

ILMAN HIILIHAPON  
MÄÄRÄÄMINEN

*ZUR BESTIMMUNG DER KOHLENSÄURE  
IN DER LUFT*

I. K. SAJANIEMI

HELSINKI 1936

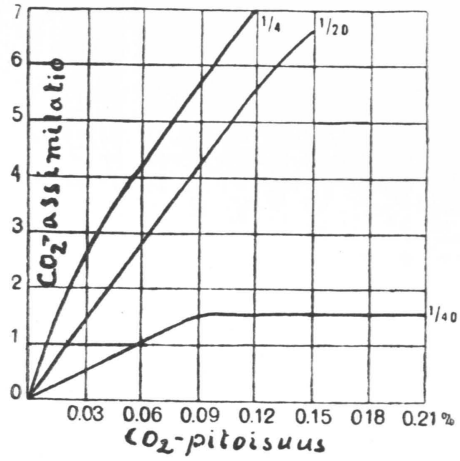
## Johdanto.

H. LUNDEGÄRDH on laajassa tutkimuksessa<sup>1</sup> selvittänyt ilman hiilihappopitoisuuden merkitystä kasvullisuudelle. Hiilihapon assimiloitumisnopeus riippuu ilman hiilihappopitoisuudesta ja valon voimakkuudesta kuten hänen teoksestaan otettu kuva 1 osoittaa. Se esittää kasvin *Oxalis acetosella* (käenkaali) hiilihapon assimilatiota valovoimakkuuksilla  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{20}$  ja  $\frac{1}{40}$  auringon valon voimakkuudesta. Siitä näkyy, että hiilihapon assimiloitumisnopeus kasvaa hyvin nopeasti hiilihappopitoisuuden kasvaessa. Assimiloitumisnopeuden nousu on sitä jyrkempi mitä suurempi on valon voimakkuus.

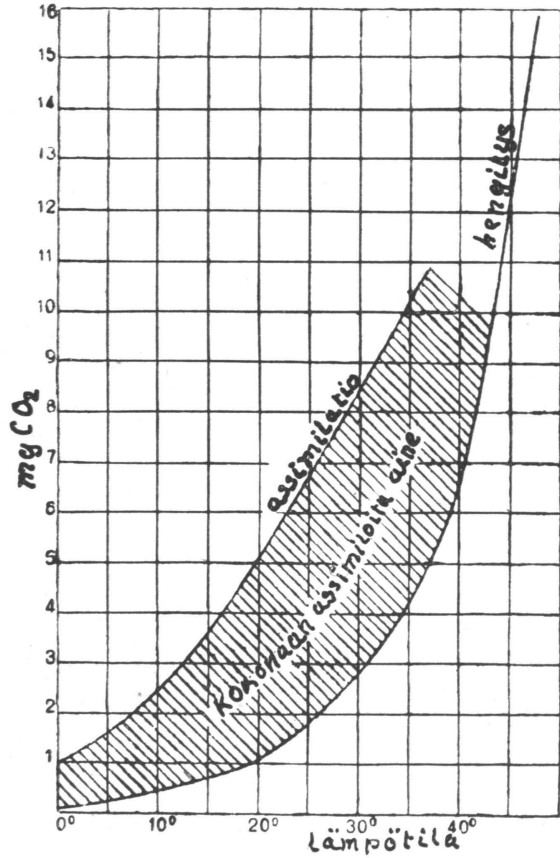
Kasvit siis käyttävät hyväkseen s.o. assimiloivat ilman hiilihappoa auringon valon vaikutuksesta, mutta hengittäessään ne myös kehittävät hiilihappoa. LUNDEGÄRDH esittää graafisesti (kuva 2) assimiloitumisen ja hengityksen, hiilihapon kulutuksen ja kehityksen nopeuksia eri lämpötiloissa. Käyrien väli osoittaa kasvin hiilivaraston kasvunopeutta.

Kasvien hiilivaraston lisäys saadaan siis ilmasta. Koska ilman hiilihappopitoisuus on vain 0.03 %, niin voi ilmakehästä vain vähän hiilihappoa diffundoida kasveille. Pääasiallinen kasvien tarvitsema hiilihappo kehittyikin *maassa* orgaanisten aineiden hapettuessa. Hiilihapon kehittymisnopeus riippuu taas maassa esiintyvän bakteeritoiminnan intensiteetistä, jos vain hiilipitoisia aineita on riittävästi. Niinpä LUNDEGÄRDH osoittaa (kuva 3), miten hiilihapon kehittymisnopeus maassa riippuu tallannoituksen voimakkuudesta.

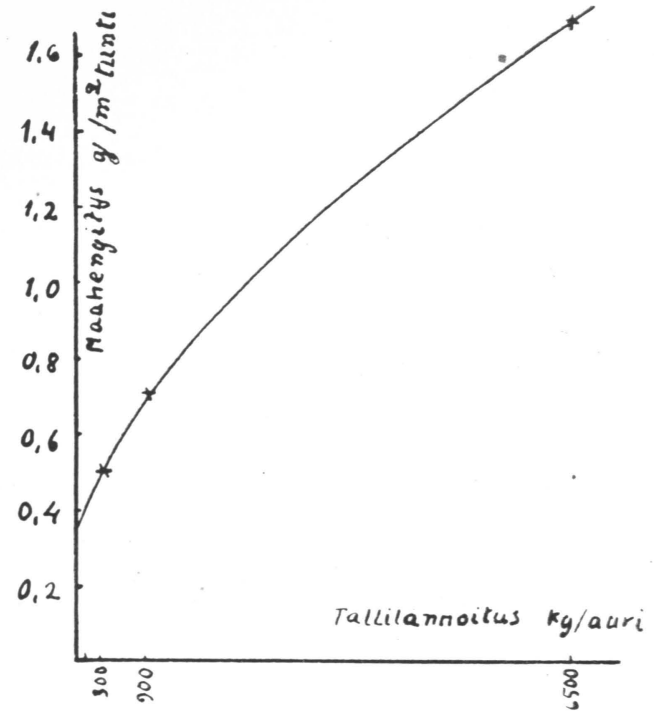
Edelläolevaa LUNDEGÄRDH on kuvioinut kuvan 4 mukaisesti. Siitä nähdään miten orgaanisten aineiden palamisessa kehittynyt hiilidioksidi nousee maasta ja assimiloituu kasvien vihreissä osissa. Ylijäämä hiilihaposta diffundoi ilmakehään. Ellei taas maassa kehittyvä  $\text{CO}_2$  riitä, niin ilmasta diffundoi hiilihappoa lisää assimiloitumisalueelle. Ensiksi-mainittu ilmiö tavataan metsäisillä alueilla, viimeksimainittu viljapelloilla.



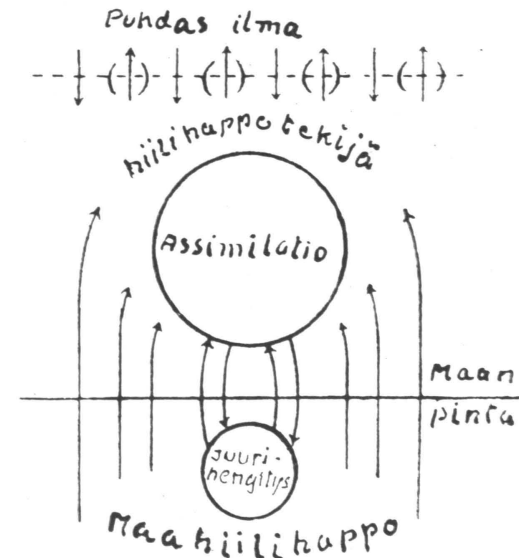
Kuva 1.



Kuva 2.



Kuva 3.

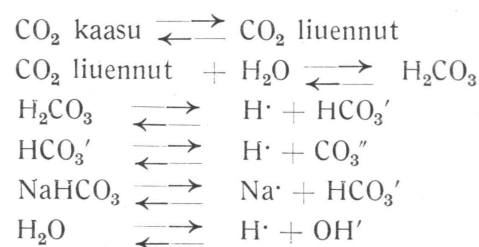


Kuva 4.

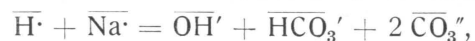
Tähän suppeaan esitykseen viitaten, on ymmärrettävää, että monet maanviljelyskemistit pitävät hiilihappokysymyksen onnellista ratkaisua järkipärisen maanviljelyksen edellytyksenä. Samoin pitää LUNDEGÄRDH hiilihapon kiertokulun seuraamista sekä tarkoituksenmukaisena että välttämättömänä.

Pienten hiilihappopitoisuuksien määrittäminen on käytännöllisistä syistä ollut vaikeaa. Nyt on kuitenkin KAUKO<sup>2</sup> esittänyt yksinkertaisen, nopean ja tarkan hiilihapon määräämistavan, jolle CARLBERG'in<sup>3</sup> tutkimukset ovat antaneet lujan kokeellisen pohjan. Tämä hiilihapon määräämistapa perustuu seuraavaan:

Hiilihappokaasuseoksella kyllästetyissä bikarbonaattiliuoksissa vallitsevat seuraavat tasapainot:



Sähköneutraalisuuden takia voimme lisäksi kirjoittaa



jossa  $\overline{\text{H}^+}$ ,  $\overline{\text{Na}^+}$  j.n.e. merkitsevät vastaavia väkevyyksiä. Soveltamalla massavaikutuksen lakia näihin tasapainoihin saadaan kaikkiaan 7 yhtälöä, joissa on 9 muuttujaa, joten kaksi niistä voidaan valita mielivaltaisesti (systemi on divariantti). Näistä yhtälöistä voidaan johtaa kaava

$$\log P = -p_{\text{H}} + C, \quad (1)$$

jossa

$P$  = kaasun hiilidioksidin osapaine

$p_{\text{H}}$  =  $-\log \overline{\text{H}^+}$

$C$  on käytännöllisesti katsoen vakio määrätyle bikarbonaattiliuokselle, jos tämän väkevyyks  $\geq 10^{-3}$  mol./l.

Vakion  $C$  arvo voidaan laskea tasapainovakioiden ja  $\text{Na}^+$ -väkevyyden avulla. Voimme siis yhtälön (1) avulla laskea kaasun hiilihappopitoisuuden, jos tällä kaasulla kyllästetyn, tunnetun bikarbonaattiliuoksen  $p_{\text{H}}$  määrätään.

### Mittausten suorittaminen.

Bikarbonaattiliuoksen  $p_{\text{H}}$ -arvon määritys voidaan suorittaa esim. kolorimetrisesti. Määritys perustuu eräiden orgaanisten väriaineiden ominaisuuteen vesi- tai alkoholiliuoksissa muuttaa väriään liuoksen happamuusasteen muuttuessa (indikaattorit). Kaksivärisillä indikaattoreilla voidaan tämä määritys suorittaa ilman puskuriliuoksia ja ilman potentiometrisiä apumittauksia. Sopiva kolorimetri on tällöin esim. Autenrieth'in Universal-kolorimetri (1815 A) varustettuna Bjerrum'in kaksoiskiilalla. Kaksoiskiilan (kuva 5) toinen puolisko täytetään indikaattoriliuoksella, jolla on hapan rajaväri, toinen taas emäksistä rajaväriä osoittavalla indikaattoriliuoksella. Kun nyt kuljetetaan kaksoiskiilaa silmien ohi siten, että molemmat puoliskot ovat peräkkäin, niin nähdään peräkkäin kaikki sekoitusvärit, jotka voidaan saada molemmista rajaväreistä. Lisäämällä liuokseen, jonka  $p_{\text{H}}$  on määrättävä, samaa indikaattoriliuosta ja määräämällä kaksoiskiilan se kohta, jossa esiintyy sama väriaste, saadaan kokeellisesti valmistettujen taulukkojen avulla suoraan liuoksen  $p_{\text{H}}$ .

Sopivan indikaattorin valinta riippuu tutkittavan kaasun hiilidioksidipitoisuudesta, mikä näkyy taulukosta 1. Kaksoiskiilan hapan väriliuos valmistetaan noin 0.1 n. etikkahaposta ja emäksinen väriliuos noin 0.1 n. natriumhydroksidista. Indikaattoriliuos valmistetaan siten, että 100 mg väriainetta jauhetaan hienoksi huhmarissa. Jauhamisen kuluessa lisätään siihen taulukossa 1 (sareke 6) ilmoitettu määrä 0.1 n. natriumhydroksidia. Kun väriaine on melkein kokonaan liuennut, huuhdotaan seos kvantitatiivisesti mittapulloon, laimennetaan tislattulla vedellä noin neljänneksi osaksi lopullisesta tilavuudestaan



Kuva 5.

Taulukko 1.

Indikaattori	Hiilidiok- siidin osa- paine 0/0	p <sub>H</sub> —mit- tausalue	Väri- muutos	Indikaattoriliuos		Indikaat- toriliuok- sen väke- vyys
				0.1 g liu- otetaan tisl. H <sub>2</sub> O	0.1 g vaa- tii n/10 NaOH	
Metylipunainen . . .	100—10	4.4—5.7	punainen- keltainen	500 cm <sup>3</sup> (60 % alkoh.)	3.7 cm <sup>3</sup>	0.02 %
Bromkresolpurp- pura	10—1	5.5—6.8	keltainen- purppura	250 cm <sup>3</sup>	2.0 cm <sup>3</sup>	0.04 %
Bromtymolsininen	1—0.3	6.5—7.7	keltainen- sininen	250 cm <sup>3</sup>	1.3 cm <sup>3</sup>	0.04 %
Fenolipunainen	0.3—0.02	7.2—8.5	keltainen- punainen	500 cm <sup>3</sup>	3.2 cm <sup>3</sup>	0.02 %

(kts. taulukko 1, sarakke 5). Seosta lämmitetään vesihauteella kunnes väri-  
aine on liuennut täydellisesti, jonka jälkeen se laimennetaan lopulliseen  
tilavuuteensa.

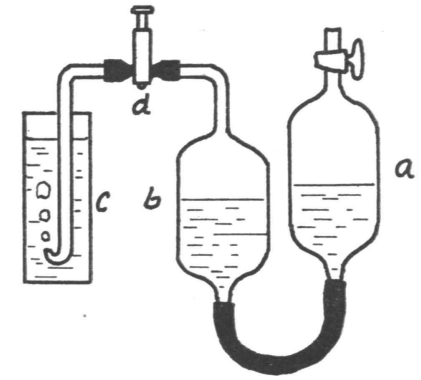
Kaksoiskiilan täyttämiseen menee noin 12 cm<sup>3</sup> molempia väriliuoksia.  
Mitataan 25 cm<sup>3</sup> sekä etikkahappo- että natriumhydroksidiliuosta (noin  
0.1 n.) ja lisätään molempiin liuoksiin 1 cm<sup>3</sup> indikaattoriliuosta (tilavuudet  
mitataan tarkasti). Avataan kamari c kaksoiskiilassa (kuva 6) ja  
huuhdotaan se ensin osalla hapanta indikaattoriliuosta, jonka  
jälkeen se täytetään samalla liuoksella. Kamari c suljetaan ja  
kamari d täytetään samalla tavalla alkaalisella indikaattori-  
liuoksella. Kaksoiskiila on nyt käyttökelpoinen.



Kuva 6.

Hiilihappoanalyysi suoritetaan 0.001 n. bikarbonaattiliuok-  
sella, johon on kolorimetrisessä p<sub>H</sub>-määräyksessä esiintyvän,  
n.k. »suolavirheen» poistamiseksi lisätty niin paljon KCl, että  
liuoksen kokonaisväkevyys on 0.1 mol./l. Punnitaan 1.680 g  
puhdasta NaHCO<sub>3</sub> ja liuotetaan 1 litraan tisl. vettä. Tästä  
liuoksesta (0.02 n.) mitataan 50 cm<sup>3</sup> ja liuotetaan siihen 7.381 g  
KCl laimentamalla se samalla yhdeksi litraksi (0.001 n. NaHCO<sub>3</sub>  
+ 0.099 n. KCl). Täten saadusta liuoksesta mitataan 25 cm<sup>3</sup> ja lisä-

tään siihen 1 cm<sup>3</sup> indikaattoriliuosta. Kolorimetrin vertausastia täytetään  
tällä liuoksella ja kyllästetään tutkittavalla hiilidioksidipitoisella kaasulla  
(kuva 7). Nostamalla nestepintaa laittees-  
sa a johdetaan kaasu analyysikoetteesta  
b vertausastiaan c. Puristusnesteenä voi-  
daan käyttää esim. puhdasta parafiniöl-  
jyä. Kaasun virtaamisnopeus säännös-  
tellään puristusruuvin d avulla 1—2 kaa-  
sukuplaksi sekunnissa. 5—10 min. jälkeen  
lopetetaan kaasun johtaminen ja vertaus-  
astia asetetaan kolorimetriin. Kolorimetri  
asetetaan valolähdettä vastaan (esim.  
himmeä päivänvalo). Kääntämällä ko-  
lorimetrin ruuvia siirretään kaksoiskiilaa niin kauan, että molemmat valo-  
kentät kolorimetrisessä osoittavat samaa väriä. Tämän jälkeen luetaan  
kolorimetrin viisarin osoitus asteikolta. Lukemavirheiden poistamiseksi  
toistetaan asettelu muutamia kertoja ja lasketaan lukemien keskiarvo.  
Lopuksi määrätään liuoksen lämpötila.



Kuva 7.

Kolorimetrin asteikko on jaettu 0—11. Bikarbonaattiliuoksen p<sub>H</sub>  
saadaan lukeman perusteella siten, että käytetyn indikaattorin muutos-  
pisteeseen (taulukko 2) lisätään lukemaa vastaava korrektio, joka saadaan  
taulukosta 3.

Taulukko 2.

Indikaattori	Muutospiste (p <sub>H</sub> )
Metylipunainen . . . . .	5.04
Bromkresolpurppura . . . . .	6.16
Bromtymolsininen . . . . .	7.14
Fenolipunainen . . . . .	7.85

Kolorimetrinen p<sub>H</sub>-määräys voidaan suorittaa 0.03 p<sub>H</sub>:n tarkkuudella,  
joka vastaa hiilihappomäärässä 6 %:n tarkkuutta.

Taulukossa 4 on esitetty kaavassa (1) esiintyvän vakion C arvot (sel-  
laisissa yksiköissä, että hiilihapon osapaine kaavassa (1) saadaan atmos-

Taulukko 3.

Lukema	,0	,2	,4	,6	,8
1	+1.04	0.95	0.88	0.81	0.75
2	0.70	0.65	0.60	0.56	0.52
3	0.48	0.44	0.40	0.37	0.33
4	0.30	0.27	0.24	0.21	0.18
5	0.15	0.12	0.09	0.06	0.03
6	±0.0	-0.03	-0.06	-0.09	-0.12
7	-0.15	-0.18	-0.21	-0.24	-0.27
8	-0.30	-0.33	-0.37	-0.40	-0.44
9	-0.48	-0.52	-0.56	-0.60	-0.65
10	-0.70	-0.75	-0.81	-0.88	-0.95

fääreissä) eri lämpötiloissa edellä olevalle bikarbonaattiliuokselle (0.001 n. NaHCO<sub>3</sub> + 0.099 n. KCL).

Taulukko 4.

t° C	C
0°	4.59
10°	4.65
15°	4.67
18°	4.69
20°	4.70
22°	4.71
25°	4.73

Esimerkki. Käytetty indikaattori olkoon fenolipunainen. Sen muutos-  
piste taulukon 2 mukaan on 7.85. Lämpötila 22° C, joten vakion C arvo tau-  
lukon 4 mukaan on 4.71. Lukemat kolorimetrin asteikolla 8.4, 8.5, 8.3, keski-  
arvo 8.4. Vastaava korrektio p<sub>H</sub>:ssa taulukon 3 mukaan on -0.37. Etsitty  
p<sub>H</sub>-arvo siis 7.85 - 0.37 = 7.48. Yhtälön (1) mukaan saamme siis  
log P = -7.48 + 4.71 = -2.77 = 0.33 - 3.

$$P = 0.0021 \text{ atm. Virhe} = \pm 0.00013.$$

$$P = (0.21 \pm 0.01) \%$$

### Kirjallisuutta.

- 1) LUNDEGÄRDH, H. Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Jena, 1924.
- 2) KAUKO, YRJÖ. Angew. Chem. 48, 539 (1935).
- 3) CARLBERG, J. J. Bestämning av p<sub>H</sub>-värdet i utspädda bikarbonatlösningar vid olika CO<sub>2</sub>-tryck. Dissertation. Helsinki, 1935.

### Referat.

LUNDEGÄRDH ist der Meinung, dass die Untersuchung der Kohlensäureentwickelung in der Erde die Voraussetzung jeder zweckentsprechender Landwirtschaft sei. Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft hat wieder KAUKO eine einfache und genaue Methode vorgeschlagen. Diese Methode beruht darauf, dass die CO<sub>2</sub>-haltige Gasmischung durch eine bekannte Bikarbonatlösung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geleitet wird, und dass durch Bestimmen des Säuregrades (p<sub>H</sub>) dieser Lös- und der Gehalt an CO<sub>2</sub> der Gasmischung ermittelt wird. Es wird nun daraufhin die kolorimetrische p<sub>H</sub>-Bestimmung mit dem Universalkolorimeter von AUTENRIETH beschrieben und zur Bestimmung der Luftkohlensäure empfohlen.