

Koagulacioni utjecaj jednovalentnih aniona na pozitivne solove srebrnih halogenida *in statu nascendi*

J. Herak* i B. Težak

Fizičko-kemijski institut, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Primljeno 23. aprila 1953.

Ispitali smo tindalometrijskom metodom koagulacioni utjecaj magnezijeva nitrata na pozitivne solove srebrnih halogenida, pa natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata na sol srebrnog bromida *in statu nascendi*. Koagulaciona vrijednost aniona navedenih elektrolita raste u blizini ekvivalencije taložnih komponenata (AgNO_3 , kalijev halogenid) povećavanjem koncentracije stabilizacionog iona. Iako je valencija spomenutih aniona jednaka, njihov je koagulacioni utjecaj na isti sol različit. U vezi s tim je diskutiran utjecaj naboja koloidnih čestica, utjecaj veličine iona i utjecaj topljivosti soli: stabilizacioni ion—protuion.

UVOD

Da bi se dobio što pregledniji i potpuniji uvid u faktore, koji imaju udjela pri koagulaciji solova, jedan od nas (B. Težak) ispituje sa svojim suradnicima utjecaj različitih elektrolita (anorganskih i organskih) na koagulaciju pozitivnih i negativnih solova srebrnih halogenida *in statu nascendi*, vodeći dosljedno računa o tome, da uvjeti eksperimentiranja budu točno definirani i jednako provedeni kod svih ispitivanih nizova najrazličitijih sistema. U vezi s tim je dosad objavljen veći broj radova, koji se odnose na koagulacioni utjecaj kationa, dok ovim radom započinjemo s objavljivanjem radova, koji se odnose na koagulacioni utjecaj aniona na pozitivne solove srebrnih halogenida *in statu nascendi*.

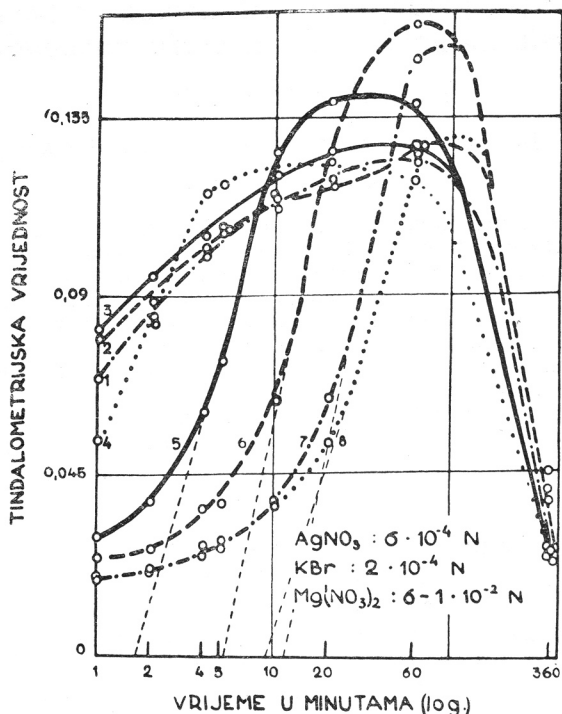
EKSPERIMENTALNI DIO

Priprema solova i način mjerenja. S obzirom na to, što smo si postavili za cilj ispitivanje koagulacionog utjecaja aniona (nitrat, acetat, propionat, butirat i valerijat), bilo je potrebno pripremati pozitivne solove srebrnih halogenida. Takve smo solove dobili miješanjem otopine srebrnog nitrata s otopinom kalijeva halogenida, vodeći računa o tome, da u suvišku bude srebrni nitrat^{1,2}. Miješanje taložnih komponenata (AgNO_3 i K-halogenid) i koagulacionog elektrolita izveli smo neposredno prije mjerenja zamućenja, koja smo određivali Pulfrichovim fotometrom u kombinaciji s Zeissovim tindalometrom u zelenom svijetlu^{3,4}. Na taj smo način dobili solove srebrnih halogenida *in statu nascendi*.

Tindalometrijska analiza. Da bismo našli jednake uvjete za izvođenje eksperimenata i u vezi s tim došli do objektivnih eksperimentalnih podataka u cilju uspoređivanja koagulacionog utjecaja različitih aniona na solove srebrnih halo-

* Adresa: Viša pedagoška škola, Zagreb.

genida *in statu nascendi*, izveli smo za svaki sistem tindalometrijsku analizu^{5, 6}. Takve su analize pokazale, kako se vidi iz dijagrama na sl. 1 i sl. 2 za sistem $\text{AgNO}_3\text{-KBr-Mg}(\text{NO}_3)_2$, koji navodimo kao primjer jednog od ispitivanih sistema, da je skok u brzini i karakteru taloženja najjasnije izražen u desetoj minuti nakon miješanja. Zato smo kod daljih ispitivanja određivali kritične koncentracije (koagu-

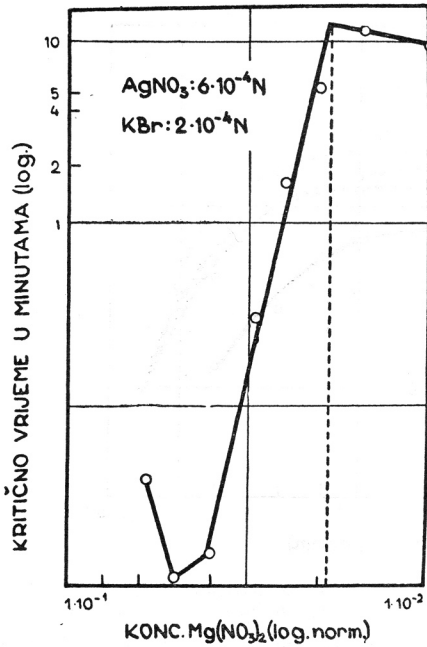


Sl. 1. Vremenski tindalogrami sistema $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ uz razne koncentracije magnezijeva nitrata u kritičnom području koagulacije.

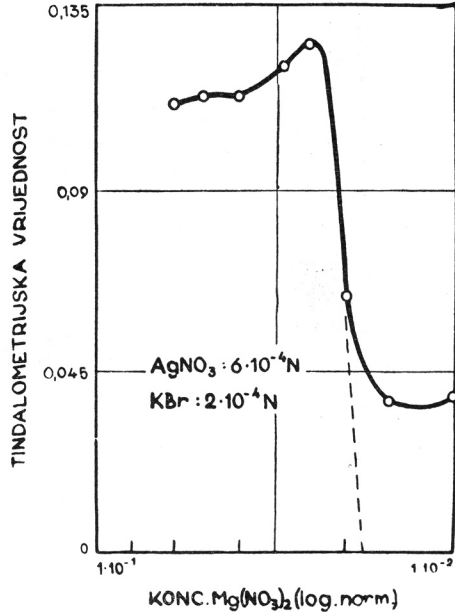
Abb. 1. Zeit-Tyndalogramm der Systeme $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ *in statu nascendi*. Konzentrationen: AgNO_3 : $6 \times 10^{-4}\text{N}$, KBr : $2 \times 10^{-4}\text{N}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: (1) 6×10^{-2} , (2) 5×10^{-2} , (3) 4×10^{-2} , (4) 3×10^{-2} , (5) $2,5 \times 10^{-2}$, (6) 2×10^{-2} , (7) $1,5 \times 10^{-2}$ und (8) 1×10^{-2} normal. Temperatur 20°C . Grünes Licht.

lacione vrijednosti)^{3, 7} iz 10-minutnih koncentracionih tindalograma (sl. 3) mjereći zamućenja u zelenom svijetlu kod 20°C .

Ovisnost koagulacionih vrijednosti o koncentraciji stabilizacionog iona (Ag^+). Određivali smo koagulacione vrijednosti magnezijeva nitrata iz 10-minutnih koncentracionih tindalograma kod koncentracija srebrnog nitrata 3×10^{-2} do $2,3 \times 10^{-4}\text{N}$ za AgBr -sol, $1,5 \times 10^{-2}$ do $2,5 \times 10^{-4}\text{N}$ za AgI -sol i $1,5 \times 10^{-2}$ do $3 \times 10^{-4}\text{N}$ za AgCl -sol uz konstantnu koncentraciju kalijeva halogenida ($2 \times 10^{-4}\text{N}$). Nanošenjem koncentracija srebrnog nitrata na apscisu i koagulacionih vrijednosti magnezijeva nitrata na ordinatu u logaritamskom mjerilu dobili smo dijagrame, koji su prikazani na slici 4. Analogno smo dobili i dijagrame na sl. 5, gdje je prikazana ovisnost koagulacionih vrijednosti natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata o koncentraciji srebrnog nitrata, koja je mijenjana od 4×10^{-3} do $3 \times 10^{-4}\text{N}$ za acetat, 4×10^{-3} do $2,5 \times 10^{-4}\text{N}$ za propionat i butirata, te 4×10^{-3} do $4 \times 10^{-4}\text{N}$ za valerijat, dok je koncentracija kalijeva bromida bila u svim sistemima $2 \times 10^{-4}\text{N}$.



Sl. 2 — Abb. 2



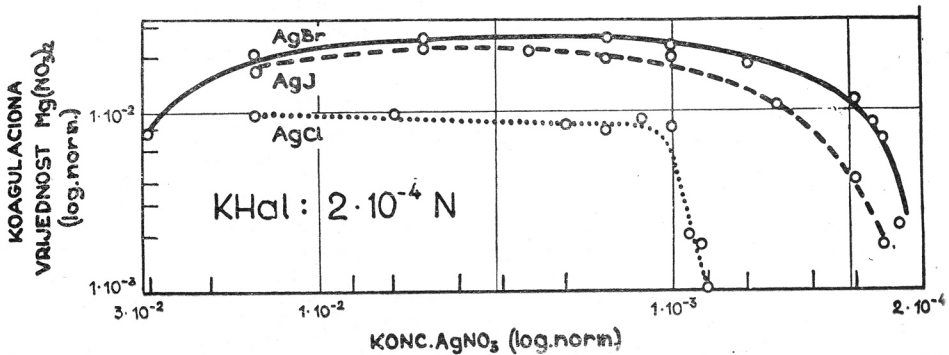
Sl. 3 — Abb. 3

Sl. 2. Promjene kritičnih vremena koagulacije promjenom koncentracije magnezijeva nitrata za sistem $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$.

Abb. 2. Die Änderungen der kritischen Zeit mit der Konzentrationsänderung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ für das System $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ *in statu nascendi*.

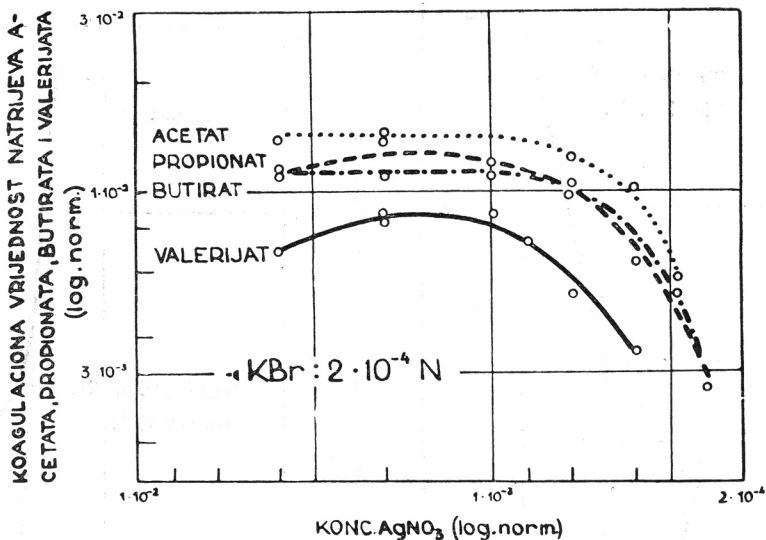
Sl. 3. 10-minutni koncentracioni tindalogram sistema $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ uz razne koncentracije magnezijeva nitrata u kritičnom području koagulacije.

Abb. 3. Konzentrations-Tyndalogramm der Systeme $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ 10 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten. Konzentrationen: $\text{AgNO}_3: 6 \cdot 10^{-4} \text{N}$, $\text{KBr}: 2 \cdot 10^{-4} \text{N}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2: 6 \cdot 10^{-2}, 5 \cdot 10^{-2}, 4 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-2}, 2,5 \cdot 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-2}, 1,5 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ normal. Grünes Licht. Temperatur 20°C .



Sl. 4. Koagulacione vrijednosti magnezijeva nitrata za sol srebrnog bromida, srebrnog jodid i srebrnog klorida u ovisnosti o koncentraciji stabilizacionog iona (Ag^+).

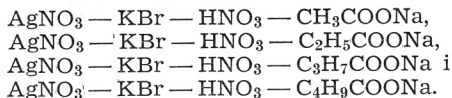
Abb. 4. Vergleichsdiagramm des Einflusses der Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (Ag^+) auf die Koagulationswerte des Magnesiumnitrats am AgBr -, AgI -, und AgCl -Sol *in statu nascendi*. Die Koagulationswerte sind dem 10-Minuten-Tyndalogrammen entnommen.



Sl. 5. Koagulacione vrijednosti natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata za sol srebrnog bromida u ovisnosti o koncentraciji stabilizacionog iona (Ag^+).

Abb. 5. Vergleichsdiagramm des Einflusses der Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (Ag^+) auf die Koagulationswerte des Natrium-Azetats, - Propionats, - Butirats und - Valerichts am AgBr -Sol *in statu nascendi*. Die Koagulationswerte sind den 10-Minuten-Tyndallogrammen entnommen.

Ovisnost koagulacione vrijednosti natrijeva acetata, propionata, butirata i valerijata o koncentraciji vodikovih iona. Određivali smo kritične koncentracije natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata ovih sistema:



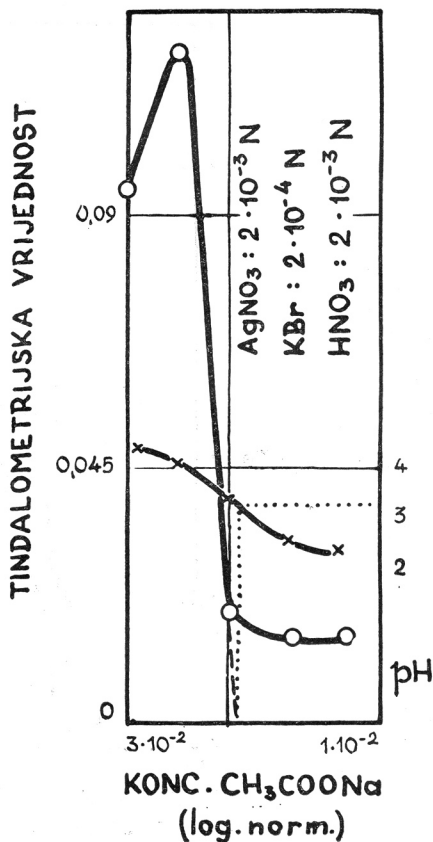
Pritom je bila koncentracija srebrnog nitrata $2 \times 10^{-3}\text{N}$ a kalijeva bromida $2 \times 10^{-4}\text{N}$, dok smo koncentraciju elektrolita mijenjali u području kritične koncentracije, a koncentraciju dušične kiseline mijenjali smo tako, da je pH varirao od 2,20 do 6,90.

Nakon izmjerenih 10 minutnih zamućenja određivali smo koncentraciju vodikovih iona (pH) pH-metrom tipa Macbeth sa staklenom elektrodom. Iz dobivenih pH-vrijednosti ekstrapolirali smo onu pH-vrijednost, koja odgovara kritičnoj koncentraciji. To smo izveli ovako: Izmjerene pH-vrijednosti nanijeli smo na ordinatu, a na apscisu smo nanijeli pripadne koncentracije natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata, odnosno natrijeva valerijata, pa smo zatim pH-vrijednosti spojili pravcem; presjecište tog pravca pH-vrijednosti s ordinatom, koja prolazi kroz kritičnu koncentraciju koagulacije, daje nam traženi pH. Taj način ekstrapoliranja vidi se iz sl. 6 kod sistema $\text{AgNO}_3 - \text{KBr} - \text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{COONa}$. Kako vidimo, koncentracijama natrijeva acetata 3×10^{-2} , $2,5 \times 10^{-2}$, 2×10^{-2} , $1,5 \times 10^{-2}$ i $1,2 \times 10^{-2}\text{N}$ u kritičnom području koagulacije odgovaraju pH-vrijednosti 4,35, 4,10, 3,35, 2,55 i 2,40, a u kritičnoj koncentraciji $1,9 \times 10^{-3}\text{N}$ natrijeva acetata odgovara pH 3,30.

Dobivene ekstrapolirane pH-vrijednosti nanijeli smo na ordinatu, a pripadne kritične koncentracije koagulacionog elektrolita na apscisu u logaritamskom mjerilu, pa smo dobili dijagrame, koji su prikazani na sl. 7.

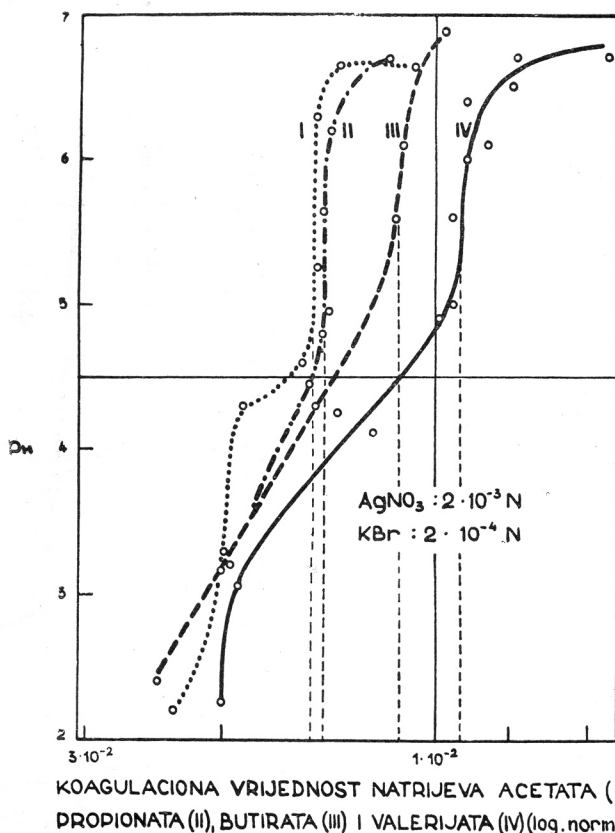
Sl. 6. Ekstrapoliranje pH-vrijednosti za sistem $\text{AgNO}_3\text{-KBr-HNO}_3$ uz razne koncentracije natrijeva acetata u kritičnom području koagulacije.

Abb. 6. Konzentrations - Tyndallogramm der Systeme $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$ 10 Minuten nach dem Vermischen der Reaktionskomponenten mit dem Natriumacetat und Extrapolation des pH-Wertes.



DISKUSIJA

Koagulacioni utjecaj magnezijeva nitrata na solove srebrnih halogenida *in statu nascendi*. Koagulacioni utjecaj magnezijeva nitrata, odnosno jednovalentnog NO_3 -iona na solove srebrnih halogenida *in statu nascendi* u ovisnosti o koncentraciji stabilizacionog iona (sl. 4) analogan je takvom utjecaju jednovalentnih kationa^{7, 12}. Koagulaciona vrijednost jednovalentnih NO_3 -iona biva sve veća, što je veća koncentracija srebrnog nitrata, odnosno Ag -iona kao stabilizacionog iona. Međutim, ta se vrijednost povećava samo do izvjesne koncentracije stabilizacionog iona, nakon čega ostane konstantna u relativno širokom koncentracionom području, da bi se kod velikih koncentracija stabilizacionog iona smanjivala (jasno izraženo kod AgBr , sl. 4.). Uzrok tome leži u naboju koloidnih čestica. Što je koncentracija stabilizacionog iona veća, to je i naboj koloidnih čestica veći, pa je zato potrebna i veća koncentracija NO_3 -protuiona, da bi došlo do koagulacije. Budući da pritom koagulaciona vrijednost raste povećanjem koncentracije stabilizacionog iona samo do neke



Sl. 7. Ovisnost koagulacione vrijednosti natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata o koncentraciji vodikovih iona za sistem $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$.

Abb. 7. Einfluss der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Koagulationswerte des Natrium-Azetats, -Propionats, -Butirats und -Valerats am $\text{AgBr-Sol in situ nascendi}$.

granice, možemo zaključiti, da se i naboj koloidnih čestica povećava samo do neke određene granice, nakon čega ostane konstantan u srednjem koncentracionom području, iako povećavamo koncentraciju stabilizacionog iona.

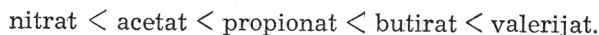
Usporedimo li koagulacione vrijednosti magnezijeva nitrata, odnosno NO_3 -iona, kod sva tri sola srebrnih halogenida (sl. 4.), vidimo, da su te vrijednosti različite kod jednakih koncentracija srebrnog nitrata, odnosno stabilizacionog Ag -iona. U području srednjih koncentracija srebrnog nitrata razlika je koagulacionih vrijednosti malena za sol srebrnog bromida i sol srebrnog jodida, dok se u tom području koagulacione vrijednosti za sol srebrnog klorida vidljivo razlikuju od takvih vrijednosti prvih dvaju sistema. Koagulacione vrijednosti magnezijeva nitrata (sl. 4.) najveće su kod sola srebrnog bromida, a zatim dolazi sol srebrnog jodida, pa onda sol srebrnog klorida. Prema tome je poredak srebrnih halogenida s obzirom na koagulacioni utjecaj magnezijeva nitrata, odnosno jednovalentnog NO_3 -iona ovakav:



To znači, da je najstabilniji sol srebrnog bromida, a najnestabilniji sol srebrnog klorida. Iako se, dakle, radi o istom koagulatoru, stabilnost je tih solova različita. Uzrok tome treba tražiti u gustoći i rasporedu stabilizacionog iona s jedne strane i rasporedu iona u statističko-kinetičkoj rešetki elektrolitne otopine⁸ s druge strane.

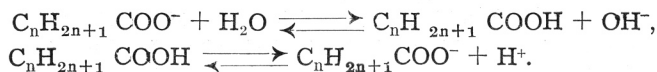
Koagulacioni utjecaj natrijeva acetata, natrijeva propionata, natrijeva butirata i natrijeva valerijata na sol srebrnog bromida in statu nascendi. Prije navedeni sistemi su nam omogućili promatranje koagulacionog utjecaja istog jednovalentnog aniona na različite solove. Sad ćemo razmotriti, kakav je koagulacioni utjecaj različitih jednovalentnih aniona (acetat, propionat, butirat i valerijat) kao protuiona na isti sol (sol srebrnog bromida).

Ovisnost koagulacionih vrijednosti navedenih elektrolita o koncentraciji stabilizacionog iona (Ag^+) za sol srebrnog bromida (sl. 5.) analogna je takvoj ovisnosti magnezijeva nitrata. To smo mogli i pretpostaviti, jer se u oba slučaja radi o koagulacionom utjecaju jednovalentnih aniona. Međutim, usporedimo li koagulacione vrijednosti aniona acetata, propionata, butirata i valerijata, koje leže na paralelnom dijelu krivulje s apscisom osi (sl. 5.) s takvom vrijednošću NO_3^- -iona (sl. 4., AgBr), vidimo, da su različite. Dok je koagulaciona vrijednost magnezijeva nitrata $2,5 \times 10^{-2}\text{N}$, to je takva vrijednost natrijeva acetata $1,4 \times 10^{-2}\text{N}$, natrijeva propionata $1,3 \times 10^{-2}\text{N}$, natrijeva butirata $1,1 \times 10^{-2}\text{N}$ i natrijeva valerijata $9 \times 10^{-3}\text{N}$. Prema tome je koagulacioni utjecaj NO_3^- -iona najslabiji, a valerijatnog iona najjači:



To drugim riječima znači, da je za koagulaciju sola srebrnog bromida uz istu koncentraciju stabilizacionog iona u srednjem koncentracionom području potrebna najveća količina magnezijeva nitrata, a najmanja natrijeva valerijata. Koagulaciono im je, dakle, djelovanje različito, iako su svi jednovalentni. Uzrok tome mogu biti dva faktora.

(1) Iz formula CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$, te navedenog poretka obzirom na koagulacioni utjecaj vidimo, da se poredak s obzirom na veličinu aniona podudara s poretkom s obzirom na njihovo koagulaciono djelovanje, t. j. što je veći anion, to je i njegovo koagulaciono djelovanje jače. Prema tome možemo pretpostaviti, da veličina aniona igra važnu ulogu pri procesu koagulacije. Međutim, moglo bi se pomisliti, da je različito ponašanje spomenutih aniona uzrokovano različitim hidrolizom, odnosno različitim stupnjem disocijacije kiselina, koje nastanu pri hidrolizi.



Ali ta je pretpostavka malo vjerojatna, jer se konstante disocijacije octene, propionske, maslačne i valerijanske kiseline vrlo malo razlikuju (octene $1,75 \times 10^{-5}$, propionske $1,4 \times 10^{-5}$, maslačne $1,5 \times 10^{-5}$, valerijanske $1,6 \times 10^{-5}$). Međutim, da bismo provjerili i tu mogućnost, izveli smo takva mjerenja, kod kojih smo kontrolirali koncentraciju vodikovih iona pri određivanju koagula-

cionih vrijednosti (sl. 7.). Iz te se slike vidi, da se koagulaciona vrijednost pravilno mijenja promjenom koncentracije vodikovih iona. Do $\text{pH} > 6,50$ koagulaciona vrijednost raste povećavanjem koncentracije vodikovih iona. Od $\text{pH} \doteq 6,50$ do $\text{pH} \doteq 4,75$ koagulaciona se vrijednost praktički ne mijenja, a kod većih pH od ca 4,75 vidimo povećanje koagulacionih vrijednosti svih sistema i konvergiranje više ili manje k jednoj točki u području $\text{pH} \doteq 3$. Prema tome izlazi, da pri koagulacionom utjecaju spomenutih aniona, koji hidroliziraju, doista dolazi do izražaja koncentracija vodikovih iona, ali samo u daljem području $\text{pH} > \text{pK}$, odnosno $\text{pH} < \text{pK}$. Zbog toga smo za uspoređivanje koagulacionog utjecaja spomenutih elektrolita uzeli u obzir one koagulacione vrijednosti, koje leže na dijelu S-krivulja (sl. 7.), na kojem se te vrijednosti promjenom koncentracije vodikovih iona praktički ne mijenjaju, a to je u okolišu $\text{pH} = \text{pK}$. Na taj način dobivene vrijednosti iznose za natrijev acetat $1,5 \times 10^{-2}\text{N}$ (I, sl. 7.), za natrijev propionat $1,4 \times 10^{-2}\text{N}$ (II), za natrijev butirat $1,1 \times 10^{-2}\text{N}$ (III) i za natrijev valerijat $9,4 \times 10^{-3}\text{N}$ (IV). Tako dobivene vrijednosti podudaraju se u granicama pogreške eksperimentiranja s prije dobivenim vrijednostima (sl. 5.), pa možemo smatrati, da je različit koagulacioni utjecaj acetata, propionata, butirata i valerijata doista posljedica različite veličine tih iona.

(2) Za koagulaciju, odnosno za stabilizaciju solova odgovorni su oni faktori, koji uzrokuju pomicanje ravnoteže asocijacija \rightleftharpoons disocijacija između stabilizacionog iona i njegova protuiona kako na čvrstoj tako i u tekućoj fazi^{9, 10}. Prema tome u spomenutom slučaju očekujemo, da će koagulacioni utjecaj acetata, propionata, butirata i valerijata zavisiti od topljivosti srebrnog acetata, srebrnog propionata, srebrnog butirata, odnosno srebrnog valerijata. Topljivosti tih spojeva iznose kod 20°C 0,062, 0,046, 0,025, odnosno 0,014 molova na litru redom za spomenute soli¹¹. Poredak je, dakle, s obzirom na topljivost obrnut od poretka s obzirom na jakost koagulacionog utjecaja, a to je u skladu s navedenom koncepcijom, jer, što je topljivost veća, to će biti potrebno više protuiona, da bi se pomakla ravnoteža u smjeru asocijacije, odnosno da bi došlo do koagulacije.

LITERATURA

1. A. Lottermoser, *J. prakt. Chem.* (2) **72** (1905) 39.
2. A. Lottermoser, W. Seifert i W. Forstmann, *Kolloid-Z.* **36** (1925) 231.
3. B. Težak, *Z. physik. Chem.* **A 175** (1935) 219; *Arhiv kem.* **19** (1947) 19.
4. J. Herak i B. Težak, *Arhiv kem.* **22** (1950) 49.
5. B. Težak i E. Matijević, *Arhiv kem.* **19** (1947) 29.
6. B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, *J. Phys. & Colloid Chem.* **55** (1951) 1558.
7. B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, *Arhiv kem.* **20** (1948) 1.
8. B. Težak, *Arhiv kem.* **22** (1950) 26.
9. B. Težak, *Z. physik. Chem.* **A 190** (1942) 257, **A 191** (1942) 270, **A 192** (1943) 101.
10. B. Težak, *Arhiv kem.* **21** (1949) 96.
11. A. Seidell, *Solubilities of Organic Compounds*, New York, 1940.
12. E. Matijević i B. Težak, *Kolloid-Z.* **125** (1952) 1.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Koagulationswirkung der einwertigen Anionen auf die positiven Silberhalogenid-Sole *in statu nascendi*

J. Herak und B. Težak

In der vorliegenden Arbeit wurde der Koagulationseinfluss von $Mg(NO_3)_2$, CH_3COONa , C_2H_5COONa , C_3H_7COONa und C_4H_9COONa auf die positiv geladenen Silberhalogenid-Sole *in statu nascendi* untersucht. Auf Grund der kinetischen Analyse der Zeit-Tyndallogramme (Abb. 1. u 2.) wurde festgestellt, dass man die objektiven Koagulationswerte aus den 10-Minuten-Tyndallogrammen (Abb. 3.) ermitteln kann, was bei allen untersuchten Systemen verwertet wurde.

Die Koagulationswerte des NO_3 -Ions, sowie der Azetat-, Propionat-, Butirat- und Valeriat-Ionen für das Silberchlorid-, Silberbromid- und Silberjodid-Sol in Abhängigkeit von der Konzentration des potentialbestimmenden Ions (Ag^+) sind in Abb. 4. u. 5. dargestellt. Die Abnahme der Koagulationswerte mit der Annäherung zu dem Äquivalenzpunkte offenbart sich bei allen untersuchten Anionen. Die Ursache dieser Erscheinung ist in der Ladungsverminderung an der Oberfläche der Solteilchen zu suchen.

Die kritischen Koagulationskonzentrationen (Abb. 4.) des Magnesiumnitrats zeigen den grössten Wert für das $AgBr$ -Sol, dann folgt das AgI - und zuletzt das $AgCl$ -Sol. Diese Reihenfolge wurde schon früher bei den negativen Solen besprochen⁶.

Bei dem gegenseitigen Vergleich der kritischen Koagulationskonzentrationen des Natrium-Azetats, — Propionats, — Butirats und — Valerats für das $AgBr$ -Sol findet man, dass mit zunehmender Ionengrösse auch die Koagulationswerte zunehmen (Abb. 5.). Dasselbe folgt auch aus den Bestimmungen der Koagulationswerte der erwähnten Ionen bei verschiedenen Wasserstoffionen-Konzentrationen im Bereiche $pH \sim 5,0$ bis $pH \sim 6,5$ (Abb. 7.).

Mit der Zunahme der Löslichkeit der Silbersalze der betreffenden Anionen nehmen auch die kritischen Elektrolytkonzentrationen zu. Das ist im Einklang mit der Hypothese, dass das Assoziation-Dissoziations Gleichgewicht in der Elektrolytlösung, sowie die entsprechenden Prozesse auf der Soloberfläche bei der Koagulation der hydrophoben Sole eine entscheidende Rolle spielen^{10, 12}. Zur Zeit ist es jedoch noch schwer zu entscheiden, welcher Anteil bei unseren Koagulationsuntersuchungen der Ionengrösse der Gegen-ionen und welcher der Löslichkeit des Salzes potentialbestimmendes Ion—Gegenion, zukommt.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
ZAGREB, KROATIEN

Eingegangen am 23. April 1953.