

Metorika taložnih procesa. V.

Pozitivno stabilno područje precipitacionog sistema srebrni nitrati-natrijev jodid

M. MIRNIK i B. TEŽAK

Srebrni jodid ostaje u koloidnom obliku stanovito vrijeme poslije taloženja i u sistemima sa suviškom Ag-jona. Područje tog stabilneta utvrdili smo analizom vremenskih tokova tindalometrijskih vrijednosti kod sistema s različitim suvišcima srebrnog nitrata.

EKSPERIMENTALNI DIO

Tehnika mjerenja u pogledu određivanja tindalometrijskih vrijednosti ista je kao u prijašnjim radovima^{1), 2), 3)}.

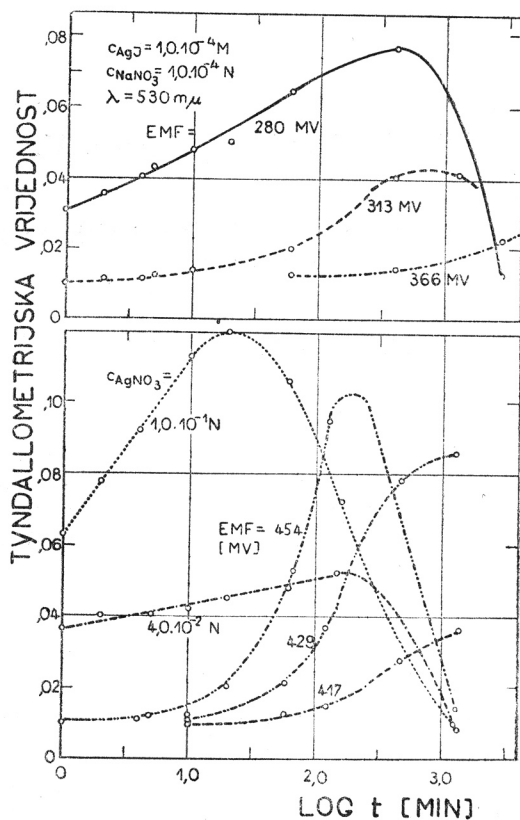
Suvišak Ag-jona određen je ili direktnim odmjerivanjem AgNO_3 ili mjerenjem EMF (elektromotorne sile) članka: zasićena kalomel-elektroda — elektrolit — parafinirana AgJ-elektroda. Taložni sistemi pripremani su na ovaj način: Prva serija epruveta (16×160 mm) sadržavala je po 5.0 ml AgNO_3 postupno sve većih koncentracija. Druga serija sadržavala je po 5 ml. $2,0 \cdot 10^{-4}$ N NaJ s potrebnim dodatkom NaNO_3 . Reakcione smo komponente miješali tako, da smo lijevali tekućinu 7 puta iz jedne u drugu epruvetu, a najprije NaJ u AgNO_3 . To je miješanje trajalo oko 10 sekundi. Iza toga smo u određenim vremenskim razmacima mjerili tindalometrijske vrijednosti.

Sl. 1. prikazuje nekoliko vremenskih tokova tindalometrijskih vrijednosti na sistemima s pAg-vrijednostima od 1 do 5 uz koncentraciju NaNO_3 $1 \cdot 10^{-4}$ N. Odabrani primjeri prikazuju nam nekoliko tipičnih krivulja. EMF-vrijednosti, pripisane uz svaku krivulju, pokazuju nam ovisnost tipa vremenskog toka o aktivitetu Ag-jona u otopini. Gornji dio slike karakterizira prestanak nestabilnog područja i prelaz u stabilno. Donji dio slike karakterizira nam prestanak stabilnog područja s povećanim suvišcima Ag-jona. Sistematski možemo tu ovisnost prikazati tako,

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

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

³⁾ M. Mirnik i B. Težak, Arhiv kem., 23 (1951) 44.

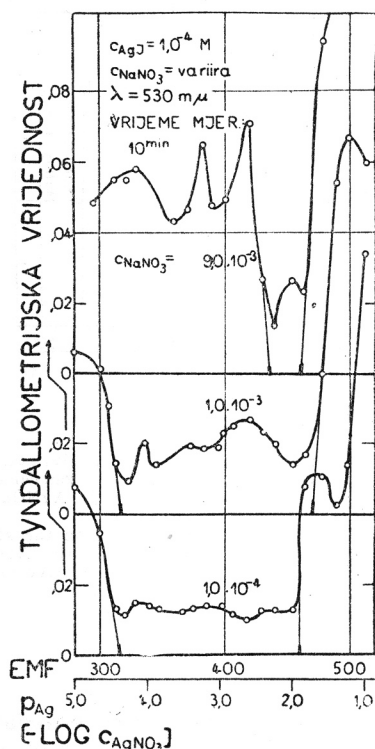


Sl. 1. Utjecaj aktiviteta taložnih jona (Ag^+ i I^-) na vremenski tok tindalometrijskih vrijednosti. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: Logaritam vremena u minutama. Krivulje uz aktivitet (EMF članka Ag/AgI elektroda — zasićena kalomel-elektroda) odnosno negativni logaritam koncentracije $AgNO_3$: 280, 313, 366, 417, 429, 454 mV i $4.0 \cdot 10^{-2}$, $1.0 \cdot 10^{-1} N$ $AgNO_3$.

Fig. 1. The influence of the activity of the precipitating ions (Ag^+ and I^-) on the change of the tyndalometric values with time. Ordinate: The tyndalometric values. Abscissa: The logarithm of time in minutes. The curves are drawn for the EMF of the cell: $Ag - AgI$ electrode — saturated calomel electrode and the negative logarithm of the concentration of silver nitrate respectively. EMF: 280, 313, 366, 417, 429 and 454 mV. Concentration of silver nitrate: 4.0×10^{-2} and $1.0 \times 10^{-1} N$.

da na ordinatu nanesimo tindalometrijske vrijednosti izmjerene u određeno vrijeme poslije miješanja taložnih komponenata, a na apscisu EMF vrijednosti. (Aktivitetni koncentracioni tindalogrami). Sl. 2 daje nam 10-minutne tindalograme, mjerene uz razne koncentracije $NaNO_3$.

Na tim krivuljama visoke tindalometrijske vrijednosti pokazuju na aktivite one sistema, u kojima nakon miješanja nastupa koagulacija, za koju možemo iz sl. 1. zaključiti, da svršava u roku od 1—2 sata. Niske vrijednosti ukazuju na sisteme, koji ostaju u vrijeme od 1—2 dana stabilni. U tim sistemima tindalometrijske vrijednosti sporo rastu, a do postupne sedimentacije nastalog taloga dolazi tek za vrijeme starenja sistema, (po-

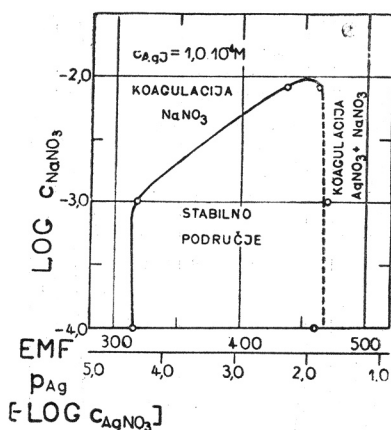


Sl. 2. Utjecaj koncentracije NaNO_3 na 12-minutne tindalograme. Ordinata: Tindalometrijska vrijednost. Apscisa: EMF članka Ag/AgI -elektroda — zasićena kalomel-elektroda u mV, odnosno negativni logaritam koncentracije AgNO_3 . Krivulje za koncentraciju NaNO_3 : $1,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$, $9,0 \cdot 10^{-3}$ N. Presjecište tangenata s apscisom daje aktivitetnu granicu pozitivnog stabilneta uz razne koncentracije NaNO_3 .

Fig. 2. The influence of the concentration of sodium nitrate on the 12-minutes tyndallograms. Ordinate: The tyndallometric values. Abscissa: The EMF of the cell: $\text{Ag} - \text{AgI}$ electrode — saturated calomel electrode in mV and the negative logarithm of the concentration of silver nitrate respectively. The curves are drawn for the concentration of sodium nitrate: $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ and $9,0 \times 10^{-3}$ N. The intersecting point of the tangent with the abscissa gives the activity limit of the positive stability at various concentrations of sodium nitrate.

slije 1—2 tjedna). Razmak između stabilnih i nestabilnih sistema dosta je malen, tako da se to očituje u brzom porastu krivulja vremenskih tindalograma. Presjecište tangente na strmom dijelu krivulje s apscisom daje nam ekstrapolirani približni granični aktivitet između stabilnog i nestabilnog područja.

Ovisnost stabilnog područja o aktivitetu Ag -jona i koncentraciji neutralnog NaNO_3 možemo prikazati s diagramom, u kome je ordinata negativni logaritam koncentracije NaNO_3 , a apscisa aktivitet taložnog jona (EMF). Tu ovisnost prikazali smo na sl. 3. Krivulja dijeli stabilno područje od područja u kome će doći do koagulacije.



Sl. 3. Utjecaj koncentracije NaNO_3 na stabilitetnu granicu aktiviteta. Ordinata: logaritam koncentracije NaNO_3 . Apscisa: EMF članka Ag/AgI -elektroda — zasićena kalomel-elektroda, odnosno negativni logaritam koncentracije AgNO_3 .

Fig. 3. The influence of the concentration of sodium nitrate on the stability limit of the activity. Ordinate: The logarithm of the concentration of sodium nitrate. Abscissa: The EMF of the cell: $\text{Ag} - \text{AgI}$ electrode — saturated calomel electrode and the negative logarithm of the concentration of silver nitrate respectively.

DISKUSIJA

Pozitivno je stabilno područje u poredbi s negativnim (³ sl. 5) mnogo manje. Do koagulacije na desnoj strani sl. 3. kod niskih vrijednosti p_{Ag} dolazi uslijed povećane koncentracije NO_3 -jona. Do povećanja pak koncentracije NO_3 -jona dolazi s porastom koncentracije AgNO_3 . Kod promatranja sl. 1), 2) i 3) treba uvijek imati na umu, da paralelno s padom p_{Ag} -vrijednosti raste koncentracija NO_3 -jona, koja je u tom području koagulator.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 27. siječnja 1951.

ABSTRACT

Methorics of the Precipitation Processes. V

The Positive Region of Stability in the Precipitation System Silver Nitrate — Sodium Iodide

by

M. MIRNIK and B. TEŽAK

The change of tyndalometric values with time was determined for colloidal systems obtained by mixing equal volumes of NaI and NaNO_3 with solutions of AgNO_3 (fig. 1). The concentrations of the solutions were chosen in such a way that the resultant AgI sol concentration was $1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$; the concentration of NaNO_3 was held fixed while the concentration of the excessive AgNO_3 was varied. AgNO_3

excess was determined either by measuring the EMF of the cell: saturated calomel electrode —Ag/AgI electrode (covered with paraffin) or by direct measurements of the quantity of added AgNO_3 . The time curves of systems which coagulate within one to two hours (unstable systems) differ from those in which AgI remains stable for a longer time (one to two days, fig. 1) Concentration (activity) tyndallograms (fig. 2) i. e. curves obtained by plotting tyndalometric values against the logarithm of the concentration of Ag-ions (logarithm of the activity, EMF) measured at constant concentration of neutral electrolyte and at a given time after mixing the precipitating components, rise sharply at the boundary between the stable and unstable regions. The intersections of the tangents on the steep parts of the curves and the abscissae give the stability limit of the Ag-ion activity, if the concentration of the neutral electrolyte is fixed; if the concentration of AgNO_3 increases, these intersections give the stability limit for AgNO_3 concentration. These values are plotted in Fig. 3 (log concentration of neutral electrolyte against log of the activity of Ag-ions); they determine the region of the positive stability of the precipitating system NaI-AgNO_3 .

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 27, 1951]