

**METORIKA TALOŽNIH PROCESA. III**  
**»KOMPLEKSNA« TOPLJIVOST SREBRNOG RODANIDA**  
**U VODENIM OTOPINAMA KALIJEVOG RODANIDA**  
**I SREBRNOG NITRATA**

**V. Stubičan i B. Težak**

Ponašanje taložnog sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KCNS}$  u vodenim otopinama veoma je slično ponašanju sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KHal}$ . Na njemu se mogu studirati ne samo pojave taloženja, koagulacije i svih faktora koji utječu na koloidnu disperziju, već i stvaranje »kompleksnih« spojeva, koji su naročito interesantni radi proučavanja jonskog djelovanja, kao i za rasvjetljavanje područja kemijske veze.

Za ispitivanje kompleksnih spojeva dolaze u obzir slijedeće metode: topljivost, sniženje ledišta, povišenje vrelišta, ispitivanje vodljivosti, prenosnog broja, mjerenje potencijala i t. d.

Mi smo izabrali metodu topljivosti, jer nam poznavanje koncentracija, kod kojih nestaje kruta faza, daje djelomičnu mogućnost zaključivanja na karakteristične odnose među prisutnim jonima, kao i na faktore, koji uvjetuju razaranje kristalne rešetke.

Poznato je, da se  $\text{AgCNS}$  otapa u suvišku  $\text{KCNS}$  ili  $\text{AgNO}_3$ . Određivanje topljivosti srebrnog rodanida u kalijevom rodanidu izvršili su djelomično Hellwig<sup>1)</sup>, Occlshaw<sup>2)</sup> i Randall<sup>3)</sup>. Mi smo nadopunili njihova određivanja upotrebivši niže koncentracije srebrnog rodanida, a djelomično smo obuhvatili i ona područja, koja su obrađena po gornjim autorima, da bi provjerili našu eksperimentalnu metodiku.

Topljivost srebrnog rodanida u vodenim otopinama srebrnog nitrata nije još bila predmetom ispitivanja, pa smo je djelomično odredili.

Ovaj je rad međutim dio rezultata dobivenih na ispitivanju karakteristika taložnog sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KCNS}$ .

---

<sup>1)</sup> Hellwig: Z. anorg. Chem., 25, 166—83 (1900), prema: A. Seideli, Solubilities of inorganic and metal organic compounds (1940) Vol. I. str. 30, 58.

<sup>2)</sup> V. Occlshaw: J. Chem. Soc. 1932, 2407.

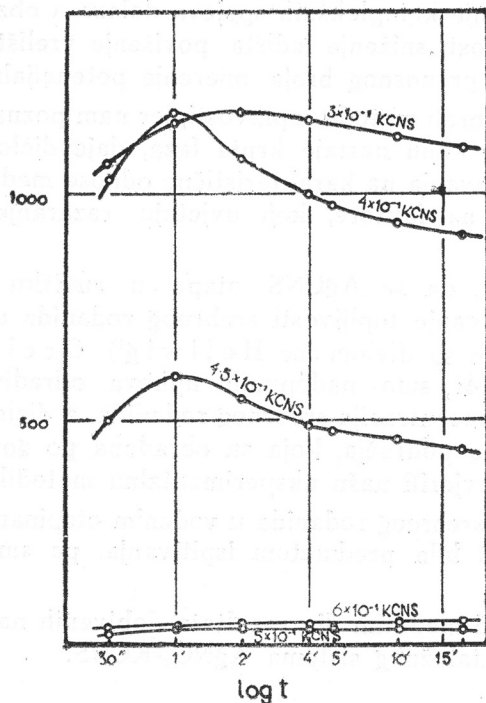
<sup>3)</sup> Randall M. and Haeford J. O., J. Amer. chem. Soc., 52, 189 (1930).

## EKSPERIMENTALNI DIO

*Metoda mjerenja i nalaženje granice sistema s kristalnom fazom prema »kompleksnoj« topljivosti.*

Topljivost je bila određena tindalometrijskom metodom. Dodavanjem otopini srebrnog nitrata poznate i rastuće količine kalijeveg rodanida odredili smo ekstrapolacijom koncentraciju kod koje ne dobivamo više tindalov efekt. Na isti smo način odredili topljivost srebrnog rodanida u srebrnom nitratu dodajući otopini kalijeveg rodanida poznate i rastuće količine srebrnog nitrata.

Mjerenje bilo je izvedeno na ovaj način: u epruvetama od 15 mm promjera otpipetirano je 5 ml. otopine srebrnog nitrata jednake koncentracije. Posebno je otpipetirano 5 ml. otopine kalijeveg rodanida rastućih koncentracija. Odgovarajuće oto-



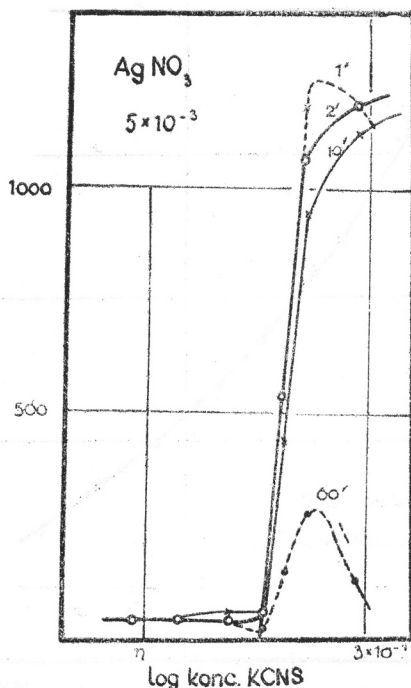
Sl. 1. Relativne mutnoće u zelenom svijetlu u odnosu prema logaritmu vremena. Koncentracija srebrnog nitrata  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l, rastuće koncentracije kalijeveg rodanida.

Fig. 1. Relative turbidity in green light in relation to the logarithm of time. Concentration of silver nitrate:  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M/litre with increasing concentration of potassium sulphocyanide.

pine srebrnog nitrata i kalijevog rodanida pomiješane su na približno jednak način i izvršeno je mjerenje relativne mutnoće svakog sistema u 30 sekunda i 1, 2, 4, 5, 10, 20, 60 minuta s Pulfrichovim fotometrom u kombinaciji sa Zeissovim nefelometrom, dok je temperatura od 20°C držana konstantnom pomoću Hoeplerovog termostata u granicama od  $\pm 0,1^\circ$ .

Na slici 1 imamo dvije vrste krivulja, krivulje za one koncentracije kalijevog rodanida, kod kojih je relativna mutnoća približno 30 (tu mutnoću pokazuje i destilirana voda, uz upotrebu filtra s optičkim područjem oko 530 m $\mu$ ) i krivulje visoke mutnoće za koncentracije kalijevog rodanida, kod kojih je nastupilo taloženje. Učinimo li presjeke kroz jednaka vremena, dobivamo krivulje prikazane na sl. 2.

Dobivene krivulje pokazuju linearan pad mutnoće kod većih koncentracija kalijevog rodanida.

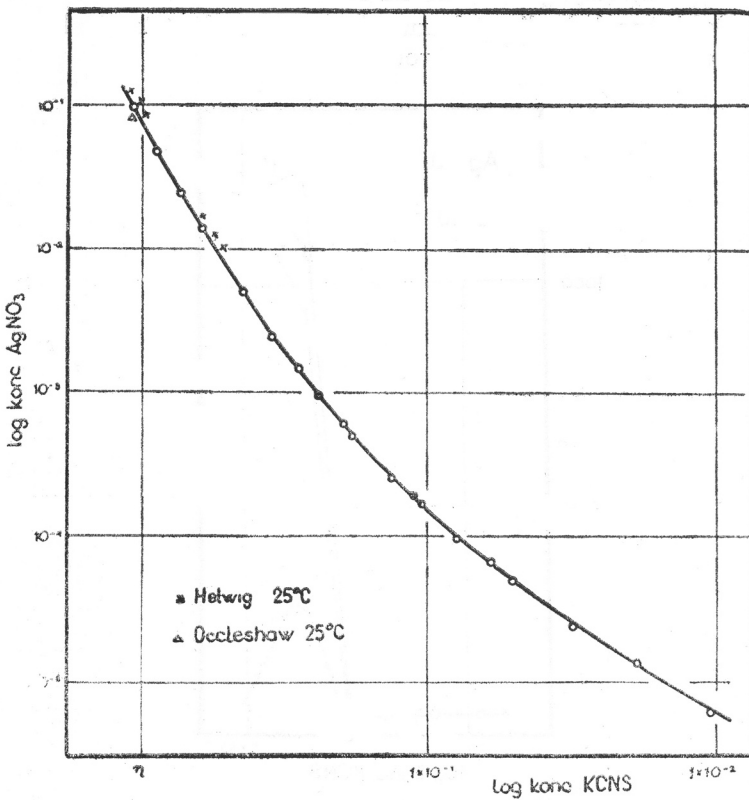


Sl. 2. Relativne mutnoće u zelenom svjetlu u ovisnosti o logaritmu koncentracije kalijevog rodanida u 1, 2, 10 i 60 minuta. Koncentracija srebrnog nitrata  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

Fig. 2. Relative turbidity in green light in relation to the logarithm of concentration of potassium sulphocyanide in 1, 2, 10 and 60 minutes. Concentration of silver nitrate:  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M/litre.

Postavlja se međutim problem odabiranja vremena, kod kojega ćemo izvršiti ekstrapolaciju mutnoće na vrijednost nula. Kod većih koncentracija reakcionih komponenata razna vremena nam daju istu ekstrapolacionu vrijednost, međutim to se ne događa uvijek. Odabiranje tog vremena moramo povezati s karakteristikama dotičnog taloga t. j. sa brzinom rasta čestica i sa njihovom stabilnošću. U našem slučaju čestice taloga brzo rastu i brzo sedimentiraju. Mi smo kod onih koncentracija, kod kojih se ekstrapolacione vrijednosti za razna vremena ne poklapaju, uzeli kao mjerodavno ono vrijeme, kod kojega su čestice već potpuno izrasle, da nisu počele sedimentirati.

8/3

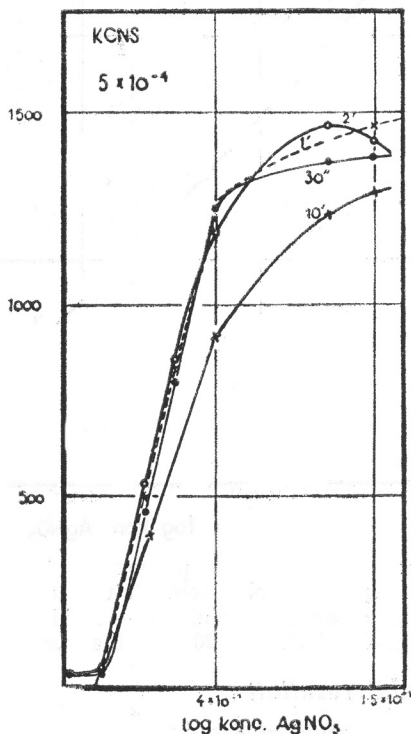


Sl. 3. Granica između »kompleksne topljivosti« i izlučivanja krute faze za taložni sistem  $\text{AgNO}_3$ -KCNS, kalijev rodanid u suvišku kod 20°C.

Fig. 3. The boundary: »complex solubility« — solid phase for the precipitation system  $\text{AgNO}_3$ -KCNS at 20°C with potassium sulphocyanide in excess.

Tindalov efekt praćen je do 60 minuta, pa smo na taj način kontrolirali, da nam u prvo vrijeme bistrine otopine ne bi naknadno pokazale izvjestan efekt.

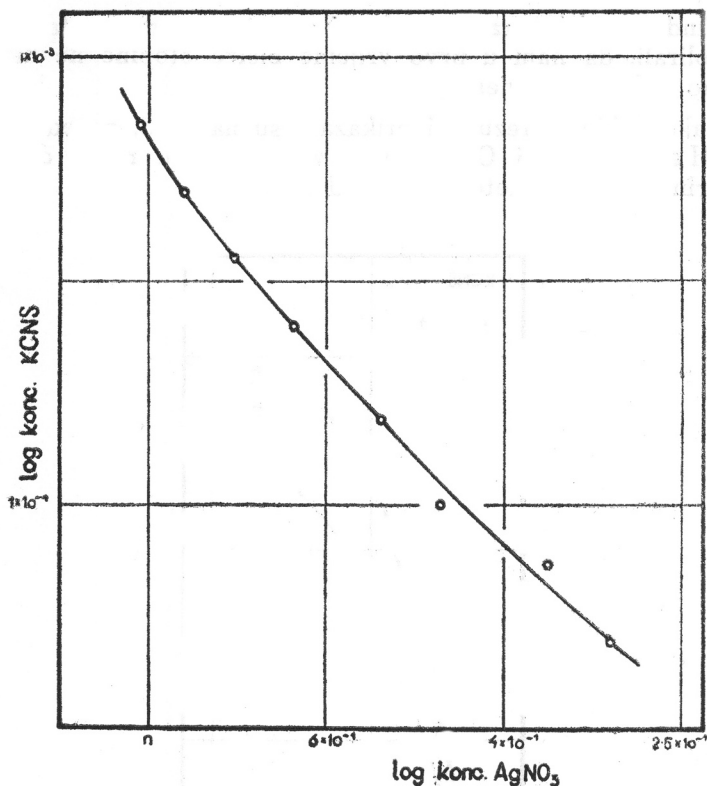
Tako dobiveni rezultati prikazani su na sl. 3, pored rezultata Hellwiga<sup>1</sup> i Occlasha<sup>2</sup>, koji su radili drugom eksperimentalnom metodikom kod 25°C.



Sl. 4. Relativne mutnoće u zelenom svjetlu u ovisnosti o logaritmu koncentracije srebrnog nitrata. Koncentracija kalijevog rodanida  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Fig. 4. Relative turbidity in green light in relation to the logarithm of concentration of silver nitrate. Concentration of potassium sulphocyanide  $5 \cdot 10^{-4}$  M/litre.

Na isti smo način odredili topljivost srebrnog rodanida u srebrnom nitratu. I u ovom smo slučaju mogli upotrijebiti ekstrapolacionu metodu u koncentracionom području, u kojem smo radili, kako je to prikazano na slici 4.

Rezultati, koje smo dobili prikazani su na slici 5.



Sl. 5. Granica između »kompleksne topljivosti« i izlučivanja krute faze za taložni sistem  $\text{AgNO}_3$ -KCNS, srebrni nitrat u suvišku kod  $20^\circ\text{C}$ .  
 Fig. 5. The boundary: »complex solubility« — solid phase of the precipitation system  $\text{AgNO}_3$  - KCNS at  $20^\circ\text{C}$  with silver nitrate in excess.

### Ekperimentalni rezultati

a) topljivost srebrnog rodanida u vodenim otopinama kalijevog rodanida za  $20^\circ\text{C}$

AgCNS	KCNS	AgCNS	KCNS
mol/l		mol/l	
0.10	1.000	0.00070	0.233
0.050	0.840	0.00050	0.200
0.025	0.707	0.00025	0.150
0.015	0.615	0.00020	0.105
0.010	0.540	0.00015	0.094
0.005	0.441	0.00010	0.080
		0.00007	0.056
0.0025	0.352	0.00005	0.050
0.0015	0.281	0.000025	0.025
0.0010	0.259	0.000013	0.019
		0.000007	0.010

b) topljivost srebrnog rodanida u vodenim otopinama srebrnog nitrata kod 20°C

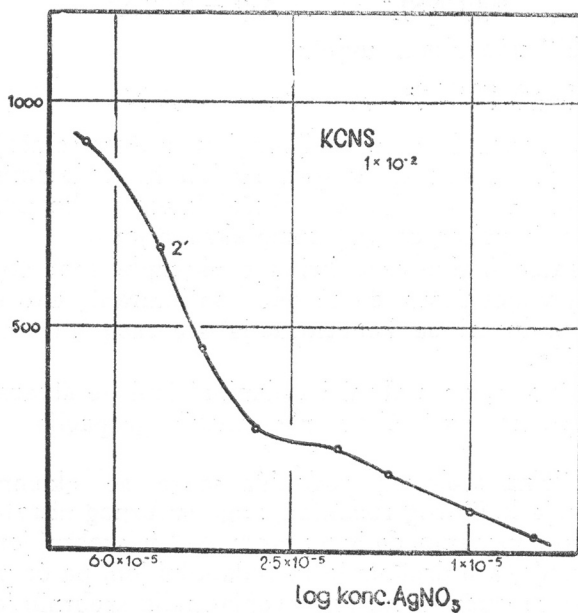
AgCNS	mol/l	AgNO <sub>3</sub>	AgCNS	mol/l	AgNO <sub>3</sub>
0.00070		1.020	0.00015		0.550
0.00050		0.912	0.00010		0.470
0.00035		0.804	0.000075		0.354
0.00025		0.640	0.000050		0.301

### Točnost mjerenja

Ekstrapolaciona metoda dozvoljava nam brže i jednostavnije određivanje granice kompleksna topivost-kruta faza od ostalih metoda, koje se osnivaju na tindalovom fenomenu. Kod postepenog traženja te granice točnost rezultata dana je izrazom

$$\frac{c_I + c_{II}}{2} \pm \frac{c_I - c_{II}}{2}$$

gdje je  $c_I$  koncentracija komponente u suvišku, kod koje još imamo taloženje, a  $c_{II}$  koncentracija te komponente, kod koje



Sl. 6. Relativne mutnoće u zelenom svijetlu u ovisnosti o logaritmu koncentracije srebrnog nitrata u 2 minute, koncentracija kalijevog rodanida  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

Fig. 6. Relative turbidity in green light in relation to the logarithm of concentration of silver nitrate after 2 minutes. Concentration of potassium sulphocyanide:  $1 \cdot 10^{-2}$  M/litre

dolazi do potpunog otapanja taloga. Kod naših određivanja možemo uzeti kao prosječnu pogrešku 2—3% od dobivenih rezultata.

Metoda ekstrapolacije nije međutim primjenljiva kod niskih koncentracija taložnih komponenata, jer je prelaz iz područja taloženja u područje stvaranja kompleksa postepen, kako se to vidi na slici 6.

#### DISKUSIJA

Općenito se uzima, da u slučaju kada srebrni ion ulazi u komplekse s halogenim jonima ili s rodanidnim i cijanidnim jonom, nastaju definirani kompleksi tipa  $\text{AgCl}_2^-$ <sup>4)</sup>,  $\text{Ag}_2\text{J}^+$ <sup>1)</sup>,  $\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$ <sup>1)</sup>,  $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ <sup>5)</sup> i t. d.

Rezultati, koje smo dobili, ne mogu se interpretirati, ako pretpostavimo stvaranje jednog kompleksnog jona n. pr.  $\text{Ag}(\text{CNS})_2$ . Kako kompleksni jon disocira, mora postojati ravnoteža između slobodnih jona i jona vezanih unutar kompleksa. Ako uzmemo na pr. kompleksni jon  $\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$  imali bismo ravnotežu



gdje mora biti udovoljeno uvjetu

$$(\text{Ag}^+) \cdot (\text{CNS}^-)^2 \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{CNS}^-}^2 < 1,6 \times 10^{-16}$$

Gornjem bi uvjetu bilo udovoljeno i u našem slučaju, ako uzmemo da je vrijednost faktora aktiviteta rodanidnih jona mnogo manja od teoretske. Isti slučaj imamo, ako pretpostavimo formiranje nekog drugog kompleksnog jona.

Analiziramo li dobivene krivulje »kompleksne« topljivosti (sl. 3 i sl. 5) vidjet ćemo, da su one kontinuirane, ako uzmemo za koordinate logaritme koncentracija srebrnog nitrata i kalijeveg rodanida.

Vjerovatno je, da srebrni i rodanidni joni ne stvaraju definirane komplekse, već čitav niz jonskih grupacija kinetičke prirode.

Ista količina srebrnog rodanida može se »kompleksno« otopiti u manje kalijeveg rodanida, nego srebrnog nitrata. To je razumljivo, ako uzmemo, da je u prvom slučaju srebrni jon centar jonske grupacije, a u drugom je to rodanidni jon, pa će postojati veća sterička mogućnost nagomilavanja malih srebrnih jona oko većeg rodanidnog nego obrnuto.

<sup>4)</sup> A. Pincus et Mlle A. M. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg., 46, 67 (1937).

<sup>5)</sup> Basset H. and Corbet A. S., J. Chem. Soc., 125, 1672 (1924).

<sup>6)</sup> Landolt-Bernstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5 Aufl. s. 632



Topljivost srebrnog rodanida u vodenim otopinama kalije-  
vog rodanida nešto je veća od topljivosti srebrnog jodida u vo-  
denim otopinama kalijevog jodida<sup>7)</sup>, a znatno veća od toplji-  
vosti srebrnog bromida u vodenim otopinama kalijevog bro-  
mida<sup>8)</sup> i srebrnog klorida u vodenim otopinama kalijevog klo-  
rida<sup>4)</sup>. Topljivost u ovom slučaju raste u smjeru



Takav red topljivosti u odgovarajućim vodenim otopinama kali-  
jevih soli ima se pripisati osim prostom elektrostatskom pri-  
vlačenju i drugim faktorima, koji su povezani s jonskom veli-  
činom, koja također raste u gornjem smjeru, a to su polariza-  
cija<sup>9)</sup>, hidratacija, sterički i kinetički utjecaji. Kod komplicira-  
nijih jona tipa  $\text{CNS}^-$  i  $\text{CN}^-$  moramo u obzir uzeti još djelovanje  
permanentnog dipola, koji je uzrokovan njihovim oblikom.

LABORATORIJ ZA FIZIČKU KEMIJU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 15. veljače 1950

#### ABSTRACT

**Methorics of the Precipitation Processes. III.**  
**The »Complex« Solubility of Silver Sulphocyanide in Aqueous Solutions**  
**of Potassium Sulphocyanide and Silver Nitrate**

by

V. Stubičan and B. Težak

The solubility of the silver sulphocyanide in aqueous solutions of  
potassium sulphocyanide and silver nitrate for concentrations of 0,1  
M/litre to  $6,5 \cdot 10^{-6}$  M/litre for the silver sulphocyanide in the first case,  
and for concentrations of  $7 \cdot 10^{-4}$  M/litre to  $5,0 \cdot 10^{-5}$  M/litre for the silver  
sulphocyanide in the second case, was determined by means of a Pulfrich  
photometer combined with a Zeiss nephelometer. All determinations were  
made at 20°C.

There is a considerable fall in relative turbidity at the boundary between  
the systems containing the solid phase and the region of the »complex«  
solubility. We have therefore been able to obtain the critical concentra-  
tion of the dissolving ion by extrapolating the relative turbidity to the  
zero value. The results obtained in this way agree with those of other  
authors, which have been obtained by other experimental procedures.

Analyzing the results on the basis of the conditions for a chemical  
equilibrium and from the shape of the obtained curves we were able  
to interpret the results only if a formation of ion clusters was supposed,  
containing the silver and sulphocyanide ions in different ionic ratios.

<sup>7)</sup> K. Schulz, neobjavljeni rezultati.

<sup>8)</sup> V. Vouk, neobjavljeni rezultati.

<sup>9)</sup> K. Fajans, Z. Krist., 66, 321 (1928).

It has also been shown that silver sulphocyanide is much more soluble in aqueous solution of potassium sulphocyanide than it is in aqueous solutions of silver nitrate.

Silver sulphocyanide is somewhat easier soluble in aqueous solutions of potassium sulphocyanide than is the case with silver iodide in aqueous solutions of potassium iodide, and much more soluble than silver bromide in aqueous solutions of potassium bromide and of silver chloride in aqueous solutions of potassium chloride. The solubility thus increases  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$ .

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
ZAGREB (CROATIA)

[Received, February 15, 1950]