

Metorika taložnih procesa IV.

Utjecaj aktiviteta taložnih jona, koncentracije neutralnog elektrolita i brzine miješanja na stvaranje taloga srebrnog jodida

M. MIRNIK i B. TEŽAK

Ovim radom nastavili smo s ispitivanjem pojava, koje prate stvaranje precipitata AgJ. U prvoj radnji¹⁾ ove serije ustanovili smo, da je aktivitet $pAg = 6,5 - 6,6$ granica, koja prilikom precipitacije određuje razvoj AgJ u stabilni sol ($pAg > 6,6$), ili u suspenziju ($pAg < 6,6$) u slučaju, da je kod precipitacije ukupna koncentracija $NaNO_3$ $1,0 \cdot 10^{-3}$ N. U ovom radu utvrdili smo: (1) Ovisnost gore spomenute aktivitetne granice u koncentraciji neutralnog elektrolita; (2) razlike u vrijednostima za tu granicu, koje su izmjerene uz AgJ »in statu nascendi« i AgJ, koji je prešao u krupno disperznu suspenziju; (3) do sada nepoznati maksimum u brzini stvaranja vrlo stabilnog koloidnog AgJ u blizini $pJ = 8$; (4) razliku između slijedeća tri precipitaciona procesa: a) Gay-Lussac-ovog procesa flokulacije, b) procesa brzog okom vidljivog stvaranja krupnih čestica (flokulacije) do kojeg dolazi u miješanim solovima, kad praktički kontinuirano povisujemo aktivitet Ag-jona u negativnom solu do vrijednosti $pAg < 6,6$, c) vremenski definirano procesa stvaranja tako krupnih čestica (koagulacije), da one u roku od nekoliko sati sedimentiraju. Koagulacija teče nemiješanim solovima poslije brzog miješanja precipitacionih komponenata ili poslije brzog dodatka koagulacionog sredstva u takvih količinama, da sastav nastalog sola leži u nestabilnom području, i (5) utjecaj miješanja na vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti nestabilnih solova.

EKSPERIMENTALNI DIO

Aparatura u ovoj seriji mjerenja ostala je u principu nepromijenjena. Potencijometar upotrebljen u prvom radu¹⁾ zamijenjen je s potencijetrom tvrtke Fisher Scientific Co (Student tipe S).

Kod pripreme taložnih sistema služili smo se s prvim načinom tehnike opisane u prvoj publikaciji¹⁾ (str. 122), a modificirali smo je u toliko, što smo za vrijeme pripreme taložnih sistema mjerili i aktivitete otopina. Kod toga smo se služili elektrodnom uređajem, koji je opisan u prethodnoj publikaciji²⁾ i sa parafiniranom, elektrolitno jodiranom elektrodom.

Taložne smo sisteme pripremali na slijedeći način: U čaši nalazi se odmjerena količina vode, NaJ i $NaNO_3$. Ta je otopina miješana propelerom tako, da na osovini montirana elektroda nije uronjena u otopinu. Kroz vrijeme od oko 20 minuta pušta se uz stijenku čaše otopina $0,20$ N $AgNO_3$. Svi su dodaci tako preračunati, da na kraju rezultira 2000 ml sola koncentracije AgJ $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, zadane koncentracije $NaNO_3$ i akti-

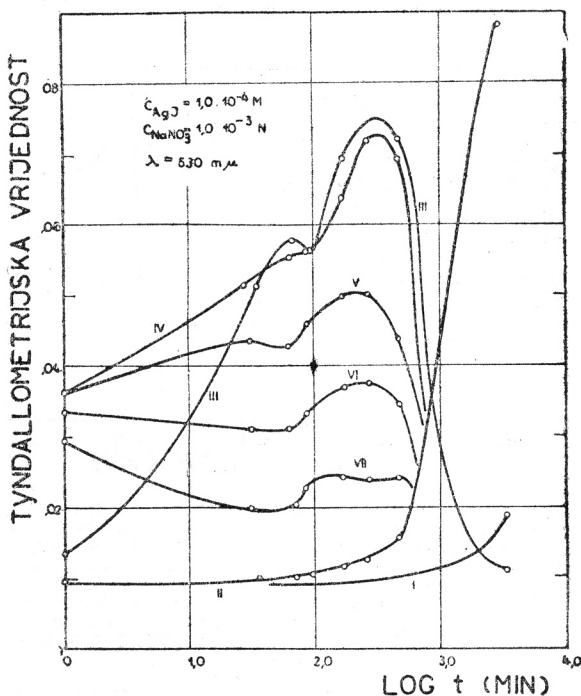
¹⁾ M. Mirnik i B. Težak, Arhiv kem., 21 (1949) 109.

²⁾ M. Mirnik i B. Težak, Arhiv kem., 23 (1951) 14.

viteta od oko $pJ = 5$ (EMF—80 mV). Sada je uronjena elektroda i početo s dodavanjem daljnjih količina otopine $AgNO_3$, $2,0 \cdot 10^{-2}N$ iz birete (2 ml) u stalnim vremenskim razmacima od po 2.5 minute. Minutu poslije dodatka izvađen je pipetom uzorak od 10 ml i prenijet u epruvetu (16×160 mm). Ta je epruveta stavljena u tindalometar i mjerene su tindalometrijske vrijednosti. Tik prije ponovnog dodatka izmjerene su EMF-vrijednosti. To se je opetovalo tako dugo, dok nisu pripremljeni sistemi s aktivitetima, koji pokrivaju čitavo područje od $pJ = 5$ do $pAg = 5$. Na tako pripremljenoj seriji sistema mjerene su tindalometrijske vrijednosti kroz vrijeme do oko 30 sati, kada je ponovno izmjeren aktivitet svakog sistema pomoću elektrodnog uređaja¹⁾ sl. 3, ali sa parafiniranom elektrodom.

Slika 1. prikazuje nam vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti, izmjerenih na sistemima koncentracije $NaNO_3$, $1,0 \cdot 10^{-3}N$, i koncentracije AgJ , $1,0 \cdot 10^{-4}M$ u blizini ekvivalencije, u kojima suvišak J-jona postepeno opada i prelazi u rastući suvišak Ag-jona. Razlika u sadržajima između krivulja III do VII iznosi po $1,1 \cdot 10^{-7}$ val/l $AgNO_3$.

Iz tih krivulja razabiremo, da dodavanje $AgNO_3$, odnosno tim dodatkom prouzrokovana promjena aktiviteta J- i Ag-jona svježeg negativ-



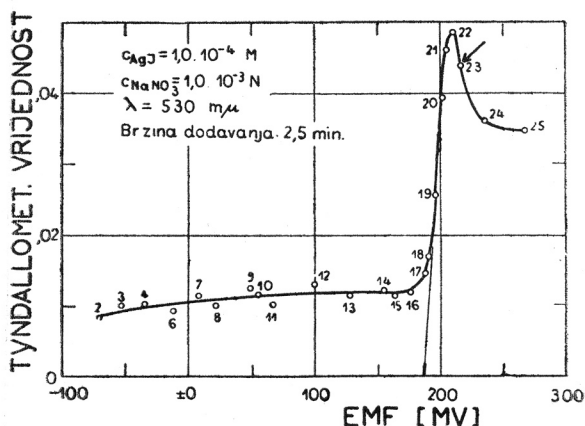
Sl. 1. Vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti sistema u blizini ekvivalencije. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: logaritam vremena u minutama. Tipične krivulje: I $8 \cdot 10^{-7}$, II $6 \cdot 10^{-7}$, III $1 \cdot 10^{-7}$ val/l suvišaka J-jona, IV—VII $1 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$, $3 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$ val/l suvišaka Ag-jona. Koncentracija $NaNO_3$: $1,0 \cdot 10^{-3}N$. Zeleno svjetlo ($\lambda = 530 m\mu$).

Fig. 1. The change of the tyndallometric values with time in the neighbourhood of the equivalent point. Ordinate: The tyndallometric values. Abscissa: The logarithm of time in minutes. Typical curves: I $8 \cdot 10^{-7}$, II $6 \cdot 10^{-7}$, III $1 \cdot 10^{-7}$ val/l excess of J ions, IV—VII $1 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$, $3 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$ val/l excess of Ag ions. The concentration of sodium nitrate is $1.0 \times 10^{-3}N$. Green light ($\lambda = 530 m\mu$).

nog sola djeluje na dva načina. Prvi se način djelovanja odražuje u promjeni tindalometrijskih vrijednosti odmah poslije dodavanja AgNO_3 u miješani sol. A drugi se način djelovanja odražuje na vremenskom toku tindalometrijskih vrijednosti nemiješanih solova.

Prvi način djelovanja dodatka AgNO_3 u miješani sol ćemo najbolje razabrati, ako prikazemo tindalometrijske vrijednosti izmjerene u prvoj minuti poslije dodataka u ovisnosti od u to vrijeme izmjerenih aktiviteta. Na sl. 2 to je učinjeno za sol koncentracije $\text{AgJ } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i $\text{NaNO}_3 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Presjecište tangente na strmi dio krivulje s apscisom daje nam onaj najmanji aktivitet Ag -jona, koji prouzrokuje koagulaciju. Treba naglasiti, da su te vrijednosti za aktivitet izmjerene pod utjecajem prisutnog koloidnog AgJ »in statu nascendi« u koncentraciji $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Disperzitet tog koloida u našim je pokusima definiran izmjerenim tindalometrijskim vrijednostima u tri spektralna područja (crveno, zeleno, plavo). Pomoću tih vrijednosti, koje su izmjerene uz razne koncentracije NaNO_3 konstruirana je krivulja II (točke) na sl. 5.

Brzi porast krivulje na sl. 2 prekinut je maksimumom, iza kojeg tindalometrijske vrijednosti padaju. U prvom sistemu poslije maksimuma ili u sistemu na samom maksimumu redovito primjećujemo brzo zgruša-

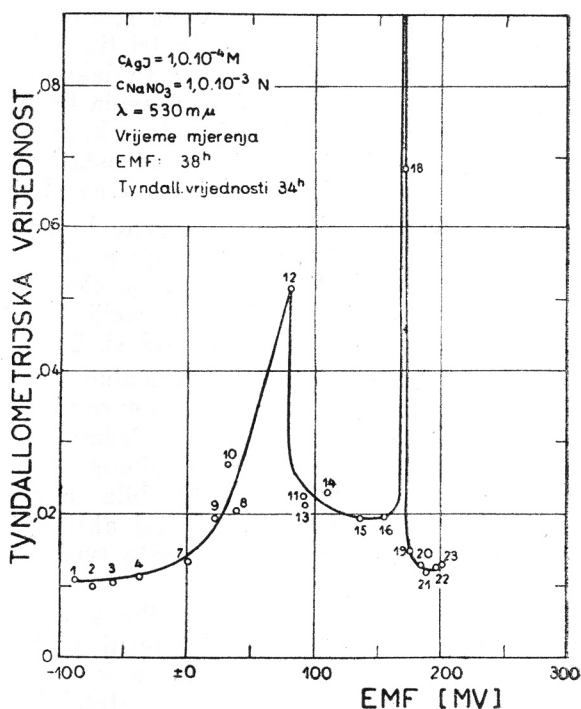


Sl. 2. Utjecaj aktiviteta na krivulju: »Tindalometrijska vrijednost — EMF« sola »in statu nascendi« u prvoj minuti poslije pojedinog dodatka AgNO_3 . Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apseisa: EMF članka $\text{Ag} - \text{AgJ}$ -elektroda — zasićena kalomel-elektroda u mV. Koncentracija AgJ : $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Koncentracija NaNO_3 : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. Vrijeme mjerenja: 1 minuta poslije pojedinog dodatka AgNO_3 . Zeleno svjetlo ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$). Presjecište tangente s apscisom: Stabilitetna granica aktiviteta Ag -jona uz AgJ »in statu nascendi«. Ta vrijednost služi za konstrukciju krivulje II u sl. 5. Strjelicom označeno mjerenje pokazuje sistem, u kome je poslije dodatka došlo do okom vidljive flokulacije. Vrijednosti tih sistema služe za konstrukciju krivulje I u sl. 5. Brojevi uz mjerene točke su redni brojevi sistema.

Fig. 2. The influence of the activity on the shape of the curves: »The tyndalometric value plotted against the EMF« of the sol »in statu nascendi« in the first minute after each addition of silver nitrate. Ordinate: The tyndalometric values. Abscissa: The EMF of the cell: $\text{Ag} - \text{AgI}$ electrode — saturated calomel electrode in mV. The concentration of silver iodide: $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. The concentration of the sodium nitrate: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ N}$. The values were measured one minute after each addition of silver nitrate. Green light ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$). The intersecting point of the tangent with the abscissa: The stability limit of the silver ions in the presence of silver iodide »in statu nascendi«. The values have been used for the construction of the curve II in fig. 5. An arrow points to the system where the addition caused an obvious flocculation. Those values have been used for the construction of curve I in fig. 5. The numerals besides the measured points are the consecutive numbers of the systems.

vanje velikog dijela prisutnog AgJ u krupne pahuljice (flokule). Aktivitet, kod kojega dolazi do takovog zgrušanja (flokulacije), ovisan je od više faktora, od kojih bi najvažniji bili: jakost i vrijeme miješanja sola, kao i aktivitet sola prije i poslije početka flokulacije (vidi sl. 7). Opisanim načinom rada, s najmanjim dodacima od po $1,1 \cdot 10^{-7}$ val/l AgNO_3 u razmacima od 2.5 minute, mogli smo dosta dobro reproducirati aktivitet, kod kojih je dolazilo do flokulacije. Vrijednosti, koje smo izmjerili uz razne koncentracije NaNO_3 , poslužile su za konstrukciju krivulja I (kružići) na sl. 5.

Drugi način djelovanja odrazuje se u tipu krivulje vremenskog razvoja tindalometrijskih vrijednost. Usporedimo li tipove krivulja sa sl. 1 s krivuljom na sl. 2., onda ćemo moći ustvrditi, da krivulje tipa I (sl. 1) pripadaju sistemima u području jodidnih aktiviteta do presjecišta tan-



Sl. 3. Utjecaj aktiviteta na krivulju »tindalometrijska vrijednost — EMF« 1 dan starog sola. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: EMF članka Ag—AgJ elektroda — zasićena kalomel-elektroda. Koncentracija AgJ: $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Koncentracija NaNO_3 : $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Vrijeme mjerenja EMF: 38 sati. Vrijeme mjerenja tindalometrijskih vrijednosti: 34 sati. Zeleno svijetlo ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$). Redni brojevi uz mjerene točke označuju iste sisteme kao na sl. 2. EMF-vrijednosti; sistema 17 i 18 služe za konstrukciju krivulje br. II sl. 5.

Fig. 3. The influence of the activity in the shape of the curves: »The tyndalometric values plotted against the EMF« of a sol old one day. Ordinate: The tyndalometric values. Abscissa: The EMF of the cell Ag—AgI electrode — saturated calomel electrode. The concentration of silver iodide: $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$. The concentration of the sodium nitrate: $1,0 \times 10^{-3} \text{ N}$. The time during which the EMF was measured: 38 hours. The time during which the tyndalometric values were measured: 34 hours. Green light ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$). The numerals besides the measured points denote the same systems as in fig. 2. The EMF values of the systems No. 17 and 18 have been used for the construction of the curve No. III.

gente s apscisom (sl. 2), krivulje tipa II, III i IV sistemima od tog presjecišta do maksimuma, a krivulje tipa V, VI i VII sistemima, u kojima je odmah poslije dodatka uslijedila slobodnim okom vidljiva flokulacija. Prvih sto minuta su tindalometrijske vrijednosti tih zadnjih sistema (V, VI i VII) pod utjecajem sedimentacije flokula i u to vrijeme dovoljno izraslih čestica. Brži porast vrijednosti u 100-toj minuti potječe od koagulacije preostalog neflokuliranog dijela AgJ na način, koji je u radu¹⁾ predstavljen s krivuljom III na sl. 5. Povećanim brojem dodataka postaje flokulirani dio sola sve veći, a koloidni sve manji. Radi toga tindalometrijske vrijednosti tih krivulja postaju sve manje.

Taj drugi način djelovanja, koji se odrazuje u vremenskom razvoju krivulja možemo si pregledno predočiti i s ovisnošću tindalometrijskih vrijednosti o aktivitetu u vrijeme, kada je proces koagulacije i sedimentacije u većem dijelu nestabilnih sistema završen, t. j. poslije jednog do dva dana. Sl. 3 prikazuje nam tu ovisnost za seriju sistema, koju smo opisali na sl. 2. Na toj krivulji možemo uočiti tri tipična sistema: Lijevo tik uz oštri šiljak nalazi se zadnji sistem niske tindalometrijske vrijednosti. Iz nama već poznatih tipova vremenskog razvoja (sl. 1) tindalometrijskih vrijednosti možemo tvrditi, da će taj sistem kroz vrijeme duže od nekoliko tjedana, a vjerojatno i mjeseca i godina ostati stabilan. Radi se dakle o sistemu, koji se razvija s krivuljom tipa I na sl. 1.

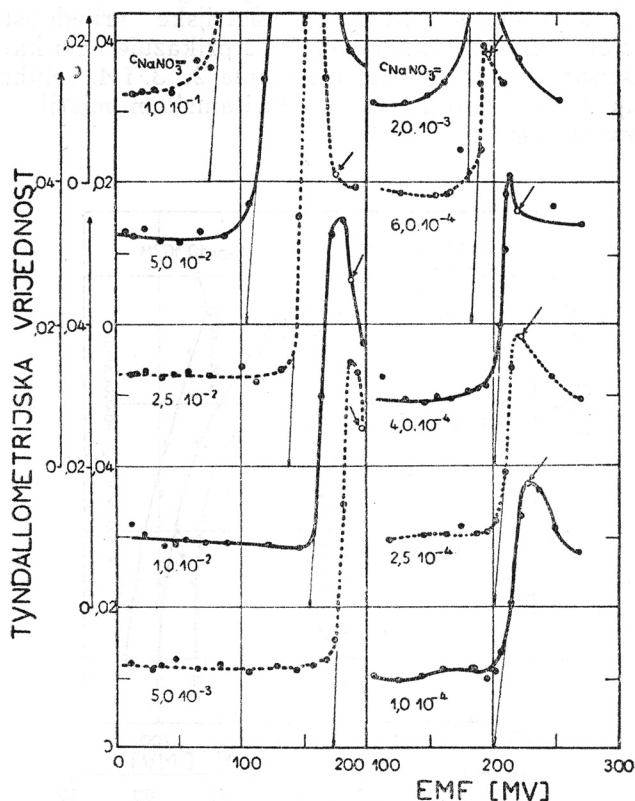
Aktivitete takovih sistema, mjenjenih uz razne koncentracije NaNO_3 unijet ćemo u sl. 5 sa znakovima $\frac{1}{2}$, a predočuju nam aktivitete zadnjeg još stabilnog sistema. Tu treba imati na umu, da je aktivitet izmjeren pod utjecajem prisutnog koloidnog AgJ u koncentraciji $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, ali već daleko krupnijeg disperziteta, no što je bio kod sl. 2.

Prvi slijedeći sistem s tindalometrijskom vrijednošću na oštrm šiljku daje nam aktivitet sistema, za koji možemo sa sigurnošću tvrditi, da će u roku od dva do tri dana sedimentirati. Te su vrijednosti u sl. 5 označene s $\frac{1}{4}$, a predočuje nam aktivitet prvog nestabilnog sistema. Razlika u sadržajima susjednih sistema u tom području bila je po $1,1 \cdot 10^{-7}$ vala Ag-jona na litru. Ovdje naglašavamo, da je taj aktivitet izmjeren pod utjecajem prisutnog AgJ, za koji ne možemo više tvrditi, da je koloidan nego da čini suspenziju.

U blizini +80 mV nalazimo redovito nekoliko sistema povišenih tindalometrijskih vrijednosti. Te povišene vrijednosti potječu od onih sistema, koji pokazuju vremenski tok prikazan sa krivuljom I na sl. 5 u prvoj publikaciji (¹⁾ str. 123). Ti sistemi ostaju stabilni i preko godinu dana. Poslije 2—3 mjeseca veliki dio koloida sedimentira, a sediment se može mućkanjem reeptizirati. Sloj iznad sedimenta tindalizira svijetlo modro. (Vidi opis sola u prvoj publikaciji¹⁾ str. 129 i 139). Aktivitet sistema, koji pokazuje maksimum mutnoće u to vrijeme unijeli smo u sl. 5 s kružićima s vertikalnom crtom.

U stabilnom području u blizini ekvivalencije pojavljuje se srebrni jodid u dva stanja. Prvo je vrlo fino disperzno stanje, koje primjećujemo u svježije pripremljenim solovima »in statu nascendi« i u najgornijem sloju starih solova. Drugi je oblik također negativan, još uvijek koloidan, ali daleko manjeg disperziteta od onoga u starim negativnim solovima (naj-

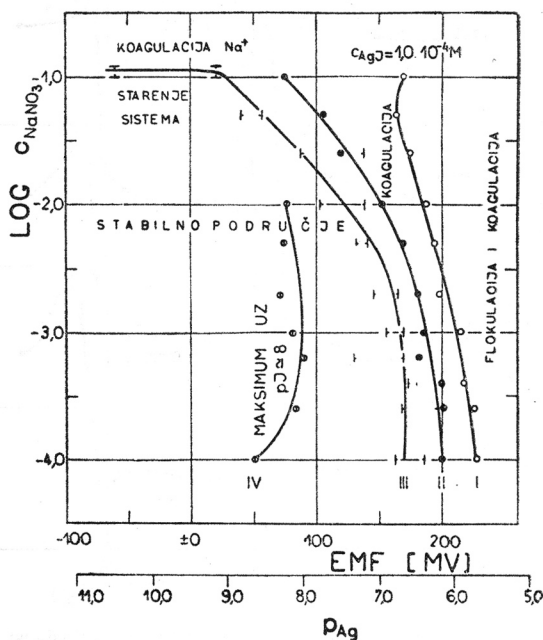
manje tjedan dana) i nalazi se u obliku specifično teže uljaste tekućine na dnu posude. Izgleda da sav srebrni jodid u danom solu ne prelazi u taj oblik niti nakon više godina, a moguće je također, da postoji ravnoteža između krupnijeg žutog i finijeg disperznog dijela, koji svjetlo-modro tindalizira. U sistemima, koji pokazuju povišene tindalometrijske vrijednosti, nastaje naročito mnogo tog krupnije disperznog dijela, a koji počinje sedimentirati u tjedan dana starim solovima (što smo tindalometrijski utvrdili sa spomenutom krivuljom (1 sl. 5 krivulja I.).



Sl. 4. Utjecaj koncentracije NaNO_3 na krivulju »tindalometrijska vrijednost — EMF« solova »in statu nascendi«. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: EMF članka Ag-AgI elektroda — zasićena kalomel-elektroda. Za svaku krivulju početak ordinata u visini horizontalne crte ispod nje. Koncentracija AgI: $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Koncentracija NaNO_3 (označene uz krivulja: $1,0 \cdot 10^{-1}$, $5,0 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$ ($1,0 \cdot 10^{-3}$ vidi sl. 2.), $6,0 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{N}$. Presjecišta tangenata s apscisama služe za konstrukciju krivulje I sl. 5. Strjelicama označene vrijednosti služe za konstrukciju krivulje I sl. 5, a pokazuju sisteme, u kojima je poslije dodatka AgNO_3 primjećena flokulacija.

Fig. 4. The influence of the concentration of sodium nitrate on the curve: Tyndallometric value vs. the EMF of the sols »in statu nascendi«. Ordinate: The tyndallometric values. Abscissa: The EMF of the cell: Ag — AgI electrode — saturated calomel electrode. The horizontal line below a curve denotes the beginning of the scale on the ordinate for that particular curve. Concentration of silver iodide: $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$. The concentrations of sodium nitrate are given for each curve in the diagram and amount to: $1,0 \times 10^{-1}$, $5,0 \times 10^{-2}$, $2,5 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-2}$, $5,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-3}$ (cf. fig. 2), $6,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$ and $1,0 \times 10^{-4} \text{N}$. The intersecting points of the tangents with the abscissae have been used for the construction of curve I on fig. 5 and show the systems in which, after the addition of silver nitrate, a flocculation was observed.

Analogne serije pokusa poput onih, što su prikazani na sl. 1 i 2, izveli smo uz razne koncentracije NaNO_3 . Sl. 4 prikazuje isječke krivulja, koje su analogne onima na sl. 2, a koje su mjerene uz razne koncentracije NaNO_3 . Iz tih krivulja očitali smo i unijeli u sl. 5 vrijednosti za presjecište tangenata s apscisom (točke, krivulja II) i vrijednosti za aktivite sistema, koji su odmah poslije dodatka AgNO_3 flokulirali (kružići, krivulja I). Slično smo konstruirali i krivulje analogne krivulji na sl. 3 a mjerene uz razne koncentracije NaNO_3 . Na njima smo očitali i unijeli u sl. 5 aktivite zadnjeg stabilnog (—) i prvog nestabilnog (—) sistema i sistema, koji daje maksimum tindalometrijske vrijednosti u blizini $+80$ mV (kružići s vertikalnom crtom). Sl. 5 prikazuje nam karakteristične aktivite (apscisa), koji su opisani u slikama 2., 3. i 4. i njihovu ovisnost o koncentraciji NaNO_3 (ordinata) u logaritamskom mjerilu. Na toj slici prema tome razabiramo 4 krivulje:



Sl. 5. Utjecaj koncentracije NaNO_3 na aktivitetnu granicu stabilneta. Ordinata: logaritam koncentracije NaNO_3 (N). Apscisa: EMF članka Ag-AgJ-elektroda — zasićena kalomel-elektroda u mV, sa skalom za p_{Ag} vrijednosti. Krivulja I: aktiviteti sistema, u kojima je odmah poslije dodatka AgNO_3 primjećena slobodnim okom vidljiva flokulacija. Krivulja II: aktivitetna granica stabilneta izmjerena u solu »in statu nascendi«. Krivulja III: aktivitetna granica stabilneta izmjerena u solu poslije koagulacije. Točke uz krivulju označuju uvijek zadnji sistem, koji je još stabilan (■) i prvi sistem, koji je u stanju prelaza u suspenziju (●).

Fig. 5. The influence of the concentration of sodium nitrate on the activity limit of sol stability. Ordinate: The logarithm of the concentration of sodium nitrate (N). Abscissa: The EMF of the cell: Ag — AgI electrode — saturated calomel electrode in mV, with a scale for the values of p_{Ag} . Curve I: The activities of systems in which a visible flocculation was observed immediately after the addition of silver nitrate. Curve II: The activity limit of stability measured in sols »in statu nascendi«. Curve III: The activity limit of stability measured in the sols after coagulation. The points near curve denote always the last system which is still stable (■) and the first one which shows the beginning of a suspension (●).

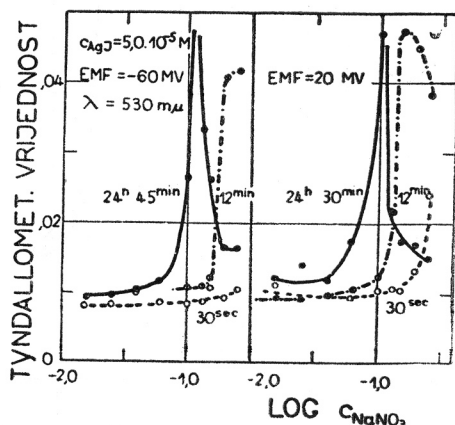
Krivulja I daje nam ovisnost aktiviteta, kod kojeg nastupa flokulacija, o koncentraciji NaNO_3 . Ta je flokulacija brzi proces, kojim se skoro momentano uz miješanje sola stvaraju krupne čestice (flokule) vidljive prostom okom, a koje u nemiješanoj suspenziji u roku od nekoliko minuta većim dijelom sedimentiraju.

Krivulja II prikazuje ovisnost stabilitetne granice aktiviteta, a izmjerene u solu »in statu nascendi« koncentracije $\text{AgJ } 1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, a određene, kako je kod sl. 2 opisano.

Krivulju III dobili smo tako, da smo interpolirali između točaka, koje nam predstavljaju po dva susjedna sistema u vrijeme poslije sedimentacije i koagulacije nestabilnih sistema i to zadnjeg stabilnog i prvog nestabilnog. Prema tome nam ta krivulja predstavlja ovisnost stabilitetne granice aktiviteta taložnih jona o koncentraciji NaNO_3 .

Ta je granica bila predmetom posebnog rada¹⁾. U ovom su radu aktiviteti izmjereni uz prisutni AgJ u koncentraciji $1,0 \cdot 10^{-4}\text{N}$. Približavajući se toj granici s lijeve strane, taj je AgJ još koloidan, ali daleko krupnije disperzan, no što je bio prilikom mjerenja vrijednosti za krivulju II. Približavajući se toj granici s desne strane prisutan AgJ bio je u obliku suspenzije, na kojoj je u glavnom uspostavljena adsorpciona ravnoteža.

Krivulja IV prikazuje nam ovisnost o koncentraciji NaNO_3 onog aktiviteta, kod kojeg se najveći dio sola pretvara u stabilni krupno disperzni oblik (maksimum uz $p\text{J} = p\text{Ag} = 8$).

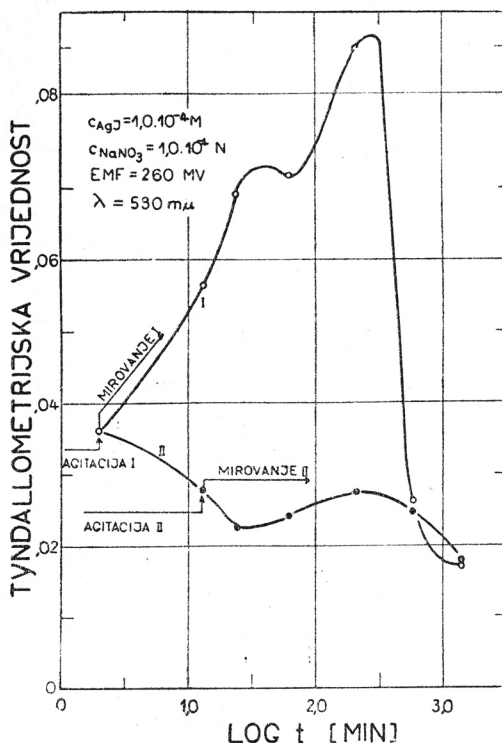


Sl. 6. Ovisnost tindalometrijskih vrijednosti o koncentraciji NaNO_3 30 sekunda, 12 minuta i 24 sata poslije miješanja sola s otopinama raznih koncentracija NaNO_3 . Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: logaritam koncentracije NaNO_3 . Koncentracija AgJ sola prije miješanja s NaNO_3 $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, poslije miješanja s NaNO_3 $5,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Lijevi dio: EMF članka Ag-AgJ -elektroda — zasićena kalomel-elektroda u solu prije miješanja — 60 mV. Desni dio: EMF: +20 mV. Zeleno svijetlo ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$).

Fig. 6. The interdependence of tyndalometric values and the concentration of sodium nitrate 30 seconds, 12 minutes and 24 hours after the sols have been mixed with different concentrations of sodium nitrate. Ordinate: The tyndalometric values. Abscissa: The logarithm of the concentrations of sodium nitrate solutions. The concentration of the silver iodide sol before mixing it with sodium nitrate was $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$. After the mixing it fell to $5,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$. On the left: The EMF of the cell: Ag-AgI electrode saturated calomel electrode in the sol before mixing — 60 mV. On the right: The EMF: +20 mV. Green light ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$).

Koagulaciju stabilnog sola možemo polučiti i dodatkom neutralnog elektrolita solovima raznih aktiviteta (naboja) jodida. Da upotpunimo sl. 5 s vrijednostima za stabilitetnu granicu kod visokih koncentracija NaNO_3 , izveli smo još slijedeća mjerenja:

Pripremili smo negativan stabilan sol koncentracije $\text{AgJ } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{N}$ sa toliko AgNO_3 , da je poprimio 10 minuta poslije pripreme aktivitet od -63 mV . Dalje smo pripremili seriju epruveta sa po 5.0 ml otopina raznih koncentracija NaNO_3 . U te smo epruvete pipetirali 25 minuta poslije pripreme, po 5 ml gornjeg sola. Tindalometrijske smo vrijednosti izmjerili 30 sekundi, 12 minuta i 24 sati, poslije tog pipetiranja. Jednaku smo seriju mjerenja izveli s istim solom, u koji smo dodali 1 sat i 25 minuta poslije pripreme toliko AgNO_3 da je poprimio aktivitet od $+16 \text{ mV}$. U obadvije serije epruveta izmjerili smo poslije 25 sata EMF vrijednosti.



Sl. 7. Utjecaj miješanja na vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Abscisa: logaritam vremena u minutama. Koncentracija $\text{AgJ } 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, NaNO_3 $1,0 \cdot 10^{-4} \text{N}$. Aktivitet sola prije dodatka AgNO_3 $+16 \text{ mV}$, poslije dodatka $+260 \text{ mV}$. Krivulja I: uzorak izvađen iz miješanog sola 2 minute poslije dodatka AgNO_3 . Krivulja II: Uzorak izvađen 12 minuta poslije dodatka AgNO_3 iz miješanog sola. Odmah iza kako je izvađen uzorak I, došlo je do flokulacije miješanog sola (II).

Fig. 7. The influence of stirring on the tyndallometric values measured in different time intervals. Ordinate: The tyndallometric values. Abscissa: The logarithm of time in minutes. The concentration of silver iodide: $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, of sodium nitrate $1.0 \times 10^{-4} \text{ N}$. The activity of the sol before the addition of silver nitrate was $+16 \text{ mV}$, whilst it rose after the addition to $+260 \text{ mV}$. Curve I: Sample taken from the stirred sol 2 minutes after the addition of silver nitrate. Curve II: Sample taken from the stirred sol 12 minutes after the addition of silver nitrate. Immediately after sample I has been taken from the stirred sol, the sol coagulated.

U prvoj seriji vrijednosti su varirale od -55 do -62 mV, a u drugoj od $+12$ do $+30$ mV. Rezultate tih mjerenja donosimo na sl. 6, koja prikazuje ovisnost tindalometrijskih vrijednosti u razna vremena o logaritmu koncentracije NaNO_3 . (Koncentracioni tindalogrami).

Ovdje je teže postaviti granicu između stabilnih i nestabilnih sistema jer s porastom koncentracije neutralnog elektrolita stabilni sistemi kod istog suviška stabilizacionog jona postupno prelaze u nestabilne. Ovdje smo uzeli, da je stabilan sistem onaj, kome 24 sata poslije miješanja s neutralnim elektrolitom tindalometrijske vrijednosti još uvijek rastu, dok kod nestabilnog imamo u to vrijeme već potpunu ili djelomičnu sedimentaciju, a tindalometrijske vrijednosti padaju.

S porastom starosti takovi se sistemi pomiču prema nižim koncentracijama NaNO_3 .

Na krivulji tindalometrijskih vrijednosti u 24 sata (24 satni koncentracioni tindalogram) možemo razabrati dva kraka. Dio krivulje kod viših koncentracija NaNO_3 pripada sistemima, u kojima je sedimentacija u toku, dok je u sistemima nižih koncentracija tek u toku koagulacija. Vrijednosti za po dva susjedna sistema na jednom i drugom kraku krivulje unešene su u sl. 5 i poslužile su za konstrukciju početka lijevog dijela krivulje III. Ovdje ta krivulja predstavlja stabilitetnu granicu koncentracije NaNO_3 .

Ovdje želimo još opisati utjecaj miješanja sola na proces koagulacije odnosno flokulacije. U sol, s kojim smo izveli gore opisane pokuse (sl. 6) s aktivitetom $+16$ mV, tindalometrijskom vrijednosti u zelenom svijetlu $0,01$, koncentracije AgJ $1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, koncentracije NaNO_3 $1,10^{-4}\text{N}$, dodali smo 1 sat i 35 minuta poslije pripreme na jedanput toliko AgNO_3 , da je poprimio aktivitet od $+264$ mV. 2 minute poslije tog dodatka izvadili smo u epruvetu uzorak, na kome smo dalje pratili vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti (krivulja I, sl. 7). Drugi uzorak izvadili smo 10 minuta poslije tog dodatka iz sola, koji je cijelo vrijeme poslije pripreme bio miješan. Na tom uzorku smo dalje pratili njegov vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti (krivulja II, sl. 7). Prema tome se te dvije krivulje razlikuju samo u tome, što je bio uzorak na kome smo mjerili krivulju I izvađen prije početka flokulacije, 2 minute poslije, kad je u solu aktivitet prekoračio granicu, dok je uzorak II izvađen poslije flokulacije t. j. u vrijeme, kad je veći dio sola miješanjem prešao u krupne, od početka voluminozne flokule, koje brzo sedimentiraju. To se očituje u padu tindalometrijskih vrijednosti u vrijeme od uzimanja prvog uzorka do uzimanja drugog.

Proces stvaranja tako krupnih čestica, da one u roku od nekoliko sati sedimentiraju (koagulacija), a koji traje u nestabilnom području oko 5 sati, skraćuje se prema tome miješanjem na svega nekoliko minuta.

DISKUSIJA

Sl. 1 daje nam nadopunu sl. 5 iz prvog rada¹). Te dvije slike prikazuju vremenske tokove u ovisnosti od načina pripreme taložnih sistema. U prvom radu taložni su sistemi pripremani miješanjem komponenata u vrijeme od 10 sekundi. Ovdje su uzorci dobiveni vađenjem iz sola, u kome je

glavna masa primarnih čestica nastala u aktivitetnom području pJ od 4 do 5, a dalje je otopina, u kojoj su te čestice bile, postepeno mijenjale aktivitet preko čitavog ekvivalentnog područja. Uz to je bio sol čitavo vrijeme miješan. Ta se razlika u načinu pripreme očituje samo u vremenskom toku u području poslije prelaza flokulacione granice (krivulja III sl. 5 u prvom radu i krivulja V, VI, VII, sl. 1 i krivulja II sl. 7), dok se u stabilnom području (krivulja I i II, sl. 5 u prvom radu i I, sl. 1) karakter vremenskog toka ne mijenja s načinom pripreme. Na taj smo način dali i obrazloženje za razliku u obliku krivulja na sl. 5 prvog rada i sl. 1 drugog.

Krivulja za $c_{AgJ} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ na sl. 7 i 8 iz prvog rada i sl. 2 i 3 čine jednu cjelinu. One nam karakteriziraju disperzno stanje taložnih sistema u razna vremena nakon pripreme sola.

Sl. 2 daje nam najraniji vremenski presjek (oko 1 minutu), iz kojeg možemo viditi utjecaj AgJ u vrlo finom disperznom stanju na stabilitetnu granicu aktiviteta taložnih jona. Dok smo u prvom radu (sl. 7) odredili tu granicu poslije potpune koagulacije kod vrijednosti od +170 mV ($p_{Ag} = 6,6$) uz koncentraciju $NaNO_3$ $1,0 \cdot 10^{-3}M$, to smo je sada odredili prije koagulacije kod vrijednosti od +186 mV ($p_{Ag} = 6,5$). Razliku u tim vrijednostima pripisujemo činjenici, što su u prvom slučaju vrijednosti bile izmjerene uz krupno-disperzni AgJ , dok su u drugom slučaju izmjerene uz AgJ u najviše disperznom stanju (status nascens).

Iz sl. 7 prvog rada i sl. 3 ovog možemo zaključiti, da se aktivitetna granica u vrijeme poslije koagulacionog maksimuma (5 sati) do potpune sedimentacije (34 sata) u granicama eksperimentalne točnosti više ne mijenja.

Razliku u obliku maksimuma u blizini $pJ = 8$ na tim slikama moramo svesti na različite elektrode. U prvom smo radu upotrebljavali neparafiniranu elektrodu i mjerili smjerom $J^- \leftarrow Ag^+$. Za taj način mjerenja znamo, da daje u području ispod +150 mV pozitivna odstupanja od teoretskih vrijednosti (1. krivulja IV sl. 4).

Sl. 5. daje nam pregled svih pojava, koje smo do sada primjetili u vezi s procesom taloženja AgJ niskih koncentracija u ekvivalentnom području.

Krivulja I pokazuje ovisnost aktiviteta »flokulacije« o koncentraciji neutralnog elektrolita. Dodamo li uz miješanje u negativni svježi sol toliko $AgNO_3$ da aktivitet pređe tu granicu (krivulja I) onda će u roku od nekoliko minuta koloidni AgJ sola preći u okom vidljive čestice — flokule.

Krivulje II i III prikazuju ekstrapolacijom dobivene aktivitete zamišljenih graničnih sistema. Vremenski tokovi tih sistema bili bi prelaznog tipa (krivulja II ili III sl. 1), koje dobivamo između stabilnih i nestabilnih sistema. Razlika između tih dviju krivulja (II i III) leži u sekundarnoj promjeni prividnog i mjerenog aktiviteta, do koje dolazi zbog disperzitetnih primjena srebrnog jodida i s time prouzrokovanih promjena u adsorpcionim ravnotežama. Krivulja II daje tu istu granicu poslije prije spomenuti disperzitetnih, a možda i strukturnih promjena i poslije promjena aktiviteta, do kojih je došlo uslijed uspostavljanja adsorpcionih ravnoteža na novo stvorenim oblicima srebrnog jodida.

Kod eksperimentalnog prelaza te granice sastavi tih sistema razlikuju se u količinama stabilnog i nestabilnog oblika. Posljedica je toga, da se mjerenja aktiviteta u sistemima graničnog područja u vremenima poslije koagulacije vrlo teško točno reproduciraju i pokazuju velika rasipavanja. Time tumačimo i nepravilna pomicanja aktiviteta od vrijednosti sl. 2 na vrijednosti na sl. 3.

Lijevo i ispod krivulje III nalazi se stabilno područje AgJ solova. Lijevo uz krivulju IV je područje bržeg stvaranja veoma stabilnih solova srebrnog jodida, u kojima su čestice toliko velike, da sedimentiraju u roku od nekoliko dana. Aktiviteti zamišljenih graničnih sistema krivulje II poprimaju u roku od 1 do 2 dana vrijednosti na krivulji III. Područje između krivulje II i I pripada sistemima u kojima AgJ u roku od nekoliko sati koagulira i sedimentira, a miješanjem u vrijeme od nekoliko minuta ne dolazi do flokulacije. Desno od krivulje I u sistemima u roku od nekoliko sati srebrni jodid koagulira i sedimentira, a miješanjem postaje koagulacija vrlo brza i vidljiva slobodnim okom (flokulacija), t. j. u roku od nekoliko sekundi čestice postaju toliko krupne, da sedimentiraju u roku od nekoliko minuta.

Utjecaj takovog miješanja prikazuje također sl. 7. Miješanjem sola, u kome je aktivitet poprimio vrijednosti, koje leže desno od krivulje I, sl. 5, dolazi do suspenzije u roku od nekoliko minuta. Mirovanjem sola takvog aktiviteta nastaje suspenzija, koja je definirana vremenskim tokom tindalometrijskih vrijednosti po krivuljama I, sl. 7, III. i IV. sl. 5 ovoga rada i III. sl. 5 prvog rada.

Krivulja IV sl. 5 utvrđuje položaj maksimuma uz $pJ = 8$ u brzini stvaranja koloidnog i stabilnog srebrnog jodida. Sedimenti, koji ovdje nastaju u daleko većoj mjeri, nego kod većih koncentracija suvišnog jodida, pokazuju mnoge sličnosti s dializiranim solovima De Bruyn-a³⁾ (vidi diskusiju ¹ na str. 134). Koliko je nama poznato, taj maksimum do sada nije bio poznat, a izgleda, da nema veze s izoelektričkim maksimumom ili koagulacijom u ekvivalenciji poznatom iz literature.

Proces, pod kojim se podrazumijevao do sada izoelektrični maksimum, obično je bio daleko manje definiran i on je sastavljen, već prema prilikama više ili manje, od flokulacije Gay-Lusac-ovog tipa, flokulacije date s krivuljom I sl. 5 ili također i koagulacije s neutralnim elektrolitom.

Kod viših koncentracija neutralnog elektrolita maksimum uz $pJ = 8$ postepeno se spaja s procesom starenja sistema (vidi niže) i s procesom koagulacije, do koje dolazi zbog povećane koncentracije neutralnog elektrolita.

Proces stvaranja stabilnog koloidnog sola u maksimumu $pJ = 8$ moramo također razlikovati od procesa »starenja sistema«, do kojeg dolazi kod viših koncentracija neutralnog elektrolita (između $5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1}M$) (u području ispod lijevog dijela krivulje III sl. 5.)

Sediment, kojega nalazimo nakon nekoliko dana do tjedana u tom području lijepi se uz stijenke prilikom sedimentacije, a kad ga promućkamo, nastaje suspenzija krupnih čestica, koja u roku od nekoliko minuta sedimentira (krivulja I, sl. 5). Vremenski tokovi tih sistema ne pokazuju

³⁾ H. de Bruyn i J. Th. G. Overbeek, Kolloid-Z. 84 (1938) 186.

karakteristični porast poslije nekoliko dana, kakvog primjećujemo u području u blizini $pJ = 8$. U maksimumu tog područja nastaju sedimenti, koji i nakon sedimentacije ostaju koloidni. S porastom koncentracije NaNO_3 nastali sediment prestaje biti koloidan, i prelazi u sediment sličan onom, koji nastaje starenjem. Boja sedimentata nastalih starenjem je više sivkasta, dok je boja sedimenta uz $pJ = 8$ više svijetlo smeđe-žuta.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 27. siječnja 1951.

ABSTRACT

Methorics of the Precipitation Processes, IV.

The Influence of the Activity of the Precipitating Ions, the Concentration of the Neutral Electrolyte and of the Speed of Stirring on the Formation of the Precipitate of Silver Iodide

by

M. MIRNIK and B. TEŽAK

EXPERIMENTAL

The principle of the measuring technique was discussed previously^{1), 2)}. The systems were prepared according of the procedure we described in a previous publication (1) p. 122 and 139) The activities of the solutions were measured during the preparation of the sols by means of an experimental arrangement described in publication²⁾. The silver electrode was coated with silver iodide electrolytically and covered with paraffin. A solution of AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-2} \text{N}$) was pipetted to the solution of NaI and NaNO_3 which was stirred by a propeller. The concentrations of the solution were calculated in such a way that the resulting concentration of the sol was $1 \cdot 10^{-4} \text{M AgI}$, and the activity about $pJ = 5$ ($\text{EMF} = + 80 \text{ mV}$). The AgNO_3 solution was added at intervals of 2.5 minutes. One minute after the addition of AgNO_3 a sample of 10 ml was transferred by means of a pipette into a test tube ($16 \times 160 \text{ mm}$) and the turbidity (tyndallometric value) of the suspension measured. The EMF was measured each time immediately before a new quantity of silver nitrate was added. In this way a series of systems was prepared covering the whole equivalent region from $pJ = 5$ to $pAg = 5$. The change of turbidity of these systems with time was measured for thirty hours and then the activity of each system was measured again by means of the experimental device described in publication¹⁾ fig. 3, but with electrode covered with paraffin.

RESULTS

The study of the change of tyndallometric values fig. 1 of these systems with increasing quantities of silver nitrate shows that by adding several times quantities of $1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ val/litre AgNO_3 to the negative stable sol (concentration of $\text{AgI} = 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) in the region of $pI = 6$, to, $pAg = 6$, two kinds of influence may be observed. First mode of action is best seen if we plot the tyndallometric values (turbidities) measured in the first minute after the addition of silver nitrate against the activities measured at the same time (fig. 2). The section of the tangent on the steep part of the curve with the axis of abscissa gives directly the minimum activity of silver ions producing the coagulation. These values measured for different concentrations of sodium nitrate (fig. 3) served as the basis for the construction of curve II, fig. 5. The rapid increase of the tyndallometric values falls off again. In the first system after the maximum or

in the system at the maximum itself a quick flocculation of the largest part of silver iodide into large floccules can be observed. The activity at which such flocculation occurs depends on the intensity and the duration of agitation of the sol as well as on the activity of the sol before and after the beginning of the flocculation. The values of the flocculation activities measured for various concentrations of sodium nitrate (fig. 4) were used for the construction of curve I, fig. 5.

The second mode of action is reflected in the type of curve obtained by plotting the time against the turbidities (fig. 1). There are three types of time-turbidity curves: the first type (curve I, fig. 1) belongs to systems with iodide activities in the range limited on the one side by the point of intersection of the tangent and the abscissa (fig. 2). The second type of curves (curve II, III and IV, fig. 1) belongs to systems in the range of activities from this intersection point to the maximum of the curve (fig. 2), while the third type (curves V, VI and VII, fig. 1) relates to systems in which a visible coagulation takes place. This second mode of action can be represented also by a curve connecting the tyndalometric values and the activities measured at the time when the process of sedimentation and coagulation of unstable systems is already completed i. e., after 1 or 2 days (fig. 3). On this diagram two sharp maxima can be seen. The last system with a low turbidity (tyndalometric value) and with the AgI in colloidal state is situated immediately on the left hand side of the second sharp maximum. This system will develop according to the course shown by the curve I, fig. 1. It will remain stable for several weeks, probably several months or even years. The activities of such systems, measured for various concentrations of NaNO_3 , are plotted on fig. 5 (p. 50). They represent the activities of the last stable systems. The next system with the turbidity value on the peak of the second maximum will sediment very rapidly (within 2 to 3 days, fig. 5, p. 50). The corresponding activity value is the activity of the first unstable system for the given NaNO_3 concentration.

In the neighbourhood of +80 mV several systems can be found with increased turbidities. These high values of turbidity correspond to systems with the time change shown on fig. 5, curve I.¹⁾ Such systems remain also stable more than one year. After a period of two or three months a large part of the disperse phase sediments. However, the sediment is easily reprecipitated by shaking. It takes several days before the particles sediment again. (See publication¹⁾ p. 129 and 129). The activities of systems showing the maximum turbidity at that time after shaking are marked in fig. 5 by forming the curve IV.

In the stable region in the neighborhood of equivalency the AgI shows two forms. The first form is highly disperse. One can find this form in fresh sols immediately after the preparation (sols »in statu nascendi«) and in old sols in the uppermost layer. The second form is also negative and colloidal but not so highly disperse. One can find this form in old negative sols (7 days or more) as a heavy oily liquid at the bottom of the container. A particularly large of this coarse colloidal form can be found in systems showing high turbidity values in the neighbourhood of $pJ = 8$.

Fig. 4 shows segments of curves similar to those on fig. 2, but for measurements taken for various concentrations of NaNO_3 . Activities obtained by letting the tangent to intersect with the abscissa served for the construction of curve II, fig. 5, while the activities marked by an arrow served for the construction of curve I, fig. 5. This curve shows the minimum activities of Ag-ions at which a visible and rapid coagulation takes place immediately after the addition of AgNO_3 .

Fig. 5 summarizes the most important phenomena observed when AgI is precipitated in such a way that the activity of Ag-ions is increased continuously from $pI = 5$ to $pAg = 5$, for various concentrations of NaNO_3 .

Curve I, fig. 5 points out the activities at which a visible flocculation takes place (see figs. 1, 2 and 4).

Curve II shows the relation between the stability limit of the activity and the concentration of the neutral electrolyte. These activity limits were measured for sols »in statu nascendi«.

Curve III shows the relation between the stability limit of the activity and the concentration of the neutral electrolyte. This activity limit was measured for sols in dispersity and adsorption equilibrium. The curve was obtained by interpolation between the points of the last stable ([-) and the first unstable ([-) system.

The measurements on the horizontal part of the curve III fig. 5 were obtained in the following way:

A series of test tubes containing 5 ml of NaNO_3 solution of increasing concentration was prepared. To each of the test tubes 5,0 ml of AgI sol (EMF = 60 mV, $\text{AgI} = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $\text{NaNO}_3 = 1,0 \cdot 10^{-4}$) was added 25 minutes after the preparation of the sol. The same procedure was repeated with a sol (EMF = + 20 mV) obtained by adding 80 minutes after the preparation more silver nitrate to the primary sol. The turbidities were measured 30 seconds 12 minutes and 24 hours resp. after mixing the sol and the sodium nitrate solutions. Fig. 6 shows these results in the form of concentration tyndallograms. In construction of the horizontal part of curve III, fig. 5 the first stable sol (—) was that which showed increasing tyndallogram values even after 24 hours, the first unstable sol was that which showed marked sedimentation at that time and, accordingly, decreasing tyndallogram values (—|).

Curve IV gives the dependence of the activity at which the greatest part of the sol transforms into the stable coarse form, on the concentration of NaNO_3 (maximum at $\text{pI} = 8$).

Hence, the curves on fig. 5 divide the field of the system: »log concentration of NaNO_3 — pAg« in several regions, and we can state in advance how a certain AgI sol is going to change with time and what form will the AgI dispersion take at a given time after the preparation of the precipitating system.

Three regions can be distinguished:

(1) the stable region on the left hand side and below curve III containing also the region of the maximum at $\text{pI} = 8$, and the region of the aging of the systems.

(2) the region of coagulation characterized by time curves of the type II, III and IV fig. 1; this region is situated between the curve I and the curve II (fig. 5).

(3) the flocculation region; in this region the sol — when agitated — transforms within a short time (several minutes) into a suspension; if the sol is not agitated, the coagulation takes place according to the time curves III and IV, fig. 1.

If the system is left to develop for 30 hours, changes in dispersity induce also the changes in adsorption. These changes are indicated by the displacement of the activity from the curve II to the curve I.

The influence of the agitation on the process of coagulation is illustrated on fig. 7. By rapidly adding a predetermined quantity of AgNO_3 solution to the AgI sol (EMF = + 20 mV, concentration $\text{AgI} = 10 \cdot 10^{-4}\text{M}$, concentration $\text{NaNO}_3 = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{N}$) the EMF was increased to 260 mV. Two minutes after this addition a sample was taken and transferred into a test tube (16×160 mm), and the turbidity measured in the usual way. The rest of the sol was agitated, and a new sample taken 10 minutes after the last addition of AgNO_3 . The time change of this sample is shown on fig. 7., curve II. Curve I belongs to a sol in which the flocculation has not yet taken place, because it was not agitated long enough. Curve II belongs to the same sol, that flocculated rapidly because it was agitated long enough.