

XIII_005

ГОДИШЕН ЗБОРНИК
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ
Природно-математички оддел
Книга 9 (1956), № 6

ANNUAIRE
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE
Section des sciences naturelles
Tome 9 (1956), № 6

ГИЛБЕРТ ФЛУМИАНИ и ИВАН ПЕТРОВ

ЕДНА ПРОСТА МЕТОДА ЗА ДОБИВАЊЕ
НА КОНДУКТОМЕТРИСКА ВОДА
СО ВИСОКА ЧИСТОТА

GILBERT FLUMIANI UND IVAN PETROV

EINFACHE METHODE ZUR HERSTELLUNG
HOCHSTGEREINTEN LEITFÄHIGKEITSWASSERS

Скопје — Skopje
1956

ЕДНА ПРОСТА МЕТОДА ЗА ДОБИВАЊЕ НА КОНДУКТОМЕТРИСКА ВОДА СО ВИСОКА ЧИСТОТА

ГИЛБЕРТ ФЛУМИАНИ и ИВАН ПЕТРОВ

Познато е дека некои физичко-хемиски испитувања, а посебно испитувањата на проводљивоста на многу разредените раствори како и на колоидните системи, бараат вода со што пониска специфична проводљивост. Ке биде од интерес во најкуси црти да се споменат некои методи, со кои, за таа цел, се служеле поедини автори, а од кои методи јасно можат да се разберат некои фактори, што би требале да допринесат за добивањето на таква вода. Kohlrausch и Heidweyler¹⁾ 1894 год. добиле досега најчиста вода со специфична проводљивост $\kappa^{18^\circ} = 0,04 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ (или $\kappa^{25} = 0,058 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$). Овој степен на чистота тие го постигнале, откако една иста вода 42 пати ја предестилирале. Најодзадните дестилации ги вршеле во вакум. Но на овој начин, биле добиени само неколку кубни сантиметри најчиста вода. Подоцна се разработени цела низа методи, кои требало да послужат за практични цели. Така Bousfield²⁾ разработил метод, со помош на кој, со одредени мерки на предпазливост, можело да се добие вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Hartley, Phyllips и Poole³⁾ конструирале апаратура, со помош на која, можело да се добие вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,75 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, без особени мерки на претпазливост и не користејќи хемиски средства за пречистување. Paul⁴⁾ конструирал апаратура, со која можел да добие вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,4 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Според него важно е да се обрне внимание на тоа, доводната вода да биде што почиста од органски материи, дестилацијата да се врши во простории во кои нема лабораториски гасови, да се дестилираат што поголеми количества вода и на крајот водата да се ослободува од јаглен диоксидот по изврше-

1) Ann. Physik, Ergänzungsband 8, 1 (1878).

Ann. Physik, 53, 209 (1894) Zt. physik Chem. 14, 317—39 (1894).

2) Proceedings Chem. Soc. 20, 49 11/3 (2/3); Chem. Soc. London 87 704—47; Journ Chem, Soc. London 101 1443—53.

3) Proceedings Chem. Soc. 24, 47 23/2; Journ Chem. Soc. London 93, 428—31.

4) Ztshr. f. Elektrochem. 20, 179—85 15 3.

ната дестилација. Bourdillon⁵⁾ користи бакарен сад со калаен кондензатор, на обичната дестилирана вода ѝ додава KHSO_4 и околу половина саат спроводува низ водата струја од пречистен воздух. Во вертикалниот калаен кондензатор водата тече во спротивен смер на струјата од пречистениот воздух. На овој начин Bourdillon добива вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,11 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Kendall⁶⁾, пак, со еднократна дестилација на водоводната вода и со додавање на Nesler-ов реагенс, добил кондуктометриска вода чија специфична проводљивост изнесува $\kappa^{25^\circ} = 0,9 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Со редестилација на оваа вода во кварцни садови можел да добие вода со чистота $\kappa^{25^\circ} = 0,2 - 0,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Weiland⁷⁾ тргнува од обична кондуктометриска вода и ја редестилира со помош на апаратура од кварцно стакло. Редестилацијата ја врши откако низ водата спроведува пречистен воздух, на температура близу точката на вриењето, во време од 20 саати. На овој начин пречистената вода има специфична проводљивост $\kappa = 0,053 - 0,07 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Krauze и Nowosselowa⁸⁾ успеале да добијат вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, со дестилација на поголеми количества вода низ калаен кондензатор. Дестилацијата ја вршеле во струја на пречистен воздух а при тоа не се служеле со никакви средства за пречистување. Bencowitz и Hotckiss⁹⁾ конструирале апарат, со кој можеле да добијат поголеми количества вода и тоа со специфична проводљивост $\kappa = 0,06 - 0,07 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Тие ја дестилирале водоводната вода, со додаток на калиум перманганат и калиум хидроксид, во друга апаратура за дестилација, каде била третирана со пречистен воздух и потоа редестилирана. Со фракциона дестилација ја издвојувале само средната фракција. Bengough, Stuart и Lee¹⁰⁾ а подоцна Stuart и Wormwell¹¹⁾ извршиле некои измени и дополнувања на Burdillon-овиот апарат и со тоа успеале да го покачат степенот на чистотата ($\kappa = 0,055 - 0,07 \times 10^{-6}$) и да го зголемат придонесот на пречистената вода. Gostkowski¹²⁾ во својата апаратура за добивање на кондуктометриска вода се служи со парафинирани садови и достигнува чистота од $\kappa = 0,11 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Vogel и Jeffreri¹³⁾ можеле да добијат вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, служејќи се, исто така, со алкалаен раствор на калиум перманганат и со

5) Journ. Chem. Soc. London 103, 791—95.

6) Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 2460—66 (1916).

7) Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 131—50 (1918).

8) Journ. Russ. phys. Chem. Ges. 58, 1222—29 (1926) цитирано по Chem. Zentr. 1179, II 1927.

9) Journ. Physical Chem. 29, 705—712 New York 1925.

10) Journ. Chem. Soc. London, 1927 2156—61.

11) Journ. Chem. Soc. London 1930 85—87.

12) Acta physic polon. 3, 75—80.

13) Journ. Chem. Soc. London 1931 1201—07.

спроведување на струја од пречистен воздух. Значајни се резултати што ги постигнале Tiessen и Hergmann¹⁴). Тие поаѓаат од обична кондуктометриска вода ($\kappa = 1,5-2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$) и со понатамошно пречистување добиваат вода чија специфична проводљивост изнесува $\kappa^{25^\circ} = 0,065-0,08 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Садовите што ги употребиле внимателно се миени со хром — сулфурна киселина и со дни чистени со вода и водена пара. Авторите спроведувале струја од пречистен азот 20—30 саати низ обичната кондуктометриска вода, која била загреана на околу 80—90°, во поголем сад, од јенско стакло. Од овој сад водата е потискувана во помал сад од кварцно стакло и потоа дестилирана преку прилепено кварцно ладило, во сад за мерење на специфична проводљивост. При дестилацијата грлото на кварцниот сад било загревано, а самата дестилација е вршена со непрекинато спроведување на азот. Со двократна дестилација, воведувајќи уште еден кварцен кондензатор помеѓу споменатите два сада, авторите можеле да добијат вода со специфична проводљивост $\kappa^{45^\circ} = 0,06-0,08 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Vieber и Ibl¹⁵) служејќи се со едноставна стаклена апаратура за дестилација, можеле да добијат вода чија специфична проводљивост изнесува $\kappa = 0,7 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. Байбаев¹⁶) добил вода со специфична проводљивост $\kappa = 0,45-0,8 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, кога, при дестилацијата, во водата додавал незначителни количества од некоја тешко испарлива силна киселина, а водените пари ги кондензирал на 50—60°. Во апаратурата, што ја конструирале A. Faure, K. Faure и Gledhill¹⁷) водата дестилира континуирано на два пати: прво со додавање на алкалаен раствор од перманганат, а потоа со додавање на фосфорна киселина. Одстранувањето на амониакот во самиот апарат, а на јаглен диоксидот во садот за мерење на проводљивоста дава подобри резултати отколку обата гаса да се отстрануваат во самиот апарат. Најчистата вода што ја добиле авторите достигнува специфична проводљивост $\kappa = 0,071 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ кога за пречистување е употребен воздух и $\kappa = 0,062 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ кога на место воздух е употребен азот. Може да се рече дека апаратурата од Ругех — стакло, што ја употребуваат Beckers и Mathien¹⁸), е прилично комплицирана. Авторите поаѓаат од обична дестилирана вода, на која ѝ додаваат калиум перманганат и сулфурна киселина. Низ оваа вода, загреана на температура близу точката на вриењето, спроведуваат струја од пречистен воздух за време од еден саат и потоа ја дестилираат. Спе-

¹⁴) Chem. Fabrik 10, 18 6/1 1937; Z. Elektrochem. angew. physik Chem 43, 66—69 (1937).

¹⁵) J. Applied Chem. (London) 503—5 (1951).

¹⁶) Журнал прикладной химии 13, 499—505 (1939).

¹⁷) J. S. African Chem. Inst. (N. S.) 4, 19—24 (1951).

¹⁸) Bull. Soc. Chem. Belges 60, 512—15 (1951).

цифичната проводљивост на вака добивената вода изнесува $\kappa = 0,06 \times 10^{-6} \pm 0,005 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$. И на крајот ќе го споменеме методот на Tomassi и Gzarczynski¹⁹⁾ Тие, пред се, вршат дестилација на обична водоводна вода со помош на калаен дестилационен апарат, од лабораториски тип. Редестилацијата, пак, ја вршат во едноставна стаклена апаратура со додаток на калиум перманганат и сулфурна киселина. Оваа редестилација се повторува во една, исто така, едноставна апаратура со додавање на $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$. Крајната редестилација се врши во струја на азот, со помош на една апаратура, која е прилично комплицирано изградена.

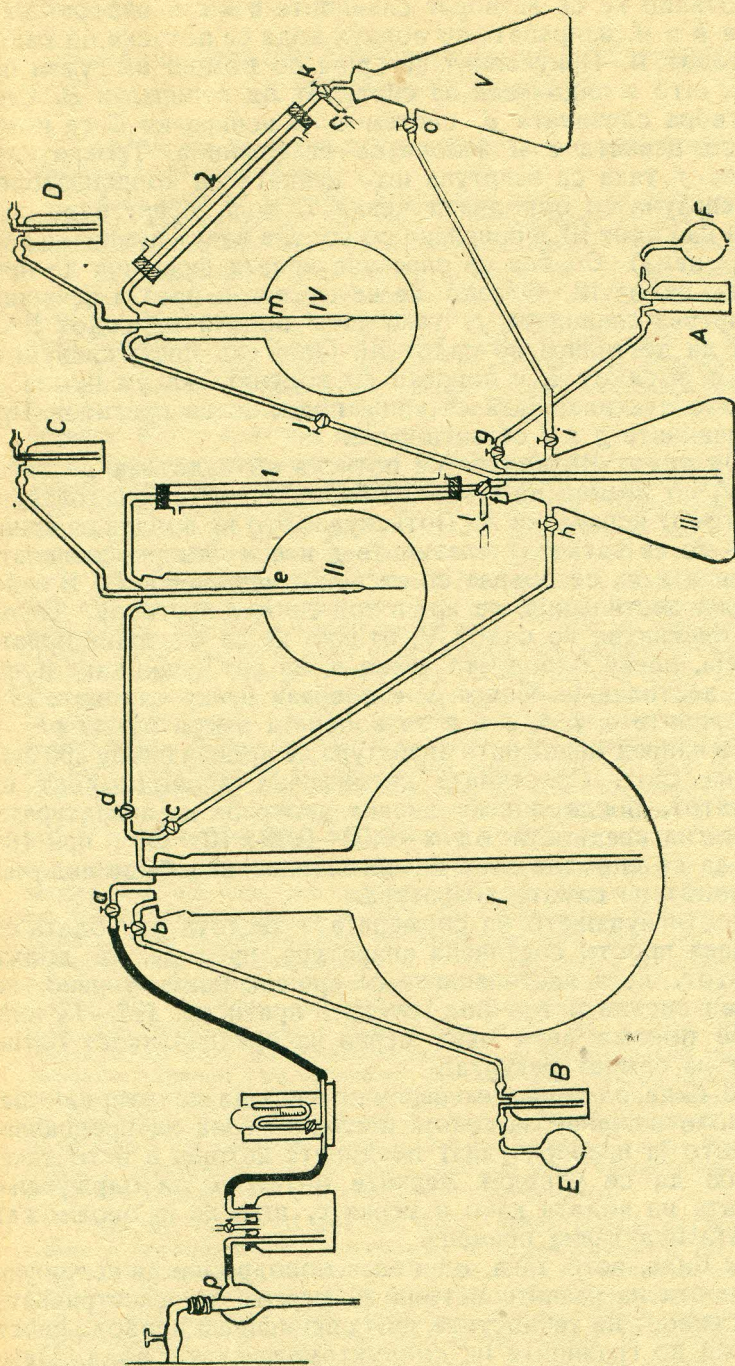
За некои испитувања што ги вршиме сега ни беа потребни поголеми количества вода и тоа со што поголема чистота. За таа цел, користејќи ги искуствата на споменатите автори, настојевме да составиме апаратура со што поедноставна градба и која би можела без тешкотии да се состави во секоја лабораторија.

Шематската градба на апаратурата се гледа од самата слика. Сврзувањето на поедините делови на оваа апаратура се врши непосредно со помош на шлифовани продолжувања. Цевките *e* и *m*, што се вградени шлифованите затварачи на садовите II и IV, преминуваат во капилари. Сите садови и цевки се од јенско стакло. Садовите и цевките пред употреба се чистени многу внимателно, прво со врела хром-сулфурна киселина, а потоа повеќе дни се миени со топла редестилирана вода и водена пара.

При нашата работа тргавме од обична кондуктометриска вода. Оваа вода ја добивавме од дестилирана вода, каква што се употребува во лабораториите, со редестилација во садови од јенско стакло и со додавање на калиум перманганат и калиум хидроксид. При редестилацијата е издвојувана само средната фракција, чија специфична проводљивост изнесува $\kappa = 1,5 - 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Во садот I, кој содржи околу пет литра од оваа вода, загреана на околу 80—90°, се спроведува струја од пречистен воздух најмалку 20 саати. Водената вакум пумпа, *p*, одржува непрекинато течење на воздушна струја, која пред да дојде во садот I, минува низ системот за пречистувањето на воздух *A* и садот III, преку славините *g*, *h*, и *c*. Во системот за пречистување, воздухот врви најнапред низ три испиралки што содржат концентриран раствор од калиум хидроксид, потоа низ две испиралки со концентрирана сулфурна киселина, па низ две испиралки со стаклени филтери, што содржат кондуктометриска вода и на крајот низ две испиралки исполнети со стаклена волна. Овој систем од испиралки, по потреба, се надоврзува на апаратурата на местата обележени на шемата со *A*, *B*, *C* и *D*.

¹⁹⁾ Roczniki Chem. 26, 663—7 (1952).



Сл. 1

Откако ќе се затворат славините *a* и *c* и отворот славините *b* и *d*, испраната со воздух вода се потиска од садот I во садот II. Притисокот се врши со помош на гумен балон *E*, што е надоврзан за системот од испиралки *B*. Сега се затвора славината *d*, системот на испиралки *C* се поврзува со цевката *e* и започнува дестилација. Трократната славина *f* така се завртува што цевката на кондензаторот I, се сврзува со одводната цевка *l*, која, преку еден сад, сличен на садот III, е поврзана со водена вакум пумпа (на сликата ја нема). Со тоа се спречува првата фракција да премине во садот III. Откако ќе се отстрани првата фракција се завртува славината *f*, така што водата од садот II се пушта да дестилира во садот III. Овој сад преку славините *h*, *c* и *a*, и садот I, е поврзан со водената вакум пумпа *p*, така што дестилацијата се врши под снижен притисок. При тоа славините *g* и *j* се затворени.

Од садот III, водата се потиска во садот за дестилација IV, со помош на гумениот балон *F*, што се надоврзува за системот испиралки *A*. Потискувањето на водата се врши, откако ќе се затворат славините *f* и *h* и отвори славината *j*, а цевката *m*, се поврзе со системот испиралки *D*. И оваа, повторна дестилација, се врши под снижен притисок. Дестилатот преминува во садот V, откако ќе се отстрани првата фракција, преку одводната цевка *n*, на ист начин како и при првата дестилација. Садот V е поврзан преку садовите III и I и славините *o*, *i*, *h*, *c* и *a* за водената вакум пумпа *p*.

Со напред опишаната апаратура се добива околу 200 ccm вода на саат. Просечната специфична проводљивост на дестилатот, после повеќе дневна употреба на апаратурата, ја достигна вредноста од $\kappa = 0,05 - 0,06 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, при 18°. Треба да се спомене дека капацитетниот сад беше вклучен во склопот на самата апаратура.

Постигнувањето на споменатата чистота на водата со една вака просто составена апаратура, пред се, се должи на фактот, дека дестилациите се вршени континуирано, во затворен систем и тоа под снижен притисок. (12—13 mm. Hg). Се покажа дека овие мерки на предпазливост битно влијаат на самиот резултат.

Ќе биде од полза експериментално да се утврди специфичното влијание за секоја поедина мерка на предпазливост, што ја препорачуваат поедините автори, а исто така, ќе треба да се утврдат мерките потребни за одржување чистотата на водата како и мерките, што ќе ја овозможат нејзината практична примена.

Ќе биде, исто така, од полза поподробно да се проучи и вредноста на разните методи за мерење на електричната проводљивост на течностите, чија специфична проводљивост се движи во границите на кондуктометриската вода. Овие испитувања ќе бидат предмет на следното соопштение.

Gilbert Flumiani und Ivan Petrov

EINFACHE METHODE ZUR HERSTELLUNG HÖCHSTGEREINIGTEN LEITFÄHIGKEITSWASSERS

Literaturangabe. Die wichtigsten Methoden zur Herstellung von höchstgereinigtem Leitfähigkeitswasser.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen wurde eine neue Apparatur von einfachem Bau konstruiert, die ohne Schwierigkeiten in jedem Laboratorium aufgestellt werden kann und die ein genügend reines Leitfähigkeitswasser liefert.

Der schematische Bau dieser Apparatur ist aus der Abbildung selbst ersichtlich. Die Verbindung der einzelnen Teile der Anlage wird unmittelbar, mit Hilfe von Schliffansätzen, durchgeführt. Die Röhren *e* und *m*, die in die geschliffenen Verschlüsse der Kolben II und IV eingebaut sind, gehen in eine Kapillare über. Alle Kolben und Röhren sind aus Jenaer Glas. Die Glasgefäße sowie die Glasröhren werden vor Gebrauch sorgfältigst gereinigt, und zwar zuerst mit heisser Chromschwefelsäure, sodann aber, mehrere Tage hindurch, mit warmem, redestilliertem Wasser ausgelaut und ausgedämpft.

Wir gingen von gewöhnlichen Leitfähigkeitswasser aus, welches aus destilliertem Wasser, wie es in Laboratorien gebräuchlich ist, durch Redestillation in einer Jenaer Glasapparatur und durch Zusatz von Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxid gewonnen wurde. Bei der Redestillation wurde die mittlere Fraktion ausgesondert, deren spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 1.5 - 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ betrug.

Durch den Kolben I, von etwa 5 Liter Inhalt, in welchem das Wasser auf $80^\circ - 90^\circ$ erwärmt wurde, wird ein Strom gereinigter Luft mindestens 20 Stunden lang geleitet. Durch die Wasservakuumpumpe *P* wird ein ständiger Luftstrom erhalten. Dieser durchläuft, bevor er den Kolben I durchströmt, das Luftreinigungssystem *A* und die Vorlage III sowie die Hähne *g*, *h* und *c*. Die Luft muss, um gereinigt zu werden, ein ganzes Luftreinigungssystem durchströmen; dieses System ist gebaut und besteht zunächst aus drei konzentrierte Kalilauge enthaltenden Waschflaschen, sodann aus zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, aus zwei Waschflaschen, die mit Glasfilterplatten versehen sind und Leitfähigkeitswasser enthalten und, zuletzt, aus zwei mit Glaswolle angefüllten Waschflaschen. Dieses Waschflaschensystem kann nach Bedarf an den Stellen *A*, *B*, *C* und *D* (siehe das Schema!) angeschlossen werden.

Nachdem die Hähne *a* und *c* gesperrt und die Hähne *b* und *d* geöffnet wurden, wird das durch den Luftstrom gereinigte Wasser aus dem Kolben I in den Kolben II übergeführt, was durch den Gummiballon *E*, der an das Waschflaschensystem *B* angeschlossen ist, ermöglicht wird. Nun wird der Hahn *d* zugesperrt, das Waschflaschensystem *C* an das Rohr *e* angeschlossen und sodann die Destillation vorgenommen. Der dreiarmlige Glashahn *f* wird so gestellt, dass das Rohr des Kühlers I an das Ableitungsrohr I angeschlossen wird. Das Ableitungsrohr I wird mittels eines, der Vorlage III ähnlichen, „Gefäßes mit einer Wasservakuumpumpe — in der Abbildung ausgelassen! — verbunden. Hiermit wird verhindert, dass die erste Fraktion in die Vorlage III aufgeht. Nach der Beseitigung der ersten Fraktion wird nun durch den Hahn *f* die Verbindung des Kolbens II mit der Vorlage III vorgenommen. Die Vorlage III ist mittels der Hähne *h*, *c* und *a* und des Kolbens I an die Wasservakuumpumpe *p* angeschlossen, wobei eine Destillation unter vermindertem Druck stattfindet. Die Hähne *g* und *j* werden geschlossen gehalten.

Aus der Vorlage III wird das Wasser mittels eines an das Waschflaschensystem *A* angeschlossenen Gummiballons *F* in den Kolben IV übergeführt. Das Wasser wird verdrängt, nachdem die Hähne *f* und *h* geschlossen wurden und der Hahn *j* geöffnet und das Rohr *m* an das Waschflaschensystem *D* angeschlossen wird. Es wird nun eine zweite Destillation, und zwar ebenso unter vermindertem Druck vollzogen. Das Wasser destilliert in die Vorlage V, nachdem die erste Fraktion durch das Ableitungsrohr *n*, gleich wie vorher, beseitigt wurde. Die

Vorlage V ist dabei mittels der Vorlage III des Kolbens I und der Hähne *o*, *i*, *h*, *c* und *a* an die Wasservakuumpumpe *p* angeschlossen.

Man erhält mit der vorhergehend angeführten Apparatur cca 200 ccm Wasser in der Stunde. Die durchschnittliche spezifische Leitfähigkeit des Destillats, nach mehrtätiger, kontinuierlicher Destillation, beträgt $\kappa = 0,05 - 0,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ bei 18°. Das Kapazitätsgefäß wird unmittelbar an die Apparatur angeschlossen.

Man konnte mit einer so einfach gebauten Apparatur ein so reines Leitfähigkeitswasser erhalten und zwar dadurch, dass man kontinuierlich destillierte, und zwar in einem geschlossenen System und unter vermindertem Druck (12—13 mm Hg). Diese Vorsichtsmassnahmen sind von wesentlichem Einfluss auf das Resultat.

In der folgenden Mitteilung werden die einzelnen Vorsichtsmassnahmen zur Aufbewahrung des Leitfähigkeitswassers, so wie sie von den verschiedenen Autoren angegeben wurden, einer experimentellen Prüfung unterzogen und die Art und Weisen der Aufbewahrung und die Anwendung desselben näher studiert. Es werden schliesslich einige Methoden zur Messung von Leitfähigkeiten, die in die Grenzen des Leitfähigkeitswassers fallen, überprüft werden.
