

ODREĐIVANJE VREDNOSTI RASTVORLJIVOSTI
IZOPIESTIČKOM METODOM

DETERMINATION OF SOLUTE SOLUBILITY
BY ISOPIESTIC METHOD

II OPIS PRONALASKA

OBLAST TEHNIKE

Prikazani pronalazak je nov postupak za određivanje vrednosti rastvorljivosti soli u vodenim rastvorima, koja predstavlja broj grama rastvorene supstance u 100 g rastvora na određenoj temperaturi i pritisku, primenom modifikovane aparature za izopiastička merenja.

Pronalazak pripada oblasti HEMIJA, potklasa **G01N**, hemijske metode istraživanja i analize.

TEHNIČKI PROBLEM

Tehnički problem koji se rešava predmetnim pronalaskom je određivanje vrednosti rastvorljivosti soli u vodenim rastvorima na određenoj temperaturi u cilju formiranja dijagrama rastvorljivosti koji su od izuzetne važnosti za konstrukciju industrijskih postrojenja za proizvodnju soli, preradu vode, veštačkih đubriva i slično.

STANJE TEHNIKE

Višekomponentni rastvori elektrolita ili vodeni rastvori soli su najrasprostranjeniji u prirodi. To su mora, okeani i geotermalni izvori. Ove smeše su prisutne i u svim industrijskim procesima. Bitna osobina rastvora je poznavanje rastvorljivosti soli u rastvaraču. Izopiestičke metoda je jedna od metoda čijom primenom je moguće odrediti vrednost rastvorljivost soli u rastvoru. Prvobitan naziv ove metode je bio "Izotonična metoda". Izraz je koristio Hugo de Vries 1882. da bi definisao **rastvore u ravnoteži u odnosu na prenos rastvarača**. Godine 1918. Bonsfield [1], je zamenio naziv sa "Izopiestička metoda" čime je naglasio **jednakost pritisaka**. Danas je opšteprihvaćen naziv "Izopiestička metoda". Značajno poboljšanje u radu aparature su uradili Robinson i Sinclair [2], Owen i Cooke [3]. Robinson [4] je izvršio izopiestička merenja sa elektrolitom koji je imao tešku vodu kao rastvarač. U navedenim literaturnim podacima izopiestička metoda se koristila za određivanje osmotskih koeficijenata ali ne i za određivanje rastvorljivosti soli. Rard [5] je primenio izopiestičku metodu za određivanje rastvorljivosti soli u dvokomponentnim sistemima, odnosno vodenim rastvorima soli na temperaturi 298,15 K primenom izopiestičke metode.

IZLAGANJE SUŠTINE PRONALASKA

Predlog ovog patenta je da se primenom izopiestičke metode odredi rastvorljivost soli ne samo u dvokomponentnim sistemima kao što je to navedeno u stanju tehnike, nego i u višekomponentnim sistemima, na izabranoj temperaturi. Ideja je da se primeni postupak određivanja rastvorljivosti dve ili više soli u mešanom rastvoru primenom izopiestičke metode, na određenoj temperaturi. Imajući u vidu činjenicu da se rastvorljivost soli menja sa promenom temperature, da se zaključiti da bi dobili krivu rastvorljivosti u širokom opsegu temperature neophodno je primenom izopiestičke metode odrediti vrednost rastvorljivosti na različitim temperaturama, što je takođe predlog patenta. Prednosti izopiestičke metode u odnosu na ostale instrumentalne metode analize je u tome što daje preciznije rezultate (reda veličine 10^{-4} mol·kg⁻¹) od ostalih instrumentalnih metoda.

OPIS SLIKA NACRTA

Na Slici 1. je prikazan:

- a) bakarni blok prečnika 14,5 cm i debljine 2 cm sa udubljenima prečnika 3,2 cm za posude u koje se sipa rastvor. Udubljenja su raspoređena tako da se 9 udubljenja nalazi po obodu bakarnog bloka a 3 su smeštena oko samog centra bakarnog bloka,
- b) pozlaćena posuda od srebra za rastvore prečnika 3 cm i visine 1,7cm sa poklopcem,
- c). prazan eksikator prečnika 15 cm sa vakuum slavinom koji predstavlja zatvoren sistem,
- d) bakarni blok prečnika 14,5 cm i debljine 2 cm sa udubljenima prečnika 3,2 cm za posude u koje se sipa rastvor. Udubljenja su raspoređena tako da se 12 udubljenja nalazi po obodu bakarnog bloka,

Na Slici 2. je prikazan:

- a) mehanizam za zatvaranje i otvaranje posuda napravljen od kalajisane bakarne žice, koji je pozlaćen. Posедује dva obruča prečnika 11cm i 5 cm, koji imaju proreze od 3,2 cm, u čijem centru je vertikalni oslonac mehanizma, žica prečnika 0,5 cm takođe pozlaćena, koja naleže u udubljenje u samom centru eksikatora sa jedne strane, a na drugom kraju tog oslonca je žleb.
- b) tri posude za izopiestička merenja čiji su poklopci oslonjeni na mehanizam za zatvaranje/otvaranje posuda.
- c) radni eksikator, tj. eksikator u koji su smešteni bakarni blok, tri posude sa rastvorima i mehanizam za zatvaranje/otvaranje posuda na čijem vertikalnom osloncu se nalazi i žleb u koji ulazi produžetak vakuum slavine, čijim se pomeranjem obruč vrti a poklopci posuda koji se oslanjaju o njega se redom jedan po jedan zatvaraju kad naiđu na prorez. Sve zajedno čini zatvoren sistem za izopiestičko uravnotežavanje.

Na Slici 3. je prikazan:

- a) sistem za vakumiranje koga čine:
 1. Vakuum pumpa,
 2. U - Manometar.
 3. Prazan eksikator,
- b). radni eksikator..

Na Slici 4 je data aparatura za izopiesticno uravnotezavanje koja se sastoji od:

1. Vodenog kupatila zapremine 60 l, napravljenog od nerđajućeg prohrom čelika sa postakljenim okruglim otvorom na prednjem zidu centriranim tako da se vidi eksikator potopljen u vodeno kupatilo tokom procesa uravnotezavanja. Na poklopcu vodenog kupatila postoje dva otvora. Jedan dovoljno veliki da kroz njega može da prođe vakuumiran eksikator postavljen na specijalno konstruisan nosač i drugi manji na koji se postavlja termostat radi regulisanja temperature.
2. Termostat tačnosti 0,001K,
3. radni eksikator,
4. Nosač za eksikator poseduje jedan nepokretni 4a. i jedan pokretni deo 4b. Nepokretni deo 4a. čine dve metalne šipke pričvršćene za poklopac eksikatora na koji je moguće postaviti pokretni deo nosača 4b. koji je napravljen od drvenih letvi i metalnih šipki i poseduje podesiv obruč u koji se smešta eksikator.
5. Mehanizam za mešanje koga čine nosač za eksikator koji je povezan sa motorom koji je postavljen na podlogu od aluminijuma u obliku pravougaonika dimenzija 15x20 cm pričvršćenu na poklopac vodenog kupatila. Motor čije su karakteristike 30 obr/min sa reduktorom, pomera nosač eksikatora pod uglom od 15° svakih 5 s. Na taj način se ostvaruje mešanje rastvora bez isprskavanja iz posuda.

Na Slici 5. je dat Grafik krivih rastvorljivosti komponente A i komponente B na određenoj temperaturi. Set tačaka označenih simbolima \bigcirc i \otimes na krivama predstavlja merenja rastvorljivosti komponente A i komponente B redom a svaka tačka se odnosi na različit sastav mešanog rastvora. Spajanjem tih tačaka dobija se kriva rastvorljivosti komponente A i komponente B a u preseku krivih dvojna tačka koja predstavlja rastvorljivost jedne i druge soli u mešanom rastvoru na temperaturi merenja.

DETALJAN OPIS PRONALASKA

Aparatura za izopiesticna merenja koja se predlaže unapređena je specijalno konstruisanim mehanizmima: za zatvaranje i otvaranje posuda, za mešanje rastvora, sistemima

za vakuumiranje i izopiastičko uravnotežavanje. Aparatura je prilagođena za merenja rastvorljivosti soli, za razliku od ostalih aparatura iz stanja tehnike koje su uglavnom, korišćene za određivanje osmotskih koeficijenata rastvora.

Bez obzira na konstrukcione razlike aparatura za izopiastička merenja, one su konstruisane tako da tokom merenja budu ispoštovana dva osnovna principa a to su: da rastvori budu u ravnoteži, tj da aktivnost rastvarača bude ista i da u sistemu postoji jednakost pritisaka. Dat je detaljan opis aparature koja je korišćena za izopiastička merenja kao i postupak primene metode za određivanje rastvorljivosti soli $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u vodenom rastvoru $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K, kao i predlog kako se može odrediti rastvorljivost dve ili više soli u višekomponentnim rastvorima odnosno mešanim rastvorima različitog sastava na izabranoj temperaturi da bi dobili krive rastvorljivosti više različitih soli u višekomponentnim sistemima.

Priprema rastvora soli koji se koristi u izopiastičkim merenjima se svodi na precizno određivanje vrednosti molalnosti osnovnih rastvora kako ispitivanih tako i referentnog rastvora gravimetrijski ili primenom neke druge metode koja je možda za dati sistem pogodnija od gravimetrije. Za određivanje vrednosti rastvorljivosti soli u rastvorima neophodno je napraviti zasićen rastvor ispitivane soli sa kristalima. Postupak pravljenja kristala podrazumeva zagrevanje zasićenog rastvora na povišenu temperaturu a onda naglo hlađenje u vodenom kupatilu sa ledom. Na taj način se formiraju postojani kristali. Da bi bili sigurni da su kristali postojani, neophodno ih je ostaviti 24 h da odstoje. Zasićen rastvor sa kristalima se takođe unosi u zatvoren sistem sa ispitivanim i referentnim rastvorom.

Na (Slici 1. a) je dat prikaz bakarnog bloka na kome se nalazi 9 udubljenja po obodu bloka a 3 udubljenja su oko centra bloka za posude. U udubljenja na bloku se postavljaju posude sa rastvorima (Slika 1 b). Sam blok se pre postavljanja posuda u ležišta, postavi u eksikator sa vakuum slavinom (Slika 1. c). Radi ostvarivanja boljeg kontakta između dna posude i dna udubljenja u bloku, u svako udubljenje se pre stavljanja posuda nakapa 1-2 kapi destilovane vode. Pomenuti bakarni blok se koristi za potrebe određivanja rastvorljivosti.

Za merenje osmotskih koeficijenata ispitivani i referentni rastvori se smeštaju u posude (Slika 1 d) koje se nalaze po obodu bakarnog bloka (Slika 1 d). To je detaljnije objašnjeno u literaturi [1,2,3,4,5,6,] navedenoj u prethodnom stanju tehnike. U zavisnosti od konstrukcionih mogućnosti broj posuda varira od 4 ili 6 a u skorije vreme ih je obično 12 pri čemu se u svaku od

njih sipa od 0,5 g do 1,0 g osnovnog rastvora. Naizmenično se raspoređuju posude sa referentnim i ispitivanim rastvorima. Poželjno je da blok (Slika 1.a.) i (Slika 1.d.) bude od bakra ili nekog drugog materijala koji dobro provodi toplotu da bi se obezbedila konstantna temperatura u sistemu. Posude (Slika 1.c) su načinjene od srebra i pozlaćene su da bi se sprečila bilo kakva reakcija između rastvora i materijala od koga je načinjena posuda.

Bitna razlika u konstrukciji aparature koja se koristi za određivanje osmotskih koeficijenta, što je navedeno u stanju tehnike, i one koja se koristi za merenje rastvorljivosti je u rasporedu udubljenja na bakarnom bloku, tj. načinu na koji se raspoređuju posude sa rastvorima unutar zatvorenog sistema što ovu aparaturu razlikuje od ostalih.

Za merenje rastvorljivosti u zatvoren sistem se pored ispitivanog i referentnog rastvora unosi i zasićen ispitivani rastvor sa kristalima. U 9 udubljenja po obodu bakarnog bloka se smeštaju posude sa ispitivanim i referentnim rastvorom poznate mase naizmenično dok se u udubljenja u centralnom delu bakarnog bloka smeštaju tri posude sa zasićenim ispitivanim rastvorom sa kristalima.

Fizički izolovani uzorci vodenih rastvora elektrolita (ispitivani i referentni) poznate početne mase i poznatih početnih koncentracija se izotermiski uravnotežavaju preko parne faze sa zasićenim ispitivanim rastvorom u kome se nalaze kristali iste soli. U izopiesticčkoj ravnoteži svi rastvori imaju istu aktivnost rastvarača što predstavlja uslov na kome se zasniva izopiesticčka metoda.

Izopiesticčko uravnotežavanje se odigrava u zatvorenom sistemu na konstantnoj temperaturi i pritisku. Tokom uravnotežavanja potrebno je da posude budu otvorene da bi vodena para mogla da prelazi iz jednog rastvora u drugi. Za to služi mehanizam za otvaranje-zatvaranje posuda (Slika 2. a) koji se postavlja u malo udubljenje u samom centru bakarnog bloka i predstavlja oslonac za poklopce posuda (Slika 2. b) kako bi bile otvorene tokom procesa uravnotežavanja. Ovaj mehanizam se postavlja na bakarni blok u eksikatoru (Slika 2. c) nakon unošenja posuda sa rastvorom.

Na početku svakog eksperimenta se dodaje nekoliko kapi vode na dno bloka oko centralnog dela, ne samo radi lakšeg uklanjanja vazduha, već i zbog smanjenja isparavanja vode iz ispitivanih rastvora za vreme vakuumiranja.

Deo izopiestičke aparature predstavlja i sistem za vakumiranje (Slika 3.a) na koji se priključuje eksikator sa rastvorima (radni eksikator) (Slika 3.b). Vakuumiranje se izvodi preko dodatnog, praznog eksikatora na koji je povezan radni eksikator. Radni eksikator se vakuumira na napon pare rastvarača na ispitivanoj temperaturi. Nakon vakuumiranja na napon pare rastvarača, ceo sistem se stavlja na uravnotežavanje (Slika 4.) pri konstantnoj temperaturi. Sistem za uravnotežavanje se sastoji od vodenog kupatila označeno rednim brojem 1. na (Slici 4.) koje se termostatira pomoću uranjajućeg termostata označenog rednim brojem 2 na (Slici 4.), na temperaturu ispitivanja. Radni eksikator je označen rednim brojem 3. na (Slici 4.). Nosač za eksikator je označen rednim brojem 4a. nepokretni deo nosača i 4b. pokretni deo nosača eksikatora na (Slici 4.) a rednim brojem 5 na (Slici 4.) je naznačen mehanizam za mešanje. Zapremina vodenog kupatila je 60 l. Vodeno kupatilo je od prohrom čelika sa duplim dnom i zidovima specijalno konstruisanim za potrebe izopiestičke metode. Centralni deo zida vodenog kupatila je ostakljen, kako bi se sve vreme imao uvid u potopljeni eksikator (Slika 4). Na vrhu vodenog kupatila postoje dva otvora: jedan dovoljno veliki da kroz njega može da prođe vakuumiran eksikator postavljen na specijalno konstruisan nosač i drugi manji na koji se postavlja termostat radi regulisanja temperature.

Na samom vodenom kupatilu je instaliran i motor koji pokreće nosač eksikatora na taj način što ga njiše pod uglom od 15° na svakih 5 s što predstavlja mehanizam za mešanje (Slika 4). Njihanjem eksikatora sa rastvorima postiže se mešanje rastvora čime se smanjuje dužina trajanja vremena uravnotežavanja.

Zahvaljujući tome što je eksikator vakuumiran na napon pare rastvarača i što su posude sa rastvorima otvorene u toku procesa uravnotežavanja, rastvarač u obliku pare nesmetano prelazi iz jednog u drugi rastvor sve do postizanja izopiestičke ravnoteže. Prelazak rastvarača iz jednog u drugi rastvor se odigrava po principu da koncentrovaniji rastvor povlači rastvarač i razblažuje se a onaj rastvor koji gubi rastvarač postaje koncentrovaniji.

Ako je rastvor u posudama po obodu bloka nezasićen, deo rastvarača iz ovih rastvora će upariti i nakon kondenzacije u posudama u kojima se nalaze zasićeni rastvori sa kristalima, rastvoriti deo kristala kako bi rastvor u rezervoarima ostao zasićen na temperaturi merenja.

Ako su ispitivani rastvori u posudama presićeni, tada će deo rastvarača iz rezervoara upariti i preći u u ispitivane rastvore a u rezervoaru će se javiti veća količina kristala.

Ako u ispitivanim rastvorima nema kristala, nakon dostizanja ravnoteže molalnost zasićenih rastvora smeštenih u posude sa ispitivanim rastvorima po obodu bloka će odgovarati rastvorljivosti soli na temperaturi merenja.

Vreme uravnotežavanja je slobodna procena osobe koja izvodi merenje. Period uravnotežavanja je kraći ukoliko su rastvori koncentrovaniji, što je prednost primene ove metode za određivanje rastvorljivosti. Merenja rastvorljivosti se vrše svaki ili svaki drugi dan. Kada se radi određivanje vrednosti osmotskih koeficijenata u razblaženim rastvorima taj period uravnotežavanja može da bude od 4 do 15 i više dana. Jedino merenja kada je postignuta ravnoteža rastvora su prihvatljiva.

Pre merenja mase posuda sa rastvorima neophodno je zatvoriti posude još u vakuumiranom eksikatoru uz pomoć mehanizma za zatvaranje posuda, pre puštanja vazduha u eksikator otvaranjem vakuum slavine.

Merenjem masa rastvora, ispitivanog i referentnog, moguće je odrediti vrednosti molalnosti rastvora u izopieestičkoj ravnoteži tj. vrednosti rastvorljivosti. Određuju se vrednosti molalnosti u ispitivanim i referentnim rastvorima koji su smešteni u eksikator. Pošto su u sistem uneti rastvori iste koncentracije, nakon merenja mase i izračunavanja vrednosti molalnosti/rastvorljivosti porede se izračunate vrednosti molalnosti za ispitivani i za referentni rastvor i ukoliko se slažu na prve tri decimale smatra se da se sistem uravnotežio i to merenje se prihvata.

Bitna razlika između primene izopieestičke metode za određivanje rastvorljivosti i određivanja osmotskih koeficijenta je u daljem toku postupka.

Nakon prvog merenja postupak za određivanje osmotskih koeficijenata se ponavlja na taj način što se rastvori u posudama razblaže dodatkom jedne ili više kapi rastvora u svaku od posuda i vrši merenje nakon uspostavljanja nove ravnoteže u sistemu. Na taj način se dobijaju vrednosti osmotskih koeficijenta u širokom opsegu koncentracija od vrlo koncentrovanih sve do vrelo razblaženih rastvora, dok se u slučaju merenja rastvorljivosti postupak ponavlja na sledeći način tako što se sistem vraća na ponovno uravnotežavanje bez ikakvih promena u sastavu kako ispitivanih tako i referentnih rastvora. Jedina promena koja sme da se unese je zamena zasićenog rastvora sa kristalima ukoliko je došlo do topljenja kristala i nestanka potrebne rezerve.

Kada se u tri uzastopna merenja vrednosti molalnosti u svim posudama slažu na $\pm 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ smatra se da je uspostavljena ravnoteža i da je određena vrednost molalnosti odnosno vrednost rastvorljivosti ispitivane soli u rastvoru te soli, na određenoj temperaturi.

Primer

U primeru navedenom u ovom patentu određena je rastvorljivost soli Na_2HPO_4 u vodenom rastvoru iste soli na temperaturi 298,15 K primenom izopiestičke metode. Sistem Na_2HPO_4 je izabran jer su se literaturni podaci međusobno razlikovali. Rard i saradnici [6] navode da vrednost rastvorljivosti $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ iznosi $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})} = 0,8120 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na temperaturi 298,15 K. Linke [7] navodi više različitih vrednosti rastvorljivosti $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})} = (0,85941; 0,84532; 0,8277; 0,8555; 0,8115) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K. U Spravočniku [8] je navedeno da je vrednosti rastvorljivosti $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})} = 0,85518 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ na temperaturi 298,15 K.

Za pravljenje osnovnog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ korišćen je kristalohidrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (proizvođača MERCK masenog udela Na_2HPO_4 koji iznosi 99,999 mas.%) rastvoren u bidestilovanoj, dejonizovanoj vodi. Za referentni rastvor je korišćen $\text{KCl}(\text{aq})$ koji je pripremljen od $\text{KCl}(\text{cr})$ (proizvođača MERCK masenog udela KCl 99,999 mas.%) rastvorenog u bidestilovanoj, dejonizovanoj vodi.

U postupku određivanja rastvorljivosti soli Na_2HPO_4 u vodi primenom izopiestičke metode neophodno je bilo precizno odrediti molalnost kako ispitivanog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ tako i referentnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ koji su korišćeni u postupku.

Vrednost molalnosti osnovnog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ je određena na triplikatu, gravimetrijski u obliku $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{cr})$ koji je žarenjem preveden u $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{cr})$ na temperaturi od 523 K do 573 K, a iznosi $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})} = 0,3435 \pm 0,0002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Vrednost molalnosti referentnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ je određena žarenjem tri alikvota zapremine rastvora na temperaturi od 523 K do 573 K, a iznosi $m_{\text{KCl}(\text{aq})} = 0,4019 \pm 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Zasićen rastvor $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ sa kristalima je pripremljen na sledeći način: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ je rastvaran u bidestilovanoj, dejonizovanoj vodi na povišenoj temperaturi 90 °C a potom naglo ohlađen u vodenom kupatilu sa ledom na sobnu temperaturu. Na taj način je

dobijen presićen rastvor, koji je unosom male količine kristala Na_2HPO_4 prešao u stanje stabilne ravnoteže, gde su formirani kristali bili u kontaktu sa zasićenim rastvorom, na sobnoj temperaturi. Ovakav dvofazan sistem, je na istoj temperaturi odstojao još 24 h, kako bi se utvrdilo da je sistem dostigao stanje stabilne ravnoteže, a potom su kristali sa zasićenim rastvorom prebačeni u posude na bakarnom bloku u eksikatoru i postavljeni na dalje uravnotežavanje u izopiesticčkoj aparaturi. Eksperimentalne vrednosti nekih od merenja molalnosti referentnog rastvora $\text{KCl}(\text{aq})$ i ispitivanog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ tokom 30 dana uravnotežavanja su navedene u Tabeli 1.

Tabela 1. Kumulativno vreme trajanja postupka određivanja molalnosti, vrednosti za molalnosti referentnog rastvora, m_{ref} i molalnosti zasićenog rastvora $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, m , na $T = 298,15 \text{ K}$ i

Kumulativno vreme	$m_{\text{ref}}\text{KCl}(\text{aq})$ [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]	$m \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]
	$0,4019 \pm 0,0003$	$0,34350 \pm 0,0002$
2. dan	$0,41602 \pm 0,0005$	$0,35154 \pm 0,0007$
4. dan	$0,43637 \pm 0,0005$	$0,37246 \pm 0,0006$
7. dan	$0,47316 \pm 0,0003$	$0,40661 \pm 0,0004$

10. dan	$0,50017 \pm 0,0001$	$0,43253 \pm 0,0003$
11. dan	$0,53538 \pm 0,0002$	$0,46810 \pm 0,0002$
12. dan	$0,61277 \pm 0,0002$	$0,55029 \pm 0,0003$
13. dan	$0,65395 \pm 0,0001$	$0,60082 \pm 0,0001$
14. dan	$0,69292 \pm 0,0003$	$0,65940 \pm 0,0003$

16. dan	$0,70444 \pm 0,0003$	$0,66402 \pm 0,0003$
18. dan	$0,72653 \pm 0,0003$	$0,69274 \pm 0,0003$
20. dan	$0,74676 \pm 0,0002$	$0,71947 \pm 0,0002$
22. dan	$0,76779 \pm 0,0002$	$0,74430 \pm 0,0003$
24. dan	$0,79423 \pm 0,0003$	$0,78278 \pm 0,0003$

28. dan	$0,83840 \pm 0,0003$	$0,81290 \pm 0,0004$
29. dan	$0,83840 \pm 0,0002$	$0,81290 \pm 0,0003$
30. dan	$0,83840 \pm 0,0001$	$0,81290 \pm 0,0002$

Vrednost rastvorljivosti određena nakon 30 dana (Tabela 1.) je ona koja se sa prethodna dva merenja slaže na četiri decimale što ukazuje da je izopiesticčka ravnoteža uspostavljena tj. da je

ista vrednost aktivnosti rastvarača u svim rastvorima koji se nalaze u zatvorenom sistemu (eksikatoru) na temperaturi 298,15 K. Jedina promena koja se dešavala u sistemu tokom merenja rastvorljivosti je dodatak nove količine svežih kristala u posude smeštene u centralnom delu bakarnog bloka. Dakle, nakon uravnotežavanja od 30 dana određena je vrednost rastvorljivosti soli Na_2HPO_4 u vodi $m\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) = 0,81290 \pm 0,0003 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, na temperaturi 298,15 K primenom izopiesticke metode. Vrednost je izračunata kao srednja vrednost molalnosti $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ iz poslednja tri merenja, kada se sistem uravnotežio.

Vrednost koja je određena u ovom primeru se najviše slaže sa vrednošću navedenom u literaturi [6], gde je vrednost rastvorljivosti soli Na_2HPO_4 u vodi $m\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) = 0,8120 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, na temperaturi 298,15 K. Preciznost dobijenog rezultata je ono što primenu ove metode izdvaja od ostalih.

Optimalan rok za određivanje vrednosti rastvorljivosti je 10-ak dana. Period uravnotežavanja u ovom postupku određivanja rastvorljivosti je bio nešto duži jer su koncentracije osnovnih rastvora na početku, kako ispitivanog tako i referentnog, bile znatno ispod granice zasićenja.

Identična merenja korišćenjem izopiesticke metode se mogu izvršiti i na drugim temperaturama, kako bismo dobili vrednosti rastvorljivosti na različitim temperaturama i mogli da formiramo krivu rastvorljivosti za ispitivani sistem. Jednostavnost postupka određivanja rastvorljivosti soli na različitim temperaturama je jedna od prednosti izopiesticke metode u odnosu na neke druge metode.

Predlog ovog patenta je da se odredi rastvorljivost dve ili više različitih soli u višekomponentnim sistemima na određenoj temperaturi.

Ako imamo trokomponentni sistem $\text{A}+\text{B}+\text{H}_2\text{O}$, u daljem tekstu mešani rastvor, koji se sastoji od komponentata A, B i vode. A i B su dve različite soli rastvorene u vodi. Neophodno je odrediti rastvorljivost soli A i soli B u čistim rastvorima $\text{A}+\text{H}_2\text{O}$ i $\text{B}+\text{H}_2\text{O}$ na određenoj temperaturi. Potom se pristupa pripremi mešanog rastvora različitog sastava. Mase rastvora $\text{A}+\text{H}_2\text{O}$ i $\text{B}+\text{H}_2\text{O}$ u mešanom rastvoru $\text{A}+\text{B}+\text{H}_2\text{O}$ se menjaju tokom merenja. Najpre se uzme određena masa rastvora $\text{A}+\text{H}_2\text{O}$ u koji se dodaje manja količina rastvora $\text{B}+\text{H}_2\text{O}$. Neophodno je pre izopiestickeg uravnotežavanja izmeriti tačnu masu unetih rastvora. U sistem se unosi ispitivani rastvor $\text{A}+\text{B}+\text{H}_2\text{O}$ određenog sastava i zasićen rastvor $\text{A}+\text{B}+\text{H}_2\text{O}$ sa kristalima soli A.

Za ova merenja nije neophodno u sistemu imati referentni rastvor da ne bi iskristalisao u slučaju da je granica rastvorljivosti ispitivanog rastvora veće od granice rastvorljivosti referentnog rastvora. Nakon određivanja vrednosti rastvorljivosti soli A u sistemu $A+B+H_2O$ na temperaturi merenja postupak se ponavlja sa rastvorom $A+B+H_2O$ drugog sastava. Dodaje se nova količina rastvora $B+H_2O$ i ceo postupak ponavlja do momenta određivanja rastvorljivosti soli A u sistemu $A+B+H_2O$ na temperaturi merenja. Količina rastvora $B+H_2O$ koja sme da se dodaje u mešani rastvor $A+B+H_2O$ je limitirana granicom rastvorljivosti čistog rastvora $B+H_2O$. Ako se na grafiku funkcionalne zavisnosti molarne količine komponente A od molarne količine komponente B ucrtaju dobijene tačke koje predstavljaju granicu rastvorljivosti svaka za sistem određenog sastava mešanog rastvora $A+B+H_2O$ (Slika 5.) njihovim spajanjem dobićemo krivu rastvorljivosti soli A u sistemu $A+B+H_2O$ na temperaturi merenja, vidi Sliku 5. isprekidana kriva koja prolazi kroz tačke označene simbolima "O". Da bismo dobili krivu rastvorljivosti komponente B u trokomponentnom sistemu $A+B+H_2O$ potrebno je ponoviti merenja. Ovaj put se u zasićenom rastvoru $A+B+H_2O$ nalaze kristali soli B, a sastav ispitivanih rastvora se menja na taj način što se sada u izmerenu masu rastvora $B+H_2O$ dodaje manja količina rastvora $A+H_2O$. Opet je neophodno izmeriti mase početnih rastvora pre svakog merenja kao i mase rastvora nakon uravnotežavanja. Postupak se ponavlja za rastvore u kojima se povećava masa rastvora $A+H_2O$ do one količine koja je sad limitirana granicom rastvorljivosti komponente A u rastvoru $A+H_2O$. Kada se ove tačke označene simbolima "⊗" ucrtaju i spoje (Slika 5.) dobićemo krivu rastvorljivosti komponente B u rastvoru $A+B+H_2O$, druga isprekidana kriva linija. Ako interpolišemo krive rastvorljivosti komponenti A i B u preseku ćemo dobiti dvojnju tačku označena simbolom "•" (Slika 5.) koja predstavlja rastvorljivost komponente A i komponente B u mešanom rastvoru $A+B+H_2O$ na temperaturi merenja.

Reference

1. W.R. Bousfield, *Trans. Faraday Soc.*, (1917)
2. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, (1934), 1830
3. B. B. Owen, T. F. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, (1937), 2273
4. R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.* **73**, (1969), 3165
5. Rard, J.A., *J. Solution Chemistry*, **14**, (1985), 457-470
6. Rard, J.A., Wolery, T.J.: *J. Solution Chem.* **36**, (2007), 1585–1599

7. W. F. Linke "Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds II, 4th",
Ed. American Chemical Society, Washington D.C. 1965.
8. Справочник химика, второе переработаное и дополненное издание, том третий
ИЗДАТЕЛЬСТВО "ХИМИЯ", МОСКВА, ЛЕНИНГРАД (1964), 215.

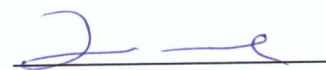
NAČIN INDUSTRIJSKE ILI DRUGE PRIMENE PRONALASKA

Jedan od mogućih načina primene ove metode je za određivanje rastvorljivosti u industriji neorganskih soli i mineralnih đubriva. Rastvori natrijumove i kalijumove soli fosforne kiseline imaju veliki praktičan značaj. Javljaju se kao komponente standardnih puferskih sistema koji se koriste za kalibraciju *pH*-metara. Kalijum-hidrogenfosfat nalazi primenu kao đubrivo, vrlo često je aditiv hrani, za sprečavanje koagulacije proteina. Opšte je poznato da su fosfati prisutni i u biološkim sistemima jer ulaze u sastav kostiju i aminokiselina. Značaj fosfora proističe i otuda jer je upravo to element, koga u zemljištu ima najmanje. Upravo zbog značaja fosfata je i odabran sistem $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ kao primer naveden u ovom patentu.

Grafici koji daju krive rastvorljivosti pojedinačnih soli daju informaciju na koji način je moguće voditi industrijske procese izdvajanja jedne ili više soli iz mešanih rastvora.

Metoda je pogodna naročito u procesima gde se radi na višim temperaturama čak i preko 100 °C ako se kao tečni medij vodenog kupatila odabere ulje.

Potpis podnosioca prijave



Prof. dr Đorđe Janačković

PATENTNI ZAHTEVI:

1. Određivanja vrednosti rastvorljivosti izopištičkom metodom, postupak naznačen time se sastoji od sledećih faza:
 - (1) Napraviti osnovne rastvore: ispitivani i referentni rastvor poznate molalnosti,
 - (2) Gravimetrijski ili na neki drugi način odrediti vrednost molalnosti osnovnih rastvora kako ispitivanih tako i referentnog sa tačnošću $\pm 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,
 - (3) Pripremi zasićen rastvor soli sa kristalima,
 - (4) U eksikator se unesu posude sa ispitivanim i referentnim rastvorima poznate molalnosti kao i zasićen rastvor sa kristalima ispitivane soli,
 - (5) Pomoću Mehanizma za otvaranje posude otvore u toku procesa uravnotežavanja,
 - (6) Eksikator sa rastvorima koji predstavlja zatvoren sistem se vakuumira na napon pare rastvarača na temperaturi ispitivanja,
 - (7) Eksikator se postavlja na nosač i unosi u termostatirano vodeno kupatilo na temperaturu ispitivanja,
 - (8) Nosač eksikatora njiše pod uglom od 15° svakih 5 s kako bi se obezbedilo mešanje rastvora da ne bi došlo do prosipanja rastvora iz posuda,
 - (9) Nakon dostizanja izopištičke ravnoteže, pomoću Mehanizma za zatvaranje posude se zatvore,
 - (10) Izmere se mase posuda sa vagom tačnosti $\pm 0,00001 \text{ g}$. i izračuna molalnost rastvora,
 - (11) Rastvori vraćaju na dalje uravnotežavanje bez ikakvih promena u sastavu rastvora ili promena pritiska i temperature T sve dok se izračunate vrednosti molalnosti na osnovu izmerenih masa u tri uzastopna merenja ne slože,
 - (12) Proračuna se srednja vrednost molalnosti iz svih uzoraka i usvoji kao ona vrednost rastvorljivosti koju određujemo,
2. Vrednosti rastvorljivosti soli $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{cr})$ u vodenom rastvoru $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ na temperaturi 298,15 K izopištičkom metodom iznosi $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq})} = 0,8129 \pm 0,0003 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

3. Postupak primene izopiesticke metode za određivanje rastvorljivosti soli A i soli B u trokomponentnom sistemu $A+B+H_2O$ na izabranoj temperaturi,
1. Postupak prema zahtevu 1 i 2, je **naznačen time** da se naprave osnovni rastvor $Na_2HPO_4(aq)$ i referentni rastvor $KCl(aq)$ a nakon toga,
2. Postupak prema zahtevu 1 i 2, je **naznačen time** da je primenom gravimetrije određena vrednost molalnosti osnovnog rastvora $mNa_2HPO_4(aq) = 0,3435 \pm 0,0002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ i referentnog rastvor $mKCl(aq) = 0,4019 \pm 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a potom i
3. Postupak prema zahtevu 1 i 2, je **naznačen time** da se pripremi zasićen rastvor $Na_2HPO_4(aq)$ sa kristalima $Na_2HPO_4(cr)$ a nakon toga,
4. Postupak prema zahtevu 2, je **naznačen time** da se nakon izopiesticčkog uravnotežavanja po postupku izloženom u nezavisnom zahtevu 1. označenom fazama (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) i (12) proračuna rastvorljivost soli $Na_2HPO_4(cr)$ u vodenom rastvoru $Na_2HPO_4(aq)$ na temperaturi 298,15 K, dok je
5. Postupak prema zahtevu 3, **naznačen time** da se pripreme osnovni rastvori $A+H_2O$ i $B+H_2O$ poznate molalnosti različitog sastava i zasićen rastvor sa kristalima soli A i zasićen rastvor sa kristalima soli B a nakon toga je,
6. Postupak prema zahtevu 3, **naznačen time** da se rastvor $A+B+H_2O$ poznatog sastava kao i zasićen rastvor $A+B+H_2O$ sa kristalima soli A smeste u zatvoren sistem vakuumiran na napon pare vode 24 mmHg na temperaturi 298,15 K,
7. Postupak prema zahtevu 3, je **naznačen time** da se nakon primene standardnog postupka izopiesticčkog uravnotežavanja po postupku izloženom u nezavisnom zahtevu 1. označenom fazama (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) i (12) odredi rastvorljivost soli A u sistemu $A+B+H_2O$,
8. Postupak prema zahtevu 3, je **naznačen time** da se se rastvoru $A+B+H_2O$ promeni sastav i izvede merenje po postupku izloženom u nezavisnom zahtevu 1. označenom fazama (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) i (12) i ponovi za rastvor novog sastava, kako bi se dobile vrednosti rastvorljivosti soli A u rastvoru $A+B+H_2O$ drugog sastava,
9. Postupak prema zahtevu 3, je **naznačen time** da se određivanjem većeg broja tačaka i njihovim povezivanjem na grafiku koji daje funkcionalnu zavisnost molalnosti

komponente A od molalnosti komponente B dobija kriva rastvorljivosti komponente A u mešanom rastvoru $A+B+H_2O$, na određenoj temperaturi.

10. Postupak prema zahtevu 1 i 3, je **naznačen time** da se rastvor $A+ B+H_2O$ poznatog sastava kao i zasićen rastvor $A+B+H_2O$ sa kristalima soli B smeste u zatvoren sistem vakuumiran na napon pare vode 24 mmHg na temperaturi 298,15 K,
11. Postupak prema zahtevu 3, je **naznačen time** da se ponovi postupak merenja po postupku izloženom u nezavisnom zahtevu 1. označenom fazama (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) i (12) u rastvorima različitog ali poznatog sastava $A+ B+H_2O$ u zatvorenom sistemu sa zasićenim rastvorom $A+B+H_2O$ i kristalima soli B a potom je,
12. -Postupak prema zahtevu 3, **naznačen time** da se se rastvoru $A+ B+H_2O$ sastav menja na taj način što se dodaje sve veća i veća količina rastvora $A+H_2O$ i postupak izložen u nezavisnom zahtevu 1. označen fazama (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) i (12) ponavlja za svaki novi sastav dok se ne dobije onoliko tačaka čijim spajanjem na grafiku je moguće dobit krivu rastvorljivosti komponente B u mešanom rastvoru $A+ B+H_2O$ na određenoj temperaturi, kako bi se
13. -Postupak prema zahtevu 3, je **naznačen time** da se grafičkim putem aproksimacijom krivih rastvorljivosti komponente A i komponente B u preseku dobila dvojna tačka koja predstavlja, rastvorljivost komponente A i komponente B u mešanom rastvoru $A+ B+H_2O$ na temperaturi merenja.

Potpis podnosioca prijave



Prof. dr Đorđe Janačković

APSTRAKT

Jedna od mogućih primena izopiesticke metode je za određivanje vrednosti rastvorljivosti (organske ili neorganske) soli u vodenim rastvorima u funkciji temperature na određenom pritisku. Princip metode se zasniva na uravnotežavanju aktivnosti rastvarača u ispitivanim i referentnom rastvoru, preko parne faze na određenoj temperaturi i pritisku. Tokom merenja rastvorljivosti, parna faza ispitivanog zasićenog rastvora se uravnotežava sa parnom fazom višefaznog sistema koji sadrži kristale soli čija se rastvorljivost određuje kao i sa rastvorom koji je u ravnoteži sa kristalima. Metoda je jednostavna za primenu a vrlo precizna i može se koristiti za određivanje rastvoljivosti na različitim temperaturama u zavisnosti od konstrukcije izopeisticke aparature i medija za vodeno kupatilo. Daje dobre rezultate preciznosti reda veličine 10^{-4} mol/kg kako za rastvore elektrolita tako i za rastvore neelektrolita.

Potpis podnosioca prijave



Prof. dr Đorđe Janačković