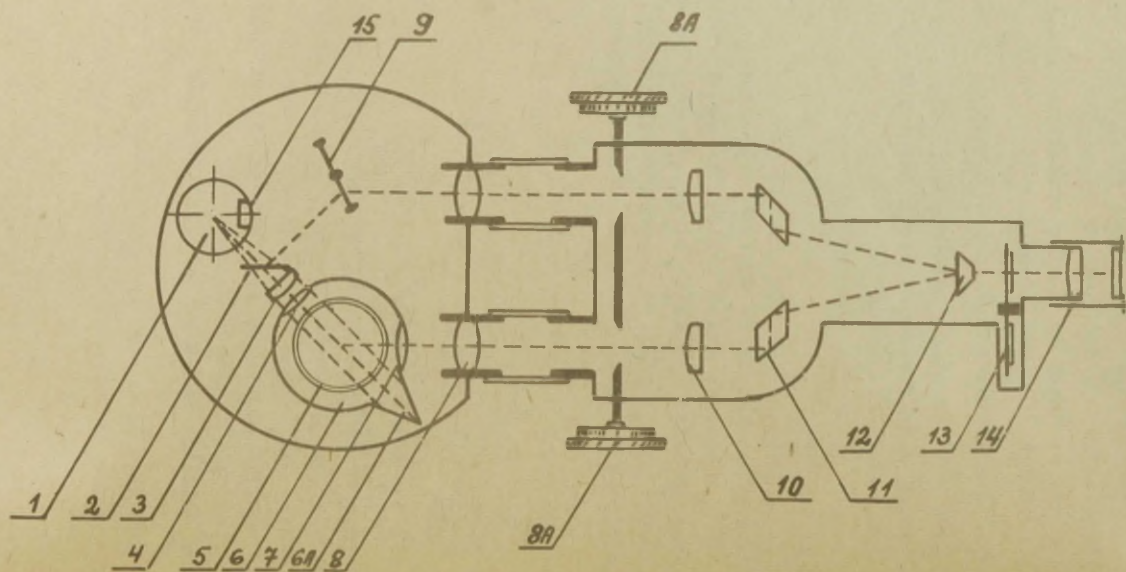
$$I = Kr^3 \quad (5)$$

ja 
$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{r_x^3}{r_{st}^3} \quad (6)$$

### 3. N e f e l o m e e t r i $H\phi M$ m e h i t u s .

Nefelomeeter  $H\phi M$  on ette nähtud valguse hajumise suhteliseks mõõtmiseks lüsooolides. Valguse hajumise intensiivsust määratakse kahe valgusvoo võrdlemise tulemusena. Kolloidsüsteemi poolt hajutatud valgusvoogu võrreldakse etalonse hajutaja poolt saadud valgusvooga.

Seadme optiline skeem on esitatud joonisel 47.



Joonis 47.  
Nefelomeetri  $H\Phi M$  optiline skeem.

1. Valgusallikas- (hõõglamp 8V 30W)
2. Poolläbipaistev plaat
3. Silindriline lääts, mis koondab kiirtekimpu ja mida kasutatakse lahuste väikeste ruumalade korral väikestes küvettides
4. Kondensor
5. Küvett uuritava lahusega
6. Destilleeritud veega täidetud kamber
- 6A. "Valguspüüdja"
7. Nefelomeetri objektiiiv
8. Läätsuga varustatud ühendustoru
- 8A. Trumlitega reguleeritavad diafragmad
9. Hajutajad (neli erineva hajutusvõimega hajutajat)
10. Fotomeetrilise pea objektiiivid
11. Prisma
12. Fotomeetriline prisma, mis suunab valguskiired ühisele teljele
13. Valgusfiltrid ( 6 tk.)
14. Okulaar
15. Punane valgusfilter , mida kasutatakse fluorestseerivate lahuste korral.

Kiirtekimp valgusallikast 1 langeb poolläbipaistvale plaadile 2 , kus jaguneb kahte ossa. Plaati läbinud valgus läbib kondensori 4 ja destilleeritud veega täidetud kambri 6 (täidetud mitte alla valge märgi) oleva küveti 5 uuritava lahusega ning kustub "valguspüüdjas" 6A . Osakeste poolt hajutatud kiirtekimp läbib läätsuga 8 varustatud ühendustoru, reguleeritava diafragma 8A, fotomeetrilise pea objektiivi 10, prisma 11 ja 12 ning moodustab okulaaris 14 vaatevälja ühe poole.

Poolläbipaistvalt plaadilt 2 peegeldunud valgus läbib hajutaja 9, läätsuga varustatud ühendustoru ja diafragma fotomeetrilise osa ning moodustab okulaaris vaatevälja teise poole.

Fotomeetriline prisma 12 suunab valguskiired nii, et vasakpoolsesse vaatevälja satub kiirtekimp läbi parempoolse diafragma ja parempoolsesse vaatevälja läbi vasakpoolse diafragma.

Diafragmasid reguleerivatele trumlitele on kantud kaks skaalat. Nendest musta nimetatakse optilise läbilaskvuse skaalaks. Sinna on kantud protsentides diafragma ava ja maksimaalselt avatud diafragma pindalade suhe. Punasele skaalale on kantud optiline tihedus.

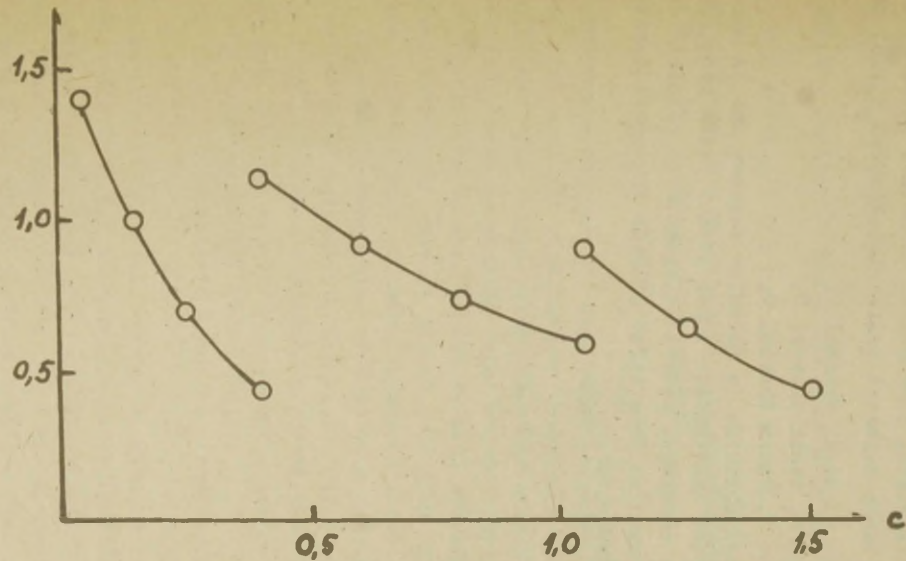
Töötamisel värviliste lahustega kasutatakse valgusfiltreid 13. Valgusfilter valitakse selliselt, et tema värvus on ligilähedane uuritava lahuse värvusega. Värvitute lahuste korral kasutatakse rohelist valgusfiltrit.

#### 4. T ö ö k ä i k.

Mõõtmised tehakse mastiksi (kampoli) kolloidlahusega, mis on saadud lahustivahetamise meetodil (K. Haldma jt. "Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum"). Saadud lahusest valmistatakse 7-10 lahjendust (näit. 1,5 2,0 3,0 4,0 6,0 8,0 12,0 jne. korda). Mõõtmisi alustatakse kõige suurema kontsentratsiooniga lahusest. Lahus valatakse puhtasse küvetti, (tuleb jälgida, et küvetti ei jääks õhumulle), mis asetatakse kambri 6 tsentrisse. Lülitatakse valgustus (lambi kontaktid on transformaatori pesades 0 ja 8 ning skaalavalgustuse kontaktid pesades 4 ja 16) ning okulaari 14 ette valitakse sobiv valgusfilter. Seejärel asetatakse mõlemad trumlid jaotisele "0" punase skaala järele valitakse jahutaja nii, et vasak vaatevälja pool oleks natuke heledam. Parema trumli pööramisega võrdsustatakse vaateväljade heledused ning märgitakse optiline tihedus. Määramist korratakse vähemalt viis korda ning võetakse lugemite keskmine.

Analoogiliselt määratakse kõikide proovide optilised tihedused kontsentratsiooni vähenemise suunas. Saadud andmete alusel koostatakse kalibrimiskõver  $D=f(c)$ . Seejärel määratakse kontroll-lahuse kontsentratsioon.

Juhul, kui on tegemist küllalt tugevalt valgust hajutavate süsteemidega ning vasak vaatevälja pool on tumedam paremast kõikide hajutajate korral, siis mõõtmistel ei asetata vasakut trumlit mitte jaotisele "0" vaid mõnele teisele



Joonis 48.  
Kalibrimiskõverad.

le täisarvulisele jaotisele, nii et vasak vaateväli oleks veidi heledam paremast. Mõõtmistel on soovitatav töötada väikese diafragma avadega (lugem punase skaala järele 0,8 - 1,5) sest suuremate avade korral kasvab suhteline viga.

Vajaduse korral koostatakse erinevate kontsentratsioonivahemike jaoks erinevad kaliibrimiskõverad (joon. 48).

- a - hajutaja 4, vasak trummel 1,
- b - hajutaja 4, vasak trummel 0,
- c - hajutaja 2, vasak trummel 0,

Kogu kaliibrimine ja mõõtmine tehakse ühe ja sama küvetiga. Proovi vahetamisel tuleb küvett pesta ning loputada uuritava lahusega. Küveti (mikroküveti) seintele ei tohi jääda õhumulle. Sama tuleb jälgida ka destilleeritud vee valamisel kambrisse.

MOLEKULI MÖÖTMETE MÄÄRAMINE MONOMOLEKULAAR-  
SES KIHIS.

## 1. T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata uuritava orgaanilise aine molekuli möötmed.

## 2. T e o r e e t i l i s e d a l u s e d .

Faasidevaheline vabaenergia liig on määratud pindpinevuse ( $\sigma$ ) ja pinna ( $S$ ) suurusega

$$F = \sigma S \quad (1)$$

Vabaenergia vähenemine, nagu nähtub seosest (1), võib toimuda kas pinna või pindpinevuse vähenemise arvel. Puhastes vedelikes võib vabaenergiat vähendada ainult pinna vähenemise arvel, sest molekulide vahel mõjuvad jõud püsivad ning  $\sigma$  kindla väärtusega. Lahustes, s.o. süsteemides, mis koosnevad kahest või enamast ainest pole jõud molekulide vahel enam püsivad, vaid erinevad erinevate ainete molekulide vahel. Vabaenergia vähenemine võib toimuda siin ka molekulide ümberjaotumise tulemusena. Molekulid, mille vahel mõjuvad jõud on kõrgemad (vähem polaarsed), jäävad pindkihti, kuna suurema polaarsusega molekulid asetuvad pindkihist kaugemale. Selle tulemusena vähenebki pinnaenergia.

Aineid, mis vähendavad lahustes pindpinevust, nimetatakse p i n d a k t i i v s e t e k s. Pindaktiivse aine molekul on asümeetrilise ehitusega, sisaldades nii polaarset (hüdrofiilset), kui ka mittepolaarset (hüdfoobset)rühma. Piirpinnal lahus-gaas (õhk) orienteeruvad nad nii, et polaarne rühm asetseb vedelikus, kuna mittepolaarne süsivesinik ahel asetseb vähempolaarses faasis - gaasis.

Pindaktiivsel ainel süsivesinikahela pikenedes lahustuvus väheneb ning hüdfoobsed omadused kasvavad sedavõrd, et lahustuv aine kvantitatiivselt koguneb faasidevahelisse

pindkihti. Sellisel juhul tekib piirpinnal monomolekulaarne kiht.

Sellise kile võib saada, kui veepinnale kanda tilk pindaktiivse aine lahust kergesti lenduvas vedelikus. Kergesti lenduv lahusti aurustub ning pinnale jääb pindaktiivse aine monomolekulaarne kiht. Teades kogu kile pinda  $S$ , pealekantud aine kaalu  $g$  (või ruumala  $V$ ) ja tema molekulmassi  $M$  ning aine tihedust  $d$ , võime arvutada pinna, mille võtab enda alla üks molekul  $s_0$  ning ahela pikkuse  $l_0$ .

Kui pealekantud aine kaalutis on  $g$  (ruumala  $V$ ), siis aine moolide arv  $m$  avaldub

$$m = \frac{g}{M} = \frac{V d}{M}$$

ning molekulide arvu  $N$ , mis asub pinnal  $S$ , saame seosest

$$N = \frac{V d N_A}{M} = \frac{g N_A}{M}$$

Siit võime avaldada pinna, mille võtab enda alla üks molekul

$$s_0 = \frac{S M}{V d N_A} = \frac{S M}{g N_A} .$$

Kuna kile paksus on võrdne molekuli pikkusega  $l_0$ , siis

$$l_0 = \frac{V}{S} = \frac{g}{d S} .$$

### 3. T ö ö k ä i k .

Valmistatakse 0,2%-line oleiinhappe või steariinhappe lahus benseenis või bensiniis. Vannis (40cm x 40 cm) asuvale veele raputatakse õhuke kiht talki või puusütt. Vanni keskele kantakse üks tilk valmistatud lahust. Mõõdetakse moodustava ringi läbimõõt, millest arvutatakse moodustunud kile pindala. Tilga kaalu määramiseks tilgutatakse kaalukäasi 50 tilka lahust ning kaalutakse. Saadud tulemustest arvutatakse molekuli mõõtmed  $s_0$  ja  $l_0$ . Molekuli ahela pikku-

se  $l_0$  võib arvutada ka järgmiselt. Kui  $i$  tilk  $a$  %-list lahust kaalub  $b$  grammi, siis pealekantud aine hulk on

$$g = \frac{a b}{100} .$$

Teiselt poolt, kui aine tihedus on  $d$ , siis

$$g = \frac{\pi}{4} D^2 l_0 d ,$$

kus  $D$  on tekkinud ringikujulise kile läbimõõt.

Nendest seostest saame

$$l_0 = \frac{a b}{78,54 D^2 d} .$$

## T ö ö n r . 17 .

### AINETE ERALDAMINE KROMATOGRAAFILISELT.

#### 1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Urida ainete kromatograafilist eraldamist.

#### 2 . K r o m a t o g r a a f i l i n e a n a l ü ü s .

Kromatograafilisele analüüsile pani käesoleva sajandi algul aluse vene botaanik Tsvet. See meetod on viimasel aastakümnel leidnud väga laialdast rakendamist. Meetod ise põhineb erinevate (kas koostiselt või ehituselt) ainete erineval adsorbeeritavusel. Vastavalt toimuvate protsesside iseloomule jaotatakse käesoleval ajal kromatograafilise analüüsi meetodeid järgmiselt:

1. Molekulaarkromatograafia põhineb molekulaarsel võimalikadsorptsioonil.

2. Ioonivahetuskromatograafia põhineb vahetusadsorptsioonil adsorbendi ja lahuse vahel.

3. Jaotuskromatograafia põhineb ainete jaotumisel kahe mitteseguneva vedeliku vahel.

4. Sadestuskromatograafia põhineb sademete erineval lahustumisel antud lahustis. Juhtides üle sadestajaga immutatud kandja ainete segu, sadestuvad komponendid sademe lahustuvuse järjekorras.

5. Termokromatograafia põhineb komponentide adsorbeeritavuse muutumisel sõltuvalt temperatuurist.

Selline jaotus pole aga alati põhjendatud seetõttu, et kromatografeerimise protsessis võib üheaegselt kulgeda mitu protsessi. Näiteks võib üheaegselt toimuda molekulaarne- ja vahetusadsorptsioon, molekulaarne adsorptsioon ja jaotumine kahe lahusti vahel jne. Seepärast võetakse jaotamisel sageli aluseks katse läbiviimise meetodiline külg ning kromatograafiline analüüs jaotatakse kolonn-, paber-, gaas- ja õhukese kihi kromatograafiaks.

Kolonnkromatograafias lastakse uuritaval lahusel voolata läbi adsorbendiga täidetud kolonni. Ülemistes adsorbendikihtides adsorbeeruvad kõige aktiivsemad ained. Vähemaktiivsed ained liiguvad allapoole ning adsorbeeruvad vastavalt oma adsorptsiooniaktiivsusele allpool. Erinevad komponendid moodustavad adsorbendi samba ulatuses eri tsoonid. Tekib nn. kromatogramm. Et tagada komponentide täielikku eraldamist, tuleb esialgne kromatogramm ilmutada. See seisneb selles, et pärast esialgse kromatogrammi saamist voolutatakse läbi kolonni puhast lahustit. See haarab ülemisest kihist nõrgemini seotud komponendid kaasa ning kannab alummise tsooni. Küllaldase lahustihulga läbijuhtimisel eralduvad komponendid teineteisest täielikult, kusjuures tsooni laius oleneb lahusti hulgast ja komponendi sisaldusest.

Sageli kasutatakse kolonnkromatograafias ka väljapesemise meetodit. See seisneb selles, et esialgsest kromatogrammist pestakse ained üksteise järel välja.

Paberkromatograafias kantakse teatud kaugusele filterpaberi riba otsast uuritava lahuse tilk ja lastakse kui-

vada. Seejärel asetatakse pabeririba ots kinnises nõus olevasse liikuvasse lahustisse. Õhk-kuiiv filterpaber ise sisaldab ~25 % vett, mis moodustab liikumatu lahusti. Kapillaarsuse tõttu hakkab liikuv lahusti tõusma mööda pabeririba üles. Koos lahustiga kanduvad edasi ka uuritavad ained, mis edasikandumise käigus jaotuvad liikuva ja liikumatu lahusti vahel vastavalt oma jaotuskoefitsiendile. Paberikromatograafias on peamiseks iseloomustajaks jaotuskoefitsient -  $R_f$ . Selle all mõistetakse antud aine ja liikuva lahusti edasikandumise kiiruste suhet.

### 3 . T ö ö k ä i k .

Värvainete eraldamine kromatograafiliselt.

Kolme kraaniga varustatud klaastoru (  $l = 20$  cm,  $\varnothing = 7-10$  mm) alumisse ossa asetatakse vatist või asbestist tampoon. Kolonn täidetakse 10 cm pikkuselt alumiiniumoksiidiga (adsorbent). Täitmise ajal koputatakse vastu kolonni, et adsorbent tihedalt täidaks kolonni. Kolonnid kinnitatakse korgi abil vertikaalselt imipudelile.

Valmistatakse fuksiini ja metüleensinise 0,01 %-lised lahused.

Esimesse kolonni valatakse 3 ml fuksiini ja metüleensinise lahuste segu (1:1). Pärast kromatografeerimist ilmutatakse 1-2 ml atsetooni ja vee seguga (1:1). Kromatografeerimise kiirendamiseks tekitatakse imipudelis veejoapumba abil hõrenus.

Teise kolonni valatakse algul 1,5 ml fuksiini la-

hust. Kui see lahust kromatografeerub, lisatakse 1,5 ml metüleensinise lahust. Kolmandasse kolonni valatakse al-  
gul 1,5 ml metüleensinise lahust ja seejärel 1,5 ml fuk-  
siini lahust. Mõlemad kolonnid ilmutatakse atsetooni ja  
vee seguga.

Joonistada kromatogramm. Kas sõltub kromatogrammi ku-  
ju ainete pealekandmise järjekorrast?

Anorgaaniliste ioonide kromatograafilise eraldamine.

Valmistatakse ette kolonn analoogiliselt katsele A.  
Kolonn valatakse lahust, mis sisaldab  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$  ja  $CO^{++}$   
ioone. Pärast kromatografeerimist ilmutatakse kromatogramm  
lahjendatud  $HNO_3$  lahusega (1:100). Samal viisil saab eral-  
dada  $CrO_4$  ja  $MnO_4$  ioone.

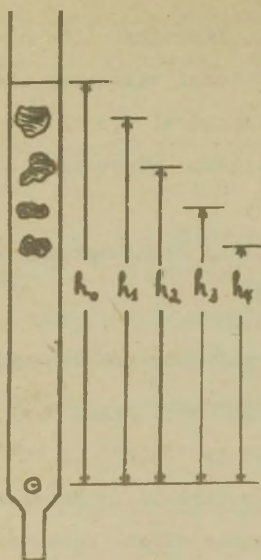
Joonistada kromatogramm. Milline on ioonide adsor-  
beeritavuse järjekord?

Indikaatorite eraldamine paberkromatograafiliselt.

Filterpaberist lõigatakse riba lahusega 1,5-2 cm ja  
pikkusega 20 cm. Riba alumine ots lõigatakse 2 cm pikuselt  
kitsamaks (joonis 49).

Valmistatakse indikaatorite segu järgmise koostisega:  
0,02 g metüülpunast, 0,02 g fenoolftaleiini, 0,04 g broom-  
tümooolsinist ja 0,04 g tümooolsinist 100 ml 50 %-lises  
etüülalkoholis.

Eraldamiseks valmistatakse järgmine lahustite segu. Jao-  
tuslehtrisse valatakse 40 % (ruumalaliselt) butüülalkoholi,  
10 % etüülalkoholi ja 50 % vett - kokku 30 ml. Segu loksu-



Joonis 49. Kromatogramm  
paberil (skeem).

gida, et indikaatorite segu pealekandmisel tilk ei voolaks filterpaberi riba äärteni.

Indikaatorite seguga filterpaberi riba asetatakse silindrisse, milles on valmistatud lahustite segu, selliselt, et vedelikku ulatub ainult riba alumine, kitsam ots. Riba ülemine ots kinnitatakse silindrit sulgevasse kummikorki tehtud sisselõikesse.

Kui lahustite segu on tõusnud ~ 15 cm kõrgusele, riba võetakse silindrist välja. Märgitakse pliiatsiga kui kõrgele tõusid lahusti ja värviliste laikude piirjooned. Selleks et teha kindlaks, milline laik millisele indikaatorile

tatakse intensiivselt, jäetakse siis seisma ja edasiseks tööks kasutatakse segu kihistumisel tekkinud alumist kihti, mis lastakse jaotuslehtriist kromatografeerimisnõusse (silindrisse). Filterpaberi riba alumisele otsale 0,5 cm kõrgemale kitsamast osast kantakse 1 tilk indikaatorite segu (tilga pealekandmise koht on eelnevalt märgitud pliiatsiga). Kuivatatakse ventilaatoriga. Pärast kuivamist kantakse peale teine tilk. Tuleb jäl-

torile kuulub, hoitakse filterpaberi riba kontsentreeritud  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahuse kohal. Nüüd ilmub nähtavale ka fenoolftaleiini laik, mis samuti märgitakse pliiatsiga. Seejärel hoitakse pabeririba kontsentreeritud  $\text{HCl}$  lahuse kohal. Värvuste muutuse järgi saab otsustada, milline indikaator jätab mis-suguse laigu.

Saadud tulemuste põhjal arvutatakse jaakoeffitsiendid ( $R_f$ )

$$R_{f_1} = \frac{h_i}{h_o} .$$

IONIIDI VAHETUSMAHTUVUSE MÄÄRAMINE.

1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata uuritava ionidi vahetusmahtuvus.

2 . V a h e t u s a d s o r p t s i o o n .

Elektrolüütide adsorptsioonil lahustest polaarsetel adsorbentidel on adsorptsioon harva molekulaarse iseloomuga, s.t., et katioon ja anioon adsorbeeruvad harva ekvivalentsetes hulkades. Sõltuvalt adsorbendi ja adsorbeeritavate ionide iseloomust, adsorbeeruvad eelistatult anioonid või katioonid.

Tahke aine ja lahuse piirpinnal tekib elektriline kaksikkiht. Kaksikkihi välises kihis olevad ioonid, mis on tahke faasiga seotud elektrostaatiliste tungide tõttu, võivad vahetuda lahuses leiduvate samanimeliste ionidega ekvivalentsetes hulkades. Sellist adsorptsiooni lahustest nimetatakse vahetusadsorptsiooniks, adsorbenti nimetatakse seejuuresioonivahetajaks (ioniidiks). Ioniite, mis vahetavad katioone (anioone), nimetatakse kationiitideka (anioniitideks).

Adsorbendi iseloomustajaks vahetusadsorptsioonil on vahetuse suurus. Selle all mõistetakse ionide hulka gramm-ekvivalentides (milligramm-ekvivalentides) adsorbendi kaaluühiku või ruumalaühiku kohta, mida adsorbent antud tingimustel on võimeline vahetama. Sõltuvalt välistingimus-

test (ioonide kontsentratsioon ja iseloom, lahuse pH jne.) võib see suurus laiades piirides muutuda. Et vahetusadsorptsiooni suurus sõltub reast teguritest, siis kasutatakse erinevate adsorbentide võrdlemiseks standardseid tingimusi, mis määravad lahuse pH, iooni iseloomu, kontsentratsiooni ja temperatuuri.

Aktiivsete gruppide üldist sisaldust väljendatuna milligramm-ekvivalentides 1 g kuiva ioonidi kohta nimetatakse vahetusmahtuvuseks.

Kuna tööstuslikud ioonidid sisaldavad kas rohkem või vähem lisandeid (anorgaanilistest lisanditest peamiselt  $Fe^{3+}$ ), siis enne vahetusmahtuvuse määramist tuleb HCl lahusega (kuni 1 N) pesta ioonit rauavabaks ning pesta destilleeritud veega, kuni reaktsioon  $Cl^-$  annab negatiivse tulemuse. Samaks otstarbeks võib kasutada ka NaCl 2 N lahust. Veel paremaid tulemusi annab lahuse kasutamine, mis sisaldab 2 mooli/l NaCl ja 0,1 mooli/l naatriumtartraati.

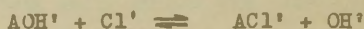
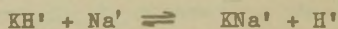
### 3 . T ö ö k ä i k .

Vahetusmahtuvuse määramine  $H^+$ -vormis kationiitidel  
( $OH^-$  -vormis anioniitidel).

Õhkuiv ioonit sisaldab alati kas rohkem või vähem vett. Seepärast tuleb enne vahetusmahtuvuse määramist määrata niiskuse sisaldus. Selleks võetakse 2 ioonidi kaalutist 0,2-0,4 g ning kuivatatakse kationiitide korral termostaadis  $105^\circ C$  juures kuni püsiva kaaluni. Anioniidid on termiliselt vähem püsivad ja seetõttu kuivatamiseks sobiva temperatuuri nimetab praktikumi juhendaja.

Vahetusmahtuvuse määramiseks võetakse 2 ioniidid kaalutist 0,2–0,4 g. Kaalutised asetatakse koonilisse kolbi, lisatakse 10–15 ml 10 %-list NaCl lahust. Seejuures osa H<sup>+</sup> ioone (OH<sup>-</sup> ioone) tõrjutakse ioonidist lahusesse ja ~ 1 tunni järele saabub tasakaal. Seejärel segu tiitritakse katioonidid korral NaOH lahusega metüülpunase juuresolekul ja anioonidid korral HCl lahusega broomtümoolsinise juuresolekul.

Tiitrimisel seotakse lahuses olevad H<sup>+</sup> ioonid (OH<sup>-</sup> -ioonid) ning protsessi



tasakaal nihkub paremale.

Seetõttu on vaja ~ 20 min. möödudes teostada järeltiitrimine. Vajaduse korral teostatakse ka teine järeltiitrimine.

Tulemused kantakse tabelisse ning arvutatakse vahetusmahtuvus 1 g kuiva ioniidid kohta.

Jrk. nr.	Ioniidi kaalutis (g)	Ioniidi kaalutis pärast kuivatamist (g)	Niiskus (%)	Tiitrimiseks kulunud leelise hulka (ml)	Vahetusmahtuvus
1.				-	--
2.				-	--
3.		-	-		
4.		-	-		

Töö nr. 19.

KATIOONI (ANIOONI) KONTSENTRATSIOONI MÄÄRAMINE  
IOONVAHETUSLIKUIIT.

1. T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata uuritavas lahuses katiooni (aniooni) kontsentratsioon.

2. T ö ö k ä i k .

Kolonne asetatakse kationiit (anioniit), mis on eelnevalt viidud  $H^+(OH^-)$  vormi ja vähemalt 24 tundi pundunud destilleeritud vees. Kontrollitakse, kas kolonn on hepevaba (leelisvaba). Seejärel viiakse kolonni 15-25 ml uuritavat lahust. Filtraat ja pesuveed kogutakse kolbi ning tiitritakse NaOH lahusega (indikaator metüülpunane). Anioniidi korral tiitritakse HCl lahusega (indikaator broomtümoolsinine). Saadud andmetest arvutatakse uuritavas lahuses sisalduva elektrolüüdi hulk milligramm-ekvivalentides.

### Kasutatud kirjandus.

1. В.Б. Алесковский и др., Физико-химические методы анализа. Изд. "Химия", М., 1964.
2. Н.Г. Алексеев, В.А. Прохоров, К.В. Чмутов, Применение электронных приборов и схем в физико-химическом исследовании. Гос. научно-тех. изд. хим. лит., М., 1961.
3. Е.Н. Виноградова и др., Методы полярографического и амперометрического анализа. Изд. МГУ, Москва, 1963.
4. Н.К. Воробьев и др., Практикум по физической химии. Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
5. О.Н. Тригоров и др., Руководство к практическим работам по коллоидной химии. Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
6. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. Изд. ИЛ, М., 1957.
7. Ю.К. Делимарский, А.В. Городыский, Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Изд. АН УССР, Киев, 1960.
8. Р.А. Дулицкая, Р.И. Фельдман, Практикум по физической и коллоидной химии. Изд. "Высшая школа", М., 1962.
9. А.П. Зозуля, Кулонометрический анализ. Изд. "Химия", М.-Л., 1965.
10. Ю.С. Ляликов, Физико-химические методы анализа. Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
11. И.Н. Путилова, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Изд. "Высшая школа", М., 1961.

12. Г.Г. Дурипов, Пирометр Н.С. Курнакова. Изд. АН СССР, М., 1953.

13. K. Haldma jt., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum, ERK, Tallinn, 1962.

## S i s u k o r d.

	Eessõna .....	3
	Töö nr. 1. pH määramine klaaselektroodiga .....	4
11	Töö nr. 2. Kulonomeetiline tiitrimine .....	13
12	Töö nr. 3. Potentsiomeetiline tiitrimine otse- sel diferekttsiaalmeetodil .....	19
	Töö nr. 4. Tiitrimine kõrgsagedusvoolu meetodil.	22
	Töö nr. 5. Elektrokeemiliste reaktsioonide uuri- mine polarisatsioonikõverate mõõtmil- sel .....	41
	Töö nr. 6. Polarograafiline analüüs .....	48
	Töö nr. 7. Gaasisegu analüüs soojusjuhtivuse mee- todil .....	58
	Töö nr. 8. Vesigaasi tekkereaktsiooni tasakaalu- konstandi määramine .....	66
	Töö nr. 9. Auru ja vedeliku vaheline tasakaal binaarsetes lahustes .....	73
	Töö nr. 10. Binaarsete sulamite termiline analüüs kurnakovi püromeetriga .....	81
X	Töö nr. 11. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> katalüütiline lagunemine .....	94
	Töö nr. 12. Membraani või pulbrilise aine $\zeta$ -potent- siaali määramine elektro-osmoosil .....	100
	Töö nr. 13. Pulbriliste ainete eripinna määramine... gaaside filtreerimise meetodil .....	106
	Töö nr. 14. Isoelektrilise täpi määramine viskoos- suse miinimumi järgi .....	111
	Töö nr. 15. Disperssete süsteemide kontsentratsioon- ni määramine nefelomeetriga .....	114
	Töö nr. 16. Molekuli mõõtmete määramine monomoleku- laarses vihis .....	121
2.3	Töö nr. 17. Ainete eraldamine kromatograafiliselt..	124
2.2	Töö nr. 18. Ioniidi vahetusmahtuvuse määramine.....	130
	Töö nr. 19. Katiooni (aniooni)kontsentratsiooni	

määramineioonvahetuslikult ..... 133

Kasutatud kirjandus

134

Кооритс Аксель и Раудсепп Иоханнес

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Издание второе дополненное

На эстонском языке

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Вликооли, 18

Vastutav toimetaja V. Loodmaa

Korrektor A. Norberg

=====

Trükkida antud 11. I 1973. Rotaatoripa-  
ber, 30x42. 1/4. Trükipoognaid 8,75.  
Tingtrükipoognaid 8,14. Arvestuspoog-  
naid 5,62. Trükiary 500, MB 00316. Tell.  
nr. 23., TRÜ rotaprint, Tartu, Päl-  
soni tn. 14.

Hind 16 kop.

УДК 541.1 (076.5)

Практические работы по физической  
и коллоидной химии.

А.Кооритс    И.РAUDсепп

Данное руководство содержит описания 19 практических работ из области электрохимии, равновесия бинарных систем, поверхностных явлений и кинетики химических реакции, каждому описанию предшествует соответствующее теоретическое введение.

Рисунков 49.