

## Metorika koagulacionih procesa. IV.

### Koagulacione vrijednosti neutralnih elektrolita u smjesama voda—etanola za negativni sol srebrnog klorida *in statu nascendi*

B. TEŽAK i J. KRATOHVIL

Određene su koagulacione vrijednosti kalijeva, barijeva i lantanova nitrata za negativni sol srebrnog klorida *in statu nascendi* u smjesama vode i etanola sastava 0, 30, 50, 70, 78 i 87 težinskih procenata etanola. Koagulacija je mjerena tindalometrijski, a kritičke koncentracije koagulacije dobivene su ekstrapolacijom desetminutne taložne krivulje na nul-mutnoću. Ispitan je i utjecaj etanola na promjenu koagulacionih vrijednosti neutralnih elektrolita s promjenom koncentracije stabilizacionih jona. Dobiveni rezultati diskutirani su, u vezi s promjenom dielektričke konstante medija, sa stanovišta asociaciono-disociacionih ravnoteža između stabilizacionih i koagulacionih jona. Prikazana je ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i odgovarajućih kritičkih koncentracija koagulacije.

Utjecaj neelektrolita na stabilitet, a posebno na elektrolitnu koagulaciju liofobnih solova, bio je predmet istraživanja mnogih koloidno-kemijskih laboratorija. Sumarni pregled tih istraživanja dao je Wo. Ostwald<sup>1)</sup>, nastojeći dobiti rezultate interpretirati u svijetlu svoje teorije koeficijenata aktiviteta. S obzirom na vrlo veliku raznovrsnost ispitivanih sistema, načina pripreme tih sistema, metoda promatranja, načina prikazivanja dobivenih rezultata, a osobito s obzirom na njihovu interpretaciju i tumačenje nismo imali, i pored velikog broja radova, jasnu situaciju na tom području. U sklopu istraživanja precipitacije i koagulacije srebrnih halogenida, izvršili smo niz mjerenja, koja bi trebala pokazati utjecaj etanola u vodenim otopinama na elektrolitnu koagulaciju negativnih solova srebrnih halogenida *in statu nascendi*. Na ovome mjestu iznosimo dobivene rezultate za srebrni klorid, dok su rezultati sa srebrnim bromidom prikazani na drugom mjestu.<sup>2)</sup>

Utjecaj neelektrolita na koagulaciju srebrnih halogenida istraživalo je svega nekoliko autora. B. Jirgensons<sup>3)</sup> je primijetio, da se sol srebrnog klorida *in statu nascendi* stabilizira prema elektrolitima u prisutnosti glikokola, karbamida i formamida, te da takovo djelovanje raste s polaritetom molekule. Glikokol, koji u otopinama egzistira kao »zwitter-jon« i radi toga pokazuje izvanredno veliki polaritet, djeluje najjače. Jirgensons<sup>3)</sup> smatra da je uzrok takovom ponašanju stvaranje kompleksa između micela, elektro-

<sup>1)</sup> Wo. Ostwald, H. Kokkoros i K. Hoffmann, Kolloid-Z., 81 (1937) 48.

<sup>2)</sup> B. Težak, E. Matijević, K. Schulz, M. Mirnik, J. Herak, V. Vouk, M. Slunjski, S. Babić, J. Kratochvil i T. Palmar, »The mechanism of coagulation of lyophobic sols as revealed through investigations of silver halide sols *in statu nascendi*«, referat održan na XII. internacionalnom kongresu za kemiju, New York, rujan 1951. J. Phys. Chem. 57 (1953) 301.

<sup>3)</sup> B. Jirgensons, Kolloid-Z., 51 (1930) 290.

lita i organske tvari, kod čega joni elektrolita povezuju micelu s neelektrolitom. Micela će, radi toga, biti jako solvatizirana i stabilitet će se povećati. Primjećujemo, da glikokol, karbamid i formamid povećavaju dielektričku konstantu medija. Basinski<sup>4)</sup> ispitivao je ovisnost koagulacionih vrijednosti kalijeva i barijeva nitrata, te lantanova i torijeva klorida o koncentraciji dodanog metanola i etanola (do 40 vol. % — dielektrička konstanta oko 60) na solovima srebrnog jodida, te je našao, da metanol sensibilizira sol prema kalijevu i barijevom nitratu i lantanovom kloridu, a stabilizira prema torijevu kloridu, dok etanol djeluje sensibilizaciono prema barijevom nitratu i lantanovom kloridu, a stabilizaciono prema torijevu kloridu i, kod manjih koncentracija etanola, prema kalijevu nitratu. Mackor<sup>5)</sup> određivao je koagulacione vrijednosti natrijeva, barijeva i lantanova perklorata za sol srebrnog jodida u smjesama vode i acetona, kod čega je opazio, da postoji veliko smanjenje koagulacionih vrijednosti kod većih koncentracija acetona, dok u otopinama s koncentracijama acetona do 30 vol. % koagulacione vrijednosti rastu. Dobivene rezultate nastoji Mackor protumačiti u svijetlu Verwey-Overbeek-ove teorije stabiliteta liofobnih koloida, prema kojoj se koagulaciona vrijednost mijenja proporcionalno s  $D^3$ , gdje  $D$  znači dielektričku konstantu.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

*Utjecaj etanola na koagulacione vrijednosti kalijeva, barijeva i lantanova nitrata za negativni sol srebrnog klorida in statu nascendi.* Da bi dobili opću sliku o djelovanju etanola u vodenim otopinama na koagulacione vrijednosti neutralnih elektrolita, izvršili smo eksperimente, u kojima smo držali koncentraciju sola i koncentraciju stabilizacionih jona konstantnom, a mijenjali smo koncentraciju etanola. Koncentracija sola iznosila je 0.0002 M, a koncentracija stabilizacionih jona bila je veća (0.002 N), da bi se dobili negativni solovi, čiji negativni naboji potječu od preferencijalne adsorpcije klor-jona, koji se nalaze u otopini u suvišku. Koncentraciju etanola mijenjali smo tako, da smo priredili otopine reakcionih komponenata (srebrnog nitrata i solne kiseline) i neutralnih koagulacionih elektrolita (kalijeva, barijeva i lantanova nitrata) s određenom koncentracijom etanola tako, da se nakon miješanja reakcionih komponenata koncentracija etanola u dobivenom ukupnom volumenu nije promijenila. Koncentracije etanola u otopinama, koje smo upotrebljavali bile su 0, 30, 50, 70, 78 i 87 težinskih procenata. Solove srebrnog klorida in statu nascendi priređivali smo, kako je to već više puta opisano<sup>6)</sup>, miješanjem sadržaja dvaju nizova epruveta. U jedan niz epruveta pipetirali smo po 5.0 ml 0.0004 N otopine srebrnog nitrata, a u drugi niz epruveta pipetirano je 0.4 ml 0.05 N otopine klorovodične kiseline. Epruvete u drugom nizu sadržavale su još otopine kalijeva, barijeva ili lantanova nitrata raznih koncentracija tako, da se dobije u nizu epruveta koncentracioni gradijent koagulacionog elektrolita u kritičkom području koagulacije. U ovaj drugi niz epruveta pipetirano je,

<sup>4)</sup> A. Basinski, Roczniki Chem., 18 (1938) 336.

<sup>5)</sup> E. Mackor, Rec. trav. chim., 70 (1951) 841.

<sup>6)</sup> B. Težak, Z. physik. Chem., A 175 (1935) 219; B. Težak i E. Matijević, Arhiv kem., 19 (1947) 29; B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, ibid., 20 (1948) 1.

po potrebi, toliko ml vodene otopine etanola, da je volumen reakcionih otopina iznosio 5.0 ml i u drugom nizu epruveta. Miješanje izveli smo uvijek na isti način: iz jedne epruvete ulivena je otopina srebrnog nitrata uz stijenku u drugu epruvetu s kloridnom komponentom, odmah zatim pre-

## T a b l i c a 1

Koagulacione vrijednosti (normalitet) za sistem  $\text{AgNO}_3$  0,0002 N—HCl 0,002 N

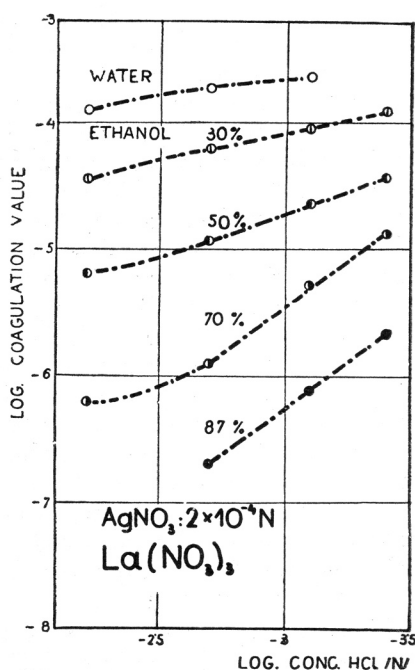
Konc. etanola (tež. procenti)	Koagulacione vrijednosti (norm)		
-------------------------------	---------------------------------	--	--



Koagulacione vrijednosti kalijeva i lantanova nitrata također padaju s povećanjem koncentracije etanola. Sve navedene koncentracije izračunate su na ukupni volumen reakcionih otopina nakon miješanja (10 ml).

*Utjecaj etanola na promjenu koagulacionih vrijednosti kalijeva, barijeva i lantanova nitrata s promjenom koncentracije stabilizacionih jona.* Da bi utvrdili utjecaj etanola na koagulacione vrijednosti neutralnih elektrolita za negativne solove srebrnog klorida *in statu nascendi*, koji sadržavaju razne koncentracije stabilizacionih jona, izvršili smo mjerenja na sistemima s raznim koncentracijama klorovodične kiseline, i to 0.00022, 0.0004, 0.0008 i 0.006 N, dakle, od vrlo malog do velikog suviška klor-jona. Dobiveni rezultati su prikazani grafički na sl. 2., 3. i 4., gdje su na apscisu nanešeni logaritmi koncentracija klorovodične kiseline, a na ordinatu odgovarajuće koagulacione vrijednosti, također u logaritamskom mjerilu. Koncentracija sola iznosila je, kao i gore, 0.0002 N. U slike su unešeni i rezultati iz tablice 1. za koncentraciju klorovodične kiseline 0.002 N.

Iz slike je vidljivo: 1) da se za istu koncentraciju etanola koagulacione vrijednosti smanjuju s povećanjem koncentracije stabilizacionih jona, osim



Sl. 4. Utjecaj etanola na koagulacione vrijednosti lantanovog nitrata za solove srebrnog klorida u prisutnosti različitih koncentracija klorovodične kiseline.

Fig. 4. Effect of ethanol on the coagulation values of lanthanum nitrate in the presence of various concentrations of hydrochloric acid.

u slučaju kalijeva i barijeva nitrata kod malog suviška stabilizacionih jona i u slučaju koagulacije u vodenom mediju, gdje je tok promjene koagulacionih vrijednosti s promjenom koncentracije stabilizacionih jona već prije

utvrđen<sup>8)</sup>; 2) da su kod malog suviška stabilizacionih jona koagulacione vrijednosti kalijeva nitrata u 50, 70 i 78% etanolu veće nego u 30%, dok je koagulaciona vrijednost barijeva nitrata u 50% etanolu veća od one u 30%; i 3) da što idemo dalje na veće koncentracije stabilizacionih jona koagulacione vrijednosti padaju to jače, što je veća koncentracija etanola (osim izuzetaka navedenih pod 2).

#### DISKUSIJA

Između promjena svojstava medija, u kojem se zbiva koagulacija, s promjenom njegovog sastava, značajna je promjena dielektričke konstante, koja se mijenja od 80 za vodu do 25 za etanol<sup>9)</sup>. Vidjeli smo, da se u većini slučajeva koagulacione vrijednosti neutralnih elektrolita smanjuju s povećanjem koncentracije etanola, dakle sa smanjenjem dielektričke konstante medija. Takovo je ponašanje razumljivo. Sa smanjenjem dielektričke konstante pojačavaju se električki efekti jonskih interakcija, sfere djelovanja<sup>10)</sup> pojedinih jona postaju veće, pa je za koagulaciju potrebno manje neutralnog koagulacionog elektrolita. To je normalan slučaj.

Međutim kako smo vidjeli, postoje slučajevi, gdje su primijećeni protivni efekti, t. j. da se koagulacione vrijednosti povećavaju s povećanjem koncentracije etanola, odnosno sa smanjenjem dielektričke konstante. Osim toga, treba primjetiti, da se koagulacione vrijednosti za sol srebrnog klorida *in statu nascendi* kod malih koncentracija stabilizacionih jona u vodenom mediju ne mogu odrediti jer je gustoća naboja na površini mala tako, da se sistem nalazi malo udaljen od izoelektričkog stanja i radi toga nema naglog pada u tindalometrijskim vrijednostima, dok je već u 30% etanolu taj pad sasvim izrazit i strm, te je moguće odrediti kritičku koncentraciju koagulacije povlačenjem tangente na najstrmiji dio krivulje. Ti efekti mogu se dovesti u vezu sa smanjenjem topljivosti čvrste faze u mediju s manjom dielektričkom konstantom. Prema podacima Koch-a<sup>11)</sup> topljivost srebrnog klorida (kod 25°) iznosi u vodi  $1,38 \cdot 10^{-5}$  mol/l, a u etanolu  $9,6 \cdot 10^{-8}$  mol/l. Promjena u topljivosti dovodi do drugačije nukleacije i drugačijeg stvaranja i broja primarnih partikula, što može imati za posljedicu promjenu u gustoći i distribuciji stabilizacionih jona, odnosno naboja na površini primarnih čestica. Promjenom topljivosti može se također tumačiti činjenica, da se maksimalne tindalometrijske vrijednosti smanjuju s povećanjem koncentracije etanola (sl. 1.). Intenzitet naime Tyndall-ovog svijetla jači je, što je broj i veličina koloidnih čestica veća. Smanjenjem topljivosti povećava se broj primarnih čestica, ali njihov je rast sporiji.

Vidjeli smo, da što idemo dalje prema većim koncentracijama stabilizacionih jona, koagulacione vrijednosti padaju to jače, što je veća koncentracija etanola. Ti su efekti razumljivi. Dok se naime kod koagulacije u vodenom mediju može sasvim zanemariti utjecaj kationa stabilizacionog elektrolita (na pr. vodikovih jona iz klorovodične kiseline), jer je njegova

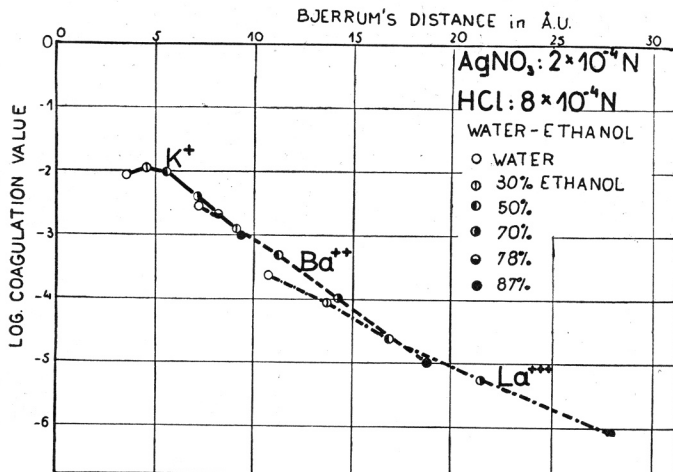
<sup>8)</sup> B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, J. Phys. Colloid Chem., 55 (1951) 1567.

<sup>9)</sup> G. Akerlöf, J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 4125.

<sup>10)</sup> B. Težak, Arhiv kem., 21 (1949) 96; 22 (1950) 26.

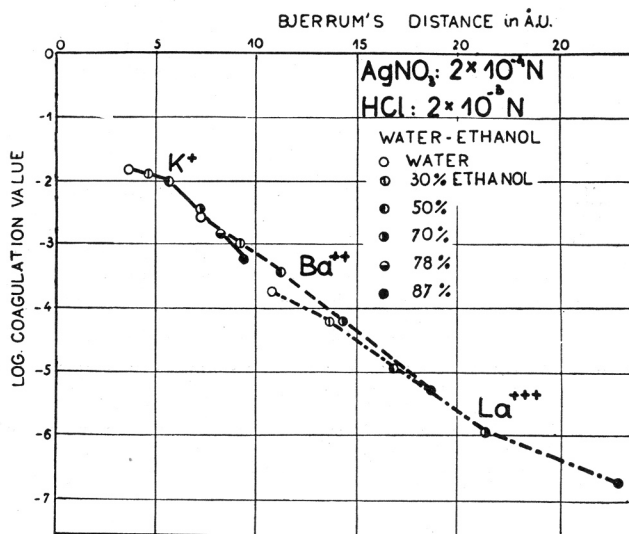
<sup>11)</sup> K. Koch, J. Chem. Soc., 1930, 1551.

koncentracija u otopini daleko ispod kritičke koncentracije koagulacionog elektrolita, dotle se taj utjecaj ne može više zanemarivati, kad se radi u mediju, koji ima manju dielektričku konstantu. U tom se slučaju koagula-



Sl. 5. Ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i log. koagulacionih vrijednosti kalijeve, barijeve i lantanovog nitrata za solove srebrnog klorida (koncentracija klorovodične kiseline 0,0008 N) za medije s 0, 30, 50, 70, 78 i 87 tež. procenata etanola.

Fig. 5. Plot of Bjerrum's distance in A. U. vs. log. of coagulation values of potassium, barium and lanthanum nitrate for silver chloride sols (concentration of hydrochloric acid 0,0008 N) for water, 30, 50, 70, 78 and 87 wt. percent of ethanol content.

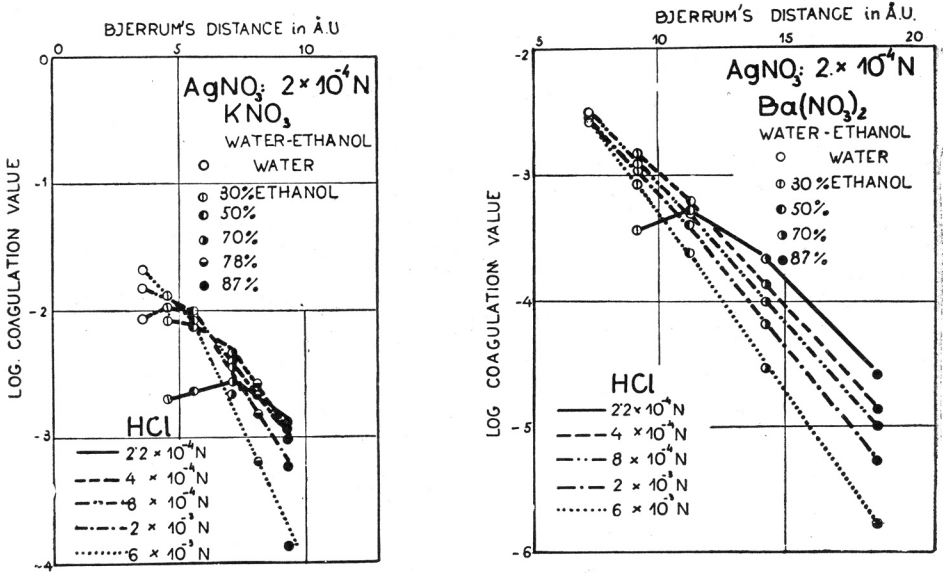


Sl. 6. Ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i log. koagulacionih vrijednosti kalijeve, barijeve i lantanovog nitrata za solove srebrnog klorida (koncentracija klorovodične kiseline 0,002 N) za medije s 0, 30, 50, 70, 78 i 87 tež. procenata etanola.

Fig. 6. Plot of Bjerrum's distance in A. U. vs. log. of coagulation values of potassium, barium and lanthanum nitrate for silver chloride sols (concentration of hydrochloric acid 0,002 N) for water, 30, 50, 70, 78 and 87 wt. percent of ethanol content.

cione vrijednosti približavaju koncentraciji stabilizacionog elektrolita, a kod njegovih velikih koncentracija koagulacione vrijednosti su i manje, tako da ovdje ne djeluju samo kationi neutralnog elektrolita kao koagulacioni joni nego i kationi stabilizacionog elektrolita. Jasno je, da se ovdje ne mora raditi samo o aditivnom djelovanju prisutnih jona, nego da su mogući i sensibilizacioni i antagonistički efekti, o čemu će se moći reći nešto više onda, kada se sistematski ispita jonski antagonizam, kako u vodenom mediju, tako i u smjesama vode i etanola.

Kao odlučujući faktor za koagulaciju liofobnih koloida moramo uzeti dinamičku ravnotežu između jonskih naboja raspodijeljenih na površini čestica i jona kvazikristaliničke strukture elektrolitne otopine<sup>(10)</sup>. Svi ovi joni djeluju jedan na drugog, ali za nas su od posebnog interesa interakcije



Sl. 7. Ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i log. koagulacionih vrijednosti kalijeva nitrata za solove srebrnog klorida u prisutnosti raznih koncentracija klorovodične kiseline za medije s 0, 30, 50, 70, 78 i 87 tež. procenata etanola.

Fig. 7. Plot of Bjerrum's distance in A. U. vs. log. of coagulation values of potassium nitrate for silver chloride sols in the presence of various concentrations of hydrochloric acid for 0, 30, 50, 70, 78, and 87 wt. percent of ethanol content.

Sl. 8. Ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i log. koagulacionih vrijednosti barijeva nitrata za solove srebrnog klorida u prisutnosti raznih koncentracija klorovodične kiseline za medije s 0, 30, 50, 70, 78 i 87 tež. procenata etanola.

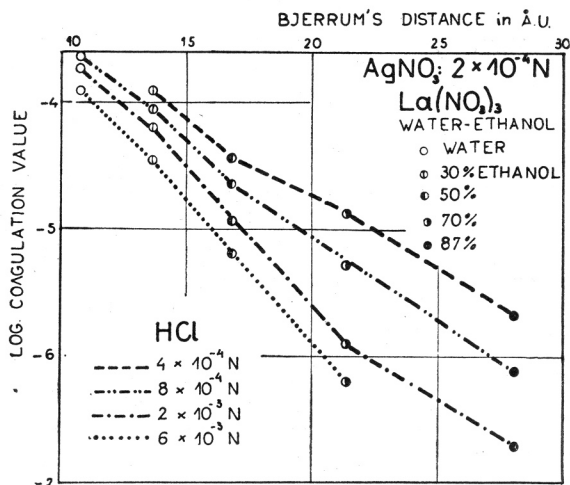
Fig. 8. Plot of Bjerrum's distance in A. U. vs. log. of coagulation values of barium nitrate for silver chloride sols in the presence of various concentrations of hydrochloric acid for 0, 30, 50, 70, 78 and 87 wt. percent of ethanol content.

između dominantnog protujona i jona protivnog naboja. Kritičko koagulaciono stanje je postignuto, kada je distribucija koagulacionih jona u otopini takva, da je vjerojatnost asocijacije stabilizacionog jona fiksiranog na površini, s jonom protivnog naboja približno jednaka vjerojatnosti asocijacije sličnih jonskih parova u otopini. Kod interpretacije takvih jonskih interakcija

možemo upotrijebiti Bjerrum-ovu koncepciju kritičke udaljenosti za stvaranje jonskih parova, koja je dana s formulom

$$cd = \frac{z^+z^-e^2}{2DkT}$$

gdje su  $z^+$  i  $z^-$  valencije jona,  $e$  naboj jona u elektrostatskim jedinicama,  $D$  dielektrička konstanta medija,  $k$  Boltzmann-ova konstanta i  $T$  apsolutna temperatura. Na slikama 5. i 6. prikazana je ovisnost logaritma koagulacionih vrijednosti i Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti, koje odgovaraju interakciji između koagulacionih i stabilizacionih jona. Približno linearan tok je izrazit, međutim postoje i odstupanja, koja se mogu lakše uočiti na slikama 7., 8. i 9., gdje je prikazana ovisnost logaritma koagulacionih vrijednosti o kritičkoj udaljenosti za isti neutralni elektrolit, a za razne koncentracije stabilizacionih jona. Vidi se, da u području manjih (30—40%) i većih (oko 70%) koncentracija etanola nastaju u mnogim slučajevima nagli prekid



Sl. 9. Ovisnost Bjerrum-ovih kritičkih udaljenosti i log. koagulacionih vrijednosti lantanovog nitrata za solove srebrnog klorida u prisutnosti raznih koncentracija klorovodične kiseline za medije s 0, 30, 50, 70, 78 i 87 tež. procenata etanola.

Fig. 9. Plot of Bjerrum's distance in A. U. vs. log of coagulation values of lanthanum nitrate for silver chloride sols in the presence of various concentrations of hydrochloric acid for 0, 30, 50, 70, 78 and 87 wt. percent of ethanol content.

u linearnom toku. Da li se ovi prekidi mogu svesti na gore spomenute efekte (promjena topljivosti i njene posljedice) ili se uzroci moraju tražiti i u nekom specifičnom utjecaju miješanoć medija, bilo na površinu koloidnih čestica (selektivna adsorpcija otapala), bilo na prisutne jone (solvatacija), ne može se za sada reći. Nadamo se, da će nam daljni eksperimenti sa supstancijalno različitim površinama, s različitim gustoćom i rasporedom naboja na njima, s jonima, koji pokazuju drugačije ponašanje s obzirom na solvataciju, te s drugim otapalima, učiniti situaciju jasnijom. Možemo primjetiti, da slično ponašanje raznih sistema u smjesama vode i etanola nije nepo-

znato u literaturi. Bobtelsky<sup>12)</sup>, uspoređujući rezultate, dobivene istraživanjem brzina raznih kemijskih reakcija u smjesama vode i etanola, dolazi do zaključka, da u smjesama vode i etanola postoje određena koncentraciona područja, u kojima su mnoge fizičke i kemijske promjene sasvim različite. Bobtelsky pokušava dati tumačenje takovom ponašanju uzimajući u razmatranje vodikovu vezu između molekula vode i etanola u raznim koncentracionim područjima.

Iz svega slijedi, da je dielektrička konstanta medija odlučujući faktor, koji dirigira tok promjena koagulacionih vrijednosti s promjenom sastava medija i da se dobiveni rezultati mogu na zadovoljavajući način interpretirati Bjerrum-ovom relacijom.

FIZIČKO KEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODOSLOVNI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 7. siječnja 1952.

#### ABSTRACT

#### Methorics of the Coagulation Processes. IV

The Coagulation Values of Neutral Electrolytes in Mixtures Water-Ethanol for the Negative Sols of Silver Chloride *in statu nascendi*

B. TEŽAK i J. KRATOHVIL

The coagulation values of potassium, barium and lanthanum ions have been determined for the negative sols of silver chloride *in statu nascendi* in mixtures of water and ethanol containing 0, 30, 50, 70, 78, 87% (by weight) of ethanol. The coagulation was determined tyndallometrically while the critical concentrations were obtained through extrapolation of the ten-minutes precipitation curve to zero turbidity. The influence of ethanol on the change of the coagulation values of the neutral electrolytes with the change of the concentration of the stabilizing ions has been investigated. The results obtained are discussed from the point of view of association-dissociation equilibria between the stabilizing and the coagulating ions in connection with the change in the dielectric constant of the medium. The dependence of Bjerrum's critical distances from the corresponding critical concentrations for the coagulation is shown.

INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 7, 1952]

<sup>12)</sup> M. Bobtelsky, J. Chem. Soc., 1950, 3615.