

METORIKA TALOŽNIH PROCESA. II. UTJECAJ AKTIVITETA TALOŽNIH JONA NA STRUKTURU TALOGA SREBRNOG JODIDA

M. Mírník i B. Težak

Prateći taložni proces srebrnog jodida kroz duže vremenske periode pomoću tindalometrijskih mjerenja u razrijeđenim otopinama utvrđeno je, da je vrijednost za $pAg = 6.5-6.6$ karakteristična granica, koja određuje razvoj taloga u stabilni sol ($pAg > 6.5$) ili suspenziju ($pAg < 6.5$) u slučaju, da je ukupna koncentracija natrijeva nitrata jednaka 0.001 n.

Nastajanje taloga kod nižih koncentracija taložne tvari točno je definiran proces, koji se razlikuje od brze koagulacije (flokulacije) kod viših koncentracija. Ta je flokulacija kod viših koncentracija nazvana *Gay-Lussac-ovim maksimumom* u brzini taloženja, jer služi za utvrđivanje završne točke titracije po istoimenoj metodi.

Dalje je utvrđeno, da rotirajuće elektrode srebrnog jodida pokazuju manja odstupanja od teoretskih krivulja titracija nego mirujuće.

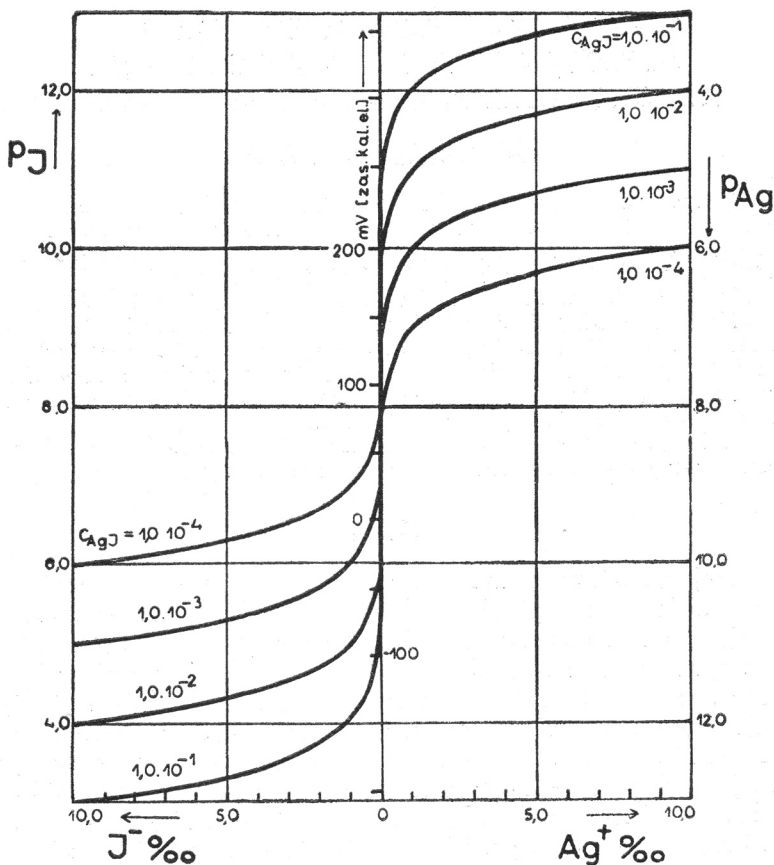
Uvod

Najjednostavnija metoda titracije halogenida sa srebrnim nitratom je metoda po *Gay-Lussac-u*. Kao završna točka titracije uzima se onaj dodatak titracione otopine, iza kojeg nastaje brzo zgrušanje taloga srebrnog halogenida. To zgrušanje uslijedi u roku od nekoliko sekundi do minuti i daje se trešnjom ili miješanjem pospješiti. Nazovimo takovo brzo zgrušanje taloga *flokulacijom*. Očito je, da kod prelaza kroz ekvivalentno područje prelazimo neku granicu u aktivitetima, gdje se stabilitet srebrnog jodida mijenja na skok. Općenito se stabilitet koloidnih solova pripisuje adsorpciji konstitutivnih jona. Svaka teorija stabilnosti koloida, koja bazira na principu adsorpcije bit će tako dugo nepotvrđena dok se ne prikupe kvantitativni podatci o adsorbiranoj količini tih jona, zavisnoj o aktivitetu otopine i oblicima adsorbensa. Zato treba najprije pronaći upravo tu granicu, jer kod nje dolazi do bitnog diskontinuiteta bilo u zakonu adsorpcije, bilo u adsorbiranoj količini.

Metodikom obične titracije nemoguće je ustanoviti taj kritični aktivitet, dakle traženu granicu, kod koje dolazi do flokulacije. Radovima *Kruyt-a*¹⁾ (vidi također²⁾) ta granica nije nikako određena. Za praktičke analitičke svrhe to nije ni potrebno. Veći će dio taloga flokulirati čim prođemo kroz ekvivalentno područje i rijetko će kad biti aktivitet takovog flokuliranog sola unutar

¹⁾ H. R. Kruyt i A. M. Klompé, *Kolloid-Beih.*, 54, 484 (1943); H. R. Kruyt i S. A. Troelstra, *Ibid.*, 54, 278 (1943).

²⁾ A. Lottermoser i W. Petersen, *Z. physikal. Chem.*, 133, 69 (1928).



Sl. 1. Teoretska krivulja titracije za taložnu reakciju $Ag^+ + J^- = AgJ$. Ord.: Logaritama aktiviteta jodnih odnosno srebrnih jona (Potencijal $Ag-AgJ$ elektrode prema zasićenoj kalomel elektrodi), Apsc.: Suvišak jodnog i srebrnog jona u %.

Fig. 1. Theoretical titration curve for the precipitation reaction $Ag^+ + I^- = AgI$. Ordinates: logarithm of the activity of silver and iodine ions resp. potential of $Ag-AgI$ electrode relative to the saturated calomel electrode. Abscissae: the excess of the precipitating ion in %.

područja p_J odnosno $p_{Ag} > 5$. To nam postaje razumljivo, ako podmotrimo sliku 1. Ta nam slika prikazuje teoretsku ovisnost potencijala elektrode srebrnog halogenida od omjera u sistemu prisutnih taložnih komponenata, a na temelju krivulja titracije, uz pretpostavku, da eksponent produkta topivosti za srebrni jodid iznosi 16.

Zamislamo da je svaka točka na takovoj krivulji dobivena mjerenjem aktiviteta taložnog jona pomoću mjerenja potencijala elektrodnog članka, kojemu je jedna elektroda standardna (zasićeni kalomel), a druga aktivna, uronjena u otopinu takovog sistema, koja korespondira sa aktivitetom dotičnog jona. Svi ostali utjecaji na potencijal takovog članka neka budu tako maleni, da ih možemo zanemariti. Dalje pretpostavimo, da je taloženje u momentu mjerenja potencijala potpuno, da se jon na talogu ne adsorbira i da suvišak tog jona ostaje u elektrolitu potpuno dissociiran i aktivan. Topivost taloga i faktori aktiviteta također nisu uzeti u obzir. (Vidi Lange i Schwartz³⁾ i Lange i Berger⁴⁾). Ako je nastali talog ekvivalentnog sastava, onda ćemo u točki ekvivalencije imati omjer komponenata jednak 1.000 ..., dok će aktiviteti konstitutivnih jona biti međusobno jednaki i zavisni o produktu topivosti taloga.

Svaku ćemo točku te krivulje zamisliti, da je dobivena mjerenjem aktiviteta u posebnom izoliranom taložnom sistemu. Držimo li u tako zamišljenoj seriji pokusa, kojom želimo postaviti krivulju titracije, količinu jedne taložne komponente konstantnom, a drugu variramo u granicama $\pm 10\%$ i tu promjenu nasimo kao apscisu, uz mjereni potencijal kao ordinatu, onda dobivamo snop bilogaritamskih krivulja, od kojih je svaka za određenu konačnu količinu c_{AgJ} taloga u litri. Od te konačne količine zavisi strmina tih krivulja i aktivitetno područje kroz koje te krivulje prolaze.

Mi prikazujemo naše krivulje za omjer komponenata u gornjim granicama, jer nam jedna desetnina % daje gornju granicu točnosti, s kojom možemo pipetiranjem odmjerivati razne količine taložnih komponenata bez naročitih pomagala i bez naročitih mjera opreza. Suvišak taložne komponente, kojim smo prikazali našu apscisu možemo jednostavno pribrojiti jedinici i time dobiti omjer taložnih komponenata.

Prema tome možemo sistematskim mjerenjima obuhvatiti slijedeća mjerna područja:

c_{AgJ} mol/l	mjerno područje	
	p_J	odn. p_{Ag}
0.1	< 4.5	
0,01	< 5.5	
0,001	< 6.5	
0.0001	< 7.5	
0.00001	< 8	

³⁾ E. Lange i E. Schwarz, Z. physikal. Chem., 129, 118 (1927).

⁴⁾ E. Lange i R. Berger, Z. Elektrochem., 36, 171 (1930).

Ta se razmatranja slažu s podacima o točnosti potenciometričke titracije, koje su dali Kolthoff i Lingane⁵⁾.

Predpostavimo, da iznosi kod ekvivalentne točke volumen titracione otopine 200 ml i da titriramo s 0,01 n otopinom srebrnog nitrata. Praktički najmanji dodatak srebrnog nitrata na litru titrirane otopine, dakle najmanja promjena koncentracije, koju možemo u praksi makrotitracije provesti, bit će $\frac{0.02 \times 0.01}{200} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ val/l (0.02 = volumen jedne kapi). Neka

smo se prije zadnjeg dodatka približili ekvivalenciji toliko, da uz sva gore spomenuta pojednostavnjenja titraciona otopina poprma $p_J = 5$. U tom ćemo slučaju s najmanjim dodacima od $1.0 \cdot 10^{-6}$ val/l dobiti najviše jednu točku unutar tog područja (p_J odn. p_{Ag} 6), a da ipak ne možemo nikada unaprijed odrediti, gdje će ona ležati. Povećanjem titracionog volumena i smanjenjem koncentracije titracione otopine dolazimo vrlo teško do cilja, bez obzira na to, što su za vrijeme titracije stvoreni talozi nastali pod prilikama, koje nikako ne određuju njihov jednolični sastav. Radeći na taj način vrlo ćemo teško naći ovisnost oblika nastalog taloga o uvjetima nastajanja. Radimo li »*in statu nascendi*« imat ćemo daleko jednostavnije uvjete, koje je lako kontrolirati. Prema tome bit će naš zadatak izraditi metodu, kojom ćemo moći pripremiti niz odijeljenih taložnih sistema s aktivitetima, koji su logaritamski podijeljeni preko čitavog ekvivalentnog područja. Kod tih sistema moramo imati mogućnost, da pratimo taloženje i da mjerimo aktivitete. Na taj način možemo očekivati, da ćemo dobiti potrebne podatke o ovisnosti brzine rasta čestice, oblika i disperznog stanja taloga od aktiviteta taložnih jona.

U tu smo svrhu modifikirali metodu potenciometričke titracije tako, da za postavljanje serije pokusnih sistema s aktivitetima, koji su logaritamski podijeljeni preko čitavog ekvivalentnog područja, pripremamo niz epruveta s unaprijed zadanim sadržajem taložnih komponenata (rad *in statu nascendi*), od kojih se svaki sistem razvija nezavisno od drugog prema konačnom ili prolaznom stanju ravnoteže. Taj razvoj možemo najbolje pratiti mjerenjem raspršenog svjetla s fotometrom u vezi s tindalometrom. Ovaj način promatranja taložnih pojava opisao je jedan od nas⁶⁾. Mjerenjem jakosti po koloidnom mediju raspršenog

⁵⁾ J. M. Kolthoff i J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2457, (1936), str. 2458.

⁶⁾ B. Težak, Kolloid-Z., 74, 16 (1936); Z. physikal. Chem., 175, 220 (1935).

tindalovog svjetla u tri spektralna područja (modro, zeleno, crveno), dobivaju se podaci o broju i veličini čestica promatranog sistema. Iz promjene jakosti kao i spektralne raspodjele tindalovog svjetla (mutnoće) s vremenom, te iz oblika taloga na svršetku tako promatranog procesa, dobivaju se podaci o brzini nastanka tog taloga.

Iza toga u određeno vrijeme možemo izmjeriti aktivitet mjerenjem potencijala u posebnom elektrodnom uređaju.

Na svaki način moramo promatrati takove sisteme, kod kojih je proces stvaranja čvrste faze, kao i svaki proces, koji je povezan s promjenom kristalografske, disperzitetne ili površinske strukture, protekao u vremenu poslije potpunog miješanja taložnih komponenata. To znači, da moramo naše pokuse izvesti u koncentracijama, kod kojih su brzine svih spomenutih promjena takove, da je za vremena miješanja količina nastalog taloga toliko malena, da ne utječe na konačni rezultat. Veći dio taloga mora nastati u vremenu, koje je daleko duže od vremena miješanja. Kako će se vidjeti to nije bio slučaj kod naših uvodnih mjerenja.

Na taj smo način mogli uočiti neke fenomene, koji su do sada ostali prikriveni i koji su kod stvaranja predodžaba o procesu koagulacije sigurno važni.

Izbor eksperimentalne tehnike

T i n d a l o m e t a r

Sva mjerenja mutnoća obavljena su s fotometrom po P u l f r i c h-u u kombinaciji s Z e i s s o v i m tindalometrom (Trübungsmesser-om).

Taložne otopine bile su u epruvetama iz glatkog stakla (16×160 mm). U određenim vremenima te su epruvete stavljane u tindalometar i bila je mjerena jakost raspršenog svjetla u tri spektralna područja (modro, zeleno, crveno) s približnim optičkim težištima kod 470, 530 i 625 m μ .

Podaci za mutnoću, koji su navedeni na ordinatama naših slika, preračunati su u racionalne jedinične vrijednosti za mutnoću po S a u e r-u⁷⁾. Kod toga bila je upotrebljena radi upoređenja i preračunavanja naših rezultata standardna mutna prizma s određenom tindalometrijskom vrijednošću za zeleno svjetlo (S a u e r-ovi »Trübungswert«-i).

⁷⁾ H. S a u e r, Z. tech. Phys., 12, 148 (1931).

Potenciometar

Sva mjerenja potencijala obavljena su pomoću tvorničkog potenciometra. Most potenciometra sastavljen je od jedanaest otpornika s ukupnim otporom od 340Ω . Ti otpornici odgovaraju kod mjerenja stoticama milivolta, a očitavaju se na posebnoj skali. Jedanaesti otpornik od 34Ω je kružni reostat, sa kliznim kontaktom i sa skalom, koja dopušta očitavanja jednog milivolta. Nulinstrumentat potenciometra zamijenjen je s »Multiflex« galvanometrom tvrtke Lange s osjetljivošću $2,6 \cdot 10^{-9}$ ampera po stupnju skale i 1200Ω otpora.

Za vrijeme mjerenja bio je članak stalno uklopljen u mjerni krug preko otpornika od $0,05 \text{ m}\Omega$.

Elektrodni uređaj

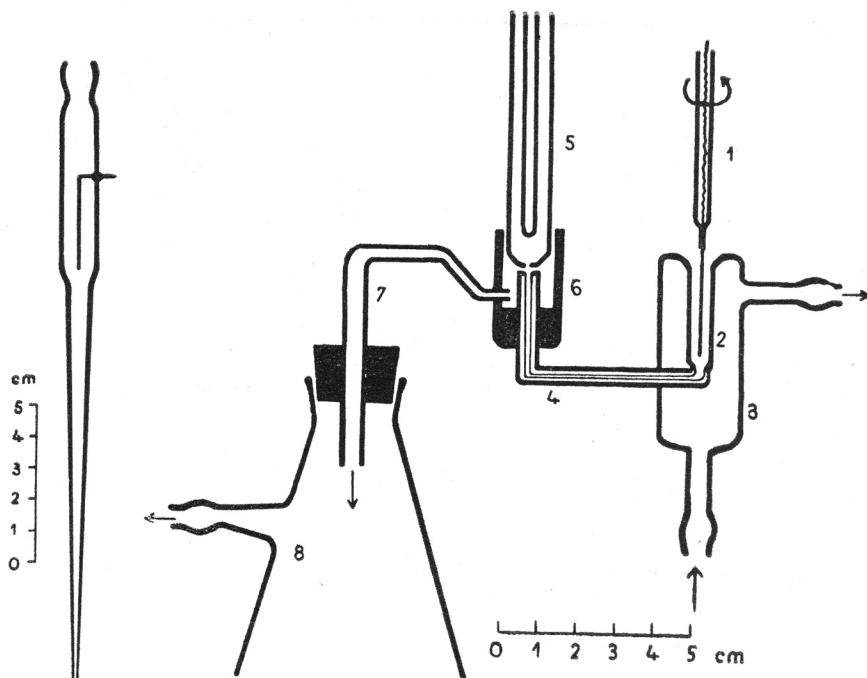
Serijska mjerenja traže takovu tehniku mjerenja potencijala, kojom je moguće u razmjerno kratko vrijeme dovoljno točno izmjeriti niz otopina raznog aktiviteta. U otopinama razmjerno visokih aktiviteta (p_J odnosno $p_{Ag} < 4$), ta nam mjerenja nisu činila nikakvih poteškoća. Zadovoljavajuće rezultate dobivali smo na elektrodama, koje miruju, odnosno na elektrodama s mirnim elektrolitom (srebrna žica Schering-Kahlbaum, dužina u elektrolitu $2,5 \text{ cm}$, $\varnothing 0,05 \text{ cm}$). Kao elektrodna posuda služila je kapaljka (Sl. 2) s utaljenom, elektrolitno jodiranom*) srebrnom elektrodom i gumenom lopticom za punjenje. Sličnu elektrodu u druge svrhe primjenjuje A. J. Lindsey⁸⁾. Ta se pipeta nakon punjenja uronjuje donjim krajem u spojnu tekućinu (otopina natrijeva nitrata iste koncentracije kao mjerena otopina, ili zasićena otopina kalijeve klorida), u koju je uronjena i zasićena kalomel elektroda. Kalomel i srebrna elektroda uklapaju se u krug mjernog uređaja*). Četiri- do peterostruka promjena iste otopine daje redovito konstantne vrijednosti.

Pokazalo se međutim, kako je već i ranije spomenuto, da su važna područja aktiviteta s obzirom na mogućnost mjerenja adsorpcije i na mogućnost nastanka raznih oblika srebrnog jodida upravo unutar područja p_{Ag} odn. $p_J > 6$. Unutar skoro cijelog tog područja odstupaju na mirnim elektrodama mjerene vrijednosti vrlo jako od teoretskih. To odstupanje nije konstantno i zavisi od mnogih faktora, od kojih su najvažniji: redosljed, kojim

*) Jodiranje: $0,6 \text{ mA}$ u $0,02 \text{ n NaJ}$. Pt-žica kao katoda. Vrijeme elektrolize 20 min. uz rotaciju.

⁸⁾ A. J. Lindsey, *Analyst*, **73**, 99 (1948).

*) Kalomel-elektroda je zasićena, tipa za uronjavanje (Katalog 90, Fischer Scientific Company br. 11—505—80).



Sl. 2. Pipetna elektrodna posuda s utaljenom Ag—AgI elektrodom.

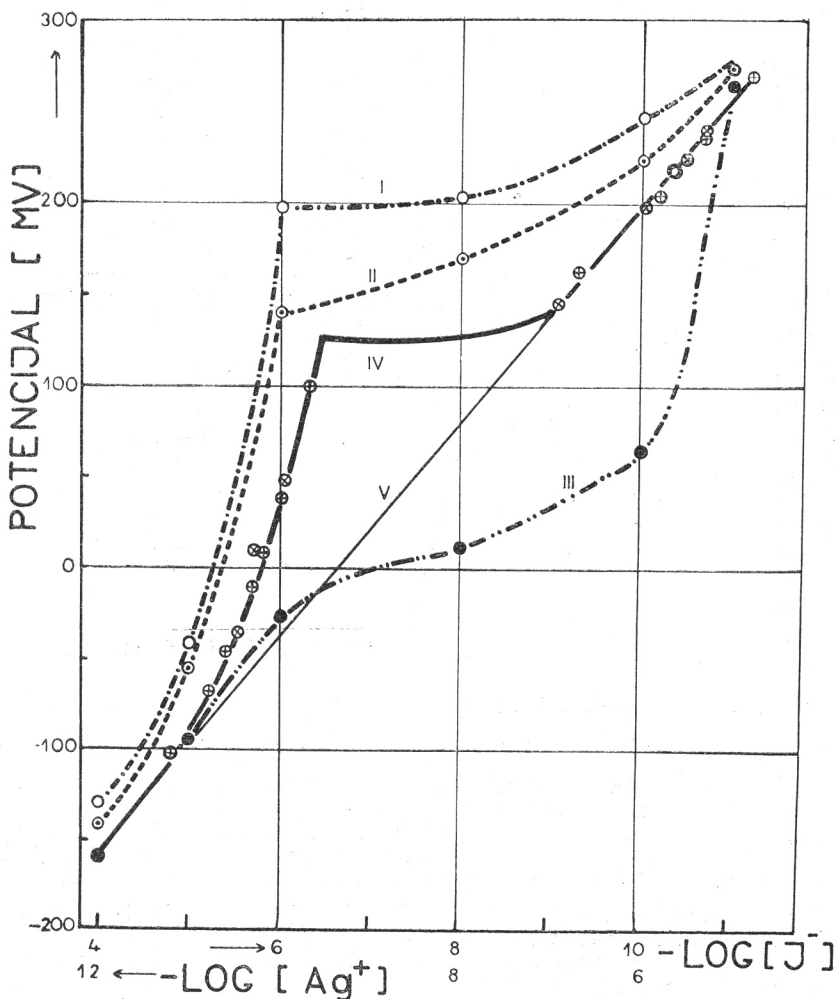
Fig. 2 The electrode cell with Ag—AgI electrode fused in.

Sl. 3. Mjerni članak s rotirajućom Ag—AgI elektrodom. 1 Elektroda s staklenim drškom montirana na osovini motora. 2 Prostor s elektrolitom-kapilara \varnothing 4 mm 3 Plašt s priključcima na termostat. 4 Kapilara s elektrolitom za kontakt \varnothing 1 mm. 5 Zasićena kalomel elektroda. 6 Gumena spojka. 7 Cijev za pražnjenje. 8 Boca za primanje elektrolita s cijevi za otsisavanje.

Fig. 3. Measuring assembly with rotating Ag—AgI electrode. 1. Electrode with glass holder mounted on the axis of the motor. 2. Electrolyte container — capillary diam. 4 mm. 3. Outer tube connected to the thermostat. 4. Capillary containing the electrolyte to enable the contact, diam 1 mm. 5. Saturated calomel electrode. 6. Rubber tube. 7. Emptying tube. 8. Filtration flask to receive the electrolyte.

mijenjamo otopine; vrijeme, koje ostaje elektroda u istoj otopini; razmak u aktivitetima između pojedinih mjerenih otopina, te broj ispiranja elektrode s istom otopinom, odnosno, za ispiranje upotrebljeni volumen te otopine.

Slika 4 prikazuje (na ordinati) ovisnost potencijala raznih Ag—AgI elektroda o logaritmu suviška srebrnog, odnosno jodnog jona (na apscisi). Krivulja I i II prikazuju ovisnost potencijala — koji i nakon sedam ispiranja elektrode s istim elektroli-



Sl. 4. Zavisnost potencijala članka Ag—AgJ elektroda — zasićena kalomel elektroda od logaritma suviška (val/l) jednih odnosno srebrnih jona. Ord.: Potencijal u mV. Apse.: Logaritam koncentracije jednog odn. srebrnog jona. Krivulje:

- I — — — — Prva mjerena otopina $1,0 \cdot 10^{-4}$ n AgNO_3
- II — ····· Prva mjerena otopina $1,0 \cdot 10^{-5}$ n AgNO_3
- III — ····· Prva mjerena otopina $1,0 \cdot 10^{-4}$ n NaJ
- IV — Matični lug s potencijalom +282 mV (1000 ml AgNO_3 0,0020 n + 500 ml NaJ 0,0040 n $12^{\text{h}}35^{\text{min}}$ nakon taloženja pipetirano po 5,00 ml bistrog matičnog luga u epruvete s 1,67 ml NaJ raznih koncentracija (Vidi tab. 1 prva kolona), $57^{\text{h}}10^{\text{min}}$ do $58^{\text{h}}10^{\text{min}}$ nakon taloženja mjereni potencijali. Temp. sobe 23°C . Baždarni potencijal elektrode u $1,00 \cdot 10^{-5}$ n AgNO_3 + 259 mV

Matični lug s potencijalom + 152 mV, 1000 ml AgNO_3 0,0020 n + 500 ml NaJ 0,0040 n, 5^h22^{min} nakon taloženja pipetirano po 5,00 ml bistrog matičnog luga u epruvete s 1,67 ml AgNO_3 i NaJ raznih koncentracija, 25^h17^{min} nakon taloženja mjereni potencijali.

V. Teoretski pravac kroz baždarnu točku.

Sve mjerene otopine sadrže 0,0010 n NaNO_3 .

Fig. 4. The dependence of the potential of the cell Ag-AgI, I⁻ (Ag⁺) sat, calomel electrode on the logarithm of the excess (val/l) of iodine and silver ions resp. Ord. Potential in mD., apsc. Logarithm of the excess of iodine and silver ions resp. Curves:

I. the first measured solution 0,0001 N AgNO_3 , stable electrode, II. the first measured solution 0,00001 N AgNO_3 , stable electrode, III. the first measured solution 0,0001 N NaI, stable electrode, IV. Rotating electrode, 0,00001 N AgNO_3 added first. V. Theoretical line through the calibration for $p_{\text{Ag}} = 5$, $E = 260$ mV.

tom, nisu postali konstantni — o početnoj otopini. Početna otopina na gornjoj je krivulji srebrni nitrat 0,0001 n, a na donjoj 0,00001 n. Otopine mjerene su tako, da vrijednosti za potencijal padaju od pozitivnih prema negativnima. Krivulja III prikazuje rezultate mjerenja potencijala na istoj elektrodi u istim otopinama s obrnutim redosljedom. Prva mjerena otopina bila je 0,0001 n s obzirom na natrijev jodid. Razlika između krivulja I i II s jedne strane, i III s druge, daje nam utjecaj smjera, kojim mjerimo te sisteme. Nijedna od tih krivulja neda se točno reproducirati. Vrijednosti se približavaju to više teoretskom pravcu (V), što više ispiremo i što su niže koncentracije najviše koncentriranih otopina; no nj nakon nekoliko sati nisu još konstantne.

Slične smetnje opisali su Lange i Berger⁹⁾, no iz njihovih rezultata nije bilo vidljivo, u kojem smislu djeluje struganje elektrode, dok nismo prikupili rezultate na rotirajućoj elektrodi. Bez obzira na to, njihov uređaj nebi mogao poslužiti u naše svrhe uslijed prevelikih dimenzija. Kod ostalih autora, koji opisuju slične sisteme nismo našli opisanih takovih smetnji.

Sva su mjerenja izvedena uvijek na isti način uz približno konstantnu rotaciju (kontrola napetosti na motoru, red veličine oko 500 do 1000 okretaja u minuti). U tim granicama nismo mogli konstatirati utjecaj brzine rotacije na mjerene vrijednosti.

Mjerenje potencijala jednog sistema traje uvijek po pet minuta. Na početku svake minute puni se posudica, a na kraju prazni. Na početku prve minute puni se redom dva puta. Potencijal mjeri se odmah nakon punjenja i tik prije pražnjenja. Mjerenja u trećoj, četvrtoj i petoj minuti bilježe se. Tabela 1. prikazuje dnevnik mjerenja za dio točaka primjera IV sa slike 4, kao tipičan za sva mjerenja. Na taj način dobivamo uvijek i po-

⁹⁾ E. Lange, R. Berger, Z. Elektrochem., 36, 980 (1930).

Tabela 1*

1000 ml AgNO_3 0.0020 n + 500 ml NaJ 0.0040 n 12^h 35 min nakon taloženja pipetirano po 5.00 ml bistrog matičnog luga u epruvete s 1.67 ml NaJ raznih koncentracija (prva kolona).

57^h 10 min do 58^h 10 min nakon taloženja mjereni potencijali. Potencijal matičnog luga + 282 mV. Temperatura sobe 23°C. Baždarni potencijal elektrode u $1.00 \cdot 10^{-5}$ n AgNO_3 + 259 mV.

Dodatak NaJ mol/l $\times 10^{-6}$	Izračunati aktiviteti mol/l $\times 10^{-6}$	Potencijali mV, zas. kal. el.	
0.0	15.1	271	271
		271	271
		271	271
6.0	9.1	257	257
		257	257
		257	257
10.0	5.1	242	242
		242	241
		241	241
12.0	3.1	227	227
		226	226
		226	226
13.0	2.1	218	218
		218	218
		218	218
14.0	1.1	200	200
		199	199
		199	199
15.0	AgNO_3 0.12	159	154
		152	150
		146	146
16.0	NaJ 0.9	83	73
		73	67
		63	58
17.0	1.9	+ 19	+ 17
		+ 14	+ 12
		+ 12	+ 10
18.0	2.9	— 33	— 33
		— 35	— 38
		— 38	— 41
20.0	4.9	— 72	— 72
		— 72	— 72
		— 72	— 72
29.0	13.9	— 107	— 107
		— 107	— 107
		— 107	— 107

*) Grafički prikaz vidi sl. 4 IV.

Prva kolona: Dodaci NaJ preračunati na litru konačne otopine.

Druga kolona: Izračunati aktiviteti uzevši, da dodatak od 15.0 mol/l daje teoretski aktivitet od 0.12×10^{-6} AgNO₃, vrijednost na pravcu, koji prolazi s nagibom od 58 mV/-log c_{Ag} kroz baždarnu točku.

Treća kolona: Potencijali u milivoltima, rotirajuća AgJ—Ag—elektroda—zasićena kalomelelektroda. Vrijednosti na početku i na kraju treće, četvrte i pete minute.

datke o pouzdanosti izvršenog mjerenja, te možemo iz hoda potencijala prosuditi, koliko se nalazimo udaljeni od ravnotežnih vrijednosti. Otopine smo redali uvijek tako, da su očekivane vrijednosti potencijala padale od pozitivnih prema negativnima. Na svršetku svake serije mjerenja ostavljena je elektroda da rotira kroz nekoliko minuta (oko 15) u više puta mijenjanoj destiliranoj vodi. Od mjerenja do mjerenja elektroda je čuvana pod destiliranom vodom.

Slika 4, krivulja IV prikazuje, koliko se mjerene vrijednosti približavaju teoretskima, dok ucrtane vrijednosti predstavljaju dva tipična niza od nekoliko izmjerenih (jedan niz vidi tabela 1). Vrijednosti se u području za suviše srebra kod $E > 150$ mV udaljuju za najviše od ± 5 mV od pravca, koji prolazi teoretskim nagibom kroz baždarnu točku. Ta odstupanja možemo pripisati netočnostima samog pipetiranja.

Elektrodu smo uvijek baždarili u otopini srebrnog nitrata koncentracije 0.00001 n s dodatkom natrijeva nitrata koncentracije 0,01 n. U toj su otopini elektrode pokazivale potencijal od + 257 do + 265 mV, najčešće oko + 260 mV, pa nismo za sada uzimali u obzir potrebnu korekciju. Na starijim elektrodama bili su potencijali pozitivniji. Elektrodu baždarili smo prije svake serije mjerenja tako, da je baždarna otopina mijenjana svakih pet minuta, dok nisu vrijednosti postale konstantne (varijacije manje od ± 1 mV) i to bilo iza neposredne promjene otopine, bilo unutar petminutnoga intervala.

U području za $E = -80$ mV do $E = 140$ mV ($5 < p_j < 8$), ako se radi o otopinama bez prisutnih koloidnih taloga, odnosno sa vrlo malenima količinama koloidnih taloga, bit će vrijednosti u glavnom orijentacionog karaktera. To su oni sistemi, u kojima je relativno veliki dio prisutnog elektrolita (AgNO₃ ili NaJ) aktivan, a ne adsorbiran.

Razlog u odstupanju eksperimentalnih vrijednosti od teoretskih kod tih sistema, možemo tražiti i u malom broju mjerenih sistema. To povlači za sobom velike razmake u potencijalima između pojedinih vrijednosti, pa zato i sporije približavanje mjerenih vrijednosti k teoretskima. Priprema većeg broja takovih sistema u tom području vrlo je otežana. Nepouzdanost tako

krajnje razrijeđenih otopina, odnosno strmi hod krivulje potencijal-dodatak, čine glavne poteškoće.

Naprotiv u sistemima, gdje se veći dio suvišnog elektrolita nalazi adsorptivno vezan, dok je samo manji dio aktivan, možemo računati s djelovanjem, koje je analogno djelovanju tamponskih smjesa. U takovim količinski »težim« sistemima postoji mogućnost da elektroda slijedi točnije promjenu aktiviteta, kako to traži teorija. Priprema većeg broja sistema u tom je području lakša, jer je hod krivulje potencijal-dodatak daleko položiti. U takovim sistemima možemo vrijednosti za aktivitet uzeti kao pouzdane u cijelom području.

A. Uvodna ispitivanja

U prvim pokusima željeli smo se približiti rješavanju gornjih problema (postaviti aktivitetnu granicu stabilnosti i utvrditi zakone adsorpcije), direktno primjenjujući metodu rada »*in statu nascendi*« i mjerenjem potencijala u nizu izoliranih otopina, suspenzija, ili solova, koje se međusobno razlikuju samo po omjeru taložnih komponenata. Adsorbirana količina ovisi o aktivnoj površini i ta je opet redovito ovisna o količini adsorbensa. Kako želimo naći ovisnost adsorbirane količine o koncentraciji (aktivitetu) slobodnog adsorbenduma (J^- , Ag^+), najbolje je, da računamo količinu nastalog taloga uvijek na litru pokusne otopine i da govorimo o koncentraciji taloga (iako je talog nehomogeno podijeljen u pokusnoj otopini odnosno leži na dnu). U litri adsorbirana količina elektrolita može se onda preračunati na mol% (adsorbirana količina jodida ili srebrnog nitrata na 1000 molova taloga). Mjerenja adsorbirane količine bit će to lakša, što je veća apsolutna adsorbirana količina, odnosno, što je veća koncentracija adsorbensa. Jednostavnim računom i prema poznatim kvantitativnim podacima o zakonima adsorpcije zaključujemo, da je moguće tražene odnose izmjeriti s koncentracijom od 0.01 mola taloga u litri, ako nam je omjer taložnih komponenata poznat na barem 5 decimalnih mjesta, t. j. $\pm 0.01\%$. Znači, da moramo kod svakog pokusnog sistema odrediti količine taložnih komponenata s gornjom točnošću, a uz to moramo imati mogućnost varijacije gornjih količina u granicama od 0,1% na gore. To nam je bilo omogućeno posebno konstruiranim pipetama za vađanje volumena 5 odnosno 10 ml. Njima smo mogli odvagivati unaprijed zadane količine s razlikama od po 5 mg na $\pm 0,2$ mg točno.

U toj pokusnoj seriji odvagivali smo po 10 g 0.02 n otopine srebrnog nitrata i po 5 g 0.04 n otopine natrijevog jodida u epruvete (Jena 20×180 mm). Kako nismo raspolagali jedno-

stavnom analitičkom metodom, kojom bi nam bilo moguće utvrditi sadržaj naših otopina sa gore traženom apsolutnom točnošću, mi smo se zadovoljili time, da se metodom pokusa sve više približimo području niskih aktiviteta, i to po mogućnosti tako, da dobijemo logaritamski jednomjernu podjelu aktiviteta preko čitavog aktivitetnog područja. Otopini natrijevog jodida dodavali smo uvijek toliko vode, da je rezultirao nakon miješanja volumen, koji je davao koncentracije taloga od 0.01 m. Taložili smo na slijedeći način: u svakoj ruci držimo po jednu epruvetu s otopinom jedne od taložnih komponenata i lijevamo tekućinu iz jedne u drugu sedam puta, i to najprije otopinu srebrnog nitrata u otopinu natrijevog jodida. Takovo taloženje trajalo je 10 sekundi. Sva nastojanja, da se približimo niskim aktivitetima $p_J > 6$ ostala su bezuspješna, iako smo po hodu naših omjera taložnih komponenata trebali dobiti i takove sisteme. Samo rijetki su bili sistemi s aktivitetima unutar područja p_J odnosno $p_{Ag} > 6$. Već u blizini $p_J = 5$, a često i prije, dolazilo je do flokulacije, izgleda nezavisno o aktivitetu i o omjeru taložnih komponenata. Flokulirani talozi bili su često nestabilni t. j. neko vrijeme (30 min. ili više) iza taloženja raspale su se krupne grudice u sitnu koloidnu disperziju. Neku ovisnost između flokulacije i aktiviteta odnosno omjera taložnih komponenata nije bilo moguće naći. Aktivitete mjerili smo 10 minuta iza taloženja. Pokušali smo postaviti i zakon adsorpcije na temelju rezultata dobivenih u sistemima s višim aktivitetima $p_J > 2$. Kod toga smo se služili slijedećom jednadžbom:

$$x = q_J \cdot f_J - q_{Ag} \cdot f_{Ag} - a_J \cdot V$$

$$x' = \left[\frac{q_J \cdot f_J}{q_{Ag} \cdot f_{Ag}} - 1 \right] - \frac{a_J \cdot V}{q_{Ag} \cdot f_{Ag}}$$

gdje je:

q_J, q_{Ag} = odvaga otopina

f_J, f_{Ag} = normalitet otopina

a_J = mjerenjem potencijala određeni aktivitet

V = volumen pokusne otopine

x = adsorbirana količina J^- .

x' = adsorbirana količina J^- po molu Ag^+

Ta jednadžba predstavlja za naše svrhe transformiranu jednadžbu gdje su:

$$P_r - x = P_i^{10)}$$

¹⁰⁾ E. Lange, R. Berger, Z. Elektrochem., 36, 171 (1930).

P_i = idealni dodatak taložnog jona
 P_r = realni dodatak taložnog jona
 x = adsorbirana količina.

Neuspjeh kod toga pokušaja moramo tražiti u velikoj brzini, kojom se kod tih koncentracija manje čestice aglomeriraju u veće agregate. Usljed toga ti veći agregati nastaju prije potpunog miješanja taložnih komponenata i to pod potpuno nedefiniranim uvjetima s obzirom na sastav otopine u pojedinim prostornim dijelovima. Dakle u koncentraciji 0,01 mol/l srebrnog jodida nije bilo moguće postaviti traženu granicu između stabilnog i nestabilnog aktivitetnog područja. U širokom području od $p_J > 6$ do $p_{Ag} > 4-5$ dolazi kod tog načina taloženja do vrlo brze flokulacije i to područje možemo nazvati područjem G a y L u s s a c-ovog maksimuma. Tu se misli na maksimum u brzini stvaranja taložnih čestica.

Iz tih smo eksperimenata zaključili, da će biti moguće ući u kritično područje samo sistematskim mijenjanjem koncentracije taloga sve do ekstremno niskih vrijednosti.

Takovo brzo zgrušavanje služi kao indikacija točke titracije u analitičke svrhe.

Tu koagulaciju (flokulaciju) spominju uvijek ostali autori i iz njihovih rezultata¹¹⁾ razabire se neovisnost te flokulacije od aktiviteta.

Iz mjesta na krivulji sl. 4 V e r w e y-a i K r u y t-a može se razabrati da do te flokulacije dolazi kod $p_J = 5-7$, i to kod više koncentracije natrijevog nitrata no što je naša. Sl. 9. K r u y t-a i K l o m p é pokazuje, da ta vrijednost leži kod $p_J = 9$, dok iz sl. 10 i 11 slijedi, da taj aktivitet leži kod potencijala, koji odgovara eksponentu $p_J = 11,2$ ($p_{Ag} = 5$). K r u y t i T r o e l s t r a navode prema B r u y n-u vrijednost $p_J = 10,4$ kao točku maksimalne flokulacije.

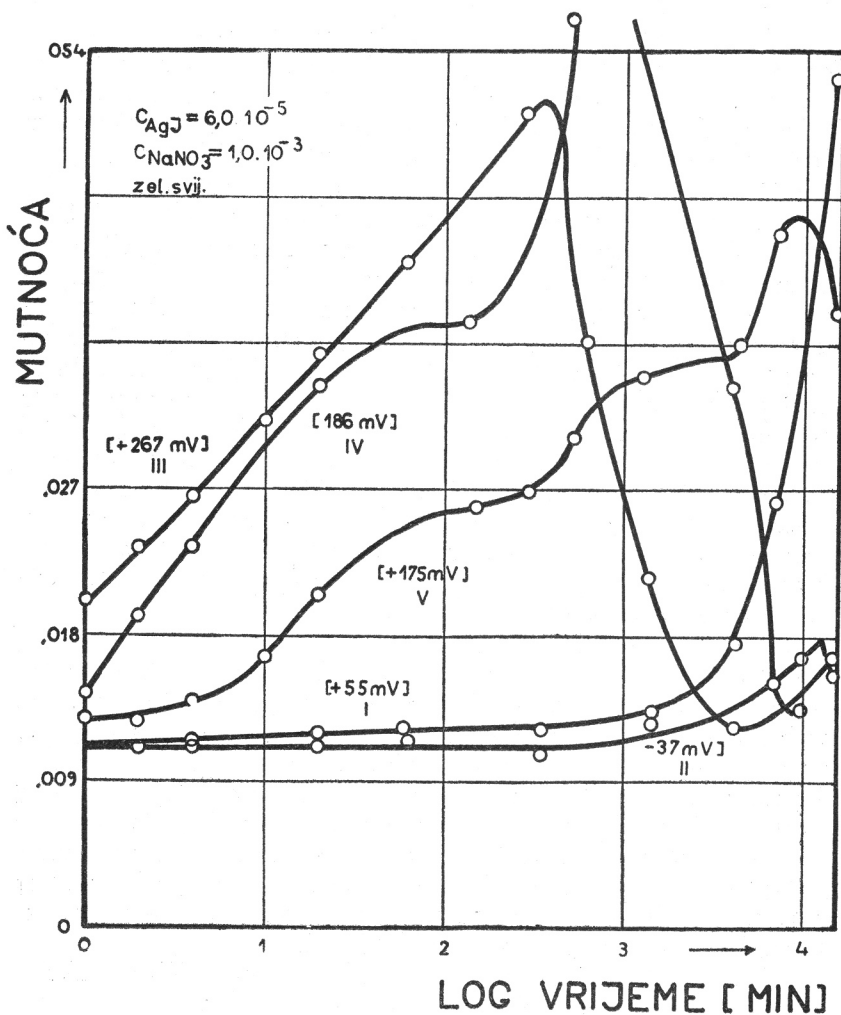
B) Upliv aktiviteta i koncentracije taloga na brzinu taloženja

Priprema pokusnih sistema

Prvi način: Za sisteme s koncentracijama $c_{AgJ} = 0,001, 0,0006, 0,0004, 0,00025, 0,00015$ mol/l. U čaši od 3 litre (Jena, visoki oblik) nalazi se odmjerena količina vode i pipetirana količina otopine natrijevog jodida i toliko natrijevog nitrata, da re-

¹¹⁾ F. J. Verwey i H. R. Kruyt, Z. physikal. Chem., A 167, 179 (1933), slika 4; H. R. Kruyt i M. A. M. Klompé, Kolloid-Beih., 54, 484 (1943); H. R. Kruyt i S. A. Troelstra, Ibid., 54, 278 (1943).

zultira nakon miješanja taložnih komponenata otopina od ukupno 0,001 n na natrijevom nitratu. Ta tekućina se miješa staklenim



Sl. 5. Promjena mutnoća s vremenom. Ord.: Mutnoća, zeleno svijetlo. Apsc.: Logaritam vremena u minutama, Koncentracija AgJ $6,0 \cdot 10^{-5}$, koncentracija $NaNO_3$ 0.0070 n. Potencijal otopina nakon 7 dana: I + 55 mV, II - 37 mV, III + 267 mV, IV + 186 mV, V + 175 mV.

Fig. 5. The change of tyndallometric value with time. Ord.: Tyndallometric value, green light; Absc.: Logarithm of the time. System: Final conc. of AgI $c_{AgI} = 0.00006$, final concentration of $NaNO_3$ $c_{NaNO_3} = 0.001$. Potential of the solutions after 7 days: I. + 55 mV, II - 37 mV, III + 267 mV, IV + 186 mV, V + 175 mV.

propelerom na električni pogon. Taloženo je uvijek tako, da puštamo iz pipete (vrijeme isticanja 30 sek.) potrebnu količinu 0,01 n srebrnog nitrata.

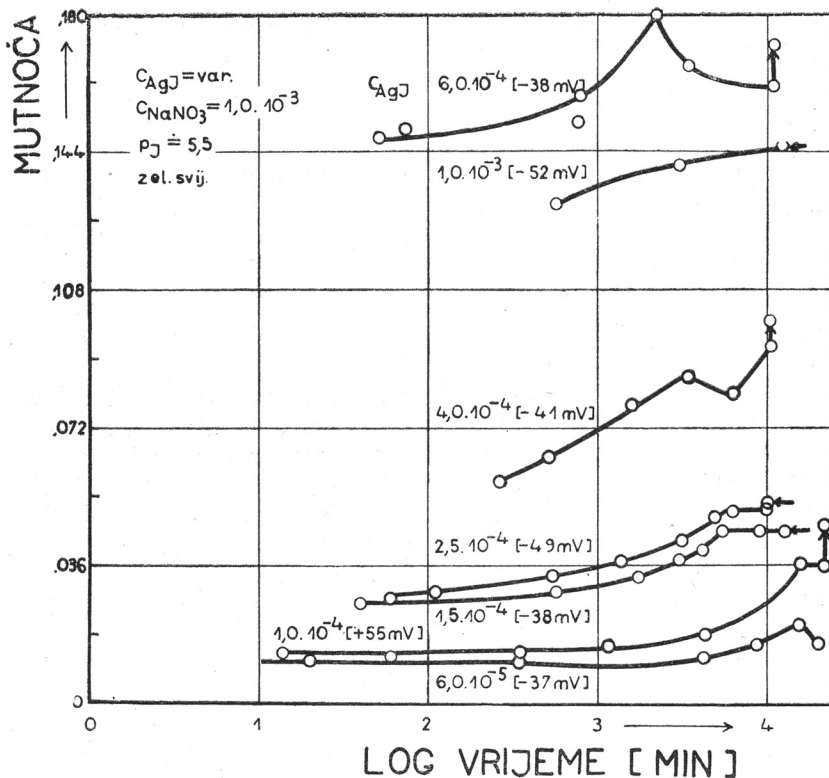
Za pripremu gornjih otopina upotrebljavane su slijedeće kemikalije: natrijev nitrat, pro analisi, Merck; natrijev jodid, purissimum, Schering-Kahlbaum; srebrni nitrat, purissimum Schering-Kahlbaum. Destilirana voda dobivena je jednokratnom destilacijom u kovinskom uređaju s kositrenim hladilom.

Volumeni upotrebjene vode, otopine natrijevog nitrata, natrijevog jodida i srebrnog nitrata iznose ukupno 2000 ml. Otopina srebrnog nitrata daje u konačnom volumenu unaprijed zadanu koncentraciju taloga, a otopina natrijevog jodida odmjerena je tako, da se nakon taloženja ustaljuje aktivitet s koeficijentom $p_J = 5 - 6$. Iza toga počne se dodavanjem otopine srebrnog nitrata 0,010 n iz birete (5 ml) u takovim obrocima, da se dobiva dovoljan broj sistema, kojih su aktiviteti što jednomjernije podijeljeni unutar kritičnog područja. Iza svakog dodatka, koji je i vremenski fiksiran, izvadi se po 20 ml taložne otopine u epruvetu (obično staklo 18×180 mm). U tim se epruvetama prati tinalometrijski promjena zamućenja s vremenom. Na svršetku procesa, obično nakon 7—8 dana, promiješali smo temeljito sadržaj svake epruvete, ponovo izmjerili mutnoću, a iza toga aktivite po gore opisanoj metodi.

Drugi način: Sistemi s koncentracijama $c_{AgJ} = 0,0001, 0,00006, 0,00004$ mol/l pripremljeni su na slijedeći način: u čašama od 250 ml (Jena, visoke) pipetirano je po 100 ml otopine srebrnog nitrata dva puta veće koncentracije od tražene konačne koncentracije taloga, a u drugu po 50 ml otopine natrijevog jodida 4 puta veće koncentracije od konačne, i toliko otopine natrijevog nitrata 2.0 n, da rezultira na kraju iza miješanja ukupno 0.0010 n otopina, sve sa toliko vode, da iznosi ukupni volumen poslije miješanja 200 ml. Taloženje je provedeno prelijevanjem otopina iz jedne čaše u drugu (7 puta), i to najprije otopine srebrnog nitrata u otopinu natrijevog jodida.

Prikažemo li dobivena zamućenja (ordinate) kao funkciju od logaritma vremena u minutama (apscise) sl. 5 i 6, dobivamo uvijek po dvije skupine tipičnih krivulja.

Slika 5 prikazuje četiri tipične krivulje izmjerene u sistemima koncentracije $c_{AgJ} = 0,00006$. Krivulja I i II karakterizira nam stabilne solove, kojih mutnoće brže porastu tek poslije 1000 minuta iza taložnog miješanja. U blizini 10.000 minuta (7 dana) dolazi do djelomične sedimentacije, koja se na našoj krivulji očituje kao diskontinuitet u rastu. Sedimentacija nije ni nakon pet mjeseci potpuna, a sediment na dnu vrlo je sitan te treba iza



Sl. 6. Upliv koncentracije taloga na vremenski tok kod $p_j \approx 5,5$. Ord.: Mutnoća, zeleno svijetlo. Apsc.: Logaritam vremena u minutama. Koncentracije taloga (u zagradi nakon 7 dana izmjereni potencijali) $6,0 \times 10^{-5}$ (-37 mV) $1,0 \times 10^{-4}$ (+55 mV), $1,5 \times 10^{-4}$ (-38 mV), $2,5 \times 10^{-4}$ (-49 mV), $4,0 \times 10^{-4}$ (-41 mV), $6,0 \times 10^{-4}$ (-48 mV) $1,0 \times 10^{-3}$ (-52 mV). Koncentracija $NaNO_3 = 0,0010 \text{ n}$.

Fig. 6. The influence of concentration of the precipitate on the rate of change of turbidity at $p_j \approx 5.5$. Ord.: Tyndallometric value, green light, absc.: logarithm of time in minutes. Concentrations of measured systems are indicated in the diagram. Potential measured 7 days after precipitation in brackets. Final concentration of $NaNO_3 = 0.001 \text{ N}$.

što se promiješa po više dana da jedan njegov dio ponovno padne na dno. Zamazano-žute je boje i koloidan tako, da teče kao sloj specifično teže žute otopine, kad nagnemo epruvetu. Sloj iznad sedimenta svijetlo-modro tinalizira i ostaje na oko nepromijenjen kroz vrijeme od pet mjeseci, a i duže.

Početak brzog rasta na toj krivulji (I) ovisan je o koncentraciji sola, te se kod porasta koncentracije pomiče prema manjim vrijednostima. To možemo zaključiti iz slika 5 i 6. Upliv

koncentracije na brzinu taloženja možemo razabrati iz slike 6, gdje je mutnoća ordinata, a log. vremena (min.) apscisa. Sve krivulje mjerene su na sistemima u blizini $p_J \doteq 5.5$ osim krivulja ($c_{AgJ} = 0,0001$) koja leži kod $p_J \doteq 6.2$. Vertikalna strjelica prikazuje nam upliv mućkanja.

Te krivulje zadržavaju svoj karakterističan oblik sve do $c_{AgJ} = 0,0006$, iznad koje se koncentracije u tom području aktiviteta karakteristična slika sporog taloženja gubi i dobiva izgled nepravilne flokulacije.

Jednako se ponaša i početak sedimentacija. Uz to postaju mutnoće na početku taloženja sa porastom koncentracije sola sve veće.

Krivulja je III sl. 5 tipična za drugu vrstu naših solova. Do porasta mutnoće dolazi odmah nakon taloženja, te se u glavnom mutnoća mijenja linearno s logaritmom vremena (samo kod prvog načina pripreme taložnih sistema), a do sedimentacije dolazi u vremenu od 300 minuta. Nakon 3000 min. sav je talog redovito na dnu i otopina je iznad njega bistra (0,0108—0,0126 mutnoće po Sauer-u u zelenom). Taj talog nakon ponovnog miješanja brzo sedimentira (nakon 10 minuta) i predstavlja vrlo finu suspenziju, koja je svijetlo-žute boje.

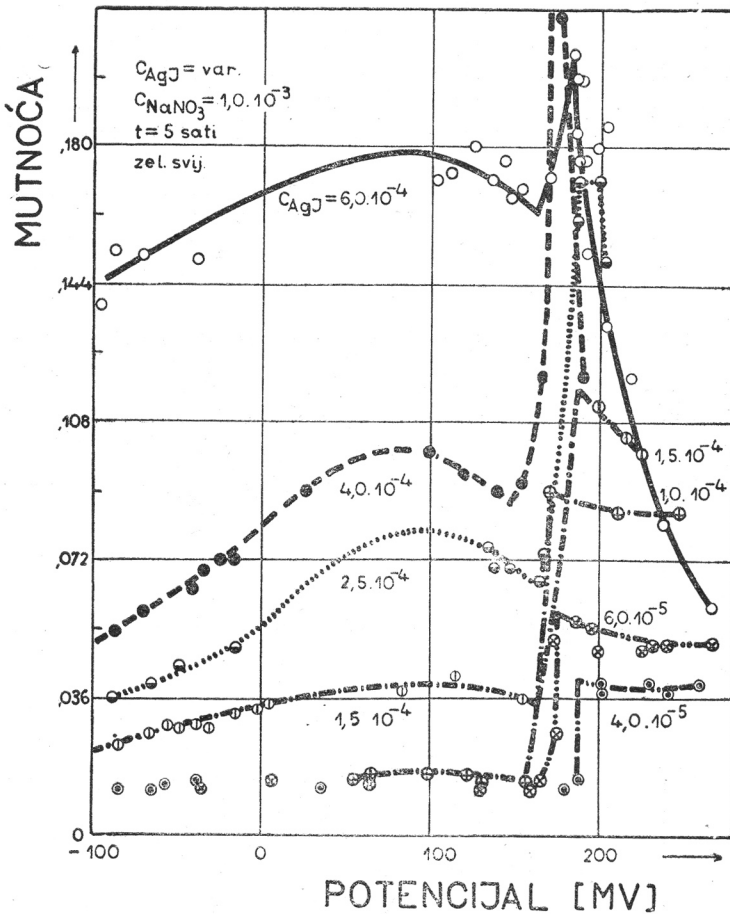
Treći tip krivulja je nepravilan (IV i V) i predstavlja miješane tipove između prva dva antipoda. Uz svaku od krivulja navedene su vrijednosti potencijala izmjerene iza 10.000 min. Te vrijednosti služe kasnije (sl. 7, 8) kao apscise pojedinih točaka.

C) Upliv aktiviteta i koncentracije na stabilnost sola

1) Postanak solova i suspenzija

Prikažemo li ovisnost tipa krivulje o aktivitetu tako, da nanesemo maksimume u 300 minuti (tip krivulje III) odnosno vrijednosti za mutnoću u to vrijeme na krivuljama tipa I, II, IV i V, dobivamo krivulje na slici 7, i to svaku za označenu koncentraciju taloga. Na svim se krivuljama jasno vidi, da približno + 170 mV, što odgovara $p_{Ag} = 6,5$, pretstavlja granicu između dva oblika srebrnog jodida, odnosno između sola i suspenzije, od kojih svaki sistem nastaje na karakterističan način s karakterističnom krivuljom vremenskog rasta. Tik uz granicu i na samoj strani srebrnih suvišaka iskaču oštri maksimumi, koji potječu od onih sistema, koji pokazuju nepravilan vremenski rast (slika 5, IV i V). Kod krivulja koncentracije taloga $c_{AgJ} = 0,0004$ i na više, bilo je našom metodikom pripreme sistema nemoguće izmjeriti 300 minutne maksimume na strani srebrnih suvišaka, jer je

veliki dio taloga u to vrijeme, pa i ranije, sedimentirao. Ta sedimentacija očituje se na krivulji u strmom padu uz rastući aktivi-

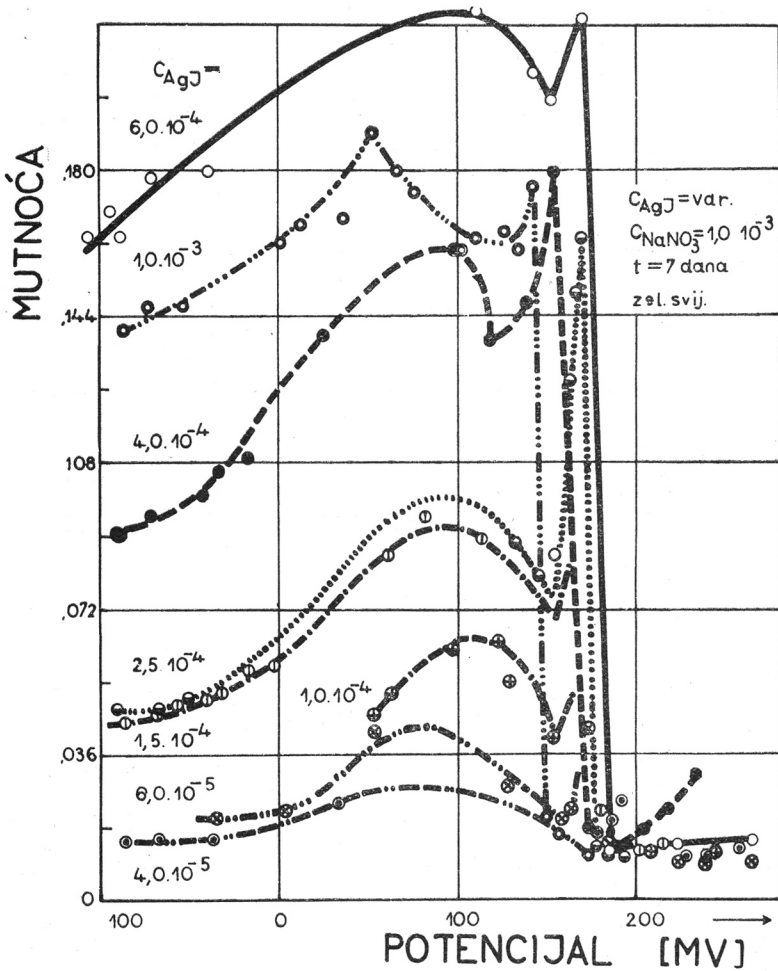


Sl. 7. Upliv aktiviteta i koncentracije taloga na stabilnost sola. Ord.: Mutnoća, zeleno svijetlo. Apsc.: Logaritam aktiviteta taložnih jona pretstavljen potencijalom članka: rotirajuća Ag—AgI elektroda — zas. kal. el. Mutnoće nakon 5 sati. Krivulje za koncentracije taloga: $4,0 \times 10^{-5}$ — — —; $6,0 \times 10^{-5}$ — · — ·; $1,0 \times 10^{-4}$ — — — —; $1,5 \times 10^{-4}$ — · — · — ·; $2,5 \times 10^{-4}$ · · · · ·; $4,0 \times 10^{-4}$ — — — —; $6,0 \times 10^{-4}$ — — — —. Koncentracija $\text{NaNO}_3 = 0,001 \text{ n}$.

Fig. 7. The influence of the activity and concentration of the precipitate on the stability of the sol. Ord.: Tyndallometric value, green light. Absc.: Logarithm of the activity of the precipitating ions in terms of the potential: rotating Ag—AgI electrode-satd. calomel electrode. Turbidities measured after 5 hours. Curves are given for the following concentrations of the precipitate: $6,0 \times 10^{-5}$, $4,0 \times 10^{-5}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $6,0 \times 10^{-5}$, $4,0 \times 10^{-5}$ M. Final concentration of $\text{NaNO}_3 = 0,001 \text{ N}$.

tet srebrnih jona. Kod krivulja s koncentracijom taloga $c_{AgJ} = 0,0001, 0,00006$ i $0,00004$ ti su maksimumi izraženi skoro horizontalnim hodom krivulje (rad *in statu nascendi*).

Slika 8 prikazuje замуćenja istih sistema nakon 7 dana. I tu se pojavljuje oštra granica u aktivitetima između onih sistema, koji su u to vrijeme već sedimentirali i kojih čestice su već ranije izrasle do svoje pune veličine (desna strana slike) i onih,



Sl. 8. Kao sl. 7. Mutnoće nakon 7 dana i krivulja za koncentraciju taloga $1,0 \cdot 10^{-3}$ —...—...

Fig. 8. The same as fig. 7. Turbidities after 7 days.

koji u to vrijeme pokazuju maksimum mutnoće (lijeva strana slike). Ta je granica nešto jače ovisna o koncentraciji sola, ili o načinima dobivanja pojedinih pokusnih sistema no granica, koju sistemi daju nakon 300 minuta. Kod toga pokazuju najveća zamućenja sistemi u blizini + 80 — 90 mV, t. j. kod izoelektričke točke elektrolita, gdje je po teoriji jonskog produkta topivost taloga najmanja. Zaostali šiljci na krivuljama u graničnom području potječu od sistema, koji su se razvijali po krivuljama tipa IV i V na slici 5. Krivulja za sistem koncentracije $c_{AgJ} = 0,001$ leži niže od očekivane. Uslijed velike gustoće sola, tindalovo se svijetlo apsorbira (nutarnja apsorpcija). U toj slici su krivuljom za $c_{AgJ} = 0,00006$ ucrtani i rezultati slike 5.

2) Koagulacija stabilnih solova

(Pretvorba stabilnog sola u suspenziju)

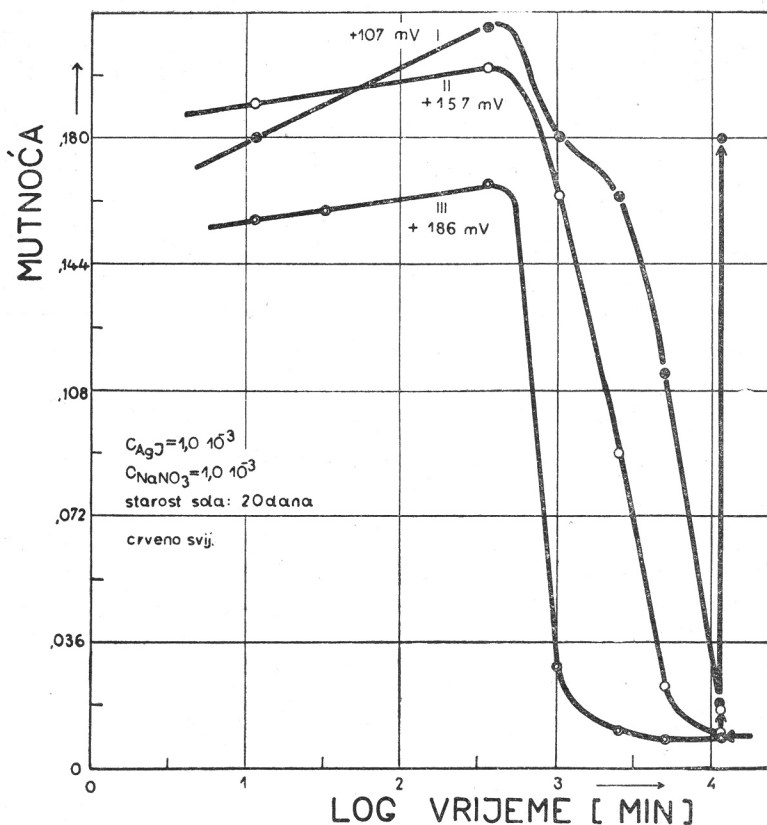
a) Vremenski tok i aktivitetna granica stabilneta

Kao što porast mutnoće s vremenom pokazuje stvaranje taloga, tako nam može i vremenski tok pada mutnoće u sistemima stabilnih solova nakon dodatka koagulacionog jona pokazati prelaz stabilnog sola u suspenziju, a time i prelaz jednog oblika taloga u drugi. U većini slučajeva su istraživani razmjerno brzi procesi koagulacije (n. pr. K r u y t i K l o m p é¹²), V e r w e y i K r u y t, Flockungsversuche¹³). Kod naših smo pokusa pratili tu koagulaciju kroz duže vrijeme.

Priprema solova: 100 ml 0,02 n $AgNO_3$ i 50 ml 0,04 n NaJ puštali smo istovremeno iz pipeta u 1350 ml vode (visoka čaša, Jena) miješane staklenim propelerom. Solovi koji nisu počeli koagulirati nakon 1—2 sata, spremljeni su u boce i ostavljeni duže vremena (starost sola). Solovi se međusobno razlikuju s obzirom na pipetiranje raznih količina taložnih komponenata unutar granica od nekoliko procenata. Ti solovi odgovaraju onima, koji nastaju po tipu krivulje I i II na slici 5. Kod solova oko mjesec dana starih nalazi se na dnu zamazano-žuti koloidni sediment u vrlo tankom sloju. Koncentracija sola u tom sloju može biti veća od normalne. Iznad njega (9 cm) žuti, razmjerno rijetki sloj, a do vrha (16 cm) otopina, koja plavkasto tindalizira, (mutnoća 0,0575, 0,0234, 0,0151 u modrom, zelenom, odnosno crvenom spektralnom području). U takovoj pokusnoj seriji prikazat ćemo ponašanje miješanih otopina i pojedinih frakcija sola.

¹²) H. R. Kruyt i A. M. Klompé, Kolloid-Beih., 54, 484 (1943).

¹³) F. J. Verwey i H. R. Kruyt, Z. physikal Chem., A 167, 179 (1933).

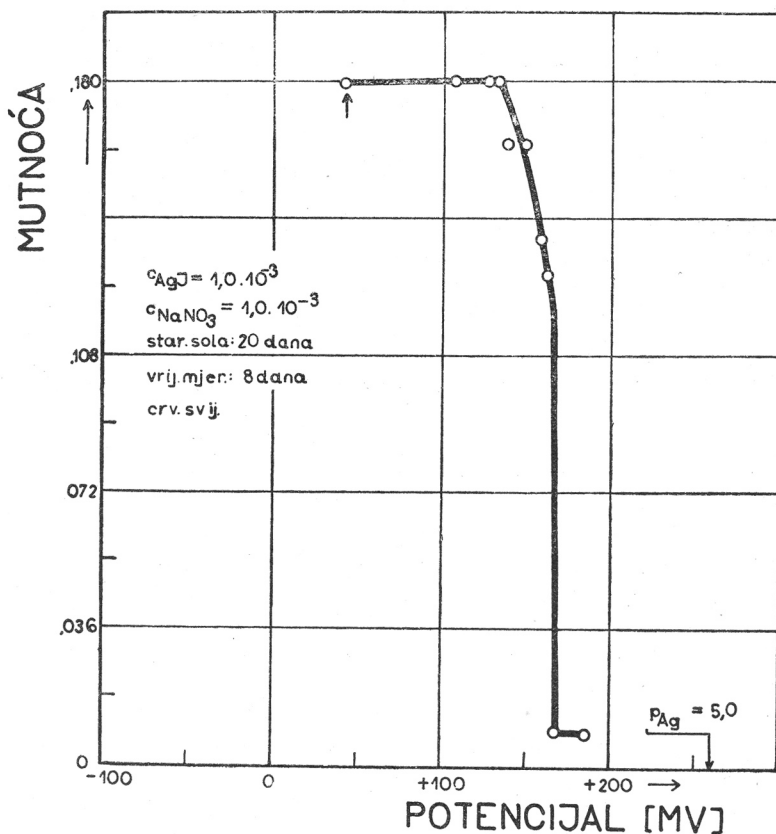


Sl. 9. Promjena mutnoća s vremenom kod koagulacije. Ord.: Mutnoća, crveno svijetlo Apsc.: logaritam vremena u minutama. Koncentracija AgJ 0,0010 m. Starost sola 20 dana. Koncentracija NaNO₃ 0,0010 n. Potencijal nakon 7 dana: I +107 mV, II +157 mV, III +186 mV.

Fig. 9. The change of turbidity with time — coagulation of stable sols. Ord.: Tyndallometric value red light. Absc.: Logarithm of time in minutes. Concentration of precipitate $c_{AgJ} = 0,001$, concentration of NaNO₃ $c_{NaNO_3} = 0,001$. Potentials measured after 7 days I + 107 mV, II + 157 mV, III + 186 mV

Ispitivanje na stabilnost vršeno je tako, da je pripremljena serija epruveta s po 1.67 ml otopine srebrnog nitrata raznih koncentracija. U tu se otopinu pipetira po 5.0 ml sola, odnosno frakcije, temeljito promiješa i u određenim vremenskim razmacima mjeri mutnoću. Nakon stanovitog vremena ponovo se promiješa i izmjeri mutnoća i aktivitet.

Vremenski tok sedimentacije možemo razabrati iz slike 9. Krivulja I prikazuje nam tok sedimentacije u sistemu u blizini izoelektrične točke u otopini. Krivulja III sedimentaciju na strani suviška srebrnih jona kod $p_{Ag} = 6.3$. Karakterističko vrijeme od oko 300 minuta se pojavljuje i ovdje, a naročito je oštro naglašeno za krivulju III na strani suviška srebrnih jona. Sistemi s $p_{Ag} > 6.5$ poprimaju mućkanjem početne mutnoće, dok sistemi



Sl. 10. Upliv aktiviteta na stabilnost sola. Ord.: Mutnoća nakon mućkanja, crveno svijetlo. Apsc.: Kao kod sl. 7. Koncentracija AgJ 0,0010 m. Starost sola 20 dana. Koncentracija $NaNO_3$ 0,0010 n. Vrijeme mjerenja mutnoća i potencijala 8 dana.

Fig. 10. The influence of the activity on the stability of sols. Ord.: Tyndallometric value after reprecipitation by shaking, red light. Absc.: See fig. 7. The sol is 20 days old. $c_{AgI} = 0.001$ M, $c_{NaNO_3} = 0.001$ N. The turbidities and the potentials were measured after 8 days.

s $p_{Ag} < 6.5$ sadrže krupne čestice, koje u roku od nekoliko minuta sedimentiraju tako, da se mutnoće otopina ne mijenjaju.

U sistemu koji prikazuje krivulja II, nalazi se još nešto koloidne komponente, tako da se mutnoća nakon mućkanja povisuje. Veći dio taloga sedimentira odmah.

Slika 10 prikazuje analogno sl. 8 ovisnost mutnoća 8 dana iza miješanja stabilnog sola s otopinom srebrnog nitrata o mjenom potencijalu u to vrijeme. Potencijal od 165 mV ($p_{Ag} = 6,6$) se i tu pojavljuje na jasno izraženi način.

b) Granica stabiliteta kod raznih sedimentacionih frakcija

Solovi pripremani su na isti način kao pod a). Ovdje opisani sol je nakon 49.000 min. (34 dana) sadržavao na dnu tanki sloj tamno-žutog sedimenta i iznad njega do visine od 8 cm rjeđu, žućkastu, koloidnu otopinu. Do vrha (debljina sloja 15 cm) nalazi se sloj prozirne, modro tindalizirajuće otopine. Pipetom je izvađeno s dna (frakcija I) iz srednjeg (frakcija II) i gornjeg (frakcija III) sloja po 150 ml. Svaka od tih frakcija pipetirana je po 5.0 ml u 1.67 ml otopine srebrnog nitrata raznih koncentracija. Frakcija I sadržavala je (određeno gravimetrijski) 0,00732 mol/l srebrnog jodida, tako da rezultira na kraju otopina 0,0055 mol/l.

Slika 11 prikazuje mutnoće frakcije I nakon mućkanja u 9.775 min. (6 dana 13 sati); mjerenje potencijala bilo je nakon 10.030 minuta (7 dana). Uslijed velike gustoće sol je razređen prije mjerenja mutnoće u omjeru 1 : 100.

U frakciji II mjerene su mutnoće nakon mućkanja u 5272 minuta a potencijali u 5357 minuta (3 dana, 11 sati).

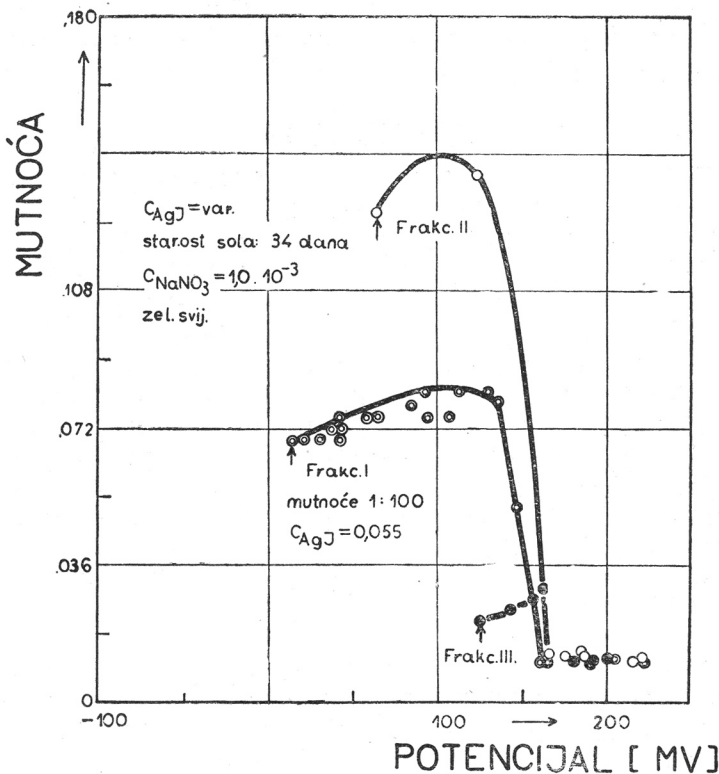
U frakciji III mutnoće su mjerene nakon 5270 minuta (3 dana 11 sati), a potencijali nakon 5310 minuta (2 dana 11 sati 40 minuta).

Iz mjerenih mutnoća pojedinih frakcija možemo zaključiti da frakcija II ima koncentraciju u redu veličine $c_{AgJ} = 0,001$, a frakcija III 0,00006 mol/l.

I ovdje vidimo jasno izraženu aktivitetnu granicu kod $p_{Ag} = 6.6$, koja nam predočuje granicu prelaza stabilnog sola u suspenziju.

Tom prilikom moramo ukazati na razliku između solova, koje razrjeđujemo s vodom i originalnog sola. Originalni sol pokazuje u raznim frakcijama ove potencijale:

I	$E = + 17 \text{ mV}$
II	$E = + 32 \text{ mV}$
III	$E = + 50 \text{ mV}$



Sl. 11. Upliv aktiviteta na stabilnost raznih sedimentacionih frakcija stabilnih solova. Ord. i Apsc. kao sl. 7. Starost sola 34 dana. Frakcija I, najdonja: Koncentracija AgJ 0,0055 m. Vrijeme mjerenja mutnoća 6 dana 13 sati u sistemima razrijeđenima 1:100, potencijala 7 dana. Frakcija II, srednja: Vrijeme mjerenja mutnoća 3 dana 16 sati, potencijala 3 dana 17,5 sati. Frakcija III, gornja; 3 dana 11 sati odn. 3 dana 11 sati 40 min.

Fig. 11. The influence of the activity on the stability of various sedimentation fractions of stable sols. Ord. and absc.: see fig. 7. The sol is 34 days old. Fraction I: bottom layer: $c_{AgJ} = 0,0055$ M. Turbidities measured after 6 days 13 hours on systems diluted 1:100. The potentials were measured after 7 days, 16 hours. Fraction II, middle layer, time of measurements of turbidities: 3 days, 16 hours. Potentials measured at 3 days, 17 hours 30 min. Fraction III, upper layer: turbidities measured after 3 days, 11 hours; potentials measured after 3 days, 11 hours and 40 min.

Nakon što su te frakcije razrijeđene s 1.67 ml vode (strijelicama označene točke na sl. 11), dale su potencijale:

I	E = + 15 mV	nakon 6 dana 13 sati
II	E = + 64 mV	„ 3 „ 11 „
III	E = + 126 mV	„ 3 „ 11 „

Razrjedenjem naznačenih frakcija (frakcija III) smanjuje se aktivitet jodida u nerazmjerno većoj mjeri, nego kod razrjeđenja koncentriranih solova (frakcija I), analogno djelovanju tampona.

DISKUSIJA

Kod većine radova, koji se bave stabilitetom koloidnih sistema, obično se ispituju gotovi solovi.

Mi želimo najprije postaviti morfološku sliku nastanka raznih oblika solova i suspenzija srebrnog jodida. U ovom dijelu naših radova mi smo se dalje pozabavili s uvjetima stabilnosti solova, koji nastaju pod poznatim okolnostima.

Na taj smo način mogli uočiti uvjete nastanka suspenzija i stabilnih solova i prelaza stabilnih solova u suspenzije. Time potrebni kriteriji za stabilnost solova, kao što su »Flockungswert« i »Elektrolytresistenz« kod pojedinih solova dobivaju dopunu, koja je neovisna o raznim kriterijima za prosuđivanje u pogledu vremena. Kod zadane koncentracije sola i neutralnog elektrolita pojavljuje se aktivitet konstitutivnih jona, odnosno jona, koji određuju potencijal, kao najvažniji faktor stabilnosti koloidnog sola srebrnog jodida.

S pojmom stabilnog sola stoje u najužoj vezi podaci o raznim oblicima solova i suspenzija. H. de Bruyn¹⁴⁾ je kod svojih pokusa pripreme stabilnih solova taloženjem, dializom i elektrodokantacijom naišao na pojedine oblike, koje je i opisao. Ti oblici bi bili slijedeći: (1) negativni koloidni sol, (2) negativni koloidni repeptizirani sol, (3) amikronski dio takovog sola s jakim tindalovim efektom i (4) suspenzije, koje nastaju koagulacijom običnog (nerepeptiziranog) ili dializiranog negativnog sola dodatkom srebrnog nitrata.

Prema Bruynovom opisu i našim opažanjima možemo postaviti paralele kako slijedi:

(1) obični negativni koloidni sol je kod naših pokusa svaki sol s takovim omjerom taložnih komponenata, da je njegov vremenski rast karakteriziran s krivuljama tipa I i II na slici 5;

(2) negativni koloidni repeptizirani sol je prema našim pokusima sedimentirani dio takovog sola. To zaključujemo iz sličnosti u izgledu, ponašanju kod sedimentacije i sposobnostima adsorpcije, koja će biti predmet posebnog rada;

(3) amikronski dio negativnog koloidnog sola je najgornji sloj u spomenutom solu, koji niti nakon nekoliko mjeseci ne sedimentira; i

¹⁴⁾ H. de Bruyn, Rec. trav. chim., 61, 12, 21, 189, 193 (1942).

(4) suspenzije mogu nastati osim koagulacijom negativnih solova srebrnim nitratom ili neutralnim elektrolitom, i direktnim miješanjem taložnih komponenata u takovim omjerima, da je njihov rast karakteriziran s tipom III ili IV na slici 5.

U suspenzije pod (4) možemo ubrajati i taloge na kojima su mjerili zakone adsorpcije Kellermann i Lange¹⁵⁾ te Kolthoff i Lingane¹⁶⁾. Te suspenzije se međusobno ne razlikuju po izgledu; ipak je poznato, da precipitirani srebrni jodid nije fizički homogen nego da redovito predstavlja smjesu dviju kristalografskih modifikacija: heksagonalne i kubičke¹⁷⁾. Kod naših uvodnih mjerenja adsorpcije, o kojim ćemo radovima još izvijestiti dolazimo do sličnih zaključaka, da takav talog nije homogen s obzirom na njegovo adsorpciono ponašanje. Kristalografske modifikacije i uvjeti nastanka raznih oblika taloga, kao i razni zakoni adsorpcije međusobno su povezani i za sada potpuno nerazjašnjeni.

Iz naših rezultata za srebrni jodid, prikazanih na slikama 7, 8, 10, 11 ističe se jasno, da aktivitet $p_{Ag} = 6.5 - 6.7$ predstavlja granicu, koja dirigira razvoj taloga prema negativnom stabilnom solu ($p_{Ag} > 6.5$), ili prema suspenziji ($p_{Ag} < 6.5$). Stabilan sol je ovdje karakteriziran s tipom I i II krivulje vremenskog rasta sa slike 5 i s krivuljama sl. 6 pa je u koncentracionim granicama od c_{AgJ} 0,00006 do 0,0006 neovisan o samoj koncentraciji. Ta je granica slabo ovisna o koncentraciji taloga sl. 7 i 8). Krivulja za $c_{AgJ} = 0.0010$ (sl. 8) indicira nam ovdje prva s pomakom granice prema visokim aktivitetima jodida početak ekstremno brze flokulacije, koja se pojavljuje kod običnih koncentracija u analitičkoj kemiji kao točka titracije po metodi G a y - L u s s a c - a (vidi uvodna ispitivanja).

Ta se aktivitetna granica pojavljuje i kod stabilnih solova nastalih po tipu I i II (sl. 5), kad ih koaguliramo dodatkom srebrnog nitrata, i prikazana je slikom 10 za smjesu svih triju sedimentacionih frakcija, i slikom 11 za pojedine frakcije.

Proces koagulacije stabilnog sola prikazan na slikama 9 kao tip III i proces nastanka suspenzije prikazan na slici 5 s tipom II dva su procesa, koja se odvijaju u jednakim vremenskim intervalima, pa nije isključeno, da su ta dva procesa po svom karakteru istovjetna. Tu ostaje otvoreno pitanje, da li se po nama ustanovljena aktivitetna granica podudara s točkom $p_{Ag} = 6.0$

¹⁵⁾ Kellermann i A. E. Lange Kolloid-Z., 88, 341. (1939).

¹⁶⁾ I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1528 (1936).

¹⁷⁾ E. J. Verwey i H. R. Kruyt, Z. physikal. Chem., 167, 137 (1933).

za koju se drži¹⁸⁾, da predstavlja onaj aktivitet, kod kojega je adsorpcija jodnih i srebrnih jona jednaka nuli, odnosno, da li se te dvije točke podudaraju s točkom elektrokinetskog nul-potencijala ($p_{Ag} = 5.4$) određenog endosmotski¹⁹⁾ 20).

Prema našim orijentacionim kataforetskim mjerenjima nismo mogli naći u sistemima s $p_{Ag} = 3.9$ pozitivno nabijenih čestica (sistem $c_{AgJ} = 0,0006$ na sl. 7 i 8).

Jednako, mogli smo utvrditi u našim prethodnim ispitivanjima adsorpcije, o kojima ćemo još javiti, da nul-točka adsorpcije odnosno presjecište krivulja titracije mjerenih bez taloga i sa talogom, ovisi o starosti sola, kao i o vremenu uspostavljanja adsorpcione ravnoteže.

Dalje se iz naših orijentacionih mjerenja o ovisnosti aktivitetne granice o koncentraciji neutralnog elektrolita kod koagulacije stabilnih solova sa srebrnim nitratom vidi, da se ta granica pomiče kod rastuće koncentracije prema višim aktivitetima jodida, dok K e l l e r m a n n i L a n g e²¹⁾ kad ispituju zakone adsorpcije o ovisnosti od koncentracije neutralnog elektrolita, ne nalaze ovisnost nultočke adsorpcije o koncentraciji neutralnog elektrolita.

Ponašanje srebrno-halogenidnih elektroda je opisano na mnogim mjestima, gdje se redovito tretira točnost i mogućnost reprodukcije kod rada s tim elektrodama. Od radova, koji tretiraju razne utjecaje na ponašanje tih elektroda, možemo spomenuti već citiranu publikaciju L a n g e-a i B e r g e r-a²²⁾ i radove S m i t h-a i T a y l o r-a²³⁾ 24).

L a n g e i B e r g e r naišli su na iste nepravilnosti u ponašanju srebrno-jodidne elektrode kao i mi. Njihova sl. 6, koja prikazuje razliku u potencijalima za vrijeme mjerenja gumom strugane srebrno-jodidne elektrode prema mirnoj srebrnoj elektrodi, na ordinati prema potencijalu same srebrne elektrode na apscisi, predstavlja na drugi način zapravo isto što i naša slika 4, t. j. diference između potencijala na krivuljama I i IV, ovisne o potencijalima krivulje I. Kod nas je maksimalna diferencija oko 100 mV, dok je kod L a n g e-a i B e r g e r-a oko 200 mV. Ta

¹⁸⁾ Vidi skupni referat A. K e l l e r m a n n i E. L a n g e, Kolloid-Z., 81, 89 (1937) str. 106.

¹⁹⁾ A. K e l l e r m a n n i E. L a n g e, Kolloid-Z., 88, 341 (1939).

²⁰⁾ E. L a n g e i P. W. C r a n e Z. physikal. Chem., A 141, 225 (1929).

²¹⁾ A. K e l l e r m a n n i E. L a n g e, Kolloid-Z., 88, 341 (1939).

²²⁾ E. L a n g e i R. B e r g e r, Z. Elektrochem., 36, 980 (1930).

²³⁾ E. R. S m i t h i J. K. T a y l o r, Roc. Chem., 18, 762, 769 (1938) cit. po Ch. Abs., 33, 4527 (1939).

²⁴⁾ J. K. T a y l o r i E. R. S m i t h, J. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 307 (1939) cit. po Ch. Abs., 33, 4527 (1939).

razlika potječe vjerojatno od gore nabrojanih faktora, koji utječu na potencijal mirne elektrode (brzina promjene aktiviteta, koncentracija prve najviše koncentrirane otopine i dr.), odnosno od toga, što je kod L a n g e - a mirujuća elektroda srebrna, dok je naša srebro-jodidna; uz to može djelovanje struganja elektrode pomicati vrijednosti naše krivulje IV bliže prema teoretskima.

Spomenuti autori rade bez pristupa kisika.

L o t t e r m o s e r i P e t e r s e n²⁵⁾ upotrebljuju elektrodu po kojoj udara mješalica. Ponašanje njihovih elektroda pod utjecajem je same adsorpcije i pod utjecajem uspostavljanja ravnotežnih potencijala.

Analogija u ponašanju naših elektroda, koje nisu zaštićene od pristupa kisika i njihovih je tolika, da taj utjecaj uzimamo tako malenim, da ga u našim mjerenjima možemo zanemariti.

Utjecaj starenja elektroda, koji opisuju T a y l o r i S m i t h podudara se s našim konstatacijama, dok se njihova konstatacija o razornom djelovanju kisika na potencijal takovih elektroda protivi našem iskustvu.

Pitanje utjecaja kisika na stalnost koncentracije jodida također su raspravili L a n g e i B e r g e r. Iskustvo će morati pokazati, da li će isključenje tog utjecaja bitno mijenjati naše rezultate. Prema K o l t h o f f - u i L i n g a n e - u²⁶⁾ je taj utjecaj vrlo malen.

Utjecaj nečistoća po nama upotrebljenih kemikalija ne možemo procijeniti²⁷⁾, a nadamo se, da nije tako velik, da bi se po nama ustanovljena fenomenološka slika kod upotrebe najčišćih kemikalija bitno mijenjala.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET

ZAGREB

Primitljeno 9. prosinca 1949.

²⁵⁾ A. Lottermoser i W. Petersen, Z. physikal. Chem., 133, 69 (1928).

²⁶⁾ J. M. Kolthoff i J. J. Lingane. J. Amer. Chem. Soc., 58, 2457 (1936).

²⁷⁾ Vidi H. de Bruyn i J. Th. G. Overbeek, Kolloid-Z., 84, 191 (1939), J. M. Kolthoff i J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2457 (1936).

ABSTRACT

Methorics of the Precipitation Processes. II. The Influence of the Activity of the Precipitating Ions on the Structure of the Precipitate of Silver Iodide

by

M. Mirnik and B. Težak

The end point of a titration after Gay-Lussac is indicated by the rapid flocculation of the precipitate in the neighbourhood of the equivalence point. It is evident that the flocculation takes place at a definite activity limit, which divides the stable sols from the suspensions. Using a detailed analysis of the theoretical titration curves of the system: silver nitrate — sodium iodide (Fig. 1: The ordinate shows the potential of the active electrode (vs. saturated calomel electrode), the abscissa shows the excess of the precipitating ion in ‰), it was possible to ascertain the activity regions open to a study by systematical measurements, if the final concentration of the sol was given. The purpose of this paper is to establish this activity limit by working out a method for obtaining a series of separate precipitating systems with logarithms of their activities covering the whole region of equivalency. By measuring the activity and at the same time by observing the progress of the precipitation process, data were obtained on the functional relationship between the activity of the precipitating ion and the velocity of the growth of the particles, the form of the precipitate and its dispersity.

The formation velocity of the precipitates of various forms was inferred from an observation of the intensity of light scattered in the three spectral regions (blue, green, red) and from the appearance of the precipitate itself at the end of precipitation. After this, the activities have been determined by measuring the potential. This was done in a specially constructed electrode cell (fig. 3).

Experimental

All the measurements of Tyndall-light have been performed by a Pulfrich photometer with a Zeiss tyndallometric attachment. The precipitating solutions, contained in 16×160 mm test tubes, were inserted at definite time intervals in the tyndallometer, and the intensity of the light scattered at 135° measured in three spectral regions, using filters with optical centres at 470, 530 and 625 m μ respectively.

The nephelometric values are given using a glass prism of standard turbidity for comparison, and are expressed in Sauer's nephelometric scale as tyndalometric values (Trübungswerte).

For the measurement of the potential a commercial potentiometer (two regions: 100 mV and 1 mV, resistance bridge: 340 Ω) and a »Multi-flex galvanometre (»Lange« Berlin, senssitivity 2.9×10^{-9} amps/mm, internal resistance 1200 Ω) as a zero instrument were used. The measuring circuit had a resistance of 0.05 M Ω .

For the orientation experiments a special glass pipette (fig. 2) with a sealed-in silver electrode was constructed. The electrode was iodized electrolytically. All other experiments have been performed with the set-up shown on fig. 3. The rotating electrode consisted of a 2.5 cm long iodized silver wire (1) sealed in a glass tube. The electrode wessel was a U-shaped glass tube (int. diam. 4 and 1 mm) surrounded by another glass tube of a larger diameter. This larger tube was connected with a »Höppler« ther-

mostat with a water-circulating arrangement. A saturated calomel electrode (immersion type, »Fischer« Cat. No. 11-505-80) was used as a reference electrode. The electrode cell was filled with a pipette and emptied through a tube connected with the filtration flask (8).

A single potentiometric measurement took five minutes and during this time the electrode was in uniform rotation (secured by a voltage stabilizer connected with the electromotor). At the beginning of every minute, the solution in the cell was changed; in the first minute twice. The potentials were measured immediately after filling and before emptying the cell. The values of the potential were measured at the beginning and the end at three four and five minutes. Table 1 shows a typical laboratory journal for the curve IV fig. 4. This figure shows the behaviour of various electrodes under different experimental conditions (direction of measurement, concentration of the original solution, rotation of the electrode). Stable electrode: I. 0.0001 N AgNO_3 solution added first, II. 0.00001 N AgNO_3 added first, III. 0.0001 N NaI solution added first, IV. Rotating electrode 0.00001 N AgNO_3 added first. V. Theoretical line through the calibration point. The concentration of NaNO_3 was in all cases 0.0010 N.

Preliminary experiments

A specially constructed weighing pipette was used for the precipitating systems. The final concentration of silver iodide was 0.01 M. A series of systems was prepared by weighing 5 and 10 g (accuracy ± 0.2 mg) of each precipitating component putting them in test tubes (20 \times 180 mm) and adding a calculated amount of water in. The precipitation was carried out by pouring the silver nitrate solution into the tube containing NaI , and back again. This was repeated 7 times. The difference between the ratios of the precipitating components in the equivalence region was 1%. It was not possible however, to enter the region of low activities ($p_I > 6$) with a larger number of systems, owing to the rapid flocculation which took place sometimes already at $p_I = 5$, and, as it seemed, independently from the activity and the ratio of the precipitating components. Thus it was not possible to determine the activity limit between the region of stable sols and the region of rapid flocculation. An extremely rapid flocculation took place in the wide region from $p_I = 6$ up to $p_{\text{Ag}} = 4$ and with relatively high concentrations of AgI ($c_{\text{AgI}} = 0.01$ n). This region of rapid flocculation will be called the Gay-Lussac maximum of precipitation velocity.

Results

The influence of the activity and the concentration of the precipitate on the velocity of precipitation

The precipitating systems have been prepared by two different methods.

1. $c_{\text{AgI}} = 0.001, 0.0006, 0.0004, 0.00025, 0.00015$ M. The necessary volume of 0.01 N AgNO_3 solution was pipetted within 30 sec. into a measured, automatically stirred, solution of NaI . The concentration of NaI was such that after pipetting the AgNO_3 in the final solution was kept constant at 0.001 N. This was achieved by adding the necessary amount of 2.0 N solution of NaNO_3 to the precipitating system. The total volume of the precipitating solution amounted to 2000 ml. Further amounts of silver nitrate were added subsequently to the system at given time intervals.

After each addition, a sample of 20 ml was taken out in a test tube 16×160 mm.

2. $c_{\text{AgI}} = 0.0001, 0.00006, 0.00004 \text{ M}$.

A »Jena« glass beaker of 250 ml contained 100 ml of AgNO_3 solution, the concentration of which was two times greater than the final concentration. The other beaker contained 50 ml of NaI solution. Its concentration was four times higher than the final concentration. This beaker contained also a given amount of 2,0 N NaNO_3 . Its amount was calculated so as to give the final concentration of NaNO_3 of 0.001 N. The mixture was filled up with distilled water to give 200 ml. The precipitation was carried out by pouring the silver nitrate solution into the beaker containing NaI and NaNO_3 , and back again. This was repeated seven times.

Fig. 5 shows typical results of about three hundred measurements. This system contained AgI in concentrations of 0.00006 M. The ordinate is the turbidity, the abscissa is the logarithm of the time in minutes. These types of curves show all systems up to $c_{\text{AgI}} = 0.0006 \text{ M}$. After that the appearance of the curve changes and the curve characteristic for the rapid coagulation near the equivalency gradually takes its place. The rapid coagulation is visible in a few minutes after adding AgNO_3 .

Curves I. and II are typical for the rate of particles growth of stable sols. The turbidity starts increasing after 1000 minutes, and after 7 days a partial sedimentation sets in. This is evident from the discontinuity in the curve. The sedimentation is very slow even after several months it is not complete. The sediment on the bottom is very fine-grained. It is easily redispersed by stirring. The dispersion is again very stable, the sedimentation starts after several hours and is not complete even after several months. The colour of the sediment is a dirty yellow. When the test tube is inclined, the sediment flows as a heavier viscous liquid; the supernatant liquid, which seemingly remains unchanged for several months, shows the Tyndall phenomenon. The scattered light is light blue in colour.

Curve III (fig. 5) is typical for the other kind of our systems. An increase in the turbidity takes place immediately after precipitation. The increase in turbidity is linear with the logarithm of time. The sedimentation sets in after 300 min. After 3000 min. the sedimentation is complete, and the supernatant liquid is perfectly clear (turbidity 0.0108—0.0126 in green light). If the sediment is redispersed, a suspension with fine particles is obtained which settles very quickly (5—10 min.)

The curves of the third type are irregular (fig. 5, IV and V). Their shape depends on the activity.

Fig. 6 shows the influence of concentration at about $p_J = 5.5$ for all curves on the change of turbidity with time.

The influence of the activity and the concentration on the stability of sols

A) The formation of the sols and the suspensions

Fig. 7 shows the dependence of the type of the curve on the activity and concentration of the disperse phase. The turbidity values at 300 min, corresponding to the curves I, III, IV and V (fig. 5) are taken as ordinates, while the abscissae are the potentials (logarithms of activity) measured after 7 days. The concentrations of the disperse phase corresponding to the curves are visible from the diagram. Abscissa of 170 mV divides the stable sols from suspension. The maxima lying near to the activity limit correspond to the curves IV and V fig. 5. The low values of the turbidity on curves for $c_{\text{AgI}} = 0.0004 \text{ M}$ on the right side of the figure gives the systems where the flocculation after addition of AgNO_3 took place.

Fig. 8 (abscissae: potential in mV, ordinates: turbidity) shows the turbidities of the same systems after 7 days. The activity limit is practically the same, but its exact value depends more on the way of preparing the systems (the rate of addition of silver nitrate, the rate of taking samples etc.).

B) The coagulation of stable sols

The sols were prepared in the same way as described above, but the total volume amounted to 1500 ml. Those sols which did not sediment within several hours were transferred to bottles and observed for a longer time. They change with time according to the curves I and II (fig. 5) After several weeks we found on the bottom of the bottles a dirty yellow sediment (thickness less than 1 mm). The supernatant liquid consisted of two layers: a thin yellow sol up to the height of 9 cm and a solution which showed a light blue tyndall phenomenon up to the top (16 cm) (Sol from fig. 9 and 10, 20 days old). After several months the yellow layer sediments and the supernatant liquid showed the Tyndall phenomenon.

The measurements of stability have been carried out in the following way:

A series of test tubes containing 1.67 ml of a AgNO_3 solution of various concentrations was prepared, and in each one 5.0 ml of sol was added. The rate of sedimentation was followed up as described above (fig. 5). Fig. 9 shows the progress of sedimentation with time (abscissae: the logarithm of the time in minutes, ordinates: turbidities). Curve I. shows the course of sedimentation in the neighborhood of the isoelectric point in the solution (100 mV). Curve III describes the sedimentation in the region of the excess of silver ions. The most important difference between stable and unstable sols may be found in their behaviour after reprecipitation. If stable sols are reprecipitated by stirring after complete sedimentation, the values of turbidity becomes equal to or greater than the values before the sedimentation, while the sedimentation of unstable sols is so quick that the turbidity practically does not change. The limit between stable and unstable sols is approximately at $p_{\text{Ag}} = 6.5$ (see fig. 10, ordinates: turbidity, abscissae: potential in mV) Fig. 10 shows the turbidities after shaking the sol, 8 days after mixing a 20 days old sol with the AgNO_3 solutions.

The sols have been prepared in the same way as described before. A sample of 150 ml was taken out of each layer, and measured volumes of 5.00 ml added to 1.67 ml of AgNO_3 solutions of varying concentrations.

Fig. 11 shows the turbidities plotted against the potential in mV for the various fractions. The turbidities were measured after stirring and shaking at following times: Fraction I (the lowest, $c_{\text{AgI}} = 0.00732 \text{ m}$) — 6 days and 13 hours, Fraction II (the medium) 3 days and 16 hours, fraction III (the upper) — 3 days and 11 hours. The respective activities have been measured after 7 days (I), 3 days, 17 hours, 30 minutes (II), and 3 days, 11 hours and 40 minutes (III). The activities of these fractions are different: Fraction I $E = +50 \text{ mV}$, II $E = +32 \text{ mV}$, III $E = +17 \text{ mV}$. The influence of dilution on each fraction is seen from the values marked by arrows on the left hand side. They give the activity of the diluted sol.

Discussion

Instead of various relative criteria for the stability of sols (Flockungswert, Elektrolytresistenz) the authors propose the use of the limiting activity of the potential determining ion for a given concentration of neutral electrolyte, since it seems that this activity limit is the most impor-

tant factor which determines whether a sol will remain stable or change into a suspension, provided that all other conditions remain unchanged.

Various forms of silver iodide sols described by Bruyn may be compared with the investigated systems as follows:

(1) the ordinary negative colloid sol is in our experiments characterized by curves I and II fig. 5.

(2) the negative reprecipitated colloid sol shows similar properties and behaviour as the sedimented part of the sols of type I and II fig. 5.

(3) the amicronic part of such a sol is in our experiments the uppermost layer of the above sols several weeks or months old.

(4) the suspensions may develop either from the negative sols coagulated by AgNO_3 or by the neutral electrolyte or by direct mixing of the precipitating components in such ratios that the growth of sols is characterized by curves III and IV fig. 5. The sediments used by Kellerman and Lange and Kolthoff and Lingane for investigating the laws of adsorption may be classified among such suspensions.

Sols classified under (1) and (2) are stable, and the sedimentation is reversible (the turbidities after reprecipitation by stirring (shaking) are shown in fig. 9, 10, 11). The concentration of the sediments are of the order of magnitude of 1.0 M or greater.

The critical time at which the sedimentation sets in is the same for the suspensions obtained by direct mixing (fig. 5. III) and for those obtained by coagulation of stable sols with AgNO_3 (fig. 9 III), which indicates the similarity of both processes.

The behaviour of various electrodes is compared to that described by Lange and Berger and Taylor and Smith. The influence of stirring, ageing and the presence of oxygen is also discussed and compared to the work done by Lottermoser and Petersen, Lange and Berger and Kolthoff and Lingane.

Conclusion

Under well controlled experimental conditions it has been established that the most important factor which determines the stability of negative sols or their development in suspensions, is the activity of silver and iodine ions. In a series of separate precipitating systems of the silver iodide *in statu nascendi* the precipitating process and the activity change of the precipitating ions for all typical points of the precipitation curve were followed through long periods of time.

The one characteristic limit of stability of negative sols is for $c_{\text{NaNO}_3} = 0.001 \text{ N}$ at $p_{\text{Ag}} = 6.5-6.6$. For lower values of p_{Ag} a coagulation takes place, which is different to that observed when the concentration of the precipitating substance is high (flocculation). The flocculation, i. e. the rapid coagulation at higher concentrations of the precipitating substance near the equivalency of the precipitating components is called the Gay-Lussac maximum in the precipitation velocity since it serves as titration end point of the volumetric method after Gay-Lussac.

It has been found that the silver-silver iodide electrolytic electrodes of rotating type show smaller deviations from theoretical values than those of the stable (non rotating) type.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, July 30, 1949]