

Elektroda srebro-srebrni jodid

M. MIRNIK I B. TEŽAK

Pokazali smo, da se na rotirajućoj Ag/AgJ-elektrodi elektrolitnog tipa ravnotežni potencijali u ekvivalentnom području (pJ i $pAg > 5-6$) ustaljuju vrlo sporo. Najvažniji utjecaji na brzinu uspostavljanja ravnotežnih potencijala kod konstantne koncentracije neutralnog elektrolita i konstantne rotacije jesu: karakter (Ag^+ ili J^-) i koncentracije prvih mjerenih otopina kao i redoslijed, kojim mijenjamo otopine. Ta se brzina mijenja sa načinom spremanja elektrode između pojedinih mjerenja (stajanje na zraku, u elektrolitu ili u destiliranoj vodi), te sa stanjem, u kome elektrodu sušimo.

Parafiniranjem posebno pripremljenih elektroda, koje su pokazivale ravnotežne potencijale u otopinama $NaJ 10^{-7}N$, vrijeme, koje je potrebno da se ravnotežni potencijali uspostave, skraćuje se na nekoliko minuta.

UVOD

Poznato je, da se elektroda Ag/AgJ, J^- ili Ag/AgJ, Ag^+ upotrebljava kod potenciometrijskih ispitivanja koloidnih AgJ-sistema, te za određivanje koncentracije Ag^+ , odnosno J^- jona. Međutim pri tom je, koliko je nama poznato, sva pažnja usmjerena na ponašanje samih koloidnih AgJ-sistema, odnosno na analitičku točnost provedenih titracija, a o elektrodi, koja se može na neočekivani način mijenjati u toku procesa, u većini se slučajeva ne spominje ništa.

Za naše koloidno-kemijske studije AgJ-sistema upotrebljavali smo i mi spomenutu elektrodu¹⁾, pa smo utvrdili, da moramo kod upotrebe te elektrode paziti na niz faktora, od kojih su mnogi ostali neobjašnjeni. Radi daljnjih koloidno-kemijskih ispitivanja AgJ-sistema, nastavili smo i s ispitivanjem Ag/AgJ-elektrode elektrolitnog tipa, pa ovdje iznosimo rezultate tih ispitivanja.

Od elektrode, kojom želimo određivati aktivitet²⁾ jona traži se, da u prvom redu dovoljno točno slijedi teoretsku ovisnost potencijala o aktivitetu mjerene tpeine. Ako taj slijed nije dovoljno točan, tada se može upotrebiti i takva elektroda, kod koje smo utvrdili ovisnost potencijala o aktivitetu ispitivanih jona baždarnim krivuljama. Uz to je poželjno, da se vrijednost potencijala, koji su dani teoretskim odnosima, ustaljuju u što kraćim vremenskim razmacima i prema tome sa što većim brzinama.

U ovom smo radu pokušali razjasniti najvažnije utjecaje na brzinu i način uspostavljanja ravnotežnih potencijala Ag/AgJ-elektroda elektrolitnog tipa metodikom potenciometrijske titracije.

¹⁾ M. Mirnik i B. Težak, Arhiv kem., 21, (1949) 109. U ovom radu označivali smo mjerenu EMF potencijalom članka. $EMF =$ elektromotorna sila.

Koloidno-kemijska problematika, kojom se bavimo ne traži veliku točnost s obzirom na koncentracije. Zadovoljavamo se s točnošću od $\pm 1\%$. S istog smo razloga i u tom radu nastojali ustvrditi glavne pojave, i kod toga smo se služili običnom laboratorijskom tehnikom pripreme i odmjerivanja otopina.

Provodimo li potencijometrijsku titraciju određenom brzinom, t. j. tako, da pojedini dodaci slijede u određenim vremenskim razmacima, onda nam tok krivulja »elektromotorna sila (EMF) — dodatak« može poslužiti kao kriterij za brzinu, kojom se potencijali elektrode približavaju teoretskim vrijednostima. Kod toga je potrebno, da titraciju izvodimo pod takovim eksperimentalnim uvjetima, da se ostali utjecaji na potencijal elektrode, odnosno aktivitet otopine, mogu zanemariti (na pr. utjecaj prisutnih koloida, utjecaj promjene koncentracije neutralnog elektrolita i t. d.)

EKSPERIMENTALNI DIO

Potencijometrijske titracije izvodili smo u čašama volumena od 3 litre (Jena, visoki oblik). Svaki smo puta titrali po 2 000 ml otopine, u kojoj je na početku titracije bilo AgNO_3 , odnosno $\text{NaJ } 1,0 \cdot 10^{-6}\text{N}$, a NaNO_3 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{N}$. Najveća količina ukupno dodane taložne otopine iznosila je 2 ml, a najmanji dodaci bili su po 0.01 ml. Koncentracija taložnih otopina (NaJ odnosno AgNO_3) bila je 0,020 N. Pojedini dodaci taložne otopine slijedili su u razmacima od po 2.5 minute.

Kao elektroda služila je elektrolitno jodirana srebrna žica (Schering & Kahlbaum, \varnothing 0.05 cm), koja je zataljena u dršku staklenog propelera (\varnothing 4 cm) u visini od 8 cm. Onaj dio elektrode, koji je uronjen u otopinu, dug je 2.5 cm, a bio je svinut oko drška u obliku prstena. Jodiranje žice provodili smo elektrolitnim putem s Pt-žicom kao katodom u 0.02 N NaJ (Jakost struje: 0.6 mA, vrijeme elektrolize: 20 minuta).

Kao standardnu elektrodu upotrebili smo zasićenu kalomel elektrodu (Fisher Scientific Company, Katalog 90, br. 11-505-60), na čiji smo donji kraj pričvrstili stakleni nastavak, koji svršava sa zavintom kapilarnom cijevi. Na taj je način uspostavljen kontakt elektrode s otopinom, jer za vrijeme titriranja ulazi otopina kroz kapilarnu cijev u prostor između nastavka i elektrode, a ujedno je spriječeno onečišćavanje otopine s KCl iz elektrode.

Elektromotornu silu (EMF) članka mjerili smo potencijometrom (Fisher Scientific Co. Type S), a kao nul-instrument služio nam je galvanometar osjetljivosti $2,6 \cdot 10^{-9}\text{A}$ po stupnju skale i 1200Ω otpora (»Multiflex« tvrtke »Lange«).

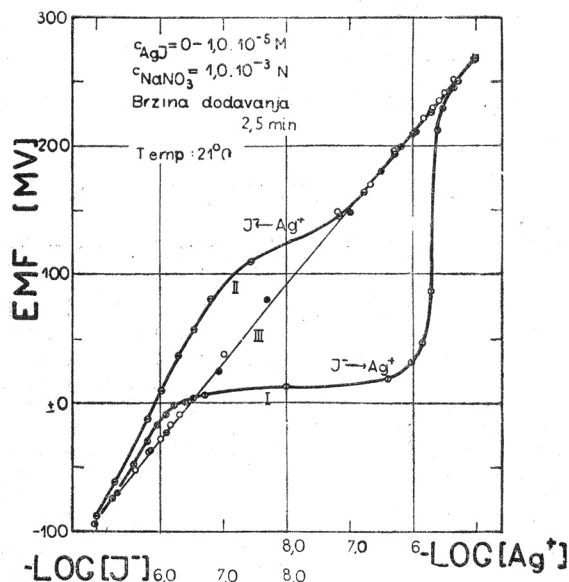
Koncentracija otopina AgNO_3 određena je odvagom čiste soli (Merck, p. a.). Koncentracija pak otopina NaJ određena je iz dodanog volumena te otopine, kad je članak za vrijeme titracije poprimio EMF od oko + 150 mV. Pri tom je uzeta u obzir korektura za slobodni Ag^+ .

Dobiveni rezultati titracija vide se iz dijagrama (sl. 1 i 2), a kojima su na ordinatu nanešeni potencijali rotirajuće Ag/AgJ elektrode, izraženi s EMF članka » Ag/AgJ -elektrolit zasićena kalomel-elektroda«, a na apscisu

suvišci taložnih jona u logaritmičkom mjerilu, i to tako, da negativni logaritmi suvišaka J^- rastu s lijeva u desno, a Ag^+ s desna u lijevo do vrijednosti 8.

Suvišak taložnih komponenata za svaku mjerenu točku J^- , odnosno Ag^+ dobili smo iz diferencije početne koncentracije (val/l) J^- (Ag^+) i koncentracije (val/l) dodanog Ag^+ (J^-).

Izvedenim titracijama utvrdili smo neka karakteristična svojstva rotirajuće Ag/AgI elektrode.



Sl. 1. Ovisnost potencijala rotirajuće Ag/AgI elektrode elektrolitnog tipa o logaritmu suviška J^- odnosno Ag^+ -jona. Ordinata: EMF članka Ag/J -elektroda — zasićena kalomel-elektroda. Abscisa: Negativni logaritam suviška J^- odnosno Ag^+ -jona ($\lg [Ag^+] - \lg [J^-]$). Vremenski razmaci između pojedinih dodataka: 2,5 minute. Temperatura: $21^\circ C$. Koncentracija $NaNO_3$: $1.0 \cdot 10^{-3} M$. Krivulja I: Titracija u smjeru $J^- \rightarrow Ag^+$ sa svježe jodiranom elektrodom. Krivulja II: Titracija u smjeru $J^- \rightarrow Ag^+$, koja je izvedena odmah iza I. Pravac III: Titracija uz parafiniranu elektrodu; kružići prikazuju vrijednosti u smjeru titracije $J^- \rightarrow Ag^+$; prikazuju vrijednosti u smjeru titracije $J^- \leftarrow Ag^+$.

Fig. 1. The interdependence of the potential of the rotating Ag/AgI electrode of the electrolytic type and the logarithm of the excess of the iodine and the silver ions resp. Ordinate: EMF of the cell Ag/AgI electrode-saturated Hg_2Cl_2 electrode. Abscissa: The negative logarithm of the excess of the iodine and silver ions resp. ($\lg [Ag^+] - \lg [I^-]$). The time intervals between the different additions is 2.5 min. Temperature: $21^\circ C$. Concentration of $NaNO_3$: $1.0 \times 10^{-3} M$. Curve I: Titration in the sense $I^- \rightarrow Ag^+$ using a freshly iodized electrode. Curve II: Titration in the sense $I^- \rightarrow Ag^+$ following immediately the foregoing one. Line III: Titration with an electrode that has been covered with paraffin. The circles represent the values obtained during the titration in the sense $I^- \rightarrow Ag^+$, while the points represent the values obtained in the titration in the sense $I^- \leftarrow Ag^+$.

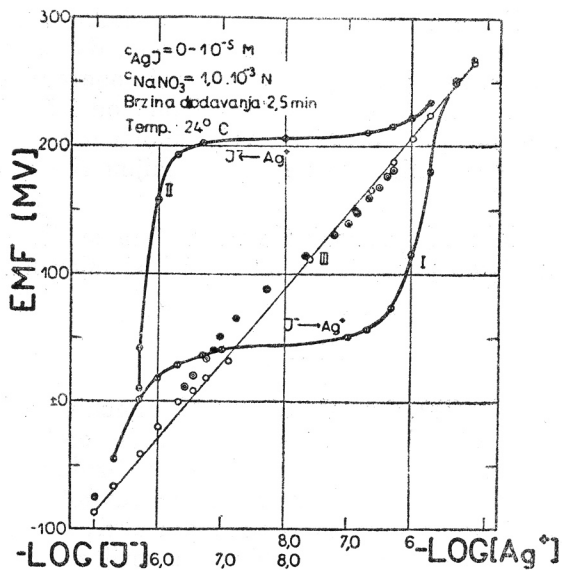
Slika 1 prikazuje ponašanje svježe jodirane elektrode, koja je odmah poslije jodiranja isprana vodom i uronjena u titracionu otopinu ($2000 \text{ ml } 1.0 \cdot 10^{-5} N \text{ NaJ} + 10 \cdot 10^{-5} N \text{ NaNO}_3$), te stavljena u vrtnju. Nakon 10 minuta dodavali smo u razmacima od 2,5 minute, $2.0 \cdot 10^{-2} N \text{ AgNO}_3$. Najmanji dodaci bili su u području između $pJ > 6,5$ i $pAg > 6,5$, a iznosili su $1,0 \cdot 10^{-7}$ vala na litru.

Gornja titracija smjera $J^- \rightarrow Ag^+$ prikazana je krivuljom I, koja nam daje prvi prijelaz svježe jodirane elektrode kroz ekvivalentno područje.

Krivulja II prikazuje tok analogne titracije s okrenutim smjerom ($J^- \leftarrow Ag^+$), koja je provedena odmah iza prve. Tu smo krivulju dobili tako, da smo dodavali $2,0 \cdot 10^{-2} N$ NaJ u 2000 ml. $1,0 \cdot 10^{-3} N$ $AgNO_3$ + $1,0 \cdot 10^{-3} N$ $NaNO_3$. Kod ponovnih titracija jednog i drugog smjera, koje smo izveli tri puta hod se tih krivulja nije bitno mijenjao.

Iza posljednje titracije dodali smo u otopinu $1,0 \cdot 10^{-3} N$ $AgNO_3$ toliko NaJ, da je suvišak NaJ iznosio oko 10^{-7} val/1. U toj je otopini elektroda rotirala 20 minuta, i kroz to je vrijeme EMF članka pala od + 65 mV na + 27 mV. Nakon toga smo elektrodu ostavili u sušioniku 10 minuta kod 105° , a zatim smo je parafinirali na slijedeći način: otopili smo 1 g parafina u 5 ml benzena uz zagrijavanje rukom. U tu smo otopinu uronili tri puta elektrodu, i ponovno je držali u sušioniku 10 minuta kod 105° .

Ponašanje parafinirane elektrode u opisanom primjeru kod analognih titracija jednog i drugog smjera prikazano je točkama uz pravac III (kru-



Sl. 2. Ovisnost potencijala rotirajuće Ag/AgJ elektrode elektrolitnog tipa o logaritmu suviška J- odnosno Ag-jona. Ordinata: EMF članka Ag/AgJ-elektroda—zasićena kalomel-elektroda. Abscisa: negativni logaritam suviška J odnosno Ag-jona ($-\log [Ag^+]$, $-\log [J^-]$). Vremenski razmak između pojedinih dodataka: 2,5 minute. Temperatura: $24^\circ C$. Koncentracija $NaNO_3$: $1,0 \cdot 10^{-3} M$. Krivulja I: Titracija u smjeru $J^- \rightarrow Ag^+$ s elektrodom, koja je osušena poslije jodiranja. Krivulja II: Titracija u smjeru $J^- \leftarrow Ag^+$, koja je izvedena iza I. Pravac III: Kružić: prikazuju vrijednosti na parafiniranoj elektrodi u smjeru titracije $J^- \rightarrow Ag^+$. Dvostruki kružići prikazuju vrijednosti u smjeru titracije $J^- \leftarrow Ag^+$ po Kolthoff-u i Lingane-u (loc. cit.²).

Fig. 2. The interdependence of the potential of the rotating Ag/AgI electrode of the electrolytic type and the logarithm of the excess of the iodine and silver ions resp. Ordinate: EMF of the cell Ag/AgI electrode-saturated Hg_2Cl_2 electrode. Abscissa: The negative logarithm of the excess of the iodine and silver ions resp. ($\lg [Ag^+] - \lg [I^-]$). The time interval between the different additions is 2.5 min. Temperature: 24° . Concentration of $NaNO_3$: $1.0 \times 10^{-3} M$. Curve I: Titration in the sense $I^- \rightarrow Ag^+$ with an electrode which has been dried after the iodization. Curve II: Titration in the sense $I^- \leftarrow Ag^+$ following immediately the foregoing one. Line III: The circles represent the values obtained with an electrode that has been covered with paraffin in the case of a titration in the sense $I^- \rightarrow Ag^+$. The double circles represent the values obtained in the titration in the sense $I^- \leftarrow Ag^+$ according to Kolthoff and Lingane.

žići za smjer titracije $J^- \rightarrow Ag^+$, a točke za $J^- \leftarrow Ag^+$). Sve vrijednosti leže praktički na teoretskom pravcu. To svojstvo brzog uspostavljanja ravnotežnih vrijednosti parafinirana elektroda zadrži kroz razmjerno dugo vrijeme (2 mjeseca i više), ako s njome postupamo na niže opisani način.

Poslije svake titracije u smjeru $J^- \rightarrow Ag^+$ elektrodu valja isprati vodom i ostaviti najmanje 20 minuta rotirati u otopini oko $10^{-7}N$ NaJ, dok se EMF preko pozitivnijih vrijednosti ne ustali u blizini + 30 mV. U tom stanju valja je isprati vodom i ostaviti na zraku do slijedeće titracije (za koje se vrijeme može i osušiti). Možemo je također poslije titracije ostaviti u toj otopini mirovati, ako je razmak između pojedinih titracija dovoljno dug (na pr. preko noći).

Sl. 2 prikazuje ponašanje elektrode, koja je svježe jodirana i neisprana ostavljena, da se osuši. Tom smo elektrodom izveli titracije (krivulje I i II), koje su analogne onima iz sl. 1. (krivulja I i II). Zatim smo elektrodu parafinirali na opisani način i titrirali smjerom $J^- \rightarrow Ag^+$ (kružići uz pravac III).

Iz gornjeg se vidi, da parafiniranjem srebro-jodidne elektrode elektrolitskog tipa i određenim postupkom postizavamo, da takva elektroda pokazuje teoretsku ovisnost potencijala o aktivitetu mjerenih otopina. Teoretski očekivani potencijali ustaljuju se za vrijeme od 2.5 minute u čitavom području ekvivalencije (pJ i $pAg > 5$). Odstupanja u to vrijeme s obzirom na vrijednost potencijala nisu i u najnepovoljnijim slučajevima veća od 5 do 10 mV.

Parafinirane elektrode pokazivale su ta ista svojstva i u otopinama s $10^{-2}N$ NaNO₃, a nismo primjetili smetnji ni kod mjerenja s $0.3N$ NaNO₃.

DISKUSIJA

Ranije smo¹⁾ objavili neke od najvažnijih utjecaja na brzinu uspostavljanja ravnotežnih potencijala Ag/AgJ-elektrode elektrolitnog tipa. Pri tom smo podvukli, da se potencijali približuju u širokom području ekvivalencije (pJ i $pAg > 5$) s vrlo različitim brzinama ravnotežnim vrijednostima. Kod postepene izmjene otopina sa sve manjim aktivitetom Ag-jona bila je brzina uspostavljenja daleko manja, kad smo u seriji najprije mjerili otopinu AgNO₃ koncentracije $10^{-4}N$, nego, kad je ta koncentracija bila $10^{-3}N$ (krivulja I i II na sl. 5 cit. rada). Svi potencijali izmjereni su, kad je elektroda bila za vrijeme od 5 minuta u doticaju s otopinom istoga aktiviteta. U oba su slučaja potencijali bili daleko pozitivniji, nego što traži teorija. Kad smo mjerili redom otopine, koje su imale sve manji aktivitet J-jona, potencijali bili su daleko negativniji (krivulja III). Tek upotrebom uređaja s rotirajućom elektrodom uspjeli smo, da su vrijednosti izmjerene u serijama sa sve manjim koncentracijama Ag-jona bile nakon 5 minuta u skladu s teorijom, a i to samo u području za pAg od 5 pa do približno 7 (krivulja IV).

U nastavku ispitivanja koloidnih AgJ-sistema trebala nam je elektroda, koja pokazuje pouzdano aktivitet u čitavom ekvivalentnom području u raz-

mjerno kratkom vremenu. Iskustva, koja smo stekli radom s tim elektrodama pokazala su, da ima niz faktora, koji utječu na brzinu uspostavljanja ravnoteže rotirajuće elektrode. Većinu od tih je utjecaja vrlo teško kontrolirati i kvantitativno reproducirati. Tu možemo reći, da na brzinu uspostavljanja konstantnih vrijednosti kao i na same te vrijednosti kod dane elektrode utječe svako stanje, u kome je ta elektroda prije mjerenja bila, kao i vrijeme, kroz koje se je u raznim tim stanjima nalazila. Iskustvom smo utvrdili, da valja voditi računa osim o utjecajima, koji su prikazani u već citiranoj publikaciji, također i o faktorima, kao što su: starost elektrode, broj prelaza kroz ekvivalentno područje, vrijeme između pojedinih pokusnih serija, pa i način spremanja (na pr. da li je elektroda ostavljena od upotrebe do upotrebe uronjena u otopinu ili je bila u osušenom stanju). Nadalje smo utvrdili, da nije pogodno držati elektrodu u destiliranoj vodi, jer se pri mjerenju s takvom elektrodom potencijali sporo približuju teoretskim vrijednostima¹⁾ (krivulja IV sl. 4). Osim toga, kad je elektroda osušena nije svejedno, da li je ona prije sušenja rotirala u utopini AgNO_3 ili u utopini NaJ , jer se u prvom slučaju kod provedene titracije s takovom elektrodom dobije tip krivulje II., a u drugom slučaju tip krivulje I i to često bez obzira na smjer titracije. Općenito možemo reći, da kod rada s običnom (ne parafiniranom rotirajućom elektrodom) vrijednosti mjerene u određenom elektrolitu, za vrijeme od nekoliko minuta odstupaju od teoretskih a krivulje dobivene na jedan od opisanih načina mogu poprimiti sve prelazne oblike između tipova datih s krivuljama I i II (sl. 1 i 2) kao tipičnim antipodima. Primjetili smo i primjere titracija, kod kojih je došlo do zamjena tipova krivulja sa smjerom titracija.

Iz svega proizlazi, da se neparafinirana elektroda ne može upotrebljavati tamo, gdje se žele izmjeriti u razmjerno kratkim vremenskim razmacima (nekoliko minuta) aktiviteti ekvivalentnog područja (pJ i $pAg > 5$), niti u praksi titracije u slučaju, kad je dozvoljena apsolutna pogreška manja od $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ vala J ili Ag -jona na litru titracione otopine.

Kod svih radova, u kojima se upotrebljava Ag/AgJ -elektroda elektrolitnog tipa, a nema i podataka pomoću kojih se može zaključiti na stanja, kroz koja je ta elektroda prolazila, zaključci o aktivitetima ekvivalentnog područja nepouzdana su. Pouzdane su vrijednosti samo onda, kad su izmjerene na elektrodama, koje nisu bile poslije jodiranja u otopinama viših aktiviteta (pJ i $pAg < 5$), a osim toga, ako se pojedino mjerenje otopine istog aktiviteta odnosi na EMF-vrijednosti, koje su postale dovoljno dugim čekanjem konstantne. To vrijedi, ako je elektrolit bio za vrijeme mjerenja u pokretu, odnosno, ako je elektroda rotirala u elektrolitu.

Upliv viših koncentracija koloidnog AgJ (iznad $10^{-5}N$) nismo ovdje još istraživali. Odnosi između koncentracije slobodnog jona aktiviteta tog jona i potencijala elektrode vrlo su zamršeni i pod direktnim utjecajem disperznog stanja i koncentracije tog koloida. Nije isključeno, da više koncentracije koloida visokog disperziteta umanjuju opisane nepravilnosti elektroda.

Od radova, koji vode računa o tim zahtjevima, moramo najprije spomenuti rad Kolthoff-a i Lingane-a²⁾. Ti su autori ispitujući točnost potencijometrijske titracije i adsorpcije J i Ag⁺-jona na AgJ, provodili titracije vrlo sporo, t. j. čekali su između pojedinih dodataka, da postanu mjerene EMF konstantne, a to je trajalo i do 40 minuta. Kako su radili uz velike količine taloga ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l AgJ), njihovi su rezultati prvenstveno pod utjecajem adsorpcionih sposobnosti tog taloga. Samu brzinu uspostavljanja stalnih vrijednosti, koje odgovaraju ravnotežnim potencijalima elektroda kao i faktore, koji utječu na tu brzinu, nisu ispitivali.

Daljnji rad istih autora³⁾ bavi se točnošću potencijometrijske titracije kod ekstremnih razrjeđenja (10^{-5} — $5 \cdot 10^{-7}$ mola AgJ na litru). Rezultate te radnje, koji su iznešeni u tabeli I. donosimo u našoj sl. 2. (dvostruki kružići) s našim načinom prikazivanja. Taj primjer odgovara našoj titraciji smjera $J \leftarrow Ag^+$. Pozitivna odstupanja za vrijednosti u području pJ = 6.5—8 mogu biti posljedica vrlo sporog uspostavljanja ravnotežnih vrijednosti, pa i nakon dugog čekanja te vrijednosti odstupaju od teoretskih (otstupanja odgovarajuća onima krivulje II i sl. 1). Dijelom to odstupanje potječe od toga, što je eksponent produkta topivosti manji od 16.

Autori u diskusiji zastupaju stanovište, da se vrijednosti kod titracija u vrlo razrijeđenim otopinama sporo približavaju teoretskim vrijednostima, jer je brzina uspostavljanja ravnoteže s obzirom na topivost mala. Iz naših rezultata slijedi, da se i u otopinama s više prisutnog AgJ ($c_{AgJ} = 10^{-5}N$) na parafiniranim elektrodama ustaljuju ravnotežne vrijednosti u vrijeme od 2.5 minute poslije pojedinog dodatka. Prema tome se i ravnoteža topivosti ustaljuje u vrijeme, koje ne može biti duže od nekoliko minuta.

Rotiranje i struganje elektroda gumom kod Lange-a i Bergera⁴⁾ djeluje sigurno u istom smislu kao naša rotacija. Njihov zaključak, da do promjena potencijala na struganim elektrodama dolazi od stalnog dovodjenja energije u mjerni sistem, protivi se činjenici, što rotirajuća elektroda brže slijedi promjenu aktiviteta nego mirujuća.

Radove Lottermosera i Petersen-a⁵⁾, Smith-a i Taylor-a⁶⁾, a također i Lange-a i Berger-a diskutirali smo na drugom mjestu. (Loc. cit.¹⁾ str. 136, 137).

Srodnu problematiku u vezi s AgJ elektrodom obrađuje Nagel⁷⁾. Njegova rotirajuća elektroda je strugana s kremenim kontaktom.

²⁾ I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1524; 58 (1936) 1528.

³⁾ I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 2457.

⁴⁾ E. Lange i R. Berger, Z. Elektrochem., 36 (1930) 980.

⁵⁾ A. Lottermoser i W. Petersen, Z. physik. Chem., 133 (1928) 69.

⁶⁾ E. R. Smith i J. K. Taylor, Roczniki Chem., 18 (1938) 762; cit. po Ch. Abs., 33 (1939) 4527. J. K. Taylor i E. R. Smith, J. Research Nat. Bur. Standards, 22 (1939) 307; cit. po Ch. Abs., 33 (1939) 4527.

⁷⁾ K. Nagel, Sitzber. physik.-med. Societät Erlangen, 72 (1942) 127; cit. po Ch. Abs., 38 (1944) 4199.

Vjerujemo, da efekt, koji on pripisuje samo struganju, potječe i od rotacije. Pitanje je također, da li je na ponašanje takve elektrode utjecao i koji od drugih faktora prije spomenutih. Nama pristupačan izvod onemogućuje detaljnije upoređenje naših radova.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 20. prosinca 1950.

ABSTRACT

The Electrode Silver-Silver Iodide

by

M. MIRNIK and B. TEŽAK

The electrode silver-silver iodide has been often used in the investigation of the colloid systems consisting of silver iodide and also for the determination of its solubility but the attention was mainly directed to the colloidal properties of the silver iodide itself while the peculiarities of the electrode were in most cases not dealt with.

It was shown that it takes some time until the equilibrium potential of the electrode has been established and that the time necessary to achieve this varies with the concentration of the solutions measured, their sequence during a series of measurements and even with the way the electrode is handled in the interval between the successive determinations.

If the electrode, however, is covered with paraffin by dipping it three times into a solution of 1 g. paraffin in 5 c. c. of benzene and drying it at 105° for 10 minutes, the time necessary for the establishment of the equilibrium potential of the electrode is considerably shortened (from 40 minutes to about 2,5 minutes). The electrode once treated in this way keeps this property for several months if it is washed after every determination with water and left rotating for at least 20 minutes in a 10^{-7} N solution of sodium iodide.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, December 20, 1950]