

TARTU RIIGLIK ÜLIKOOI



A. KOORITS
J. RAUDSEPP

Praktilisi töid
füüsikalises
keemias ja
kolloidkeemias

TARTU 1967

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL
Anorgaanilise keemia kateeder

A. Koorits ja J. Raudsepp

PRAKTILISI TÖID FÜSİKALISES KEEMIAS
JA KOLLOIDKEEMIAS

Tartu 1967.

УДК 541.1 (076.5)

Практические работы по физической
и коллоидной химии.

А.Кооритс И.Раудсепп

Данное руководство содержит описания 11 практических работ из области электрохимии, равновесия бинарных систем, поверхностных явления и кинетики химических реакции, каждому описанию предшествует соответствующее теоретическое введение.

Рисунков 28.

E e s s õ n a .

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

Tööde nr. 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11 juhised koostas A. Koorits.

Tööde nr. 2, 3, 4, 5 juhised koostas 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.

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

Klaaselektroodi puuduseks on samuti klaaskile suur takistus. Seega on elektroodi läbiva voolu tugevus mõõtmise ajal äärmiselt väike. Seepärast peab mõõteriista poolt tarvitav vool olema viidud praktiliselt nullini. Sellistele tingimustele vastavad praktikas kõige sagedamini kasutatavad 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 põhimõtetel. Elektroodidel, mis asetsevad uuritavas lahuses, tekib sõltuvalt pH väärtusest emj. See emj. kompenseeritakse vastupididi suunatud reguleeritava potentsiaalide vahega. Resulteeriv emj. võimendatakse paljukordselt kahelambilises alalisvooluvõimendis. Kompensatsioonipunkt on iseloomustatud voolu puudumisega mõõteahelas ning seda näitab ahelasse lülitatud null-indikaator, mis võimaldab kindlaks teha voole kuni $1 \cdot 10^{-12}$ A.

Mõõtmisi võib teostada nii millivoltides kui ka pH-ühikutest.

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

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

Potentsiomeetriline skeem.

Potentsiomeetriline osa koosneb reguleerimisahelast normaalelemendi suhtes ja mõõteahelast kolme mõõtmisjuhu jaoks (-mV, +mV ja pH).

Ümberlülitamine asenditesse -mV, +mV ja pH toimub ümberlülitaja U_4 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 kompensaatsioon, 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 kompensaator-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 asümmeeria korrektori reguleerimisnupp;

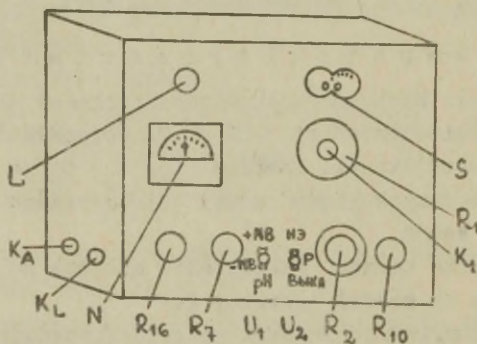
- R_{16} - võimendit reguleeriva takistuse reguleerimisnupp;
- R_{10} - potentsiomeetrilise ahela reguleerimisnupp normaal-
elemendi järgi;
- R_1 - reohordi reguleerimisnupp;
- U_1 - ümberlülija mõõtmisteks +mV-, -mV- ja pH-ühikutes;
- U_2 - ümberlülija potentsiomeetrilise ahela sisselülita-
miseks ja 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 o 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. $\Pi\Pi-58$ eestvaade.

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

Ümberlülija U_2 viiakse asendisse H₃ (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 ümberlülija U_1 asendit, tuleb regulatsiooni korrata.

Märkus: Aparatuuri reguleerimisel tuleb jälgida, et lülija 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 elektrodide paare kalomel-klaas või kalomel-kinhüdroonelektrood.

Pärast aparatuuri reguleerimist asetatakse ümberlülija U_2 asendisse P. Elektrodide nõusse valatakse puhverlahus või kontroll-lahus. Vajutades lülijale 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 uuuritava lahuse korral emj saame kalibriimiskõveralt pH väärtuse.

Märkus: Pärast mõõtmiste lõppu tuleb ümberlülija U_2 jätta asendisse "BbK4".

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 asümmeetriakorrektooriga R_7 olukord, kus nullindikaator voolu ei näita.

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

Märkus: Pärast asümmeetriakorrektoori 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 temperatuurikompenaator jaotisele 20°C ja reohord R_1 asetatakse jaotusele 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-kinhüdroon ja ühendatakse nad vastavatesse pesadesse spetsiaalse lühistusjuhtme asemele. Temperatuurikompenaator 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-kinhüdroonelektroodi-
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.

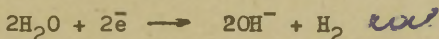
Kulonomeetrilise tiitrimise põhi alused.

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}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 reagendi tekkimine võib toimuda otseselt uuritavas lahuses (nn. sisine genereerimine) või väljaspool uuritavat lahust (väline genereerimine). Elektrolüüsi võib teostada kas konstantse pingega või voolutugevuse juures. Esimesel juhul määratakse lahust läbinud elektrihulk vahenditult elektroonse vooluintegraatori või keemilise kulonomeetri abil, teisel juhul (kulonomeetriline tiitrimine) mõõdetakse voo-

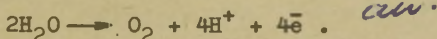
lutugevus ja elektrolüüsi kestus. Teades, et elektrihulk 1 Farady ($F = 96494$ kulonit) eraldab elektrolüüsil 1 g-ekv. ainet, võib arvutada kulunud elektrihulga järgi uuritava lahuses ainehulga grammekvivalentides. 7

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, potentsiomeetriliselt või amperomeetriliselt. Selleks asetatakse uuritavasse lahusesse veel üks paar vastava seadeldisega 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 reduktseerijatega.

Nii näiteks võib tiitrida Fe^{3+} ionist elektrolüütiliselt saadud Fe^{2+} ioniga bikromaat- ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), tseerium- (Ce^{4+}) või vanadaatioone (VO_3^-) sisaldavaid lahuseid. Taandajaid võib tiitrida näiteks tseerium(III)sulfaadist elektrolüütiliselt genereeruva Ce^{4+} ioniga.

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

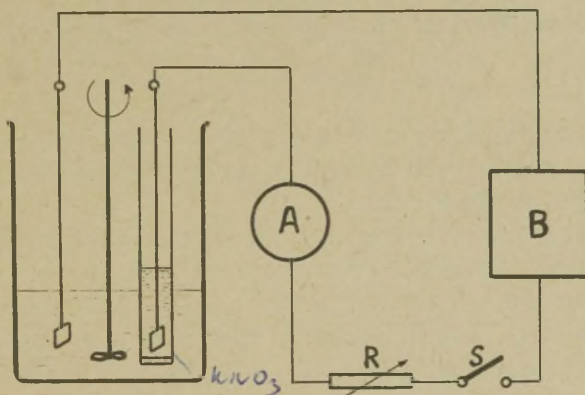
Kahevalentse rauaiooni (Fe^{2+}) tiitrimine (oksüdeerimine Fe^{3+} iooniks) peab toimuma Ce^{3+} iooni juuresolekul, sest tiitrimisel Fe^{2+} iooni kontsentratsioon pidevalt väheneb ning ekvivalentpunkti läheduses on ta niivõrd väike, et nende ionide oksüdeerimise piirvool muutub väiksemaks lahust läbivast voolust. Seega Fe^{2+} ionide 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 Fe^{2+} iooni oksüdatsiooni kulutatud vooluhulgale. Eralduv hapnik difundeerub küll lahusesse ja oksüdeerib raua(II)ioone, kuid see protsess on väga aeglane, ta ei kulge lõpuni ega kompenseeri voolu kadu. Lisades Ce^{3+} iooni liias on kõrvaldatud viga, mis tekib hapniku eraldumisest. Hapniku eraldumise ülepinge on küllalt kõrge, kuid Ce^{3+} iooni oksüdeerimine Ce^{4+} iooniks toimub palju madalamal potentsiaalil, siis viimane protsess on eelistatum. Tiitrimise lõpul tekivad Ce^{4+} ioonid ning viimased oksüdeerivad kergesti lahuses olevad Fe^{2+} ioonid Fe^{3+} ioonideks. Analoogiline olukord esineb ka siis, kui otsene oksüdeerimine või redutseerimine toimub kõrgel ülepingel, nagu näiteks tiosulfaatiooni oksüdeerimine tetratiooniks. Kõrvalreaktsioonide tõttu ei ole seega võimalik vooluhulga järgi arvutada tiosulfaadi kontsentratsiooni. Kõrvalreaktsioonide vältimiseks lisatakse tiosulfaadi tiitrimisel liias KJ. 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 kalibriidud

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.



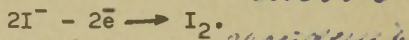
Joonis 3. Kulonomeetrilise tiitrimise seadme skeem.

Genereeriv elektrod on asetatud vahenditult uuritavasse lahusesse. Abielektrod on paigutatud poorse põhjaga ja mingi elektrolüüdi (KNO_3) lahusega täidetud klaastorusse. Seega abielektroodil tekkinud elektrolüüsi produkti difundeerumine uuritavasse lahusesse on raskendatud. Elektrodid ühendatakse stabiliseeritud pingega (200-300 V) alalisvooluallikaga. Selleks, et säilitada ahelas konstantset voolutugevust on elektrolüüseriga järjestikku lülitatud suureomiline takistus (mõnikümmend kilo-oomi). Võrreldes suureoomilise takistusega on elektrolüüseri takistus väike. Juhul kui elektrodide vahel elektrokeemilise protsessi tõttu elektrolüüseri takistus muutub, siis moodustab see muutus väikese osa üldisest ahela ta-

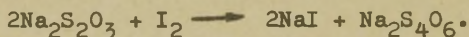
kistusest ning vastavalt Ohmi seadusele voolutugevus säilib konstantsena. *S = U / R*

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 vaba 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).

Katseteetodika 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.

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

Töö nr. 3.

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.

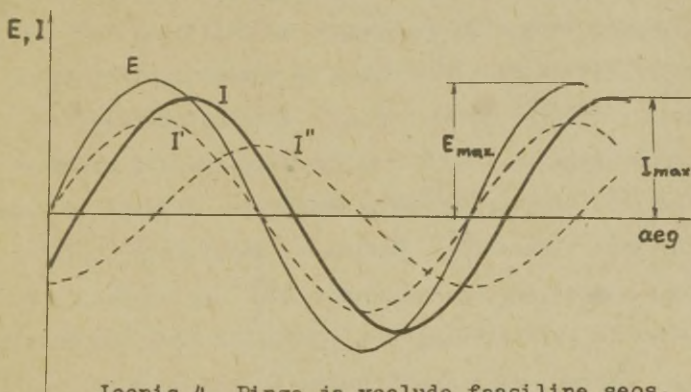
Kõrgsagedusvoolu meetodil tiitrimine põhineb tiitritavas lahuses aktiivse ja reaktiivse juhtivuse muutuse registreerimisel. Tiitrimise käigus samaaegselt keemiliste muutustega esinevad ka lahuse dielektrilise konstandi ja erijuhtivuse muutused. Kūvett uuritava lahusega paigutatakse metallelektroodide vahele, kui on tegemist kondensaator-tüüpi tiitrimisseadega või induksioonpooli sisemusse, kui seade töötab induktiivsuse mõõtmise põhimõttel. Käesoleval ajal on esimene viis enam levinenud. Kuna lahus on induksioonpoolist 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 elektrodide vahel oleva keemilise süsteemi elektriliste omaduste muutusega. Seega voolutugevus ja pinge on sõltuvad ionide migratsioonikiirusest ja laengute ümberasetusest aines.

Rakendades uuritavale lahusele kõrgsagedusliku siinuselise pinget, on ka lahust läbiv vool siinusekujuline ja sama sagedusega nagu pinget (joon. 4).



Joonis 4. Pinge ja voolude faasiline seos.

Voolutugevuse I_{\max} ja pinget 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 pinget suhtes 90° nihutatud reaktiivvool I'' .

Aktiivne komponent I' on tingitud aine niisugustest elektrokeemilistest omadustest, mis muudavad elektrienergia soojuseks nagu loonide 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 ω on ringsagedus ja t on aeg.

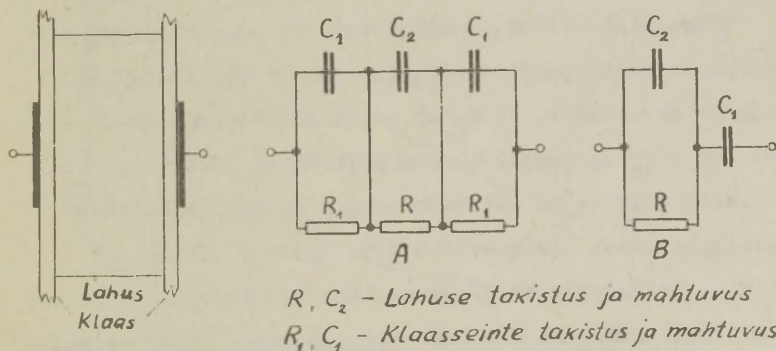
Reaktiivjuhtivus on põhjustatud lahuses potentsiaaligradiendi mõju all olevate elektriliste laengute nihkumisest. Potentsiaaligradiendi eemaldamisel pöörduvad laengud tagasi endisesse olekusse. Laengute nihkumisega ei kaasne elektrienergia muutumist soojuseks. Reaktiivjuhtivuse peamisteks teguriteks 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° 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 reaktiivtakistus
 $B = \frac{I''_{\max}}{E_{\max}}$ 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 5.



Joonis 5. Tiitrimisanuma ekvivalentskeemid.

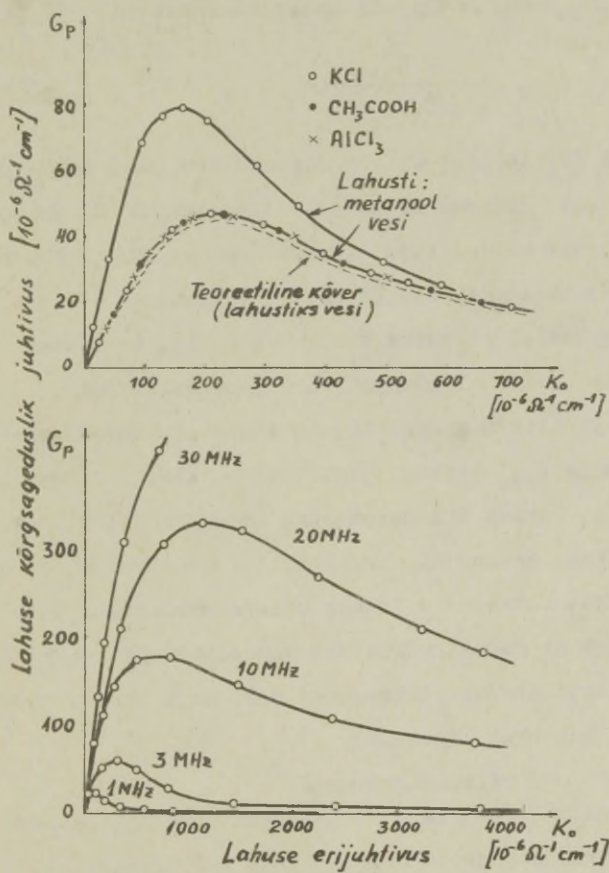
Süsteemi elektrilisi omadusi iseloomustab klaasanuma ja lahuse summaarne mahtuvus ning takistus. C_1 on kondensaatori mahtuvus, mille dielektrikuks on anuma klaasseinad. C_2 on mahtuvus, kus dielektrikuks on lahus. R on lahuse aktiivtakistus. Kuna anuma klaasseinad omavad väga suurt oomilist takistust, siis võib seda jätta tähele panemata ning ekvivalentskeem kujuneb vastavalt joonisele 5 B. Paralleelühenduse ekvivalentskeemi järgi summaarne juhtivus $Y = G_p + i \cdot B_p$, 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 ω 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 elektrijuhtivusei sõltu elektroliidi iseloomust ja on määratud ainult madalsageduslikust elektrijuhtivusest. Jooniselt 6 (vt. lk. 23) 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. 6).



Joonis 6. Kõrg- ja madalsagedusliku juhtivuse seos.

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

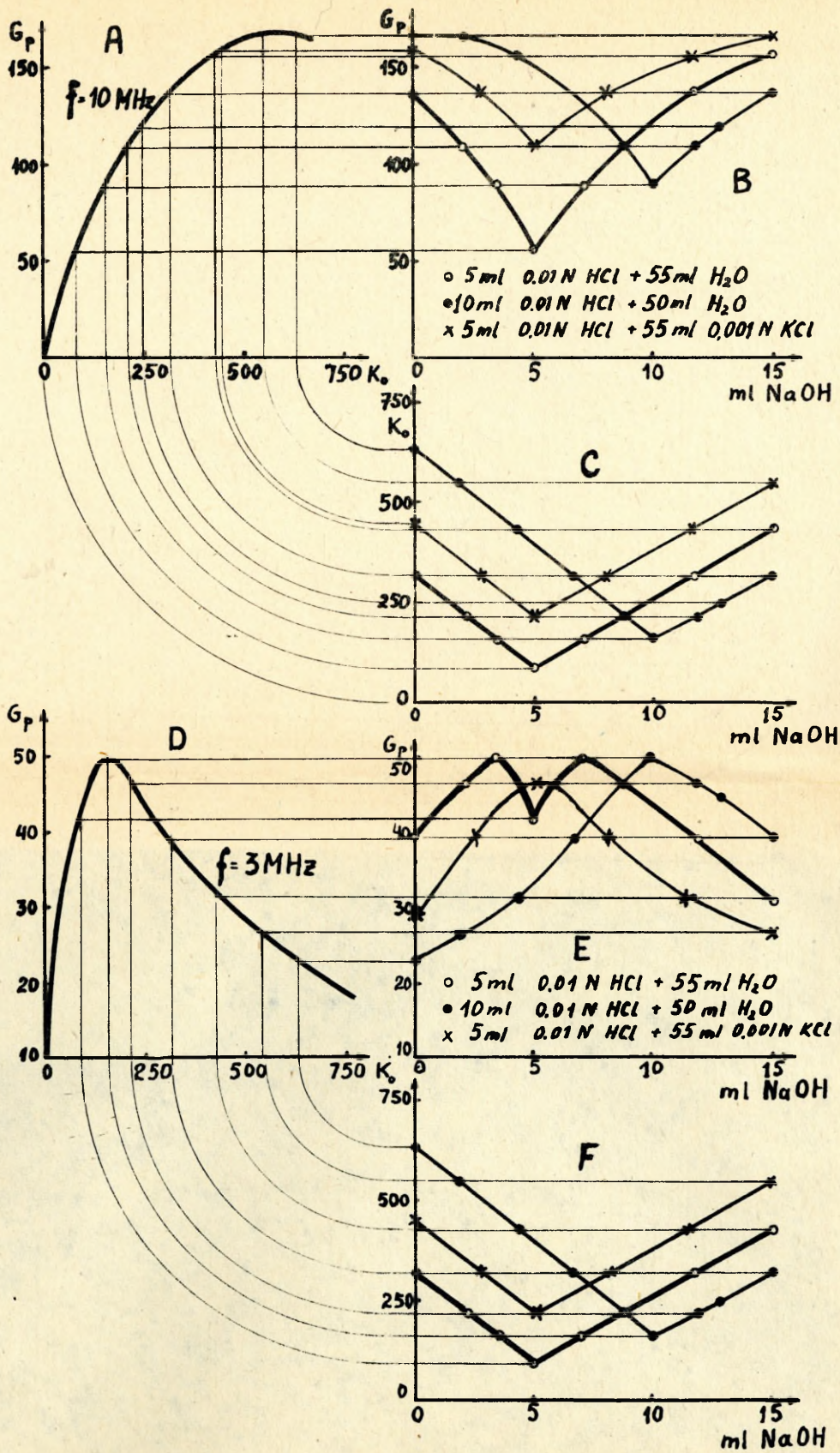
$k_{\max} = \omega (C_1 + C_2)$ ning paigutades võrrandisse (1), saame

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

Võrrandist (2) selgub, et kõrgsagedusliku juhtivuse maksimumiväärtused sõltuvad sagedusest lineaarselt. Kõrgsagedusliku juhtivuse kõvera kuju ja maksimumi asukoht sõltuvad kasutatava voolu sagedusest (joon.6). Võrrandist (1) ja jooniselt 6 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 6 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.6).

Tiitrimiskõverad.

Joonisel 7 (vt. lk. 25) on antud kõrgsageduslikud tiitrimiskõverad 3 ja 10 MHz sageduse kasutamisel. Tiitrimiskõverate kuju sõltub suurustest, mis ühelt poolt mõjus-



Joonis 7. Kõrg- ja madalsageduslikud tiitrimiskõverad.

tavad kõrgsageduslikku juhtivust, nagu voolusagedus, lahusti dielektriline konstant, teiselt poolt ka madalsageduslikku (konduktomeetrist) elektrijuhtivust mõjustavatest teguritest, nagu temperatuur, elektrolüüdi kontsentratsioon, ioonide liikuvus jne.

Tiitrides näiteks 5 ml 0,01 N HCl lahust leelisega 10 MHz kõrgsagedusvoolu kasutamisel, saadakse normaalne V-kujuline kõver (joon. 7 B). V-kujuline kõver (kõvera harud ei pruugi olla sirged) kujuneb seetõttu, et erijuhtivuse muutus tiitrimisel vastab kõrgsagedusliku juhtivuse muutusele tema maksimaalväertusest vasakul harul (joon.7A). Tiitrimise käigus madalsagedusliku juhtivuse vähenemisega (joon. 7 C) langeb ka kõrgsageduslik juhtivus, peale ekvivalentpunkti hakkab kõrgsageduslik juhtivus kasvama(joon.7B). 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. 7E), sest tiitrimise käigus kõrgsageduslik juhtivus suureneb kõvera (joon. 7 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 saadakse V-kujuline kõver (joon. 7B), kuna aga 3 MHz voolul on kõver ümberpööratud V kujuline (joon. 7 E). Erinevust seletatakse sellega, et madalsagedusliku juhtivuse vähenemisel (joon. 7 C,F) kõrgsageduslik juhtivus 10 MHz juures muutub kõvera vasakul harul, kuna aga 3 MHz korral kulgeb muutus kõvera paremal harul. Tiitrimiskõvera kuju mõjustab ka indiferentse elektrolüüdi lisamine. 3 MHz voolu korral 5 ml 0,01 N HCl + 0,001 N KCl lahuse tiitrimisest järeldub, et tiitrimiskõver võib olla nii M- kui ka ümberpööratud V-kujuline (joon. 7 E). 10 MHz kõrgsagedusvoolu kasutamisel tiitrimiskõvera kuju antud juhul ei sõltu indiferentse elektrolüüdi (KCl) lisandist.

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

3. Aparatuur ja mõõtmismeetodika.

Tiitrimeteerite tüübid.

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

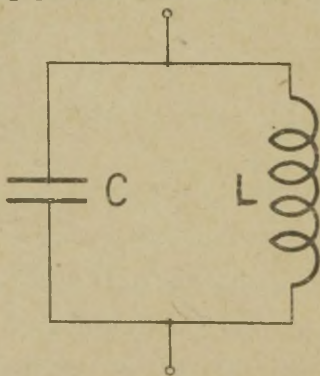
Esimest tüüpi seadmetes mõõdetakse tiitrimisanuma kõrgsageduslikku täistakistust ahelas volutugevuse kaudu.

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 sumbumatuid võnkumisi tekitav kõrgsagedusgeneraator.

Kõrgsagedusvõngete tekitamine. Sumbuvad ja sumbumatud võnkumised võnkeringis.

Võnkering koosneb paralleelselt või järjestikku lülitatud kondensaatorist ja induktiivpoolist. Joonisel 8 on toodud võnkering paralleellülituses.



Joonis 8. Võnkering.

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

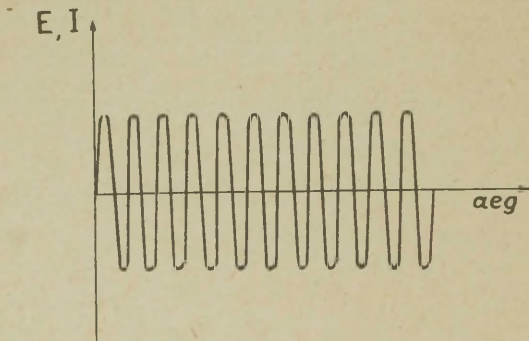
Võnkeringis laetud kondensaator tühjeneb induktiivpooli (mille induktiivsus on L) kaudu, pinge U kondensaatori plaatidel pidevalt langeb ning poolis vool I suureneb. Viimane osutub maksimaalseks momendil, millal kondensaatori pinge U on muutunud nulliks, s.t. kondensaator on tühjenedud. Samal ajal poolis 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 lõpmatuseni. Võnkerin-

gis esineks seega sumbumatu perioodiline võnkumine (joon.9), mille omavõnkesagedus (f) Thomsoni valemi järgi on

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



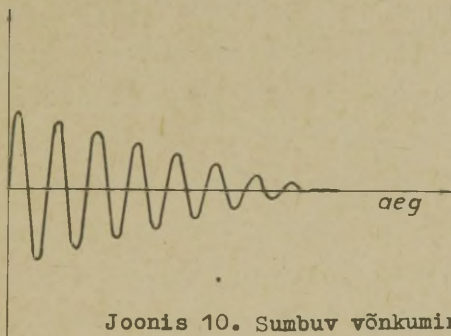
Joonis 9. Sumbumatu võnkumine.

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.

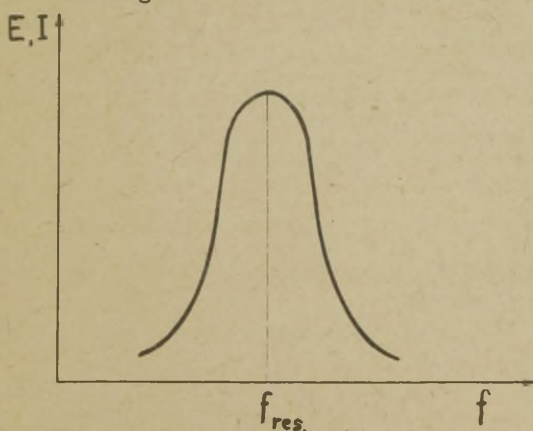
Võnkeringis igakordsel kondensaatori laadimisel ja tühjenemisel energia väheneb ülalnimetatud kadude tõttu. Seega väheneb iga järgmine kondensaatori laeng ning koos sellega

ka pinge ja voolu amplituud (joon. 10). 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 10. 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.

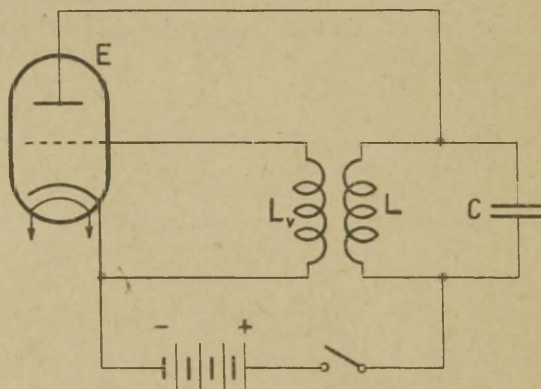


Joonis 11. Sageduse resonantskõver.

Viimase korral võnkeringis võnkumise alalhoidmiseks kulub suhteliselt vähe energiat, võnkumise amplituud on konstantne ning antud sagedusel maksimaalne (joon 11). 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.12) 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.

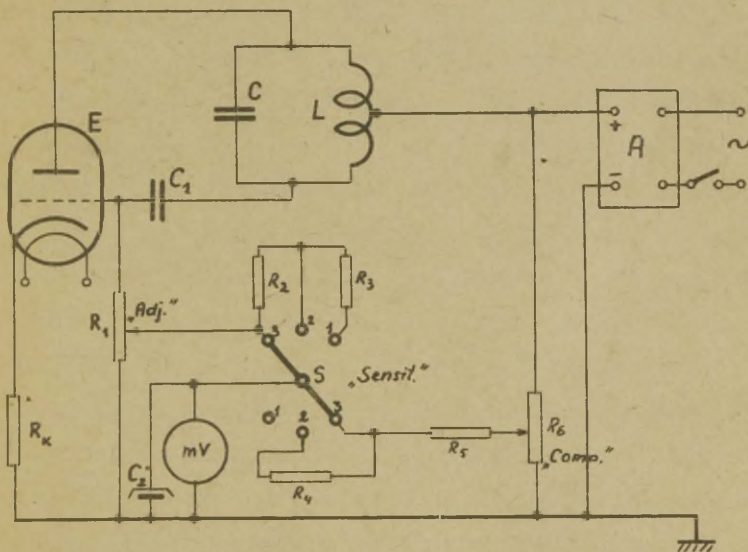


Joonis 12. Kõrgsagedusgeneraator.

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



Joonis 13. Tiitrimetri põhimõtteline skeem.

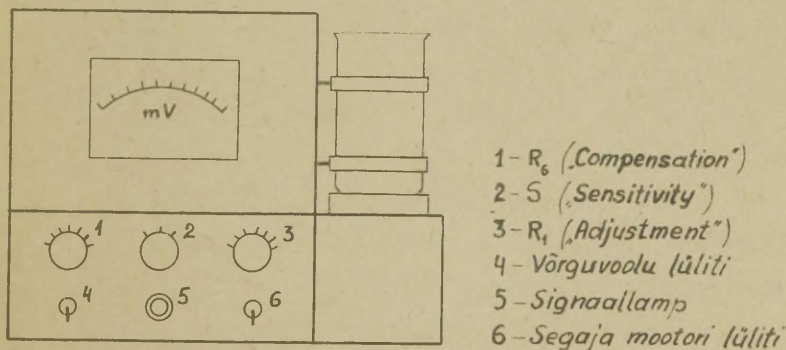
Seadme põhilisteks osadeks on stabiliseeritud alaldaja A ja kõrgsagedusgeneraator. Tiitrimeter on varustatud muudetava kiirusega magnetilise segajaga.

Kõrgsagedusgeneraator (nn. "kolmpunktlülituses") koosneb elektronlambist E ja võnkeringist IC. Võnkeringi 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 (mahtvuslik tagasiside). Lambi töörežiimile vastav võre-eelpinge saadakse katoode takistusel R_k esinevast pingelangusest. Generaatori töötamisel trioodi võrevool tekitab pingelanguse võretakistusel R_1 . Nimeetatud pingelangus on võnkeringi hüvetegurist, s.t. on sõltuvuses võnkeringi 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 (ai-nult 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 14 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 anumasse 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 14. Tiitrimetri eestvaade.

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

Lahuse vahetamisel (samuti töö lõpetamisel) või
tundlikkuse muutmisel tuleb nupud 1 ja 3 ettevaatlikult
kordamööda reguleerides viia nullasendisse nii, et mõõ-
teriista osuti ei annaks järsked väljalööke vasakule ega
paremale.

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

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

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 λ ja \bar{u} väärtused gaasi soojusjuhtivuskoeffitsiendi võrrandisse, saame

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

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°C juures.

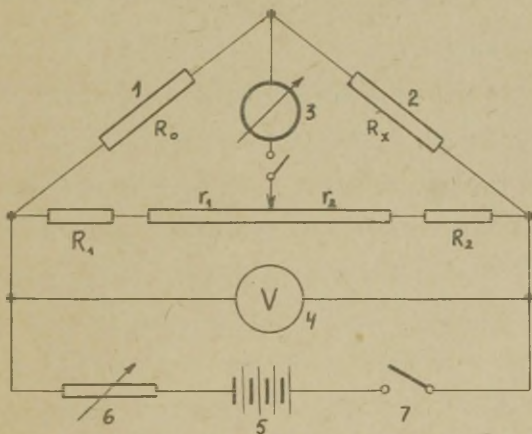
Gaas	H ₂	He	Kuiiv õhk	O ₂	N ₂	CO ₂
$\ell \cdot 10^4 \left[\frac{\text{Kal}}{\text{cm} \cdot \text{sek} \cdot \text{deg}} \right]$	3,96	336	0,575	0,570	0,568	0,339

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.15).



Joonis 15. Gaasianalüsaatori elektriline skeem.

Gaasisegu analüüsiks mõõtekambrid 1 ja 2 (joon. 16) on ühesuguse ehitusega ja valmistatud 4 mm-se läbimõõduga vasktorust, mille keskele on pingutatud peenike plaatina-

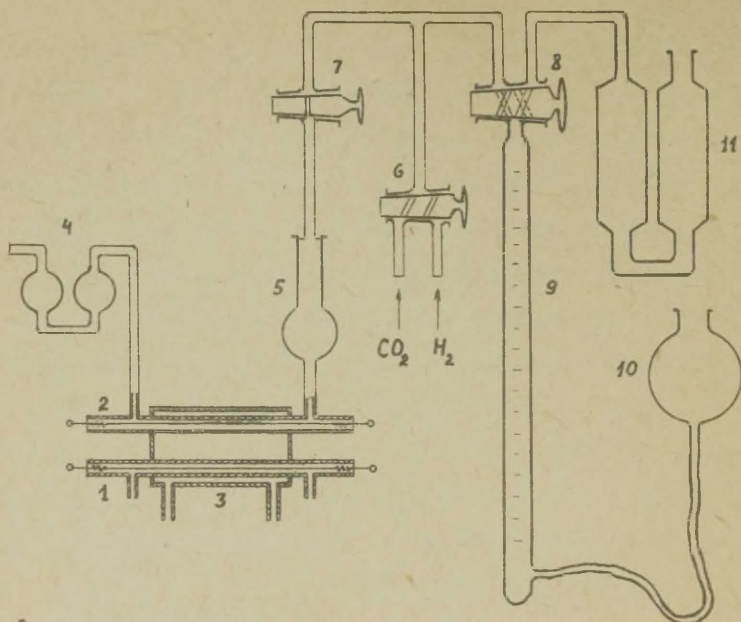
traat takistusega $5 - 20 \Omega$. Mõlemad torud asuvad ultra-termostaadiga termostateeritavas vesiümbrises 3. Uhte mõõtekambrisse juhitakse analüüsitav gaas, teine on täidetud mingi võrdlusgaasiga - tavaliselt kuiva õhuga. Mõõtekambreite 1 ja 2 plaatinatraadid ühendatakse Wheatstone silla harudesse vastavalt joonisele. Antud lülituse korral mõõtekambri takistuse muutumisel välistegurite (ümbruse temperatuuri või silla toitepinge kõikumine) mõjul muutuvad mõlemate mõõtekambreite traatide takistused R_x ja R_0 võrdselt ja ühesuunaliselt ning silla tasakaal jääb püsima, sest
$$\frac{R_x}{R_0} = \frac{R_2 + r_2}{R_2 + r_1}$$
. Seega on elimineeritud välistegurite mõju ja silla tasakaalu nihkumine toimub ainult analüüsitava gaasi koostise muutumisel. Silla toiteallikaks 5 (joon. 15) kasutatakse 4-5 V pingega akut. Kõrgem pinge on vajalik mõõtekambreite plaatinatraadide temperatuuri tõstmiseks kõrgemale ümbruse temperatuurist. Silla toitepatareiga on lülitatud järjestikku reostaat 6 ja lüliti 7. Toitepinge konstantsuse kontrolliks on ahelas küllaldase täpsusega voltmeeter 4. Nullinstrumendiks 3 kasutatakse keskmise tundlikkusega galvanomeetrit. Reohordi õlgadele r_1 ja r_2 on järjestikku lülitatud konstantsed lisatakid R_1 ja R_2 . Lisatakituste 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. Lisatakid tuleb valida katseli-

selt.

Lülitades sillasse voolu soojenevad mõõtekambrite plaatinatraadid ning nende takistused suurenevad. Kui kambrites on esinevad gaasid või segud erinevate soojusjuhtivuskoefitsientidega, 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 kambri sel määral kuidas suureneb süsihappegaasi hulk segus. Kuna gaasisegu soojusjuhtivus ei ole aditiivne suurus, tuleb mõõteseade gaasisegude analüüsil eelnevalt kaliibrida tuntud koostisega segudega ja koostada kaliibrimiskõver.

4. T ö ö k ä i k .

Seadme kaliibrimisel vastavate gaasisegude valmistamiseks kasutatakse joonisel 16 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 büretid 9 ja tagavaraanumas 10 oleksid ühekõrgusel. Vastasel korral



Joonis 16. 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. 15) 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. 5.

BINAARSETE SULAMITE TERMILINE ANALÜÜS KURNAKOVI
PÜROMEETRIGA.

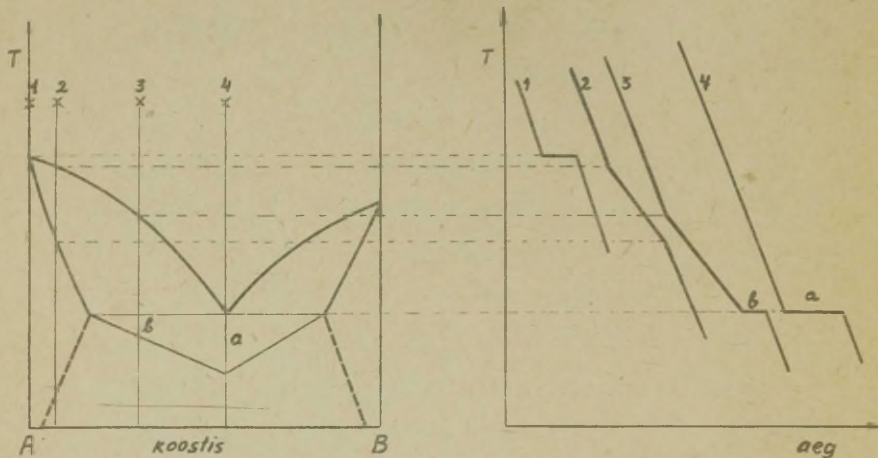
1. T ö ö ü l e s a n n e .

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 17 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. 17 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 17. Kahekomponentse ($\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$) süsteemi olekudiagramm ja jahtumiskõverad.

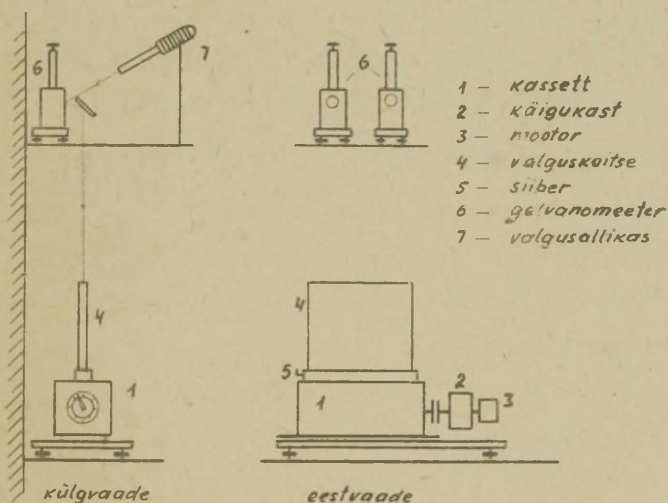
temperatuuri aeglustumine (murdepunkt kõveral) esimeste "tahke lahuse" kristallikeste tekkimisega. Seoses vedela faasi koostise pideva muutumisega ja tema tahkumistemperatuuri alanemisega püsivad seisakud jahtumiskõveral ei esine. Aeglasem temperatuuri muutus kestab kuni süsteem tervikuna on üle läinud 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 metoodika.

Faasiliste muunduste temperatuuri registreerimiseks (jahtumiskõverate saamiseks) kasutatakse nn. Kurnakovi isekirjutavat püromeetrit (joon. 18), mille tähtsamad

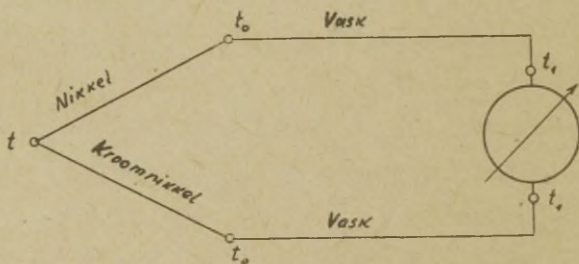


Joonis 18. Kurnakovi püromeetri isekirjutav süsteem.

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 elektromotoorse jõud on tegelikult kõikide jootekohtade elektromotoorsete jõudude summa, sest tuleb arvestada, et iga kahe erineva juhi liitekohal esineb potentsiaalide vahe.



Joonis 19. Termopaari skeem.

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

$$E = (\varphi_{\text{nikkel-kroomnikkel}})_t + (\varphi_{\text{nikkel-vask}})_{t_0} + (\varphi_{\text{vask-galvanomeetri klemm}})_{t_1} + (\varphi_{\text{galvanom. klemm-vask}})_{t_1} + (\varphi_{\text{vask-kroomnikkel}})_{t_0},$$

kus t - mõõdetav temperatuur,

t_0 - ühenduskohtade temperatuur,

t_1 - toatemperatuur.

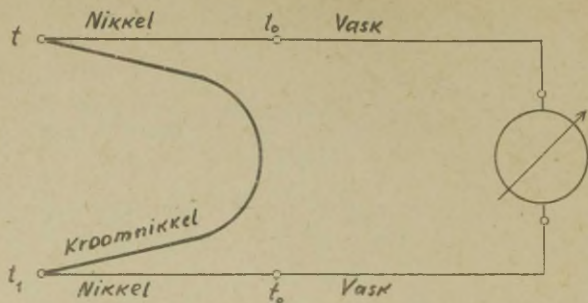
Arvestades, et galvanomeetri klemmid asetsevad üksteise lähedal, seega sama temperatuuri juures, seepärast seal esinevad elektromotoorsed jõud koonduvad.

Järelikult

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

Hoides nn. "külmade" jootekohtade (nikkel-vask ja vask-kroomnikkel) temperatuuri (t_0) konstantsena näiteks jää ja vee segus 0°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 20. Diferentsiaaltermopaari skeem.

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

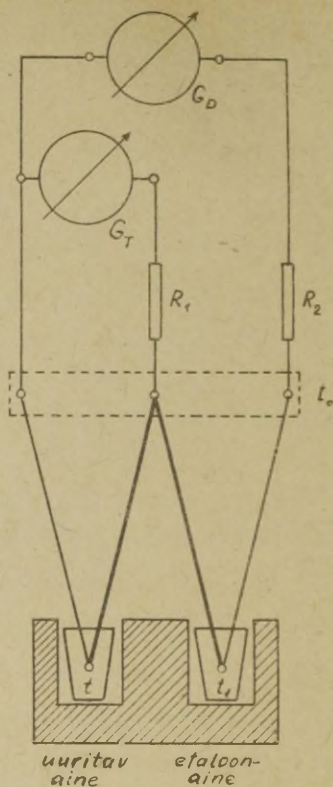
Mitte kõik erinevate juhtide paarid ei kõlba termopaariks. Termopaaride valmistamiseks võetud metallide jootekoha elektromotoorne jõud peab olema küllalt suur ja tema sõltuvus temperatuurist enamvähem lineaarne. Termopaari omadusi iseloomustatakse temperatuurikoeffitsiendiga $E = \frac{dE}{dT} \left[\frac{V}{\text{deg}} \right]$ ja kasutamispirkonna 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

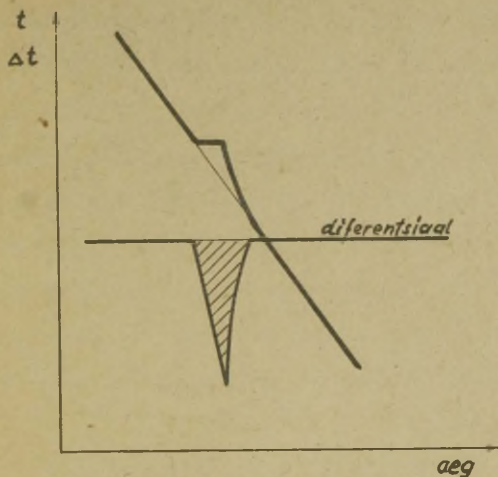
Kurnakovi püromeetris on diferentsiaaltermopaari üht poolt kasutatud tavalise termopaarina uuritava aine temperatuuri mõõtmiseks. Selleks ühendatakse ahelasse vastav galvanomeeter G_T koos sobitustakistusega R_1 (joon.21)

Tavalise termopaari galvanomeeter joonistab fotopaberile jahtumiskõvera, galvanomeetri lugem näitab aega teljestikus. Uuritav aine ja etaloonaine asuvad samal temperatuuril metallplokis, kus nende jahtumine toimub ühesuguselt. Diferentsiaalgalvanomeeter väljalööki ei anna, sest termopaaride termopinged on võrdsed ning vastasuunalised. 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 21. 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 jah-tumiskõvera (uuritava aine ja etaloonaine) ordinaatide va-he - aeg teljestikus. Joonisel 22 on toodud tavalise ter-mopaari galvanomeetri ja diferentsiaalgalvanomeetri poolt joonistatud kõverad. Mida suurem on faasilise ülemineku



Joonis 22. Termogrammide.

soojusefekt, seda suurem on diferentsiaalgalvanomeetri väljalöök. 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 (jälgida 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 ($t = 0^{\circ} C$). Fikseerida ka nullasend kassetil oleval skaalal. Nulljoone märkimise ajal tuleb diferentsiaaltermopaari galvanomeetri valguskiir katkestada paberilehe asetamisega kiire tee.

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 kalibrida 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 $20^{\circ} C$ 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.

Kui uuritav aine ja etaloonaine on sulanud, siis asetatakse tavalise termopaari "kuum" jootekoht uuritavasse 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 pimikus punase valguse juures, loputada veega, kinnitada ja peale seda pesta põhjalikult jooksvas vees umbes 10 minuti vältel.

Ilmutiks on soovitav kasutada mõnda kontrastset ilmutit, näiteks metool - hüdrokinoonilmutitjärgmise koostisega :

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

Kinnitiks on Na₂S₂O₃ 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 (NaNO₃ + KNO₃) jahtumiskõveratest koostatakse süsteemi olekudiagramm teljes-

tikus"koostis ja temperatuur"ning määratakse diagrammilt
kontrolltööks antud segu koostis.

Töö nr. 6 .

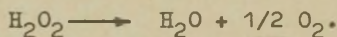
H_2O_2 KATALÜÜTILINE LAGUNEMINE.

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



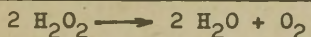
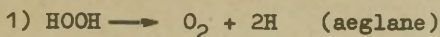
Tugevate oksüdeerijate juuresolekul võib aga esineda ka redutseeriv lagunemine, mida väljendab võrrand



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 sadestatud plaatina on H_2O_2 lagunemisreaktsioonil katalüsaatoriks. Lagunemisreaktsiooni täpne mehhanism pole küll lõplikult

selgitatud, kuid arvatakse, et protsess kulgeb kahes staadiumis



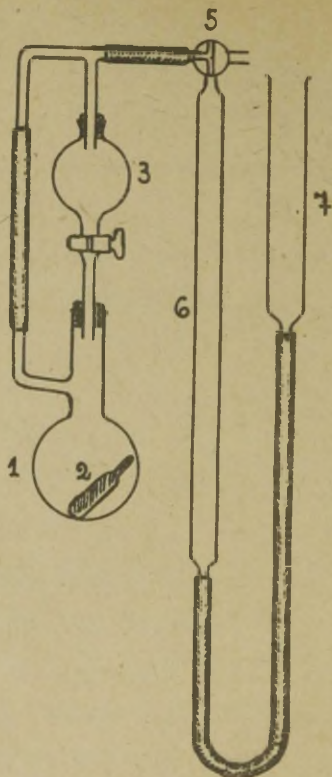
Summaarse kiiruse määrab siin esimene staadium ning reaktsioonikiirust saame arvutada võrrandist esimest järku reaktsiooni jaoks

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

3. Aparatuur ja selle reguleerimine .

H_2O_2 lagunemiskiiruse määramiseks kasutatakse gaasmeetrilist meetodit, mis võimaldab küllalt täpselt mõõta reaktsiooni keskmist kiirust lühikeste ajavahemike vältel, antud ajamomendiks eraldunud O_2 ruumala järgi. Mõõtmistel kasutatav seade on toodud joonisel 23.

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 23. Reaktsioonil eralduva gaasi ruumala
määramise seade.

atmosfääriga. Tasakaalustava nõu (7) abil reguleeritakse vedeliku tase 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 null-
jaotisele ja seejärel ühendatakse kraani abil bürett reaktsi-
ooninõuga. Nüüd langetatakse tasakaalustav nõu umbes poole
büreti kõrgusele. Kui seade on küllaldaselt hermeetiline,
siis vedeliku nivoo asend büretis alul langeb natuke ja see-
järel ei nihku mõne minuti vältel. Tasakaalustava nõu tõst-
misel peavad vedeliku nivood ühtlustuma jällegi nulljaoti-
sel.

4. T ö ö k ä i k .

Valmistatakse 0,1 - 0,3 N H_2O_2 lahus. Lahuse täpse kont-
sentratsiooni määramiseks mõõdetakse kolbi 2 ml valmistatud
 H_2O_2 lahust, lisatakse 20 ml 0,3 N H_2SO_4 lahust ning tiitri-
takse 0,1 N $KMnO_4$ lahusega kuni roosa värvuseni. Tulemus-
test arvutatakse H_2O_2 g-ekvivalentide hulk uuritavas lahu-
ses

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

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. Seejä-
rel lastakse kraani (4) kaudu lahus reaktsiooninõusse (1).
Kui ligikaudu pool võetud lahusest on voolanud reaktsiooni-
nõusse, 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 oksideerimiseks vasta-
valt võrrandile $2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O + 5O_2$.

reaktsiooni alguseks.

Vastavalt sellele kuidas langeb vedeliku nivoo 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 poolest 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. Atmosfäärirõhktorri
 4. Küllastatud veeauru rõhk..torri
-

Tiitrimisandmed:

1. H_2O_2 lahust..... ml 0,1 N 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

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

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

V_t = ajamomendiks t eraldunud hapniku ruumala.

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

Töö nr. 7.

MEMBRAANI VÕI PULBRILISE AINE ζ -POTENTSIAALI
MÄÄRAMINE ELEKTRO-OSMOOSIL.

1. T ö ö ü l e s a n n e .

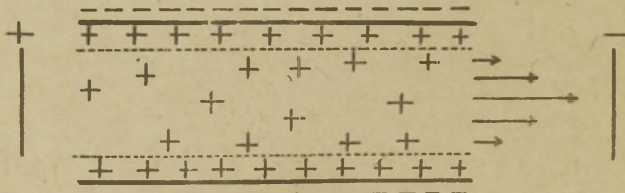
Elektro-osmoosil ülekantava vedeliku hulga järgi määrata ζ -potentsiaali suurus ja märk.

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

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 24, hakkab vedelik välise



Joonis 24. 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 piirpinda vahel. Seda potentsiaali hüpset tähistatakse ζ (dzeeta) ning nimetatakse elektrokineetiliseks potentsiaaliks. Viimane määrabki elektrokineetiliste nähtuste intensiivsuse.

Kui rakendada kapillaartoru (pikkusega l) otstele pinge U , siis potentsiaaligradient χ avaldub

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

Tähistades pinnahiku kohta tuleva laengu e , väljendub pinnahikule mõjuv jõud f_1

$$f_1 = e \chi$$

Sellele vastu mõjub keskkonna takistusjõud f_2 , mis sõltub keskkonna viskoossusest η

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

kus u - vedeliku voolamise kiirus,

r - kapillaari raadius.

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

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

Uhtlase liikumise korral $f_1 = f_2$,

seega

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

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 ϵ - 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 κ - vedeliku erijuhtivus,

I - voolutugevus .

Väljendades müüd ζ voltides ning arvestades, et protsess kulgeb t sekundi jooksul, saame avaldise elektrokineetilise potentsiaali arvutamiseks

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

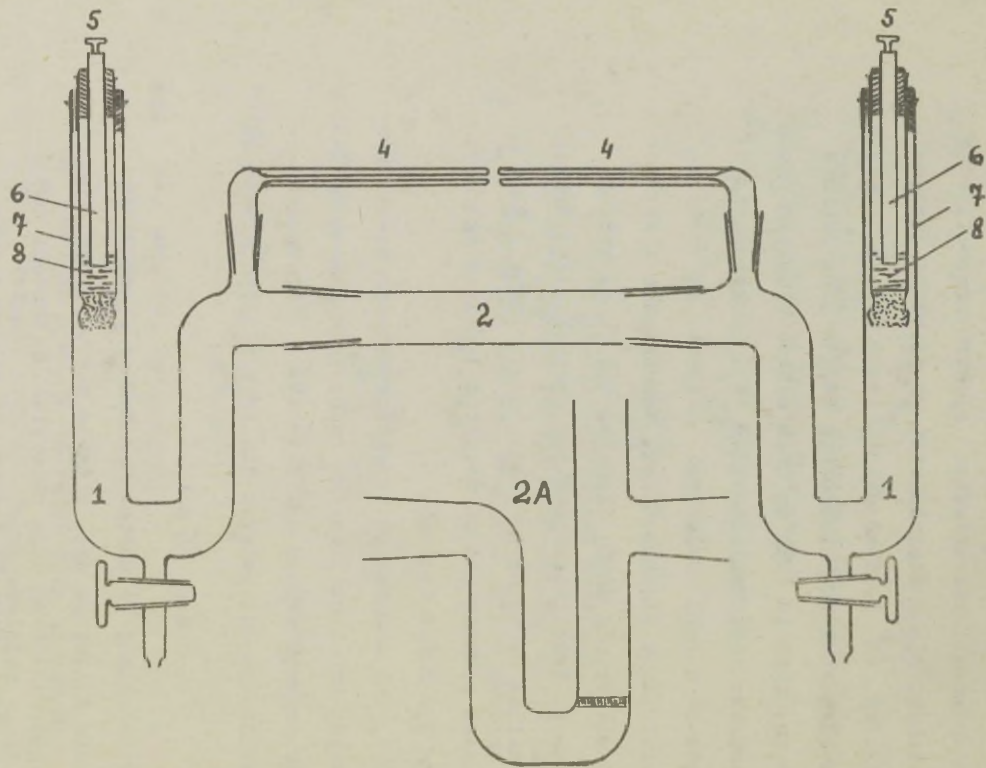
3. A p a r a t u u r .

4 - potentsiaali määramiseks elektro-osmoosil võib kasutada raku, mis skemaatiliselt on esitatud joonisel 25 (vt. lk. nr. 68). U-kujulised torud (1) on normaalihvidega 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-agariga tardega 0,1 N KCl lahuses.

Juhul, kui uuritavast objektist eraldub gaasi, kasutatakse teise konstruktsiooniga raku keskmist osa (2A). Vooluallikana kasutatakse lampalaidit. 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 25. Elektro-osmoosi mõõtmise rakk.

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

Kogu rakk täidetakse külgedelikutega (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	η, ϵ, α	ζ

Eraldi määratakse külgedeliku erijuhtivus α Kohlrauschi takistussilla abil. Seejärel arvutatakse valemi (1) abil ζ -potentsiaal.

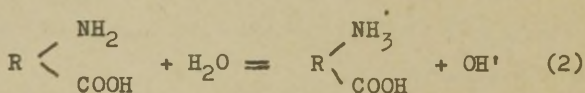
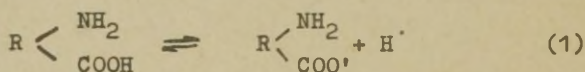
ISOELEKTRILISE TÄPI MÄÄRAMINE VISKOOSUSE
MIINIMUMI JÄRGI.

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.



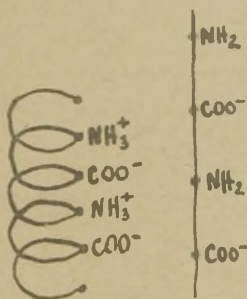
Tähistades valgu osakesi sümboliga HROH võime võrrandite
(1) ja (2) alusel kirjutada

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

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

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. 26). Keskkonna pH väärtuse kaugenemisel isoelektrilisest täpist jäävad ülekaalu ühenimeliselt laetud rühmad.



Joonis 26. 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 ₂ COOH ml	9,5	9	8	7	6	5	4	3	2	1
0,2 N CH ₂ 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										
η										
pH										

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

T ö ö n r . 9 .

OSAKESTE SUURUSE MÄÄRAMINE NEFELOMEETRIGA.

1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Visuaalse nefelomeetri abil määrata osakeste mõõtmed soolis.

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 mõõtmetest. Jämedisperssetes süsteemides (suspensioonides, emulsioonides), kus osakeste mõõtmed on suuremad pealelangeva valguse poolest lainepikkusest, toimub peamiselt valguskiirte peegeldumine osakeste pinnalt. Läbipaistvate osakeste korral võib aset leida ka valguse murdumine ja täielik sisepeegeldus. Kui aga osakeste mõõtmed on väiksemad pealelangeva valguse poolest lainepikkusest, siis põhjustab valguse hajumist difraktsioon.

Hajunud valguse intensiivsus on määratud Rayleigh võrrandiga :

$$I = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{Nv^2}{\lambda^4} , \quad (1)$$

kus I ja I_0 - hajunud ja pealelangeva valguse intensiivsus,

N - hajutavate osakeste arv ruumalaühikutes,

v - osakese ruumala,

n_1 ja n_2 - dispersse faasi ja dispersioonikeskkonna

murdamisnäitajad,

λ - pealelangeva valguse lainepikkus.

Valguse hajumine on aluseks ühele disperssete süsteemide uurimismeetodile - nefelomeetriale. See meetod võimaldab valguse intensiivsuse mõõtmise kaudu määrata osakeste kontsentratsiooni või mõõtmeid.

Rayleigh valemit võime lihtsustada :

$$I = k \frac{Nv^2}{\lambda^4}, \quad (2)$$

kus k - võrdetegur.

Arvestades, et osakeste arv on võrdeline kaalulise kontsentratsiooniga ($c = N v d$), siis saame

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

Võrreldes müüd 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.

Hajunud valguse intensiivsus on pöördvõrdeline lahuse samba kõrgusega

$$\frac{I_x}{I_{st}} = \frac{h_{st}}{h_x}. \quad (5)$$

Valemist (3) lähtudes võime öelda, et hajunud valguse intensiivsus sama kaalulise kontsentratsiooniga lahustes on kerakujulise osakese korral võrdeline raadiuse kuubiga.

Seega

$$I = k \cdot r^3. \quad (6)$$

Valemite (5) ja (6) põhjal

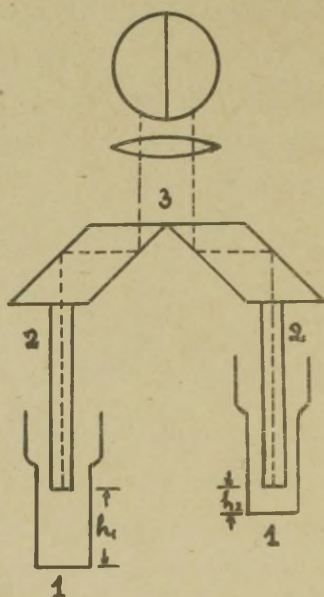
$$\frac{r_X^3}{r_{st}^3} = \frac{h_{st}}{h_X}. \quad (7)$$

3. Aparatuur ja meetoodika.

Visuaalse nefelomeetri ehitus sarnaneb visuaalse kolorimeetri ehitusega. Erinevus seisneb selles, et küvettide põhjad on läbipaistmatud ja vaatleja silma satub see osa pealelangebvast valgusest, mis hajub risti pealelangeva valguse suunaga.

Joonisel 27 on toodud nefelomeetri skeem, kus on (1) küvetid, mille kõrgus on reguleeritav, (2) külgedelt mateeritud klaassilindrid ja (3) optiline süsteem okulaariga. Mõõtmistel reguleeritakse küvettide kõrgusi nii, et vaatevälja mõlemad pooled on ühtlaselt valgustatud. Seejuures tuleb jälgida, et klaassilindrite otsad ulatuksid lahusesse. Skaalalt loetakse sammaste kõrgused täpsusega 0,1 mm.

Mõõtmiste algul kontrollitakse nefelomeetri korrasolekut. Selleks asetatakse mõlemasse küvetti sama kont-



Joonis 27. Nefelomeetri skeem.

sentratsiooniga (sama dispersiooniastmega) lahus. Vaateväl- ja ühtlase valgustatuse korral ei tohi sammaste kõrgused erineda rohkem, kui 0,2 mm võrra. Erinevus võetakse hiljem arvesse. Seejärel asetatakse ühte küvetti standardlahus ja teise uuritav lahus ning määratakse sammaste kõrgused h_{st} ja h_x , mille kaudu arvutatakse valemi (7) järgi raadius.

4. T ö ö k ä i k .

$BaSO_4$ soole võib valmistada erineva dispersiooniastmega, kui mitselli moodustumine toimub piirituse-glütseriini

keskkonnas ning piirituse sisaldus on erinev. Seejuures võib sama kaalulise kontsentratsiooni korral saada erinevate osakeste mõõtmatega soole.

Valmiatatakse kaks lähtelahust:

I. 1,1 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ lahustatakse soojendamisel 50 ml glütseriinis.

II. 2,45 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse soojendamisel 50 ml glütseriinis.

Lahustest valmistatakse etüülalkoholi ning glütseriini ja vee seguga (1:1) lahjendused vastavalt alljärgnevale tabelile. Soolide saamiseks valatakse I lahjendamisel saadud lahus II lahjendamisel saadud lahusele ja loksutatakse.

	I (ml)	Glütseriin + vesi 1:1 (ml)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	II (ml)	Glütseriin + vesi 1:1 (ml)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ml)	r (m)
Sool nr.1	0,5	4	0,5	0,5	4	0,5	
Sool nr.2	0,5	3,5	1	0,5	3,5	1	
Sool nr.3	0,5	2,5	2	0,5	2,5	2	20

Pärast nefelomeetrilisi määramisi arvutatakse osakeste mõõtmed soolides 1 ja 2.

AINETE ERALDAMINE KROMATOGRAAFILISELT.

1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Uurida 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 valikadsorptsioonil.

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 imutatud 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- ja paber-kromatograafiaks.

Kolonnkromatograafias lastakse uuritava 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 aluisse tsooni. Küllaldase lahustihulga läbijuhtimisel eralduvad komponendid teineteisest täielikult, kusjuures tsooni laius oleneb lahusti hulgast ja komponendi sisaldusest.

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

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

vada. Seejärel asetatakse pabeririba ots kinnises nõus olevasse liikuvasse lahustisse. Õhk-kuiv 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. Paberchromatograafias 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 %-li-sed 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 imipudelilise veejoa-
pumba abil hõrendus.

Teise kolonni valatakse algul 1,5 ml fuksiini la-

hust. Kui see lahus 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 ionide kromatograafiline eraldamine.

Valmistatakse ette kolonn analoogiliselt katsele A.
Kolonne valatakse lahus, 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.

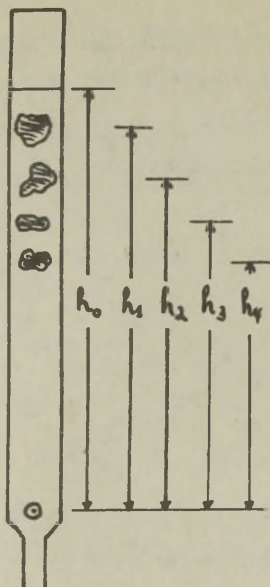
Joonistada kromatogramm. Milline on ionide adsor-
beeritavuse järjekord?

Indikaatorite eraldamine paberkromatograafiliselt.

Filterpaberist lõigatakse riba lausega 1,5-2 cm ja
pikkusega 20 cm. Riba alumine ots lõigatakse 2 cm pikuselt
kitsamaks (joonis 28).

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

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



Joonis 28. 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 paik millisele indikaatorile

tatakse intensiivselt, jäetakse siis seisma ja edasiseks tööks kasutatakse segu kihistumisel tekkivat 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 NH_4OH lahuse kohal. Nüüd ilmub nähtavale ka fenoolftaleiini laik, mis samuti märgitakse pliiatsiga. Seejärel hoitakse pabeririba kontsentreeritud HCl lahuse kohal. Värvuste muutuse järgi saab otsustada, milline indikaator jätab mis-suguse laigu.

Saadud tulemuste põhjal arvutatakse jaakoeffitsiendid (R_f)

$$R_{f_i} = \frac{h_i}{h_o} \cdot$$

T ö ö n r . 11 .

IONIIDI VAHETUSMAHTUVUSE MÄÄRAMINE.

1 . T ö ö ü l e s a n n e .

Määrata uuritava ioniiidi vahetusmahtuvus.

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

Elektrolüütide adsorptsioonil lahustest polaarsestel 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 ionid, mis on tahke faasiga seotud elektrostaatiliste tungide tõttu, võivad vahetuda lahuses leiduvate samanimeliste ionidega ekvivalentsetes hulkades. Sellist adsorptsiooni lahustest nimetatakse vahetusadsorptsiooniks, adsorbenti nimetatakse seejuures ionivahetajaks (ioniidiks). Ioniite, mis vahetavad katioone (anioone), nimetatakse kationiitideks (aniooniitideks).

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.

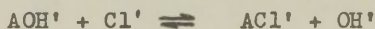
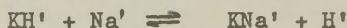
3 . T ö ö k ä i k .

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

Õhkkuiv 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 ionidi kaalutist 0,2-0,4 g. Kaalutised asetatakse koonilisse kolbi, lisatakse 10-15 ml 10 %-list NaCl lahust. Seejuures osa H' ioone (OH' ioone) tõrjutakse ionidist lahusesse ja ~ 1 tunni järele saabub tasakaal. Seejärel segu tiitritakse katiooniidi korral NaOH lahusega metüülpunase juuresolekul ja anioniidi korral HCl lahusega broomtümoolsinise juuresolekul.

Tiitrimisel seotakse lahuses olevad H' ioonid (OH' -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 ionidi kohta.

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

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. Н.К.Воробьев и др., Практикум по физической химии. Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
4. П.Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. Изд. ИЛ, М., 1957.
5. Р.А.Дулицкая, Р.И.Фельдман, Практикум по физической и коллоидной химии. Изд. "Высшая школа", М., 1962.
6. А.П.Зозуля, Кулонометрический анализ. Изд. "Химия", М.-Л., 1965.
7. Ю.С.Ляликов, Физико-химические методы анализа. Изд. "Химия", М.-Л., 1964.
8. И.Н.Путилова, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Изд. "Высшая школа", М., 1961.
9. Г.Г.Цурипов, Пирометр Н.С.Курнакова. Изд. АН СССР, М., 1953.
10. K. Haldma jt., Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum, ERK, Tallinn, 1962.

S i s u k o r d .

Eessõna.	lk.
Töö nr. 1. pH määramine klaaselektroodiga.....	4
Töö nr. 2. Kulonomeetiline tiitrimine.....	12
Töö nr. 3. Tiitrimine kõrgsagedusvoolu meetodil	18
Töö nr. 4. Gaasisegu analüüs soojusjuhtivuse meetodil	37
Töö nr. 5. Binaarsete sulamite termiline ana- lüüs Kurnakovi püromeetriga	45
Töö nr. 6. H ₂ O ₂ katalüütiline lagunemine	58
Töö nr. 7. Membraani või pulbrilise aine -po- tentsiaali määramine elektro-osmoosil	64
Töö nr. 8. Isoelektrilise täpi määramine viskoos- suse miinimumi järgi	70
Töö nr. 9. Osakeste suuruse määramine nefelo- meetriga	73
Töö nr. 10. Ainete eraldamine kromatograafiliselt	78
Töö nr. 11. Ioniidi vahetusmahtuvuse määramine ..	84
Kasutatud kirjandus	87

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

А.Кооритс и И.Раудсепп
ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
На эстонском языке

Vastutav toimetaja V. Laidmaa
Korrektor A. Norberg

=====
TRU rotaprint 1967. Trükipoognaid 5,5. Ting-
trükipoognaid 5. Arvestuspoognaid 4,2. Trüki-
arv 300. Paber 30x42.1/4. Paljundamisele an-
tud 9. VI 1967. MB 05557. Tell. nr. 337.

Hind 12 kop.