

Topljivost srebrnog jodida u vodenim otopinama kalijeva i natrijeva jodida

K. SCHULZ i B. TEŽAK

Izvršena su određivanje kompleksne topljivosti srebrnog jodida u vodenim otopinama uz suvišak jodjona, kod sistema $\text{AgNO}_3\text{-KJ}$ kod 20° , 40° i 60° , te $\text{AgNO}_3\text{-NaJ}$ kod 20° , metodom tindalometrijskog određivanja pojave zamućenja izlučenog srebrnog jodida.

Ispitivajući svojstva koloidnih otopina srebrnog jodida bilo je za nas od znatnog interesa, da upoznamo t. zv. kompleksnu topljivost srebrnog jodida u suvišku jodjona, i to u što širem koncentracionom području, te kod različitih temperatura. Podataka o tome ima u literaturi malo i oni su u glavnom starijeg datuma¹⁾, ²⁾, ³⁾. Stoga smo si preuzeli, da to područje nešto detaljnije istražimo, primijenivši u tu svrhu tindalometrijsku metodu određivanja mutnoće.

Za nas je to područje naročito zanimljivo zbog toga, što se ovdje radi o kompleksima posebne vrste, čiji karakter još nije potpuno poznat, a njihovo upoznavanje dalo bi nam sigurno novih podataka o problemu stvaranja odnosno otapanja čvrste faze u otopinama. Detaljno je takova krivulja topljivosti od srebrnih halogenida poznata samo za srebrni klorid, zahvaljujući radovima Forbesa⁴⁾ i Pinkusa⁵⁾. Istom metodom, kojom su vršena i ova mjerenja, određene su krivulje topljivosti srebrnog bromida⁶⁾ i srebrnog rodanida⁷⁾, pa nam je time dana mogućnost uspoređivanja karaktera krivulja kod pojedinih halogenida.

Ova naša mjerenja bila su više orijentacionog karaktera, tako da i nije bila iskorištena maksimalna točnost, što nam je sama metoda može pružiti.

EKSPERIMENTALNI DIO

Određivanje graničnih koncentracija vršili smo tako, da smo u epruvetama veličine 160/16 mm priredili niz otopina u sve većim koncentracijama kalijeva ili natrijeva jodida, tako, da je u svakoj slijedećoj epru-

¹⁾ K. Hellwig, Z. anorg. Chem., 25 (1900) 157.

²⁾ W. Krym, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 41 (1909) 382, cit. po Chem. Centr., 1909, II, 681.

³⁾ Schierholz, Sitzber. K. Akad. Wiss. (Wien), 101, 2b (1890) 4, cit. po: A. Seidell, Solubilities of inorganic and metal organic compounds, 3 ed., New York, 1940, Vol. I, str. 58.

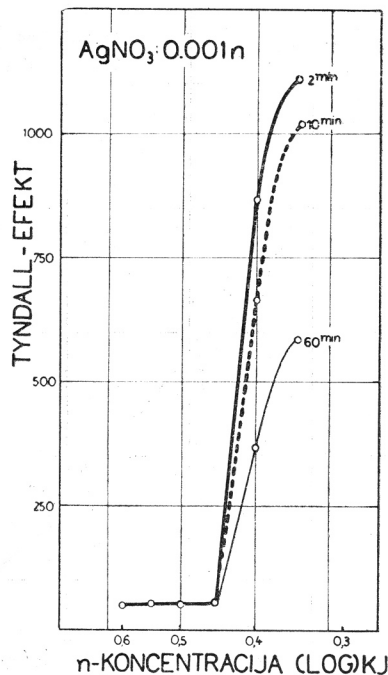
⁴⁾ G. S. Forbes, J. Am. Chem. Soc., 33 (1911) 1937; G. S. Forbes i M. L. Cole, J. Am. Chem. Soc., 43 (1921) 2492.

⁵⁾ A. Pinkus i N. Berkolaiko, J. chim. phys. 27 (1930) 364; A. Pinkus i M. Haugen, Bull. soc. chim. Belg., 45 (1936) 693; A. Pinkus i A. M. Timmermans, Bull. soc. chim. Belg., 46 (1937) 46; A. Pinkus, S. Frederic i R. Schepmans, Bull. soc. chim. Belg., 47 (1938) 304.

⁶⁾ V. Vouk, neobjavljeni rezultati.

⁷⁾ V. Stubičan i B. Težak, Arhiv kem., 22 (1950) 75.

veti koncentracija bila za 5 do 10% viša od one u prijašnjoj. U drugi niz od isto toliko epruveta otpipetirali smo po 5 ml otopine srebrnog nitrata određene koncentracije i to dvostruko veće od konačne njegove koncentracije u mjernoj otopini. Epruvete su zatim bile stavljene u ultratermostat po Höppleru i nakon izjednačenja temperature iza kojih 15 min. priređivane su mjerne otopine ulijevanjem otopine srebrnog nitrata u otopinu jodida tako, da je ukupni volumen iznosio 10 ml. Dobivenu otopinu ponovno smo ulili u epruvetu, gdje se nalazila otopina srebrnog nitrata i to smo prelijevanje ponovili još dva puta. Ovako priređene otopine pratili smo tindalometrijski određujući zamućenja pomoću Zeiss-ovog nefelometra u kombinaciji s fotometrom po Pulfrichu za vrijeme od jednog sata,



Sl. 1. Koncentracijski tindalogram u 2-, 10- i 60-toj min. nakon miješanja reakcionih komponenta. Koncentracija AgNO_3 : 0,001 N. Temp.: 40°.

Fig. 1. Concentration tyndallogram 2, 10 and 60 min. after the mixing of the components. Concentration of AgNO_3 : 0.001 N; temp. 40°.

očitavajući vrijednosti u 1, 2, 4, 5, 10, 20 i 60. minuti. Mutnoće mjerili smo u tri spektralna područja: u modrom, zelenom i crvenom, upotrebljujući kod toga filtere L3, L2 i L1 s maksimumom propustljivosti kod od prilike 470, 530 i 625 m μ . Za cijelo vrijeme mjerenja stajale su epruvete u termostatu, a i komora nefelometra bila je održavana na konstantnoj temperaturi mjerenja cirkulacijom vode iz termostata.

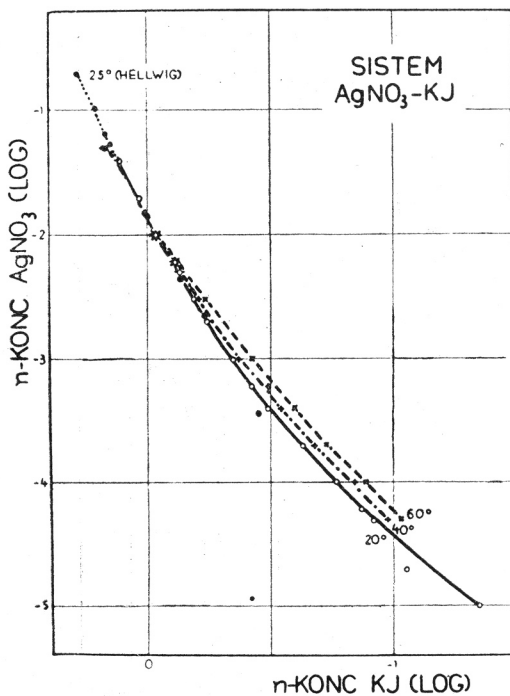
Kao granična koncentracija za topljivost uzeta je srednja vrijednost između koncentracija komponente u suvišku u epruveti gdje se je pojavilo

prvo zamućenje od izlučenog srebrnog jodida te posljednje bistre epruvete:

$$c' = \frac{c_b + c_m}{2} \pm \frac{c_b - c_m}{2}$$

Pogreška kod mjerenja, izražena u procentima, iznosila je maksimalno oko 10%. Točnost mjerenja može se znatno povećati sužavanjem koncentracionog gradienta komponente, koja je u suvišku uz isti broj sistema.

Otopine srebrnog nitrata priređivali smo razrijeđivanjem 0,1 N standardne otopine u odmjernim tikvicama dobivene vaganjem sušenog srebrnog nitrata Schering-Kahlbaum p. a. Otopine kalijeva jodida dobili smo



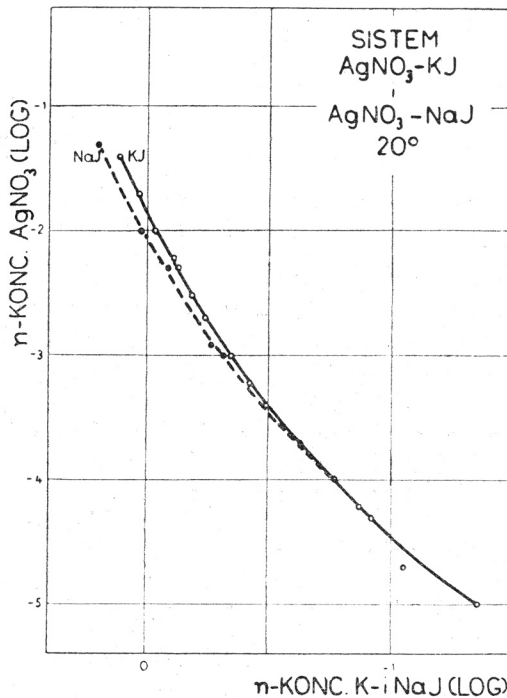
Sl. 2. Granica kompleksne topljivosti AgJ u suvišku KJ kod 20°, 40° i 60°.

Fig. 2. The limit of the complex solubility of AgI in a surplus of KI at 20°, 40° and 60°.

razrijeđivanjem standardne 2N otopine, odnosno kod viših koncentracija 4N otopine, koje su bile priređene iz kalijeva jodida, Merck U.S.P., i standardizirane titracijom prema 0.1 N otopini srebrnog nitrata. Kod titracije služili smo se metodom po Kolthoffu⁸⁾. Na isti način bile su priređivane i otopine natrijeva jodida razrijeđivanjem 2N odnosno 4N otopine, za koje je upotrebljen natrijev jodid C. Erba, p. a., a standardizirane su također titracijom kao i otopine kalijeva jodida.

⁸⁾ I. M. Kolthoff-V. A. Stenger, Volumetric Analysis, 2. Ed., II., New York 1947, str. 273.

U tablici I izneseni su podatci dobiveni kod mjerenja niza sistema AgNO_3 —KJ, gdje je koncentracija srebrnog nitrata bila konstantna i to 0,001 N, a koncentracija kalijeva jodida postepeno rasla je od 0,35 do 0,60 N. Za vrijednosti relativnih mutnoća uzeta su očitavanja u zelenom dijelu spektra. Na sl. 1. prikazani su ti rezultati grafički, gdje su na ordinatu nanosene vrijednosti relativnih mutnoća u 2-, 10- i 60-oj min., a na apscisi dane su koncentracije kalijeva jodida. Rast je čestica u ovom koncentracionom području dosta brz, pa ubrzo dolazi do sedimentacije i uslijed toga tokom vremena mutnoće su sve manje. Iz slike se jasno razabire, kako je potreban razmjerno vrlo mali suvišak kalijeva jodida, pa da dođe do potpunog otapanja izlučenog srebrnog jodida.



Sl. 3. Granica kompleksne topljivosti AgJ u suvišku KJ i NaJ kod 20°.

Fig. 3. The limit of the complex solubility of AgI in a surplus of KI and NaI at 20°.

Na ovaj način varirajući koncentracije srebrnog nitrata odredili smo krivulje topljivosti sistema AgNO_3 —KJ kod 20°, 40° i 60° te AgNO_3 —NaJ kod 20° i to u području suviška jodidne komponente. Dobiveni rezultati prikazani su grafički na sl. 2 i 3. Na sl. 2 ucrtane su također vrijednosti, koje je dobio Hellwig¹⁾ kod 25° i koje se sa našim vrijednostima dobivenim kod 20° vrlo dobro slažu. Utjecaj temperature u mjerenom području 20°—60° uopće je dosta malen, naročito kod viših koncentracija reakcijskih komponenata. Ovom smo metodom mogli određivati topljivost samo do koncentracija srebrnog nitrata od 0.00001 N. Kod manjih koncentracija

našim optičkim uređajem nismo više mogli zamijetiti izlučivanje čvrste faze.

DISKUSIJA

U svim dosadašnjim radovima o kompleksnoj topljivosti srebrnih halogenida u suvišku srebrnog ili halogenog jona polazilo se od pretpostavke, da ovdje nastaju stehiometrijski točno definirane kompleksne soli, pa se iz dobivenih podataka nastojalo odrediti njihov sastav i konstante disocijacije. No već je Hellwig¹⁾, kod pokušaja, da na temelju svojih rezultata izračuna konstantu disocijacije za kompleks $KAgJ_2$, za koji je uzimao da se nalazi u otopini, nije dobio ni približno konstantne vrijednosti, pa ni onda, kad je uzeo u obzir, da se u otopinama nalazi kompleksna smjesa sastava $KAgJ_2$ i K_2AgJ_3 . On je stoga zaključio, da u otopini mora biti više različitih kompleksa, no koje on nije mogao odrediti. Do istog su rezultata dovela nastojanja i ostalih autora (Forbes⁴⁾, Pinkus⁵⁾). Randall i Halford⁹⁾ razlikuju dvije vrste kompleksnih jona srebra: one koji nastaju sa jonima jakih kiselina uključivši tu halide i rodanid, gdje ni jedan kompleksni jon nije dominantan, te ostale kompleksne spojeve srebra kod kojih najvećim dijelom nastaje samo jedan kompleksni jon. I većina ostalih autora drži, da u takovim otopinama dolazi do stvaranja cijelog niza kompleksnih jona, za koje treba uzeti, da su vrlo kompliciranog sastava. (Erber⁹⁾, Mackor¹⁰⁾).

Ta odstupanja od konstantnih vrijednosti, koje bi trebali dobiti za konstante disocijacije kompleksnih jona, dala bi se protumačiti i tako, da se pretpostavi, da su koeficijenti aktiviteta jona u otopini znatno niži od teoretskih vrijednosti (Pinkus¹¹⁾).

Najvjerojatnije je, međutim da se kod ovakvih otopina uopće ne stvaraju stehiometrijski definirani kompleksi, već asocijacijske grupacije među jonima. Kod tih kompleksa mi se nalazimo u području razmjerno koncentriranih otopina i tu treba računati s jakim asocijacionim silama između jona i samog otapala. Da takovi asocijacioni procesi igraju važnu ulogu kod koncentriranih otopina, pokazali su radovi Franka, Stokesa i Robinsona¹²⁾. Da bi uskladili eksperimentalno dobivene vrijednosti koeficijenata aktiviteta s vrijednostima, što ih daje teorija, oni uzimaju, da su joni u koncentriranim otopinama vrlo jako hidratizirani i da tako sudjeluju u asocijaciono-disocijacionoj ravnoteži jona u smislu Bjerrumovom. Sličan si mehanizam možemo zamisliti i kod nastajanja naših kompleksnih jona. Daljnji će radovi u tom smjeru vjerojatno pripomoći upoznavanju strukture i tih kompleksnih spojeva.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 20. prosinca 1951.

⁸⁾ M. Randall i J. O. Halford, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930) 178.

⁹⁾ W. Erber, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **248** (1941) 32.

¹⁰⁾ E. L. Mackor, *Rec. trav. chim.*, **70** (1951) 457.

¹¹⁾ A. Pinkus, S. Frederic i R. Schepmans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **47** (1938) 304.

¹²⁾ H. S. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 1789; R. H. Stokes i R. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 1870.

Tablica 1

AgNO₃: 1 × 10⁻³ n (konačna koncentracija)

t: 40°.

Broj epruvete	KJ mol/l	Relativna zamućenja u min.						
		1	2	4	5	10	20	60
I	0,60	49	50	49	51	52	53	56
II	0,55	61	55	52	53	52	52	58
III	0,50	57	53	55	58	55	58	58
IV	0,45	56	58	56	55	58	58	55
V	0,35	885	870	820	800	667	556	370
VI	0,40	1111	1111	1075	1087	1020	893	588

ABSTRACT

The solubility of silver iodide in aqueous solutions of potassium and sodium iodide

K. SCHULZ and B. TEŽAK

The complex solubility of silver iodide in aqueous solutions of potassium and sodium iodide was determined tyndalometrically by measuring the turbidity caused by the silver iodide. The measurements were made in the concentration interval 0.05—0.00005 M of silver iodide and in presence of a surplus of potassium iodide at 20°, 40° and 60°, as well as in the presence of a surplus of sodium iodide at 20°. The obtained results are shown graphically.

From those results it can be inferred that the complex ions formed when silver iodide is dissolved in a surplus of the halides do not have any stoichiometrically defined composition, but are rather associations of ions containing the ions of silver and iodine in various proportions.

INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, December 20, 1951]